Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

### Гаврилова Наталья Николаевна

## Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

02.00.11 Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва - 2021

ВВЕДЕНИЕ	6		
1. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ			
1.1. Основные этапы развития золь-гель технологии и её современное			
состояние			
1.2. Классификация золь-гель процессов			
1.3. Золь-гель метод в технологии приготовления катализаторов			
2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ Се <sub>х</sub> Zr <sub>1-х</sub> O <sub>2</sub>			
2.1. Объекты и методы исследования			
2.1.1. Используемые реагенты			
2.1.2. Методики исследования			
2.2. Разработка способов синтеза гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>			
2.2.1. Формирование частиц Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>			
2.2.2. Выбор условий пептизации			
2.3. Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	67		
2.3.1. Морфология и фазовый состав частиц гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	67		
2.3.2. Плотность частиц дисперсной фазы и состав дисперсионной	85		
среды гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>			
2.3.3. Электроповерхностные свойства гидрозолей CeZrO <sub>2</sub>	92		
2.3.4. Интервалы значений pH, в которых гидрозоли Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>			
агрегативно устойчивы			
2.3.5. Агрегативная устойчивость гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> в присутствии			
различных электролитов	99		
2.3.6. Реологические свойства гидрозолей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	104		
2.3.7. Диспергируемость ксерогелей Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	119		
2.4. Выводы	123		
3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ И	124		
МОЛИБДЕН-ВОЛЬФРАМОВЫХ СИНЕЙ			
3.1. Объекты и методы исследования	139		
3.1.1. Используемые реагенты			
3.1.2. Методики синтеза и исследований	130		
3.2. Разработка способов синтеза гидрозолей молибденовых и молибден-	142		

вольфрамовых синей

3.2.1. Формирование частиц молибденовых синей в присутствии	143		
органических восстановителей			
3.2.1.1. Влияние мольного соотношения [R]/[Mo]	146		
3.2.1.2. Влияние мольного соотношения [H]/[Mo]			
3.2.2. Особенности формирования частиц молибден-вольфрамовых			
синей			
3.3. Основные коллоидно-химические свойства молибденовых и	170		
молибден-вольфрамовых синей как дисперсных систем			
3.3.1. Морфология и состав частиц молибденовых и молибден-	170		
вольфрамовых синей			
3.3.2. Плотность частиц дисперсной фазы гидрозолей молибденовых и	185		
молибден-вольфрамовых синей			
3.3.3. Электроповерхностные свойства гидрозолей молибденовых и	186		
молибден-вольфрамовых синей			
3.3.4. Интервалы значений pH, в которых гидрозоли молибденовых и	190		
молибден-вольфрамовых синей агрегативно устойчивы			
3.3.5. Агрегативная устойчивость гидрозолей молибденовых синей в	193		
присутствии электролитов			
3.3.6. Реологические свойства гидрозолей молибденовых и молибден-	196		
вольфрамовых синей			
3.3.7. Диспергируемость ксерогелей молибденовых синей	202		
3.4. Выводы	206		
4. РАЗРАБОТКА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ	207		
ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> И Mo <sub>2</sub> C-			
W <sub>2</sub> C			
4.1. Объекты и методы исследования	229		
4.1.1. Объекты исследования	229		
4.1.2. Используемые газы	229		
4.1.3. Синтез катализаторов на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и $Mo_2C$ -W <sub>2</sub> C	229		
4.1.4. Методики исследования основных характеристик ксерогелей и			
катализаторов на их основе	232		

4.2. Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов	236
на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$	
4.2.1. Особенности формирования фазового состава Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	236
4.2.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры	247
$Ce_xZr_{1-x}O_2$	
4.2.2.1. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру	247
$CeO_2$	
4.2.2.2. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру	253
$ZrO_2$	
4.2.2.3. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру	259
$Ce_xZr_{1-x}O_2$	
4.2.2.4. Влияние агрегативной устойчивости гидрозолей на	267
морфологию и пористую структуру Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	
4.2.3. Получение нанесенных катализаторов на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$	269
4.3. Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов на	276
основе Mo <sub>2</sub> C-W <sub>2</sub> C	
4.3.1. Особенности формирования фазового состава Мо <sub>2</sub> C-W <sub>2</sub> C	276
4.3.1.1. Образование Mo <sub>2</sub> C из молибденовых синей. Влияние типа	276
восстановителя и температуры на фазовый состав Мо <sub>2</sub> С	
4.3.1.2. Особенности формирования фазового состава бинарных систем	288
$Mo_2C-W_2C$	
4.3.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры	295
Mo <sub>2</sub> C-W <sub>2</sub> C	
4.3.2.1. Образование Mo <sub>2</sub> C из молибденовых синей. Влияние	295
восстановителя на морфологию и характеристики пористой структуры.	
4.3.2.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры	306
бинарных систем Mo <sub>2</sub> C-W <sub>2</sub> C.	
4.3.3. Получение мембранных катализаторов на основе Mo <sub>2</sub> C-W <sub>2</sub> C	312
4.3.3.1 Синтез мембранного катализатора $Mo_2C/\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> со слоем	313
катализатора на внешней поверхности носителя	
4.3.3.2. Синтез мембранного катализаторов $Mo_2C/\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с	320
распределением катализатора по объему дополнительного слоя ү-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

4.4. Выводы			
5. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ И			
МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> и Mo <sub>2</sub> C-			
W <sub>2</sub> C			
5.1 Объекты и методы исследования	336		
5.1.1. Объекты исследования	336		
5.1.2. Используемые реагенты			
5.1.3. Методы исследования			
5.2. Окисление СО с использованием нанесенных катализаторов			
$Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$	342		
5.3. Углекислотная конверсия метана с использованием катализаторов на			
основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и $Mo_2C$	347		
5.3.1 Исследование активности порошкообразного катализатора Мо <sub>2</sub> С	348		
5.3.2. Исследование активности и стабильности			
катализаторовMo <sub>2</sub> C/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	352		
5.3.3. Исследование активности бинарных карбидов Mo <sub>2</sub> C – W <sub>2</sub> C	357		
5.3.4. Исследование активности мембранных катализаторов	360		
5.3.4.1. Мембранный катализатор Mo <sub>2</sub> C/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> со слоем катализатора	360		
на внешней поверхности носителям			
5.3.4.2. Мембранный катализатор Mo <sub>2</sub> C/x-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с	369		
распределением катализатора по объему дополнительного слоя x-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
5.3.4.3. Мембранный катализатор с использованием	372		
структурированного носителя, модифицированного твердым			
раствором Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>			
5.4. Выводы	376		
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	377		
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	379		

#### введение

Актуальность темы. Золь-гель метод известен уже более 70 лет и в настоящее время реализован в промышленных масштабах для получения различных материалов: керамики, композиционных материалов, стекол, оптических покрытий, электроники, сорбентов, мембран и др. Широкое распространение золь-гель метода обусловлено целым рядом преимуществ, которыми он обладает по сравнению с традиционными технологиями.

Анализ возможностей золь-гель метода, а также тенденций в области развития технологии приготовления катализаторов показывает, что данный метод является весьма привлекательным для получения перспективных каталитических систем: нанесенных и мембранных катализаторов.

В настоящее время в области приготовления катализаторов большинство реализованных технологий, базирующихся на золь-гель методе, связаны С использованием SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это обусловлено не только широким ассортиментом продукции на их основе, но, также и степенью изученности коллоиднохимических свойств перечисленных оксидов. Однако разнообразие каталитических требует реакций И условий ИХ проведения разработки высокоэффективных каталитических систем на основе других соединений, обладающих каталитической активностью. К таким системам можно отнести бинарные соединения: оксиды, карбиды и нитриды различных металлов, в частности оксиды CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> и бинарные карбиды Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C. Эти соединения проявляют каталитическую активность в ряде реакций, в том числе связанных с переработкой легких углеводородов. Особую актуальность данной тематике придает необходимость разработки импортозамещающих технологий, доля которых в производстве катализаторов в России все еще недостаточно высока.

Для целенаправленной реализации золь-гель метода получения того или иного вида катализаторов необходима разработка коллоидно-химических основ этого метода: разработать способ синтеза агрегативно устойчивых концентрированных гидрозолей, определить их основные коллоидно-химические свойства, отработать основные стадии получения каталитических систем, и выявить фундаментальную взаимосвязь между условиями проведения каждой стадии процесса и свойствами конечного продукта.

Синтез гидрозолей, представленных бинарными соединениями, представляет не только практический (с точки зрения осуществления золь-гель процесса), но также и значительный теоретический интерес. Существует ряд соединений, которые можно синтезировать в форме агрегативно устойчивых золей. Особое место среди этого ряда занимают гидрозоли SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, AlOOH, а также оксидов молибдена переменной валентности (молибденовые сини). Перечисленные объекты обладают аномально высокой агрегативной устойчивостью. По своим свойствам (постоянство дисперсности во времени, устойчивость к добавлению электролитов) эти золи приближаются к лиофильным дисперсным системам.

Устойчивость перечисленных гидрозолей обусловлена наличием на частицах развитых поверхностных слоев. При определенных условиях на поверхности частиц образуются разрыхленные, заряженные и сильно гидратированные слои, получившие название гель-слоев. Это приводит к снижению межфазного натяжения и возникновению сил отталкивания, обусловленных электростатическим и структурным факторами. В подобных системах при достаточно малом размере частиц могут создаваться условия, которые соответствуют критерию лиофильности Ребиндера-Щукина, то есть эти системы фактически становятся лиофильными. Данную особенность – образование развитых поверхностных слоев на поверхности частиц, можно использовать при синтезе гидрозолей бинарных соединений, одним из компонентов которых будет являться оксид с сильно лиофилизированной поверхностью, а другой компонент не будет обладать такими ярко выраженными свойствами. Информация о факторах, обеспечивающих лиофильность бинарных оксидов позволит расширить представления о природе агрегативной устойчивости гидрозолей оксидов металлов.

**Цель данной работы** заключалась в создании коллоидно-химических основ зольгель процесса получения перспективных каталитических систем на основе гидрозолей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, а также молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач, важнейшими из которых являлись:

- разработка новых способов синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены бинарными оксидами Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, а также гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей;

- определение электроповерхностных, реологических и других коллоидно-химических свойств синтезированных гидрозолей, как основы для создания золь-гель технологии каталитических систем, а также факторов их агрегативной устойчивости.

- отработка основных стадий золь-гель процесса перспективных каталитических систем на основе гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

- определение каталитической активности систем на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C в реакциях полного окисления CO и углекислотной конверсии метана.

**Научная новизна.** Разработаны новые способы синтеза и синтезированы концентрированные агрегативно устойчивые гидрозоли Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовые и молибден-вольфрамовые сини с различным мольным соотношением оксидов и узким распределением частиц по размерам. Выявлены закономерности формирования частиц, показана возможность регулирования их основных характеристик.

Впервые проведены систематические исследования основных коллоиднохимических свойств гидрозолей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> молибденовых и молибденвольфрамовых синей, такие как: состав, морфология, плотность, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области pH агрегативной устойчивости гидрозолей и пороги коагуляции в присутствии различных электролитов, а также их реологические свойства. Установлено влияние состава частиц, условий их получения на основные коллоидно-химические свойства гидрозолей.

Впервые определены факторы агрегативной устойчивости исследуемых систем. Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых, и молибден-вольфрамовых синей дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых гидратных слоев на поверхности частиц.

Отработаны основные стадии золь-гель процесса получения перспективных каталитических систем. Выявлены закономерности термического разложения ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различного состава, определены условия образования твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различных модификаций и особенности формирования пористой структуры.

Определены условия синтеза Mo<sub>2</sub>C и Mo<sub>2</sub>C – W<sub>2</sub>C путем термического разложения ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Установлено влияние углеродсодержащего прекурсора (органического восстановителя в синтезе золей) на морфологию, фазовый состав и пористую структуру карбидов Mo<sub>2</sub>C и Mo<sub>2</sub>C – W<sub>2</sub>C.

Установлены коллоидно-химические закономерности получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C. Показана их высокая каталитическая активность на примере реакции окисления CO и углекислотной конверсии метана.

**Практическая значимость.** В результате проведенных исследований разработаны способы синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, пригодных для получения каталитических материалов.

Полученные экспериментальные данные и их теоретическое обобщение легли в основу создания коллоидно-химических основ получения каталитических систем на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C – W<sub>2</sub>C.

Разработаны основные стадии получения нанесенных катализаторов  $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$  с воспроизводимыми свойствами, которые были испытаны в реакциях окисления СО. Многокомпонентный катализатор CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы.

С использованием гидрозолей молибденовых синей разработаны основные стадии получения мембранных катализаторов с различной архитектурой, показавшие высокую активность и эффективность в реакции углекислотной конверсии метана.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- Подход к целенаправленному синтезу агрегативно устойчивых гидрозолей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и молибден-вольфрамовых синей с лиофилизированной поверхностью.

- Результаты комплексного анализа основных коллоидно-химических свойствах гидрозолей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, а также факторах, обеспечивающих их агрегативную устойчивость.

- Условия проведения основных стадий золь-гель процесса для получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, способы управления морфологией каталитического слоя.

- Результаты каталитических испытаний образцов нанесенных и мембранных катализаторов, синтезированных с использованием гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых

и молибден-вольфрамовых синей, подтверждающих эффективность применения зольгель метода для синтеза перечисленных каталитических систем.

Достоверность результатов. Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных c использованием взаимодополняющих современных методов исследования, таких как фотонкорреляционная спектроскопия, сканирующая И просвечивающая электронные микроскопии, электронография, порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия КРС, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический абсорбционный анализ, спектральный анализ, низкотемпературная адсорбция.

В работе в качестве основной инструментальной базы использовано оборудование Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Центров коллективного пользования им. Д.И. Менделеева и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Результаты исследования были представлены на конференциях различного уровня. Достоверность результатов подтверждается их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы. Разделы работы и отдельные ее этапы выполнены при финансовой поддержке РФФИ NoNo 10-03-01002 a, 12-03-90030-Бел а, 15-03-08183 a), (проекты программы Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания для выполнения научно-исследовательских работ (проект № 3.5150.2011), ФЦП «Научные и России» на 2009-2013 научно-педагогические кадры инновационной годы (государственный контракт П1001), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение № 14.583.21.0064).

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований: сотрудникам МГУ им. М.В. Ломоносова к.х.н. С.С. Абрамчуку, к.х.н. А.Г. Богданову, к.х.н. А.В. Гаршеву, к.х.н. А.А. Елисееву, сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н.

Назарову В.В., д.х.н. Шабановой Н.А., к.х.н. М.А. Мячиной, М.Д. Баженовой (кафедра коллоидной химии), к.т.н. В.В. Скудину (кафедра химической технологии углеродных материалов), д.х.н. В.Н. Сапунову (кафедра химической технологии основного и нефтехимического синтеза), к.х.н. В.Е. Кочурихину (кафедра химии и технологии кристаллов).

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Иваново, 2010; Тула, 2012), Всероссийской научной конференции «Мембраны» (Москва, 2010; Владимир, 2013), Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель» (Санкт-Петербург, 2010; Ереван, 2016), 10-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (St. Peterburg, 2011), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011; Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011; Самара, 2014; Нижний Новгород, 2017), Международном симпозиуме «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе»: (Минск, 2011), Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012), International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. (Moscow, 2013; Saint Petersburg, 2018), Международном конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2009 – 2020 гг.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016; Кострома, 2018; Суздаль 2019), Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013, 2016), XXIII International Conference on Chemical Reactors (Гент, 2018), The Fifth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2019), 33<sup>d</sup> Conference of The European Colloid and Interface Society «ECIS» (Лёвен, 2019), XI International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Сочи, 2019), 2nd International Online-Conference on Nanomaterials (IOCN-2020).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 105 работ, включая 24 статьи в рецензируемых ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в

международные реферативные базы данных и системы цитирования, 1 патент РБ (полезная модель), 80 тезисов докладов на конференциях.

Результаты диссертации включены в отчеты о НИР по проектам и грантам, указанным в разделе «Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы».

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 442 источника. Диссертация изложена на 415 страницах, содержит 230 рисунков и 43 таблицы.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.11 Коллоидная химия, охватывающая проблемы синтеза высокодисперсных систем – золей, изучению их структуры и свойств (области исследования пп. 1, 4), а также разработки коллоиднохимических принципов создания нанокомпозитов и наноструктурированных систем (область исследования п. 6).

#### Глава 1.

#### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ

#### 1.1. Основные этапы развития золь-гель технологии и её современное состояние

Золь-гель технология объединяет большую группу способов синтеза материалов, отличительной особенностью которых является образование геля на одной из стадий проведения процесса [1-3].

Достаточно часто наряду с этим термином используются такие термины как зольгель процесс и золь-гель метод. Этими терминами, как правило, обозначают совокупность стадий получения материала, которые включают приготовление раствора прекурсора, получение золя, перевода его в гель, последующее старение, сушку и термообработку продукта [4, 5].

Возникновение понятий золь и гель относят к середине 19 века – времени зарождения коллоидной химии как самостоятельной науки [6]. Несмотря на то, что эти дисперсные системы были достаточно широко распространены в окружающем мире, получение первых золей в лабораторных условиях было осуществлено Фарадеем только в 1853 году [7]. Многие ученые обращали внимание на необычные свойства золей как дисперсных систем. Однако долгое время они являлись объектами, представляющими исключительно научный интерес.

Первое использование золь-гель перехода было связано с гидролизом тетраэтоксида кремния, в результате которого был получен стеклообразный SiO<sub>2</sub> [8-10]. Обнаруженное явление (переход золя в гель) не было результатом систематических исследований. Но его перспективность была отмечена автором: «это может быть использовано при конструировании оптических приборов». Возможность получать сразу необходимую форму материала позволило отказаться от последующей шлифовки оптических стекол, что привлекло значительное внимание исследователей.

Чуть позднее переход был использован получении золь-гель при многокомпонентных стекол; для этого в тетраэтоксид кремния добавлялись соли различных металлов. При их получении вновь были отмечены интересные особенности. Во-первых, реологические свойства геля позволили формировать волокна и тонкие Во-вторых, монолитные покрытия. новый подход позволил получить многокомпонентные составы с высокой степенью гомогенности, что удавалось получить с помощью традиционной технологии только многократным повторением циклов измельчение – спекание [11].

Возможности нового метода обусловили многочисленные исследования золь-гель переходов на основе соединений кремния. В 1930 г. сотрудниками фирмы Schott был разработан способ нанесения оптических покрытий, который получил название dip coating process [12]. К 1960-м годам появились первые золь-гель процессы получения стекол и оптических покрытий, реализованные в промышленном масштабе.

В 60-70-х годах помимо продолжающихся исследований в области получения стекол [13-15] были опубликована первая работа о получении керамики [16]. При этом отмечались значительно более низкие температуры получения этих материалов по сравнению с существующими технологиями [1]. За этим последовали разработки зольгель процессов на основе TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, а позднее и других оксидных материалов.

Интересно отметить, что на протяжении этого времени фактически золь-гель технология и золь-гель наука (коллоидная химия) развивались практически независимо друг от друга, при этом золь-гель технология развивалась более стремительно.

Ситуация значительно изменилась в 80-х годах, когда появились работы по систематическому исследованию коллоидно-химических свойств золей (закономерностям их структурообразования). Можно выделить серии работ, которые впоследствии легли в основу будущих технологий. Так, например, работы Р. Айлера [17] стали основой золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема, в работах [18] были обобщены сведения об оксидах алюминия, а исследования [19-22] позволили перейти к разработкам золь-гель процессов на основе ZrO<sub>2</sub> и некоторых других оксидов

Также необходимо отметить вклад работ Е. Матиевича [23, 24], которые были посвящены получению золей оксидов и гидроксидов различных металлов с контролируемой формой и размером частиц, что послужило толчком к новому витку в развитии золь-гель технологии в области получения керамических материалов.

Активно развивались теории гелеобразования. Одно из первых объяснений структуры геля, а также результаты кинетических исследований гелеобразования были опубликованы в работах [25]. Чуть позднее была предложена теория перколяции [26] и привлечены представления о фрактальной геометрии для описания трехмерной структуры геля [27].

Возможность сохранения высокой дисперсности в ходе золь-гель переходов позволила получать порошкообразные материалы с высокой удельной поверхностью, что привлекло внимание исследователей, работающих в области каталитической химии [28-31].

Использование различных видов сушки, в том числе сверхкритической [32], привело к получению нового класса материалов - аэрогелей, обладающих уникальными свойствами [33]. Проведение золь-гель процессов с использованием поверхностноактивных веществ позволило перейти к синтезу гибридных органо-неорганических материалов [34-36], а также пористых материалов с контролируемой формой и размерами пор [37].

Детальное изучение каждой стадии золь-гель процесса обусловило возможность синтеза принципиально новых материалов и возможность управления в широких пределах свойствами конечных продуктов. Это позволило оптимизировать условия их проведения для получения материалов с заданными свойствами. Начиная с 80-х годов прошлого столетия неуклонно росло количество публикаций, касающихся золь-гель метода. С тех пор фундаментальные исследования стали опережать развитие золь-гель технологии.

В настоящее время многие разработки коммерциализированы и золь-гель технология широко используется при получении высокочистых порошков, ионных проводников, керамики со специальными свойствами, огнеупорных материалов, композитов, стекол, оптических покрытий, электроники, пористых сорбентов, синтетических цеолитов и носителей, катализаторов и селективных мембран. Получаемые материалы успешно используются в медицине, экологии, строительстве, химической технологии, электронике и многих других областях.

Если рассматривать современный мировой рынок золь-гель технологий [38] (см. рис. 1.1, а), то подавляющее большинство коммерциализированных разработок реализовано в области получения электроники (20%), различных функциональных покрытий (15%), керамических материалов (15%), аэрогелей (10%). Получение мембран и катализаторов составляет незначительную долю, не превышающую 5% [38]

Подавляющее большинство из представленных на рынке компаний расположены в США, их доля составляет 50%. В европейских странах находится 30% компаний, в Азии

– 10%, в австралийском регионе – 5%. Распределение по странам можно увидеть на рис.
1,1, б.

В связи с высокими темпами роста высокотехнологичных областей интерес к разработкам золь-гель процессов получения различных материалов наблюдается и в настоящее время, что находит отражение в увеличении количества публикаций по данным Elibrare и Elsiever, касающихся данного метода (см. рис. 1.2).



Рис. 1.1. Рынок золь-гель технологий. Распределение выпускаемой продукции по назначению (а), распределение компаний по странам (б) [38].



Рис. 1.2. Количество публикаций в научной периодической литературе, посвященных разработке золь-гель метода: в русскоязычных журналах по данным РИНЦ (а), в зарубежных изданиях по данным издательства Elsevier (б).

Возрастающие требования к разрабатываемым материалам и необходимость создания новой высокотехнологичной продукции приводит к вновь возросшему интересу к золь-гель процессам и необходимости их разработки для значительно большего круга соединений.

#### 1.2. Классификация золь-гель процессов

Золь-гель процесс является многостадийным, включающим, как правило, следующие основные стадии: получение гомогенного раствора прекурсоров будущих компонентов, получение золя – дисперсии малорастворимых соединений, перевод золя в гель, проведение сушки и дальнейшей термообработки [1, 5]. Схематично золь-гель процесс представлен на рис. 1.3. В случае необходимости также присутствуют стадии формования или нанесения золя/геля на различные подложки [39-41].

В качестве исходных соединений возможно использование солей металлов или металлоорганических соединений - алкоксидов. В зависимости от используемых исходных реагентов различают коллоидный (colloidal route) и полимерный (polymeric route) золь-гель методы. Коллоидный базируется на использовании золей в водной среде, полимерный — в органической, как правило, реализуется с помощью частичного гидролиза. В обоих случаях в основе получения будущих частиц лежат реакции гидролиза и поликонденсации. К разновидностям золь-гель процесса некоторые авторы относят полимер-гель процесс [42], в котором образование геля достигается введением в исходный раствор водорастворимого полимера с последующим упариванием, и метод Печини (Pechini method, цитратный способ) [43].



Рис. 1.3. Схематичное представление золь-гель процесса.

Одной из важнейших стадий данного процесса является стадия получения малорастворимого соединения. Именно на этой стадии происходит формирование структуры частиц будущего материала. Синтез частиц осуществляется путем проведения какой-либо химической реакции (обмена, восстановления, окисления, гидролиза и др.), в ходе которой из гомогенного раствора образуются частицы новой фазы. Изменение условий проведения реакции (концентрации и соотношения реагентов, температуры, скорости перемешивания и др.) позволяют в широких пределах регулировать размер, форму и фазовый состав образующихся частиц.

Переход золя в гель может наблюдаться при увеличении объемной концентрации дисперсной фазы или изменении внешних условий (pH, добавлении электролитов, замене растворителя и пр.). При этом происходит образование контактов между частицами и образование геля, в котором молекулы растворителя заключены в трехмерную сетку, образованную частицами оксидов/гидроксидов.

В зависимости от условий проведения стадии образования частиц принято различать три основных типа золь-гель метода.

Золь-гель метод I типа основан на синтезе агрегативно устойчивого золя, который затем используется для получения порошкообразных материалов, нитей, пленок или нанесенных покрытий. Основными параметрами, влияющими на свойства конечного материала, являются условия получения частиц золя и условия гелирования. Как правило, данный тип реализуется с использованием индивидуальных веществ – оксидов и гидроксидов различных элементов.

В золь-гель методе II типа стадии образования золя и геля совмещают. Т. е. образование геля происходит непосредственно вслед или параллельно с формированием частиц из растворов. Этот метод используется при получении монолитных материалов. Также такой вариант наиболее предпочтителен при необходимости получения многокомпонентных систем.

Ш тип золь-гель метода основан на проведении неполного гидролиза алкоксидов. В таком способе синтеза не происходит формирования частиц, но наблюдается формирование трехмерной сетки за счет поликонденсации. Наиболее часто данный тип используется при получении пленок и покрытий. С точки зрения управления свойствами дисперсных систем этот вариант представляется наиболее сложным.

Следующей стадией после образования геля является стадия сушки. Процессы удаления растворителя из геля играют очень важную роль в золь-гель процессе. На этой стадии происходит формирование пористой структуры будущего материала. В зависимости от способа ее осуществления могут быть получены различные продукты синтеза: ксерогели, амбигели, криогели и аэрогели. В настоящее время существует достаточно большое количество способов сушки материалов, приводящих к получению требуемого продукта [1, 44].

Отличительной особенностью продуктов сушки гелей, независимо от условий ее проведения, является сохранение размеров наночастиц и как следствие высоких значений удельной поверхности и пористости.

В случае необходимости ксерогели подвергаются дальнейшей термообработке при более высоких температурах. Условия ее проведения определяются назначением и требуемыми свойствами конечного продукта. Благодаря высокой дисперсности частиц ксерогелей появляется возможность формования и спекания прочных, плотных изделий с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов, например, из оксидов, карбидов и нитридов, при этом температуры спекания материалов на 100-300 °C ниже, чем при использовании традиционных методов порошковой технологии [45].

Необходимо отметить, что многостадийность золь-гель процесса, которая с одной стороны рассматривается как его основной недостаток, с точки зрения возможности управления свойствами конечного продукта можно рассматривать и как значительное преимущество, которым обладают далеко не все традиционные технологии. Ниже (см. табл. 1.1) приведены основные стадии золь-гель процесса с указанием возможных варьируемых параметров.

Таблица 1.1.

Стадия золь-	Цель	Регулируемые параметры
гель процесса		
Получение	Формирование частиц заданной	Исходные реагенты и их
частиц новой	формы, размеров и фазового	концентрация, тип растворителя,
фазы	состава	рН, температура, давление
Получение золя	Получение агрегативно	Выбор
	устойчивых дисперсий	стабилизатора/модификатора
	наночастиц с заданными	поверхности
	свойствами поверхности	
Формирование	Формирование пористой	Концентрация дисперсной фазы,
геля	структуры продукта	агрегативная устойчивость,
		температура, рН, время старения
Нанесение/	Формирование покрытия или	Способ нанесения/формования,
формовка	изделия с требуемыми	время нанесения, реологические
	геометрическими параметрами	свойства
Сушка	Удаление растворителя	Время, температурный режим,
		давление, метод сушки
Термообработка	Изменение физико-химических	Время, температурный режим,
	свойств, завершение	атмосфера
	кристаллизации	

Основные параметры, регулируемые на отдельных стадиях золь-гель процесса.

#### 1.3. Золь-гель метод в технологии приготовления катализаторов

Известно, что современная химическая промышленность более, чем на 80% является каталитической, и подавляющее число химических процессов основано на гетерогенном катализе. Объем мирового производства катализаторов составляет порядка 200 тыс. т/год. Данный рынок характеризуется достаточно высокими темпами роста [46]. Ассортимент продукции составляет около 250 основных типов, включающих в себя ряд разновидностей [47].

Благодаря возможности контролировать большое количество параметров зольгель метод привлекает внимание как метод приготовления материалов, которые могут быть использованы в катализе. Несмотря на известные и установленные преимущества золь-гель метода его активное применение в данной области началось лишь с 90-х годов 20 века.

Большинство реализованных в каталитической промышленности золь-гель технологий связано с использованием SiO<sub>2</sub>: получение сорбентов, носителей катализаторов, нанесенных металлических катализаторов Me/SiO<sub>2</sub> и бинарных оксидных систем на основе SiO<sub>2</sub>. Это обусловлено не только широким ассортиментом продукции на основе данного оксида, но и степенью изученности коллоидно-химических закономерностей формирования частиц коллоидного кремнезема из различных прекурсоров, условий гелеобразования и агрегативной устойчивости, а также ряда других коллоидно-химических характеристик. Подробные детальные исследования свойств коллоидного кремнезема позволили перейти к синтезу высококонцентрированных гидрозолей, их промышленному выпуску, а также разработке технологий различных материалов на их основе.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае золь-гель процессов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изученные закономерности золь-гель переходов позволили перейти к синтезу носителей и катализаторов на основе оксидов алюминия.

Преимущества золь-гель технологии также были успешно реализованы при получении биметаллических катализаторов и катализаторов на основе аэрогелей, более подробно с которыми можно ознакомиться в обзорных статьях и моногорафиях [30, 48].

В настоящее время в данной области активно развивается ряд направлений, ориентированных на увеличение эффективности и стабильности каталитических систем, а также создание новых типов катализаторов [49]. Среди актуальных исследований

можно выделить два направления, в которых можно использовать преимущества зольгель метода: получение многокомпонентных каталитических систем (оксидов, карбидов, нитридов) и получение структурированных каталитических систем (мембранных катализаторов), обеспечивающих эффективность протекания каталитического процесса за счет создания требуемого режима транспорта реагентов в пористой структуре катализатора (более подробно данные направления будут рассмотрены в главе 5).

На данный момент наиболее полно разработаны варианты получения бинарных и многокомпонентных оксидных систем на основе оксидов алюминия или кремния:  $SiO_2 - Al_2O_3$ ,  $SiO_2 - TiO_2$ ,  $SiO_2 - ZrO_2$ ,  $SiO_2 - Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3 - TiO_2$ ,  $Al_2O_3 - ZrO_2$ ,  $Al_2O_3 - MgO$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$  [50]. Как можно увидеть из приведенного ряда, в основе перечисленных составов лежат оксиды, которые являются наиболее изученными объектами в золь-гель технологии с точки зрения коллоидно-химических свойств. Однако разнообразие каталитических реакций и условий их проведения требуют разработки высокоэффективных каталитических систем на основе других бинарных соединений, например, оксидов церия и циркония, или бинарных карбидов переходных металлов.

В литературе периодически публикуются результаты по применению золь-гель метода для получения порошкообразных или нанесенных катализаторов на основе бинарных соединений. Часть из них направлена непосредственно на исследование их активности и селективности, другая часть – сфокусирована на приготовлении катализаторов и определении их текстурных характеристик. При этом систематические исследования, касающиеся детального рассмотрения всех стадий золь-гель процесса получения каталитических систем на основе бинарных соединений, в литературе практически не встречаются. В то же время для успешной реализации золь-гель метода требуется разработка воспроизводимых способов синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей, а также комплекс данных об их основных коллоидно-химических свойствах.

#### Глава 2

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ Се<sub>х</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Как известно, существуют два метода синтеза дисперсных систем: диспергирование и конденсация; в зарубежной литературе данные методы получили название Top-Down Strategy и Bottom-Up Strategy [51]. Диспергирование основано на постепенном измельчении вещества как физическими, так и химическими методами. Метод конденсации заключается в получении частиц новой фазы из гомогенной системы при возникновении определенной степени пересыщения. К конденсационным методам можно отнести получение частиц новой фазы из растворов солей (алкоксидов) за счет протекания какой-либо химической реакции (реакции обмена, окисления, восстановления, гидролиза и др.), термическое разложение солей, осаждение из газовой фазы, кристаллизация из растворов и расплавов и многие другие.

Получение твердых растворов CeZrO<sub>2</sub> можно осуществить как методом диспергирования, так и конденсации. В настоящее время в литературе можно встретить большое число публикаций, посвященных разработке способов синтеза нанодисперсных оксидов CeZrO<sub>2</sub>. В качестве примеров можно рассмотреть получение CeZrO<sub>2</sub> диспергированием в шаровой мельнице [52-54], термическим разложением солей или сжиганием [55-60], соосаждением [61-65], гидротермальным синтезом [66-71] и золь-гель методом [65, 72-82]

При рассмотрении имеющихся в литературе данных об использовании золь-гель метода для получения твердых растворов CeZrO<sub>2</sub> необходимо разделить способы, позволяющие синтезировать гели и золи – устойчивые дисперсии наночастиц.

Большая часть имеющихся в литературе работ посвящена варианту золь-гель метода, в котором стадии образования частиц и геля протекают одновременно, что относится к золь-гель методу II типа. Продуктом синтеза являются гели  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , которые подвергаются сушке и дальнейшей термообработке. Гели могут быть получены с использованием различных химических реакций: комплексообразования, гидролиза органических (алкоксидов) или неорганических соединений, а также их смесей [77, 80, 82]. В данных работах достаточно подробно рассматривается влияние условий синтеза и термообработки гелей на текстурные и структурные характеристики твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  при использовании этого типа золь-гель метода. Вкратце рассмотрим наиболее значимые результаты. В работе [82] гели различного состава  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  были получены гидролизом соответствующих алкоксидов. В работах [77, 80] показана возможность получения гелей с использованием алкоксида циркония и нитрата церия. Отмечалась достаточно низкая температура образования твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . При изучении морфологии и пористой структуры было установлено, что образующиеся продукты обладают высокой удельной поверхностью и мезопористой структурой. Величина удельной поверхности зависит от температуры прокаливания гелей, времени их старения, а также состава частиц.

Гели Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> также могут быть получены при взаимодействии солей (нитрата церия и окиснитрата циркония) с лимонной кислотой [83]. При этом область образования кубического твердого раствора наблюдалась в более широком диапазоне составов (0,6 < x < 1) по сравнению с результатами, полученными алкоксидным способом.

Более многочисленными являются работы, посвященные получению гелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  из неорганических солей в присутствии различных осадителей. Оксинитрат или оксихлорид циркония и нитрат церия гидролизуют в присутствии мочевины [72, 64], гексаметилтетрамина [84] и водного раствора аммиака [81]. Помимо значительно меньшей стоимости исходных реагентов, данный вариант синтеза отличается тем, что образуются оксиды с более высокой удельной поверхностью, чем образцы, полученные из органических реагентов.

В ряде работ проводится сопоставление влияния природы исходных реагентов на текстурные и структурные свойства твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . В частности, в работе [85] было исследовано влияние природы прекурсора церия ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) на образование твердых растворов при совместном осаждении с оксинитратом циркония. Было показано, что в первом случае происходит образование твердого раствора, а во втором – образуется смесь оксидов. К аналогичному выводу пришли авторы работы [86], которые проводили похожие исследования. В то же время в работе [81] с использованием тех же реагентов были получены иные результаты по фазовому составу твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Наличие монофазной области при совместном осаждении нитрата церия и оксинитрата циркония наблюдалась во всем интервале синтезированных составов. Результаты данных работ лишний раз подчеркивают многофакторность золь-гель метода. Полученные результаты не являются противоречивыми, поскольку при сравнении требуется учет значительно большего числа факторов, влияющих на результаты синтеза, чем только выбор исходных соединений.

В работе [77] проведено сравнение свойств твердых растворов, полученных с использованием различных прекурсоров циркония. В качестве источника циркония рассматривались оксинитрат, оксихлорид и пропоксид циркония. Было отмечено, что удельная поверхность твердых растворов (900°С) составляла порядка 50 м<sup>2</sup>/г, и наблюдалась ее независимость от типа используемого прекурсора циркония. Влияние прекурсора на фазовый состав наблюдалось лишь для индивидуального ZrO<sub>2</sub>, для бинарных оксидов – значительной разницы обнаружено не было; системы с преобладанием церия представляли собой кубический твердый раствор, с преобладанием циркония – тетрагональный.

Таким образом, в работах, посвященных золь-гель методу II типа основное внимание уделяется свойствам конечного продукта – продукта термической обработки гелей (морфологии, удельной поверхности, фазовому составу и некоторым другим свойствам) и не рассматриваются особенности формирования частиц бинарных оксидов.

Значительно больший интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения представляет собой такой вариант золь-гель метода, который основан на использовании устойчивых гидрозолей. При реализации этого варианта синтеза необходимо не только подбирать условия формирования частиц CeZrO<sub>2</sub>, но и обеспечивать условия их пептизации, приводящих к образованию агрегативно устойчивых гидрозолей. Следует отметить, что данному варианту золь-гель метода посвящено значительно меньшее количество работ.

В работе [87] предложено три способа синтеза золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Согласно первому варианту, водно-спиртовой раствор нитрата церия (III) и оксихлорида циркония (0,5 M) подвергался гидролизу в присутствии аммиака. Гидролиз проводился при 70°С. Синтезированный золь обладал невысокой агрегативной устойчивостью и в течение недели наблюдался переход золя в гель.

Второй вариант синтеза заключался в проведении гидролиза водно-спиртовой смеси (0,1 М) в присутствии аммиака, добавление которого прекращалось при pH = 5,3, т.е. проводился неполный гидролиз солей. Затем в полученную суспензию добавлялась азотная кислота. Сообщается, что образующийся золь сохранял устойчивость длительное время.

Третий вариант синтеза, рассмотренный в работе [87], заключался в проведении полного гидролиза смеси солей (нитрата церия и оксихлорида циркония) (0,1 М) с получением осадка, который после промывки пептизировался в присутствии азотной кислоты

(85°C, pH = 1). Было отмечено, что данный вариант синтеза приводит к образованию полидисперсного золя; седиментация крупных частиц начинается уже спустя нескольких часов после синтеза.

В работе [57] было предложено для получения золей с составом частиц Се<sub>0,13</sub>Zr<sub>0,87</sub>O<sub>2</sub> использовать растворы оксихлорида циркония и хлорида церия Ш в безводном этаноле. При взаимодействии солей с этанолом образовывались сольваты, которые подвергались медленному гидролизу с образованием гидроксидов. Было отмечено, что полученные таким способом золи сохраняют седиментационную устойчивость в течение полугода.

В работе [78] был предложен оригинальный способ получения золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Вначале получали осадок гидратированного оксида церия путем его осаждения из раствора нитрата церия. Полученный осадок пропитывался раствором оксинитрата циркония и азотной кислотой, затем подвергался термообработке (160 – 400°C). Термообработка при указанных температурах приводила к разложению оксинитрата циркония и образованию гидратированного оксида  $ZrO_2$  на поверхности  $CeO_2$ . Следует отметить, что полной пептизации осадка не наблюдалось и золь подвергался центрифугированию для удаления крупных агрегатов.

Было отмечено, что синтезированные золи сохраняли седиментационную устойчивость в течение 6 месяцев. Результаты исследований дисперсий методом динамического рассеяния света показало, что преобладающий гидродинамический диаметр составляет от 6 до 15 нм в зависимости от состава частиц. При увеличении доли ZrO<sub>2</sub> наблюдается увеличение преобладающего размера. Стоит отметить, что таким образом можно получить твердые растворы ограниченного состава – максимальное содержание ZrO<sub>2</sub> составляло 20 %. В случае увеличения доли ZrO<sub>2</sub> образуются продукты, содержащие две фазы - CeZrO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Аналогичная идея была использована в работе [88], однако вместо кристаллического CeO<sub>2</sub> использовались частицы золя гидратированного диоксида церия. В гидрозоль CeO<sub>2</sub> добавлялся так называемый полимерный золь ZrO<sub>2</sub> (его содержание составляло до 15 мас. %), который представлял собой раствор полимеризованных катионных форм циркония. Согласно проведенным исследованиям при термообработке смеси золей на водяной бане происходит адсорбция катионных форм циркония на поверхности CeO<sub>2</sub>, что подтверждается данными фотон-корреляционной спектроскопии и данными об электрофоретической подвижности частиц. В этой работе было отмечено увеличение агрегативной устойчивости золей CeO<sub>2</sub>, стабилизированных катионными формами циркония.

В работе [79] сообщается о получении гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  при x  $\leq$  0,25. Для их получения в смесь растворов солей (нитрата церия и окиснитрата или оксихлорида циркония) добавлялся органический стабилизатор – моноэтиламин или тетраэтиламмония гидроксид. Стабилизация осуществлялась при температуре 85-90°С при постоянном перемешивании. Затем осуществлялось получение геля путем добавления раствора аммиака.

Как видно из приведенных данных, в работах, посвященных синтезу гидрозолей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , встречаются достаточно отрывочные данные об их коллоидно-химических свойствах и не обсуждается природа их агрегативной устойчивости. В отличие от гидрозолей бинарных оксидов, свойства гидрозолей индивидуальных оксидов  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  в литературе достаточно хорошо описаны.

Наиболее распространенным способом синтеза золей ZrO<sub>2</sub> является гидролиз алкоксидов [89-91] или оксисолей циркония с последующей пептизацией и термообработкой полученного осадка [92].

Следует отметить, что несмотря на общепринятое обозначение дисперсной фазы золей как ZrO<sub>2</sub>, состав частиц, образующихся в ходе реакций (как с участием алкоксидов, так и неорганических солей) непостоянен и определяется многими параметрами синтеза. В зависимости от содержания мостиковых или концевых оксо- или гидроксо- групп, координационно связанной воды и адсорбированной воды, состав продукта может быть представлен оксидом циркония, гидроксидом циркония или являться гидратированной смесью данных соединений. Поэтому достаточно часто в отечественной и зарубежной литературе к продукту подобного синтеза применяется термин гидратированный оксид циркония, он и будет использован далее в этой работе.

Результаты исследований, посвященных формированию частиц  $ZrO_2$  из неорганических солей, можно найти в работах [92-95]. Установлено, что в растворах соединения циркония, из-за малого ионного радиуса и высокого заряда  $Zr^{4+}$  (0,087 Å), подвергаются сильному гидролизу, первой стадией которого является образование тетрамера [ $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}$ ]<sup>8+</sup> [96]. Дальнейшее протекание гидролиза приводит к образованию полиядерных гидроксокомплексов, агрегация которых приводит к образованию наночастиц ZrO<sub>2</sub>. Из-за большой величины координационного числа иона циркония (8) уже в исходных растворах солей содержится определенное количество полиядерных гидроксокомплексов, представляющих собой тетрамеры, связанные водородными связями [97-99].

Увеличение температуры синтеза способствует протеканию процессов гидролиза и дальнейшей поликонденсации. Получить устойчивые золи  $ZrO_2$  возможно длительным кипячением растворов солей Zr (IV) при температуре порядка 100 <sup>o</sup>C. При этом образуются частицы ZrO<sub>2</sub> размером 5-50 нм, имеющие моноклинную структуру [100, 101]. Проведение гидролиза в критических условиях позволяет сократить время, требуемое для образования наночастиц ZrO<sub>2</sub>, до 2 с. При этом формируются частицы с моноклинной кристаллической структурой [102].

Наиболее распространенным способом получения золей ZrO<sub>2</sub> является способ, основанный на пептизации свежеосажденного гидроксида циркония, что приводит к формированию наночастиц ZrO<sub>2</sub>.

Согласно предложенному способу [92], при нагревании на водяной бане гидроксида Zr в присутствии HNO<sub>3</sub> вначале наблюдалась деполимеризация (растворение) гидроксида, затем в результате дальнейшей поликонденсации образовывался золь с нарастающей опалесценцией.

Было установлено, что вначале термообработка приводит к образованию раствора полимерных катионных форм циркония, а затем происходит уплотнение макромолекул и формирование частиц ZrO<sub>2</sub>. Согласно данным рентгенофазового анализа, на начальном этапе синтеза присутствуют рентгеноаморфные частицы, дальнейшая термообработка которых приводит к их частичноцкристаллизации. Спустя 30 часов такой термообработки наблюдалось выпадение осадка, состоящего из кристаллических частиц ZrO<sub>2</sub>.

Было показано, что основным параметром, влияющим на протекающие процессы, является соотношение [H<sup>+</sup>/Me<sup>n+</sup>]. При увеличении [H<sup>+</sup>/Me<sup>n+</sup>] скорость деполимеризации гидроксида циркония растет, однако, при этом увеличивается и время, необходимое для образования частиц ZrO<sub>2</sub>.

Размеры частиц ZrO<sub>2</sub>, синтезированных вышеописанным способом, определенные методом динамического светорассеяния, составляют 20-40 нм, а фазовый состав определяется условиями осаждения гидроксида из исходных солей (скорость добавления основания реагентов, их соотношением, pH осаждения), а степень закристаллизованности частиц определяется временем термообработки золей.

Золи диоксида циркония, получаемые таким способом [92], имеют исходную концентрацию около 6 мас. %, и могут быть сконцентрированы методом ультрафильтрации до 40 мас. % без потери их агрегативной устойчивости. Гидродинамический радиус частиц золей составляет порядка 20 - 40 нм. Однако по данным просвечивающей электронной микроскопии, диаметр частиц золя не превышает 5 нм. Такую разницу в размерах частиц можно объяснить наличием развитых поверхностных слоев.

Сопоставление данных об электрофоретической подвижности [103-105], позволяет заключить, что тип исходных реагентов (алкоксиды или неорганические соли), а также кислоты-пептизатора не оказывают сильного влияния на величину электрофоретической подвижности и вид ее зависимости от значения pH дисперсионной среды. Во всех случаях эта зависимость носит экстремальный характер. Рост подвижности частиц при понижении значений pH обусловлен адсорбцией ионов водорода на поверхности частиц, который сопровождается разрывом связей Zr-O-Zr и появлением на поверхности катионных форм циркония. Падение электрофоретической подвижности после достижения максимального значения обусловлено разрыхлением поверхностию слоя и резким ростом ионной силы дисперсионной среды. Таким образом можно объяснить смещение максимума на кривой при анализе частиц с различной степенью кристалличности, которые можно получить, варьируя время термообработки золей.

В работе [92] была охарактеризована агрегативная устойчивость синтезированных золей в присутствии некоторых электролитов. Было установлено, что гидрозолия обладают повышенной устойчивостью по отношению к нитрат-анионам. В присутствии KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> коагуляции не наблюдалось в широком диапазоне концентраций перечисленных электролитов. Невысокие значения  $\zeta$ -потенциала (до 35 мВ) при сохранении агрегативной устойчивости золей позволили авторам работы [92] предположить, что преобладающая роль в устойчивости в данной дисперсной системе принадлежит не электростатическому, а адсорбционно-сольватному фактору. Высокая агрегативная устойчивость гидрозолей ZrO<sub>2</sub> может быть объяснена наличием развитых гидратных слоев, который формируется за счет образования водородных связей на поверхности частиц гидрозоля с молекулами воды, которые входят в сольватную сферу поверхностных катионных форм циркония.

При сопоставлении электроповерхностных свойств золей ZrO<sub>2</sub>, рассматриваемых в работах [89, 92, 106], можно отметить сильное несоответствие между свойствами частиц ZrO<sub>2</sub>, определенными методами электрофореза и потенциометрического титрования. Это связано с тем, что частицы ZrO<sub>2</sub> обладают высокой поверхностной плотностью заряда, который связан с наличием развитого гель-слоя на поверхности частиц. Его образование обусловлено изменениями в поверхностном слое частиц при определенных значениях H/Me; он становится более рыхлым и происходит рассредоточение заряда вглубь поверх-ностного слоя, т.е. он является проницаемым для ионов.

В работах [107, 108] исследовалась агрегативная устойчивость дисперсий кристаллического  $ZrO_2$  в присутствии электролитов. Было установлено, что вблизи ИЭТ (pH=6,2) в растворе KCl частицы являются агрегативно устойчивыми, что может быть объяснено только наличием сил отталкивания неэлектростатической природы, обусловленных гидратацией частиц. Была обнаружена интересная особенность частиц  $ZrO_2$  - при переходе в более кислую область, сопровождающуюся повышением потенциала и заряда поверхности частиц, агрегации частиц в присутствии электролитов не наблюдалось. В отличие от частиц SiO<sub>2</sub>, гидратация которых заметно уменьшается при появлении заряда на поверхности, у  $ZrO_2$  гидратная оболочка оказывается более прочной и остается достаточно протяженной при существенном изменении pH дисперсионной среды.

Таким образом на основании имеющихся в данных, можно сделать вывод о том, что агрегативная устойчивость гидрозолей  $ZrO_2$ , не зависимо от предыстории его получения, определяется как электростатическим, так и структурным фактором устойчивости (структурным фактором в большей степени), обусловленным присутствием развитых гидратных слоев на поверхности частиц. А по своим коллоидно-химическим свойствам (постоянство дисперсности во времени, отсутствие коагуляции, устойчивость к добавлению электролитов) золи  $ZrO_2$  фактически можно отнести к лиофильным дисперсным системам, среди которых особое место занимают гидрозоли SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и AlOOH.

При рассмотрении информации о золях диоксида церия можно выделить два больших направления, в рамках которых в последние годы проводились целенаправленные разработки способов его синтеза с заданными свойствами.

Первое направление связано с синтезом гидрозолей CeO<sub>2</sub> для каталитического применения. В данном случае считается нежелательным введение дополнительных органических стабилизаторов. Наиболее часто встречаемые способы синтеза основаны на

проведении гидролиза растворов солей церия III (нитрат или хлорид церия) и церия IV (нитрат церия).

В работе [109] было предложено два способа получения золей CeO<sub>2</sub>. Первый способ основан на проведении гидролиза нитрата церия (IV). Гидролиз осуществлялся в течение 4 часов при повышенной температуре, равной 100<sup>0</sup>С. Полученный осадок, после фильтрации и сушки, подвергался диспергированию в воде.

Второй способ синтеза заключался в проведении гидролиза нитрата церия (III) в присутствии водного раствора аммиака. Полученный осадок промывался водой и пептизировался в присутствии азотной кислоты, пептизация осуществлялась при нагревании. Сообщается, что полученный гидрозоль устойчив в области pH от 1,5 до 2,5. Максимальная концентрация золя составила 0,4 мас. %. Размер кристаллитов CeO<sub>2</sub> (рассчитанный н основании уширения дифракционных линий) составил7 нм.

Гидрозоли CeO<sub>2</sub>, устойчивые в щелочной среде (pH 10,5-12,0), были получены гидролизом нитрата церия (III) в присутствии водного раствора аммиака [110]. Сообщается, что концентрация золей составила 0,5 мас. %, средний гидродинамический радиус не превышал 50 нм. Гидрозоли имели характерный фиолетовый цвет, свидетельствующий о наличии оксида Ce4O<sub>7</sub>, в котором Ce находится в различной степени окисления. Гидрозоли обладают химической неустойчивостью и достаточно быстро окисляются под действием кислорода воздуха.

В области агрегативной устойчивости частицы золя были заряжены отрицательно. В присутствии электролитов типа 1-1 (NaNO<sub>3</sub>) и электролита 2-1 (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) наблюдалась быстрая коагуляция. Пороги коагуляции составили 56 и 0,061 ммоль/л соответственно.

Гидрозоли, устойчивые в кислой области (pH=1,5-3,0), также весьма чувствительны по отношению к индифферентным электролитам. В работе [111] гидрозоли были получены гидролизом нитрата церия (III) в присутствии водного раствора аммиака с последующей пептизацией азотной кислотой. Порог быстрой коагуляции при добавлении электролита 1-1 (NaNO<sub>3</sub>) составил 90 ммоль/л, для электролита 2-1 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 0,08 ммоль/л.

При сравнении данных об устойчивости по отношению к электролитам можно заключить о том, что гидрозоли CeO<sub>2</sub> в кислой среде обладают большей устойчивостью.

Об этом также свидетельствует возможность концентрирования золей CeO<sub>2</sub>, устойчивых в кислой среде, до 2 мас. %

По данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы CeO<sub>2</sub>, полученные осаждением из растворов солей Ce<sup>3+</sup> (CeCl<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) и Ce<sup>4+</sup> (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), обладают характерным размером 3,0-12,0 и 2,5-3,3 нм соответственно [112].

Исследованию электроповерхностных свойств дисперсий CeO<sub>2</sub> посвящены работы [97, 113-115]. Были определены ИЭТ CeO<sub>2</sub>, значения которых составили от 7,0 до 7,6 единиц pH, в зависимости от предыстории получения образцов. Было отмечено, что величина и знак электрокинетического потенциала частиц CeO<sub>2</sub> сильно зависят от условий синтеза частиц CeO<sub>2</sub> (исходных реагентов, температуры синтеза и состава дисперсионной среды).

В частности, в работе [116] было обнаружено непостоянство электроповерхностных характеристик во времени. Образцы дисперсий с различным значением pH (от 3 до 13) характеризовались не только уменьшением значения ζ-потенциала с течением времени (повторные измерения проводились спустя 40 и 220 дней), но и сменой знака от положительного к отрицательному.

Таким образом можно сделать вывод о том, что гидрозоли CeO<sub>2</sub>, в отличие от золей ZrO<sub>2</sub>, обладают не высокой агрегативной устойчивостью. Об этом свидетельствуют достаточно низкие концентрации дисперсной фазы, коагуляция в присутствии различных электролитов, а также низкая способность к повторному диспергированию ксерогелей.

Во многом по этой причине, а также в связи с перспективами применения диоксида церия в биомедицине в последнее время появляется большое количество работ по синтезу стабилизированных дисперсий CeO<sub>2</sub>. Для успешного применения в указанной области существует ряд требований, предъявляемых к этим золям (длительная стабильность, определенный размер частиц, отсутствие посторонних примесей, нейтральная область pH).

Одним из направлений для получения золей для биомедицинского применения является стабилизация частиц CeO<sub>2</sub> различными полимерами: полиоксоалкеновым полимером [117], лецитином [118], декстраном [119], мальтодекстрином [120], поливинилпирролидоном [121]. Использование полимеров-стабилизаторов позволяет не только получить биосовместимый материал, но и регулировать размер частиц CeO<sub>2</sub>, а также увеличивать агрегативную устойчивость синтезируемых дисперсий.

В данном разделе не будем останавливаться на подробном рассмотрении свойств таких систем, поскольку при использовании органических стабилизаторов происходит значительное изменение свойств поверхности частиц, что сопровождается появлением других факторов агрегативной устойчивости (адсорбционно-сольватного и стерического). С основными результатами в данной области можно познакомиться в работе [112], где достаточно подробно рассмотрены основные проблемы, встречающиеся при получении биосовместимых дисперсий CeO<sub>2</sub>, и пути их решения.

С практической точки зрения гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  могут быть использованы при получении широкого круга материалов, в том числе и катализаторов различных реакций. Использование гидрозолей значительно расширит возможности метода при получении нанесенных материалов (пленок, покрытий, мембран и катализаторов). Интерес к синтезу  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  обусловлен еще и тем, что дисперсная фаза таких систем представлена бинарными оксидами, один из которых является оксидом с сильно лиофилизированной поверхностью, а другой - не обладает такими столь ярко выраженными свойствами.

В настоящее время в литературе недостаточно данных, касающихся воспроизводимых способов синтеза и коллоидно-химических свойств гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

Таким образом, гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  представляют не только практический, но и теоретический интерес. Для осуществления золь-гель процессов получения материалов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  необходимо разработать способы синтеза агрегативно-устойчивых гидрозолей, а также определить их основные коллоидно-химические свойства, в том числе выявить факторы агрегативной устойчивости, установить закономерности их изменения в зависимости от состава частиц. Такой комплекс данных позволит расширить представления об агрегативной устойчивости гидрозолей оксидов металлов, а также позволит проводить целенаправленный и воспроизводимый золь-гель синтез каталитических систем на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .

#### 2.1. Объекты и методы исследования

#### 2.1.1. Используемые реагенты

При синтезе гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в качестве исходных реагентов использовали нитрат церия Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (х.ч.), оксинитрат циркония ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (х.ч.); аммиак водный концентрированный NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (х.ч.); концентрированную азотную кислоту HNO<sub>3</sub> (х.ч.).

#### 2.1.2. Методики исследования

#### 2.1.2.1. Методика синтеза гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Гидрозоли смешанных оксидов церия и циркония  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различного состава (x = 0,9; 0,8; 0,5 и 0,2) получали согласно двум разработанным способам синтеза, основанным на пептизации осадков, полученных гидролизом неорганических солей.

Согласно первому способу синтеза в растворы смеси солей (нитрата церия и оксинитрата циркония) добавляли водный раствор аммиака при в мольном соотношении [OH<sup>-</sup>]/[∑Me<sup>n+</sup>], равном 5. Гидролиз проводили при интенсивном перемешивании. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до постоянных значений pH и электропроводности, затем отделяли осадок на воронке Бюхнера и пептизировали в присутствии азотной кислоты.

Согласно второму способу синтеза промытый осадок количественно перемещали в колбу с мешалкой, добавляли азотную кислоту, после чего полученную суспензию подвергали термообработке при температуре кипения дисперсионной среды.

Для сопоставления полученных результатов были приготовлены образцы гидрозолей, содержащие смесь индивидуальных частиц CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, путем смешения индивидуальных гидрозолей, синтезированных согласно способам, предложенным в работах [92, 101].

#### 2.1.2.2. Определение концентрации гидрозолей

Суммарную концентрацию оксидов в гидрозолях в пересчете на сумму оксидов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>] определяли термогравиметрически, прокаливая сухой остаток при 650<sup>o</sup>C. Для определения суммарной концентрации ионов церия и циркония в дисперсионной среде гидрозолей дисперсионную среду отделяли методом ультрафильтрации (мембрана УПМ-30). Концентрацию дисперсной фазы в пересчете на сумму оксидов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>]

определяли по разнице между общей концентрацией гидрозоля и концентрацией ионов в ультрафильтрате. Относительная ошибка измерений составляла 3-5%.

#### 2.1.2.3. Определение концентрации церия и циркония в дисперсионной среде

Определение содержания церия и циркония в ультрафильтратах проводили с использованием масс-спектрометрического анализа. Измерения проводились на масс-спектрометре индуктивно-связанной плазмы XSeriesII ICP-MS (Thermo Scientific Inc., США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

#### 2.1.2.4. Определение величины рН

Определение значений pH проводили на приборе pH-meter CG 825 фирмы «Schott-Gerate GmbH» (Германия) с использованием стеклянного электрода. Пределы допускаемой погрешности составляли ±0,01 единицы pH. Калибровка прибора осуществлялась с использованием стандартных растворов с величинами pH, равными 1,68, 4,01 и 6,99.

#### 2.1.2.5. Определение удельной электропроводности

Определение удельной электропроводности проводили на кондуктометре Анион 4100 (НПП «Инфраспак-Аналит», Россия). Погрешность измерения не превышала 0,1 мкСм/см.

#### 2.1.2.6. Спектрофотометрический анализ

Электронные спектры поглощения образцов были получены на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 UV (MEDIORA OY, Финляндия) в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм с использованием кварцевых кювет (толщина кюветы – 10 мм). Диапазон измерения оптической плотности данного спектрофотометра составляет от 0 до 3, точность установки длины волны  $\pm 0,3$  нм, фотометрическая точность - 0,3 %.

### 2.1.2.7. Определение размеров частиц гидрозолей методом динамического светорассеяния

Определение размеров частиц гидрозолей методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопия) проводили на приборе Photocor Compact–Z (ООО «Фотокор», Россия), включающем термостабилизированный полупроводниковый лазер (длина волны - 668 нм, мощностью до 25 мВт), встроенный коррелятор Photocor-FC

для авто- и кросскорреляционных измерений. Сигнал от коррелятора поступал в компьютер, где обрабатывался с помощью программных пакетов Photocor® Software и Dynals.

Выходными данными расчета являются коэффициент диффузии, средний гидродинамический радиус частиц и параметры полидисперсности. Диапазон измерений коэффициента диффузии составляет 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с, размеров частиц - от 0,5 нм до 10 мкм.

# 2.1.2.8. Определение размеров частиц гидрозолей с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Определение размеров частиц гидрозолей с помощью микрофотографий проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую полимером (формваром) медную сетку (d=3,05 мм), которую затем сушили на воздухе. Анализ микрофотографий и расчет гистограмм распределения частиц по размерам проводили с помощью программы Image Tool V.3.

#### 2.1.2.9. Методика проведения электронографического анализа

Фазовый состав частиц золей определяли по данным электронографического анализа пленок, полученных сушкой золей при комнатной температуре. Электронограммы были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB Omega (Германия), съемка осуществлялась в режиме получения микродифракции «на просвет».

Анализ основан на том, что при прохождении пучка электронов через тонкий слой частиц, наблюдается дифракционная картина, обработка которой (определение межплос-костных расстояний) позволяет установить структуру и фазовый состав исследуемого со-единения.

Расчет межплоскостных расстояний осуществляется по формуле:

$$d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda \cdot L}{R} = \frac{C}{R}, \qquad (2.2)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние; n – порядок отражения, принимаемый, равным 1;  $\lambda$  – длина волны электронов; L – расстояние от образца до экрана; R – радиус интерференционного кольца на электронограмме; C – постоянная прибора.
Постоянную прибора рассчитывали на основании электронограммы стандартного вещества с известными *d*<sub>hkl</sub>, полученной при тех же условиях, что и для исследуемые вещества. В качестве стандарта использовалось золото.

Точность определения межплоскостных расстояний по электронограмме поликристалла не превышает 0,01 ÷ 0,005 Å.

#### 2.1.2.10. Методика проведения рентгенографического анализа

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы были использованы для определения фазового состава, размера кристаллитов и параметров решетки.

Рентгенографические эксперименты проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга -Брентано) с использованием Си Каср излучения и графитового монохроматора. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА (суммарная мощность рентгеновской трубки - 12,5 кВт). Управление работой прибора осуществляли с использованием ЭВМ с операционной системой Windows XP ® и пакетом программного обеспечения производства компании Rigaku. При съемке устанавливали размеры щелей «DS» на первичном пучке -  $\frac{1}{2}$  ° (0,87 мм), «SC» на дифрагированном пучке -  $\frac{1}{2}$ ° (0,47 мм), «RS» после монохроматора 0,3 мм и щели Соллера с расходимостью 2,5° на первичном и на отраженном пучках. Юстировку оптической схемы дифрактометра и настройку параметров усилителя-дискриминатора (коэффициент усиления, порог регистрации и окно) осуществляли в автоматическом режиме под управлением комплекса программного обеспечения дифрактометра. Съемку дифрактограмм для осуществления фазового анализа при комнатной температуре производили в кварцевых кюветах с использованием стандартного держателя образца. Набор спектра проводили в режиме непрерывного  $\theta$  - 2 $\theta$  сканирования при скорости движения детектора  $5^{\circ}$ /мин и параметром усреднения  $0.02^{\circ}$  по шкале 2 $\theta$ .

Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

Использование рентгенографического анализа для определения дисперсности материала основано на том, что на рентгенограммах дисперсных систем наблюдается уширение дифракционных линий, при этом величина уширения тем больше, чем меньше размеры кристаллитов. Расчет размеров кристаллитов (*d*, Å) проводили с использованием уравнения Шеррера [122]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta},\tag{2.3}$$

где k – фактор формы частиц (принимался равным 0,95);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å ( $\lambda_{Cu}$ =1,54056 Å);  $\beta$  – уширение рентгеновских линий, обусловленное малым размером кристаллитов, рад.;  $\Theta$  – угол дифракции, град.

Уширение рентгеновских линий рассчитывалось по соотношению:

$$\beta^2 = \beta_u^2 - \beta_0^2 \tag{2.4}$$

где  $\beta_u^2$  – полная ширина дифракционных отражений исследуемого образца на половине его высоты;  $\beta_0^2$  – полная ширина дифракционных отражений на половине его высоты для образца CeO<sub>2</sub> (использовался как стандарт для всех систем) с размером кристаллита 100 нм. Относительная погрешность определения размеров кристаллитов составила 10 %.

При образовании твердых растворов возникают искажения кристаллической решетки. Для установления факта образования твердых растворов рассчитывали параметры кристаллических решеток образцов. Параметры решетки находили методом графической экстраполяции [122]. В соответствии с этим методом значения параметров решетки (*a*, Å) для кубической модификации определяли на основании измерений положения четырех основных дифракционных линий (*D*<sub>hkl</sub>) по формуле:

$$a = D_{hkl}\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \qquad (2.5)$$

где *h*,*k*,*l* – индексы плоскости, служащие для определения положения плоскости в кристаллическом пространстве (дифракционные символы отражения).

Строили график зависимости параметров решетки (a, Å) от соответствующих этим линиям значений  $\cos^2 \Theta$ . Экстраполируя прямую до пересечения с осью ординат ( $\Theta$ =90<sup>0</sup>), находили величину параметра решетки.

#### 2.1.2.11. Спектроскопия КРС

Спектры КРС образцов регистрировались на спектрометрах InVia Reflex (Renishaw, Англия) и Optec-785H (Оптэк, Россия). При использовании Renishaw InVia Reflex для возбуждения использовалась линия 514,4 нм при импульсном излучении 20 мВт. Спектральное разрешение прибора составляло не менее 1 см<sup>-1</sup>. При использовании спектрометра Орtec-785Н использовался лазер с длиной волны 785 нм при импульсном излучении до 350 мВт. Спектральное разрешение прибора составляло не менее 10 см<sup>-1</sup>.

## 2.1.2.12. Определение электрофоретической подвижности частиц гидрозолей и расчет ζ-потенциала

Электрофоретическая подвижность частиц  $(u_{3\phi})$  была определена методом электрофоретического рассеяния света с использованием электрода из стеклоуглерода и при напряженности электрического поля от 3 до 20 В/см.

Электрофоретическая подвижность рассчитывалась по следующему уравнению:

$$u_{\vartheta\phi} = \frac{v}{E},\tag{2.6}$$

где v – скорость движения частиц в электрическом поле; Е – напряженность электрического поля.

Погрешность измерения электрофоретической подвижности составляет ± 1·10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/(с·В).

Электрокинетический потенциал (ζ-потенциал) был рассчитан по формуле Генри [123]:

$$\zeta = \frac{3\eta u_{3\phi}}{2\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{f_1(\kappa r)}, \qquad (2.7)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частиц; к – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя.

Для расчёта функции  $f_1(\kappa r)$  использовалось соотношение Ошимы [124]:

$$f_1(\kappa r) = 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( \frac{2,5}{\kappa r [1 + 2\exp(-\kappa r)]} \right) \right]^{-3}$$
(2.8)

#### 2.1.2.13. Определение плотности частиц дисперсной фазы гидрозолей

Плотность золей определяли пикнометрическим методом. Плотность частиц дисперсной фазы гидрозолей смесей диоксидов церия и циркония рассчитывали, исходя из предположения об аддитивности объема золя по отношению к объемам дисперсной фазы (частиц золя) и дисперсионной среды по формуле [125]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_2} - \frac{c(\rho_1 - \rho_2)}{(\rho_1 \cdot \rho_2)}$$
(2.9)

где c – концентрация частиц в золе (массовая доля),  $\rho$  – плотность золя,  $\rho_1$  – плотность частиц,  $\rho_2$  – плотность дисперсионной среды.

Плотность гидрозолей была измерена с помощью плотномера DDM 2911 Plus Density Meter (Rudolph Research Analytical, США). Измерения плотности проводились в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Данные о плотности золей обрабатывались в координатах этого линейного уравнения. Пример такой обработки представлен на рис. 2.1, из которого следует, что экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью. Это позволяет провести расчет плотности частиц и плотности дисперсионной среды, используя угловые коэффициенты и отрезки, отсекаемые на оси ординат полученными прямыми.



Рис. 2.1. Зависимость величины, обратной плотности золей, от концентрации золей.

#### 2.1.2.14. Определение агрегативной устойчивости гидрозолей

Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей в присутствии электролитов проводили турбидиметрическим методом на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 UV (MEDIORA OY, Финляндия) в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм с использованием кварцевых кювет (толщина кюветы – 10 мм).

Измерения оптической плотности системы проводили через одну минуту после смешения раствора электролита с гидрозолем. При постоянной концентрации гидрозоля и постоянном значении pH находили такую концентрацию электролита, при которой про-

исходило резкое повышение оптической плотности системы. Эта концентрация электролита принималась за критическую концентрацию коагуляции (ККК), которая близка к порогу быстрой коагуляции [126]. Значения pH гидрозоля и раствора электролита регулировались добавлением растворов азотной кислоты и раствора аммиака.

#### 2.1.2.15. Измерение реологических свойств

Исследование реологических свойств разбавленных гидрозолей проводили с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра составлял 0,34 мм) и ротационного вискозиметра Brookfield LV DV II с использованием ULA адаптера.

Все измерения проводили при температуре 20°С с использованием термостата TC – 502 (Brookfield, США). Точность поддержания температуры составляла ± 0,1°С. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, подключенной к измерительной ячейке.

#### 2.2. Разработка способов синтеза гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Для синтеза гидрозолей  $Ce_x Zr_{1-x}O_2$  был выбран способ, основанный на пептизации осадка, полученного гидролизом смеси солей нитрата церия III и оксинитрата циркония, который хорошо зарекомендовал себя при синтезе золей индивидуальных оксидов  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  [92, 111].

Синтез гидрозолей данным способом состоит из трех основных стадий: получение нерастворимого осадка (в результате гидролиза смеси солей), промывка осадка от остаточного содержания электролитов и пептизация осадка с получением агрегативно устойчивых золей.

Выбор в качестве исходных реагентов неорганических солей обусловлен значительно большей их доступностью и меньшей стоимостью по сравнению с алкоксидами данных металлов. Использование именно нитратов металлов обусловлено несколькими факторами. Во-первых, известно, что хлорид и сульфат ионы оказывают негативное влияние на агрегативную устойчивость гидратированных оксидов  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ , даже остаточное их количество приводит к изменению свойств поверхности данных оксидов [92, 106]. Также при использовании азотнокислых растворов в синтезе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  наблюдается более широкая область существования монофазной области кубического твердого раствора, более востребованного при получении каталитических систем.

Выбор трехвалентной соли церия обусловлен тем, что соли Ce (IV) являются менее растворимыми и более склонными к гидролизу уже при низких значениях pH (≤ 1) [127].

#### 2.2.1. Формирование частиц Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

#### Особенности протекания совместного гидролиза солей

Несмотря на то, что осаждение из растворов нитратов церия и циркония часто используется при получении гелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , изучению совместного гидролиза солей уделяется недостаточно внимания. Поэтому вначале необходимо рассмотреть особенности протекания совместного гидролиза смеси солей  $Ce(NO_3)_3$  и  $ZrO(NO_3)_2$  и выявить основные факторы, влияющие на характеристики частиц.

В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор аммиака. Основными преимуществами его использования по сравнению с другими гидроксидами (NaOH, KOH и др.)является то, что при дальнейшем обжиге практически все соединения аммония

разлагаются с образованием газообразных продуктов, катионы щелочных металлов редко удается удалить полностью.

Для выбора условий осаждения было проведено потенциометрическое титрование растворов нитрата церия и оксинитрата циркония. На рис. 2.2 приведены примеры полученных кривых титрования.



Рис. 2.2. Кривые титрования раствора нитрата церия (а) и оксинитрата циркония (б) раствором аммиака ( $C_{\text{соли}} = 0,04 \text{ M}, C_{\text{аммиака}} = 2,0 \text{ M}, t = 20^{\circ}\text{C}$ ).

Как видно из представленных на рис. 2.2, а данных, гидролиз нитрата церия начинает протекать при значениях pH выше 5,5. На начальном этапе гидролиза (при мольном соотношении [OH]/[Me] < 1) происходит помутнение раствора и образование опалесцирующей системы желто-оранжевого цвета. Подобное изменение связано не с образованием окрашенных комплексов церия - промежуточных продуктов гидролиза, а обусловлено окислительно-восстановительным процессом, протекающим одновременно с гидролизом.

Из литературных данных известно, что образующийся в ходе гидролиза гидроксид церия III практически мгновенно окисляется кислородом воздуха до гидроксида церия IV [112]:

$$[\operatorname{Ce}(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow [\operatorname{Ce}(OH)_3] \rightarrow [\operatorname{Ce}(OH)_4] \leftrightarrow [\operatorname{Ce}_6(OH)_n(H_2O)_m]^{(24-n)+}$$

Образующийся продукт склонен к реакции поликонденсации, которая приводит к образованию гидратированного диоксида церия светло-желтого цвета:

$$\begin{bmatrix} Ce(H_2O)_x(OH)_y^{(4-y)+} \end{bmatrix} \rightarrow (-Ce(OH) - 0 - Ce(OH) - )_n \cdot m(H_2O)$$
$$\rightarrow nCeO_2 \cdot m(H_2O) + H^+$$

Для подтверждения факта образования частиц CeO<sub>2</sub> в растворах часто используют электронную спектроскопию [112, 128]. Характерным для CeO<sub>2</sub> является появление широкой полосы поглощения, край которой располагается вблизи 400 нм.

Для установления наличия частиц  $CeO_2$  на начальном этапе гидролиза нитрата церия были получены электронные спектры поглощения при различных величинах pH. На рис. 2.3 приведены полученные результаты. Как видно из приведенных спектров, при добавлении раствора аммиака (pH=7,9) происходит появление полосы поглощения, край которой находится в области 400 нм, что свидетельствует об образовании частиц  $CeO_2$ . По мере увеличения количества добавленного раствора аммиака происходит увеличение интенсивности поглощения вследствие роста концентрации частиц в дисперсии, также нарастает и вклад рассеяния света.

Таким образом, в условиях проведения эксперимента, образующиеся в процессе гидролиза частицы Ce(OH)<sub>3</sub> практически сразу окисляются кислородом воздуха до гидратированного оксида церия IV. Завершение процесса осаждения (по данным потенциометрического титрования) происходит при мольном соотношении [OH]/[Me] = 3,5 - 4,5 в зависимости от концентрации соли.



Рис. 2.3. Электронные спектры поглощения дисперсий, полученных в ходе гидролиза нитрата церия в присутствии водного раствора аммиака при различных значениях pH. (С<sub>соли</sub> = 0,04 M, C<sub>аммиака</sub> = 2,0 M, t = 20°C).

Следует отметить, что скорость и полнота перехода Се <sup>III</sup>  $\rightarrow$  Се <sup>IV</sup> определяется соотношением гидроксида церия и растворенного кислорода, которое в свою очередь зависит от температуры, концентрации нитрата церия и скорости перемешивания. В растворе с невысокой концентрацией (0,02 M) весь образовавшийся гидроксид церия окисляется кислородом воздуха с образованием опалесцирующего золя. Гидролиз в растворах с более высокой концентрацией приводит к образованию белого осадка, который с течением времени меняет свой цвет на фиолетовый, что свидетельствует об образовании смешанного оксида Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2CeO<sub>2</sub> [112]. И в таком случае процесс окисления полностью завершается уже на стадии пептизации (см. раздел 2.2.2).

Оксинитрат циркония более склонен к гидролизу, о чем свидетельствует более низкое значение pH раствора исходной соли. (см. рис. 2.2б). Добавление раствора аммиака значительно ускоряет гидролиз; уже при мольном соотношении [OH]/[Me] = 1, что соответствует значению pH ~2, наблюдается помутнение раствора и образование частиц гидратированного ZrO<sub>2</sub>. Гидролиз завершается при [OH]/[Me] = 3,5. В ходе гидролиза образуется белый студенистый осадок, который представляет собой гидратированный оксид циркония.

Аналогичные эксперименты были проведены и для смесей солей различного состава. Титрование проводилось спустя сутки после смешения растворов солей. В качестве примера полученных результатов на рис. 2.4. приведены кривые титрования растворов солей с концентрацией 0,04M.

Как видно из приведенных данных, значения pH растворов смеси солей имеют более низкие значения по сравнению с ожидаемыми на основе теоретического расчета. Это может свидетельствовать об образовании совместных гидроксокомплексов церия и циркония.



Рис. 2.4. Кривые титрования растворов смесей солей водным раствором аммиака при различном мольном соотношении Ce/Zr: 9/1(a), 4/1 (б), 1/1 (в), 1/4 (г). ( $C_{\text{соли}} = 0,04$  M,  $C_{\text{аммиака}} = 2,0$  M,  $t = 20^{\circ}$ C).

Кривые титрования смесей солей отличаются от кривых титрования индивидуальных растворов нитрата церия и оксинитрата циркония. На дифференциальных кривых титрования смесей солей с преобладанием церия (рис. 2.4а,б) наблюдается два максимума, при этом положение первого смещается в область более высоких значений OH/Me. Положение второго максимума, соответствующего образованию гидратированных оксидов практически не изменяется. В случае титрования смесей солей с высоким содержанием циркония (рис. 2.4 в,г) на дифференциальных кривых наблюдается один широкий максимум, положение которого смещено относительно максимумов, характерных для гидролиза индивидуальных солей.

Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе гидролиза образуются совместные гетероядерные гидроксокомплексы церия и циркония, дальнейшая поликонденсация которых приводит к образованию бинарных гидратированных оксидов CeZrO<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O.

К похожим выводам пришли авторы работы [61]. При изучении гидролиза солей  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  и ZrOCl<sub>2</sub> была обнаружена не аддитивность свойств растворов солей и высказано предположение, что продуктом гидролиза может служить комплекс состава  $Ce_xZr_y(OH)_{2(x+y)}^{2(x+y)+}$ .

Следует отметить, что впервые предположение о возможности образования совместных полиядерных комплексов Се и Zr были высказано в работе Синегрибовой [129]. Было обнаружено, что при упаривании растворов ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в азотной кислоте наблюдалось образование желто-оранжевых комплексов, в которых аналитически не определялись индивидуальные Се и Zr. Данный комплекс рассматривался как устойчивое полиядерное соединение, структура которого может быть представлена формулами, приведенными на рис. 2.5.

Вторая структура образуется при постепенной оксоляции связей, и, вероятно, реально существующее соединение является промежуточным по степени замещения оловых связей оксосвязями.



Рис. 2.5. Структура совместных полиядерных комплексов церия и циркония в азотнокислых растворах [129].

На основании вышеизложенного можно предположить, что при определенных условиях проведения гидролиза могут образовываться совместные продукты, которые будут являться основой для получения твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

#### Влияние условий осаждения на характеристики частиц

При синтезе частиц осаждением из растворов можно варьировать ряд параметров, которые оказывают влияние на свойства конечного продукта [2]. В качестве таких параметров в данной работе рассматривалась температура гидролиза, скорость добавления реагентов и концентрация исходных солей.

Как показали предварительные эксперименты, для получения воспроизводимых свойств синтезированных осадков, а впоследствии и гидрозолей, необходимо проводить гидролиз при комнатной температуре и быстром смешении реагентов. Увеличение температуры гидролиза приводит к получению частиц с большей степенью закристаллизованности, что негативно сказывается на полноте пептизации осадка. А медленное добавление реагентов не позволяет добиться воспроизводимых результатов из-за протекающих процессов окисления соединений Ce<sup>3+</sup> до Ce<sup>4+</sup>.

Для установления влияния концентрации исходных солей была проведена серия экспериментов при постоянстве остальных параметров синтеза. Осадки, полученные осаждением из растворов различных концентраций, промывались дистиллированной водой и подвергались термообработке. Полученные порошки были исследованы методом рентгеновской дифракции для установления фазового состава и определения размера кристаллитов. Данный вариант получения образцов был выбран из-за сложности анализа частиц свежеосажденных оксидов в виду их сильной гидратации и рентгеноаморфности.

Для сопоставления свойств бинарных оксидов аналогичный эксперимент был проведен и с осадками индивидуальных CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. На рис. 2.6 приведены дифрактограммы CeO<sub>2</sub>, полученного термообработкой гидроксида, осажденного из растворов различных концентраций.

Из полученных данных следует, что образцы представляют собой однофазный диоксид церия с кубической кристаллической структурой (структурой флюорита). При температурах прокаливания 450 – 600°С наблюдается уширение дифракционных линий, что свидетельствует о наноразмерных частицах CeO<sub>2</sub>. Результаты оценки размеров кристаллитов согласно уравнению Шеррера (2.3) приведены в таблице 2.1.



Рис. 2.6. Дифрактограммы CeO<sub>2</sub>, полученного термообработкой осажденного гидроксида из растворов различных концентраций: 0,02M (а), 0,08M (б), 0,16M (в), 0,20M (г).

Как видно из таблицы 2.1, изменение концентрации исходного раствора не влияет на фазовый состав частиц и оказывает слабое влияние на размер кристаллитов. При этом при увеличении концентрации соли в интервале от 0,02 до 0,18М наблюдается рост размеров кристаллитов. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимся в литературе данными о влиянии концентрации различных солей  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ , используемых в гидролизе, на размер кристаллитов  $CeO_2$  [112].

#### Таблица 2.1

Влияние концентрации нитрата церия на фазовый состав и размер кристаллитов CeO<sub>2</sub>, полученных термообработкой осажденных гидроксидов из растворов различных концентраций.

	CeO <sub>2</sub>	
Концентрация		
соли, М	Фазовый со-	Размер кристаллитов
	став	(ОКР), нм
		(±10%)
0,02	кубич.	12,0
0,04	кубич.	13,6
0,08	кубич.	17,4
0,16	кубич.	17,4
0,20	кубич.	17,4

Дифрактограммы диоксида циркония, полученного термообработкой осажденных гидроксидов, приведены на рис. 2.7. Как показал анализ полученных результатов, осаждение диоксида циркония из растворов с концентрацией 0,02-0,04 М приводит к формированию преимущественно тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>. Данная фаза не сохраняется при увеличении температуры, и при обжиге этих образцов при 900°С появляются рефлексы моноклинной модификации.

Увеличение концентрации солей приводит к образованию моноклинной модификации уже при более низких температурах. При осаждении из растворов с концентрацией 0,08 – 0,20 она появляется уже при 450°С. При этом повышение концентрации соли приводит к увеличению содержания моноклинной фазы в образце. С повышением температуры прокаливания содержание моноклинной фазы также увеличивается. Согласно литературным данным [2], полученные результаты можно объяснить с точки зрения упорядоченности структуры осадка гидратированного ZrO<sub>2</sub>. В случае использования растворов низкой концентрации в результате гидролиза и дальнейшей поликонденсации образуются регулярные структуры в виде ориентированных полимерных слоев, при более высоких концентрациях – образуются разупорядоченные структуры, что в свою очередь сказывается на фазовом составе образцов ZrO<sub>2</sub> при дальнейшей их термообработке.



Рис. 2.7. Дифрактограммы ZrO<sub>2</sub>, полученного термообработкой осажденного гидроксида из растворов различных концентраций: 0,02M (а), 0,08M (б), 0,16M (в), 0,20M (г).

Таким образом, концентрация соли оказывает влияние на два основных параметра – размер частиц (для CeO<sub>2</sub>) и фазовый состав (для ZrO<sub>2</sub>). Проведенные эксперименты позволили установить, что для получения частиц CeO<sub>2</sub> наименьшего размера гидролиз сле-

дует проводить в разбавленных растворах, с концентрацией не более 0,04М. Для получения монофазных частиц, наиболее устойчивых к образованию моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, осаждение следует проводить из растворов с концентрацией 0,02 – 0,04М.

Следует еще раз почеркнуть, что полученные результаты относятся к образцам после прокаливания и их нельзя напрямую отнести к частицам свежеосажденных осадков. Однако, данный подход широко используется для характеристики материалов, получаемых методом осаждения или золь-гель методом II типа [77, 80].

Для установления влияния концентрации солей на фазовый состав и размер кристаллитов твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  были проведены эксперименты, аналогичные вышеописанным. Осадки, полученные гидролизом смеси солей различных концентраций, промывались дистиллированной водой и подвергались термообработке. На рис. 2.8 и 2.9 приведены дифрактограммы образцов, полученных совместным осаждением из растворов различной концентрации (температура прокаливания составляла 600°С). Справа на рисунках приведены увеличенные фрагменты дифрактограмм в области величин 2 $\Theta$  от 45 до 60 градусов, на которых можно отчетливо наблюдать рефлексы индивидуальных фаз  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ .

Как видно из представленных на рис. 2.8 данных, на дифрактограммах образцов, полученных осаждением из растворов с концентрацией 0,02М (рис. 2.8 а, б) и 0,04М (рис. 2.8 в, г), присутствуют рефлексы только одной из фаз, т.е. образцы являются монофазными.

Идентификация основных рефлексов позволила установить, что образцы  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  и  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  представляют собой твердый раствор кубической модификации. А образец  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  является твердым раствором тетрагональной модификации.

Увеличение содержания Zr в образцах приводит к смещению положения основных рефлексов, что свидетельствует о внедрении ионов Zr в структуру CeO<sub>2</sub>. Поскольку ионный радиус  $Zr^{4+}$  (0,087 Å) меньше ионного радиуса Ce<sup>4+</sup> (0,102 Å), то его внедрение в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub> вызывает уменьшение параметра кубической решетки (*a*), что в свою очередь приводит к смещению положений основных линий CeO<sub>2</sub> на дифрактограммах [130].

52



Рис. 2.8. Дифрактограммы порошков, полученных прокаливанием осажденных гидроксидов. Концентрация растворов исходных солей: 0,02M (a,б), 0,04M (в,г).  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2 - 1$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2 - 2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 - 3$ ,  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2 - 4$ .

Изменение параметра решетки кубической фазы, рассчитанного по уравнению (2.5), приведено на рис. 2.10 а и б соответственно. Как видно из приведенных данных, изменение параметра *a* до содержания  $ZrO_2 \leq 50$  % мол. носит линейный характер, что соответствует правилу Вегарда, и подтверждает однофазность образцов.

Дифрактограммы образцов бинарных оксидов, выделенных из растворов более высокой концентрации (0,08 – 0,32 М) приведены на рис. 2.8. Как видно из представленных данных, образцы Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> являются монофазными во всем интервале исследуемых концентраций, они представлены твердыми растворами кубической модификации.

На дифрактограммах образца Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> наблюдается наличие рефлексов двух фаз – кубической и тетрагональной. Рассчитанное значение параметра решетки *а* для этих

образцов составляет 5,38 (см. рис. 2.10 в-д), что соответствует кубическому твердому раствору состава  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . Это свидетельствует о том, что в этом образце не весь диоксид циркония встроился в кристаллическую структуру  $CeO_2$  и как следствие образовал самостоятельную фазу тетрагональной модификации. Такая ситуация наблюдается для осаждения из растворов с концентрацией 0,08 – 0,20 М.



Рис. 2.9. Дифрактограммы порошков, полученных прокаливанием осажденных гидроксидов. Концентрация растворов исходных солей: 0,08M (в), 0,16M (г), 0,20M (д).  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2 - 1$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2 - 2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 - 3$ ,  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2 - 4$ .



Бинарные оксиды состава Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> не зависимо от концентрации исходных растворов являются монофазными и представлены твердым раствором тетрагональной модификации.

Рис. 2.10. Зависимость значения параметра кубической решетки *a* от содержания ZrO<sub>2</sub> в образцах CeZrO<sub>2</sub>, полученных прокаливанием осажденных гидроксидов. Концентрация растворов солей: 0,02 (а), 0,04 (б), 0,08 (в), 0,16 (г), 0,20 М (д).

Таким образом, можно заключить, что для получения гомогенных твердых растворов состава  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ ,  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  можно использовать растворы с концентрацией солей от 0,02 до 0,20 М. При этом системы с высоким содержанием Се образуют кубический твердый раствор. Твердый раствор состава  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  представлен тетрагональной модификацией.

Наибольшее влияние концентрация солей оказывает на фазовый состав бинарного оксида Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. При низких концентрациях солей (0,02 и 0,04 М) образуется гомогенный твердый раствор кубической модификации. Увеличение концентрации солей приводит к образованию в образцах Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> двух фаз – кубической и тетрагональной.

Влияние концентрации солей на размер кристаллитов твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-</sub> <sub>x</sub>O<sub>2</sub>, полученных прокаливанием осажденных гидроксидов, показано на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Зависимость размера кристаллитов от состава твердых растворов CeZrO<sub>2</sub>, полученных термообработкой осадков при t = 600°C.

Как видно из представленных данных, увеличение концентрации солей, используемых в синтезе, приводит к увеличению размера кристаллитов, что вероятно связано с необратимой агрегацией частиц при осаждении из растворов высокой концентрации.

Таким образом, для синтеза монофазных образцов твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и с наименьшим размером кристаллитов следует использовать растворы с низкой концентрацией, не превышающей 0,04М. Такая концентрация растворов и использовалась в дальнейших исследованиях.

#### 2.2.2. Выбор условий пептизации

Поскольку осажденные гидроксиды содержат некоторое количество электролитов, то для дальнейшего синтеза гидрозолей с воспроизводимыми свойствами необходимо удалить все компоненты, которые растворены в дисперсионной среде или адсорбированы на поверхности частиц осадка.

Для определения необходимого объема промывных вод в процессе промывки осадков контролировали значения pH и электропроводности промывных вод. Промывка завершалась при достижении постоянства значения электропроводности промывных вод.

Для пептизации осадков была использована азотная кислота. Она часто используется в качестве стабилизаторов многих гидрозолей оксидов и гидроксидов металлов, устойчивых в кислой среде [89, 90, 92, 131]. Наиболее важным параметром, позволяющим достигать воспроизводимых результатов синтеза, является мольное соотношение [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>].

#### Пептизация при комнатной температуре

Первым вариантом проведения пептизации является пептизация осадка при комнатной температуре. Для выбора оптимального мольного соотношения [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] при пептизации осадка контролировали значения pH и оптической плотности. На основании зависимостей pH и оптической плотности осуществлялся выбор оптимального значения [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>]<sup>\*</sup>.

Вначале рассмотрим особенности пептизации осадков индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. На рис. 2.12 приведена зависимость оптической плотности и величины pH суспензии оксида церия от мольного соотношения [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>]. Длина волны при измерениях оптической плотности во всех экспериментах была постоянной и составляла 440 нм.

Гидроксид церия, осажденный водным раствором аммиака, представляет собой темно-фиолетовый сильно гидратированный осадок Ce<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, который представляет собой смесь оксидов  $2CeO_2 \cdot Ce_2O_3$ . Вначале ([H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>]  $\leq$ 1,5) добавление азотной кислоты приводит к незначительному снижению pH и оптической плотности, что, обусловлено тем, что основное ее количество расходуется на разрыхление поверхностного слоя частиц. Затем происходит значительное уменьшение pH и оптической плотности, что сопровождается изменением цвета гидрозоля от фиолетового к светло-желтому, что свидетельствует

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №4. С.465-472.

об окончательном переходе Ce<sup>3+</sup> в Ce<sup>4+</sup> и образованию гидрозоля CeO<sub>2</sub>. Данные изменения наблюдаются при [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>]= 2,1-2,3 и значению pH= 2,5.



Рис. 2.12. Зависимость оптической плотности и pH суспензии гидратированного CeO<sub>2</sub> от величины [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>]. Сзоля = 0,3 мас. %.

Дальнейшее добавление кислоты приводит к возрастанию оптической плотности, а затем и ее падению за счет образования осадка. Такое поведение системы при дальнейших добавках кислоты связано со значительным увеличением ионной силы и потере агрегативной устойчивости гидрозоля. Интервал мольных соотношений [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], равный 2,1-2,3, в котором образуется агрегативно устойчивый гидрозоль CeO<sub>2</sub>, полученный в данной работе, хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [131].

Известно, что в отличие от гидроксидов многих металлов, свежеосажденный гидроксид циркония очень плохо поддается пептизации. Для получения агрегативно устойчивых гидрозолей ZrO<sub>2</sub> необходимо проводить пептизацию при повышенных температурах. Согласно работе [92], пептизация гидроксида циркония протекает при [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], равном 1,10-1,25. Как уже отмечалось ранее, образование частиц ZrO<sub>2</sub> при пептизации при повышенной температуре протекает через стадию образования раствора полимерных катионных форм Zr. Согласно ряду исследований [92, 96, 132, 133] такая полимерная молекула состоят из атомов циркония, связанных между собой нитро- и гидроксогруппами. При этом часть NO<sub>3</sub>- групп является мостикообразующими (20%), остальные находятся в пределах гидратной сферы полимерной молекулы. Схематичное строение полимерной молекулы приведено на рис. 2.13.



Рис. 2.13. Строение полимерной молекулы в растворе нитрата цирконила [133].

При нагревании раствора такого полимера происходит уплотнение частиц за счет протекающего процесса оксоляции связей, а также и их дальнейший рост за счет подвода к частице свободных полимерных молекул, находящихся в растворе.

Выбор условий пептизации бинарных оксидов осуществлялся аналогичным образом – на основании анализа зависимостей оптической плотности и pH от мольного соотношения [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>].

На рис. 2.14 приведены полученные зависимости для частиц Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различного состава. Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы. Пептизация осадков бинарных оксидов Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 2.14 а и б) происходит аналогично пептизации CeO<sub>2</sub>. Вначале добавление кислоты приводит к снижению значений оптической плотности и pH, ззатем наблюдется рост оптической плотности, обусловленной коагуляцией частиц за счет увеличения ионной силы в дисперсионной среде. Интервалы мольных соотношений [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], при котором образуются агрегативно устойчивые гидрозоли Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> составляют 1,7-3,5 и 1,5-6,5 соответственно. При этом с увеличением доли диоксида циркония в составе частиц золя этот интервал расширяется.

Необходимо отметить, что наличие даже небольшого количества ZrO<sub>2</sub> в составе частиц золей оказывает стабилизирующее действие и замедляет коагуляцию. Если для золя индивидуального CeO<sub>2</sub> существует определенное значение [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], то в бинарных системах можно выделить уже интервалы значений этого параметр, в которых могут быть синтезированы агрегативно устойчивые золи.

На рис. 2.14,в и г приведены зависимости pH и оптической плотности от величины  $[H^+]/[Me^{n+}]$  для систем Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>. Интересно отметить, что для данных составов частиц область  $[H^+]/[Me^{n+}]$ , соответствующая образованию агрегативно устойчивых гидрозолей, ограничена только со стороны минимальных значений. Верхнего

предела содержания кислоты, при котором наблюдается коагуляция золей, зафиксировать не удается.



Рис. 2.14. Зависимость оптической плотности и pH от величины  $[H^+]/[Me^{n+}]$  для гидрозолей бинарных оксидов различного состава: Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (г). Сзоля = 0,6 мас. %.

Разработанный способ синтеза позволяет получать гидрозоли с исходной концентрацией порядка 6 мас. % (в пересчете на сумму оксидов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>]). Необходимо отметить, что концентрация гидрозолей бинарных оксидов в 10 раз превышает возможную концентрацию гидрозоля CeO<sub>2</sub>[111], синтезированного в аналогичных условиях. Это указывает на то, что поверхность частиц бинарных оксидов обладает большей степенью лиофильности. Исключение составляет состав  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ , в котором максимальная концентрация не превышает 3,5 мас. %. Полная пептизации при комнатной температуре золей данного состава с более высокой концентрацией не достигается.

При необходимости гидрозоли могут быть сконцентрированы до более высокой концентрации дисперсной фазы методом упаривания или с использованием ультрафильтрации. Концентрирование ультрафильтрацией было проведено на ультрафильтрационной установке с мембраной УПМ-30. Метод ультрафильтрации позволяет увеличить концентрацию гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  до 20-30 мас. % при постоянстве состава дисперсионной среды. При более высоких концентрациях дисперсной фазы резко увеличивается вязкость и наблюдается переход золей в гели. Постоянство состава частиц и дисперсионной среды оценивали по результатам элементного анализа золей и дисперсионной среды, проводимого масс-спектрометрией индуктивно связанной плазмы.

#### Пептизация при повышенной температуре

Вторым вариантом проведения пептизации является пептизация осадка при одновременной термообработке на водяной бане. Пептизация при повышенной температуре успешно использовалась при синтезе гидрозолей ZrO<sub>2</sub> [92].

Для выбора условий пептизации при повышенной температуре ([H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], время термообработки) проводился следующий эксперимент<sup>\*</sup>. Промытый осадок гидратированных оксидов количественно перемещали в колбу с мешалкой, в которую добавляли азотную кислоту до определенного значения [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], после чего подвергали термообработке при температуре ее кипения. В течение термообработки отбирали пробы и контролировали параметры: значение оптической плотности (при длине волны 440 нм), значение pH, средний гидродинамический радиус частиц. Такие эксперименты были проведены для индивидуальных и бинарных оксидов. Для каждого состава частиц было выбрано оптимальное соотношение [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>], при котором следует проводить пептизацию при повышенной температуре.

Рассмотрим более подробно пептизацию диоксида циркония с одновременной термообработкой. Зависимости pH, значения оптической плотности и гидродинамического радиуса частиц гидрозолей ZrO<sub>2</sub> от времени термообработки представлены на рис. 2.15.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №6. С.748-754.



Рис. 2.15. Зависимость оптической плотности и pH (a) и среднего гидродинамического радиуса частиц (б) от времени термообработки золя  $ZrO_2$ ,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,15$ . Сзоля = 0,6 мас. %.

Как видно из представленных зависимостей (см. рис. 2.15)., первый час термообработки ведет к падению оптической плотности и значения pH, что сопровождается растворением осадка и образованием неопалесцирующего раствора полимерных форм циркония. Средний гидродинамический радиус полимерных форм составляет порядка 30 нм, а автокорреляционная функция имеет вид, характерный для растворов полимеров. Одновременно с этим при дальнейшей термообработке начинается процесс поликонденсации и образование оксосвязей. Это сопровождается уплотнением частиц, что приводит к незначительному росту pH и увеличению показателя преломления частиц. Спустя 5 часов термообработки наблюдается рост оптической плотности и появление опалесценции гидрозоля. Наблюдаемые закономерности хорошо согласуется с данными работы [92], где пептизации подвергались осадки, полученные гидролизом раствора оксихлорида циркония.

Время, необходимое для синтеза гидрозолей, ограничено образованием кристаллических частиц ZrO<sub>2</sub>, приводящим к потере агрегативной устойчивости золя, что происходит примерно через 20-25 часов термообработки, что также хорошо согласуется с результатами работы [92].

Для выяснения механизма формирования частиц золей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различного состава при проведении пептизации с одновременной термообработкой

также были получены зависимости оптической плотности, pH и гидродинамического радиуса от времени термообработки. Концентрация золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> во всех случаях составляла 3 мас. %.

Как показали предварительные эксперименты, параметром, оказывющим сильное влияние на процесс формирования частиц является мольное соотношение  $[H^+]/[Me^{n+}]$ . При низком значении  $[H^+]/[Me^{n+}]$  не происходит полного растворения осадка и получающиеся золи находятся на границе pH их образования. При более высоком значении  $[H^+]/[Me^{n+}]$  для процесса формирования частиц требуется более длительное время. Некоторые из полученных зависимостей для гидрозолей Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>. представлены на рис. 2.16.

Как видно из представленных зависимостей, характер экспериментальных кривых аналогичен подобным зависимостям для индивидуального  $ZrO_2$ . Вначале наблюдается растворение осадка с образованием неопалесцирующего раствора, а затем, за счет протекания реакции оксоляции, постепенно формируется золь с нарастающей опалесценцией. И изменение среднего гидродинамического радиуса также аналогично изменению, характерному для золей  $ZrO_2$  (см. рис. 2.15). На начальном этапе термообработки наблюдается уменьшение гидродинамического радиуса с 145 до 45 нм. Дальнейшая термообработка способствует протеканию процесса оксоляции связей, при этом постепенно образуется золь с нарастающей опалесценцией. Увеличение времени термообработки не значительно влияет на средний гидродинамический радиус, который на этом этапе (после 5 часов) составляет 60 нм.



Рис. 2.16. Зависимость оптической плотности, pH (a) и гидродинамического радиуса (б) золя  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  от времени его термообработки. [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] = 1,16. Сзоля = 0,6 мас. %.

На рис. 2.17 приведены зависимости оптической плотности, pH и гидродинамического радиуса от времени термообработки для гидрозоля  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . Следует отметить, что изменение состава частиц в сторону увеличения доли диоксида циркония, приводит к сокращению времени, необходимого для формирования частиц. Это наглядно видно из данных представленных на рис. 2.17,а. Заметный рост оптической плотности, а следовательно, и формирование опалесцирующего золя, наблюдется уже через 2 часа термообработки. А после 4 часов оптическая плотность и значением pH меняются уже незначительно. З первые 1,5 часа термообработки значение среднего гидродинамического радиуса уменьшается с 65 до 18 нм, а затем приводит к слабому его увеличению до 25 нм.



Рис. 2.17. Зависимость оптической плотности, pH (a) и гидродинамического радиуса (б) золя  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  от времени его термообработки. [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] = 1,21. Сзоля = 0,6 мас. %.

При термообработке золей с высоким содержанием диоксида церия  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  и  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  в начальный момент времени (2-2,5 час) наблюдается резкий рост оптической плотности, при этом потери агрегативной устойчивости не происходит (см. рис. 2.18, 2.19). В данных случаях при термообработке не наблюдается растворения осадка, а повышение оптической плотности золей обусловлено увеличением размеров уже имеющихся частиц за счет конденсации полимерных комплексов Ce-Zr на их поверхности частиц.



Рис. 2.18. Зависимость оптической плотности, pH (a) и гидродинамического радиуса (б) золя  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  от времени термообработки,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,9$ . Сзоля = 0,6 мас. %.



Рис. 2.19. Зависимость оптической плотности, pH (a) и гидродинамического радиуса (б) золя  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  от времени термообработки,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,7$ . Сзоля = 0,6 мас. %.

Данное предположение подтверждается зависимостями гидродинамического радиуса частиц от времени термообработки. Первые часы приводят к увеличению среднего гидродинамического радиуса от 25-27 до 42-47 нм, значение которого после определенного времени становится постоянным.

Для сравнения аналогичные эксперименты были проведены при пептизации золя CeO<sub>2</sub> при повышенной температуре. Зависимости оптической плотности и pH от времени термообработки для гидрозоля CeO<sub>2</sub> представлены на рис. 2.20. Для проведения данного эксперимента был синтезирован золь CeO<sub>2</sub> (C = 0,3 мас. %) согласно методике [131].

Как видно из представленных зависимостей, первые минуты термообработки приводят к резкому увеличению оптической плотности гидрозоля CeO<sub>2</sub>. При этом в системе начинает протекать процесс коагуляции, золь CeO<sub>2</sub> становится грегативно неустойчивым. Дальнейшее снижение оптической плотности (после 3 ч. термообработки) обусловлено образованием осадка CeO<sub>2</sub>. Из представленных зависимостей можно сделать вывод о том, что введение диоксида циркония в состав частиц золей приводит к изменению закономерностей синтеза золей и существенному изменению их коллоидно-химических свойств.



Рис. 2.20. Зависимость оптической плотности и pH золя  $CeO_2$ от времени термообработки,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 2,1$ .

Метод, основанный на пептизации при повышенной температуре, позволяет получать золи  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с исходной концентрацией 6 мас. %, которые, в случае необходимости могут быть сконцентрированы до более высоких концентраций.

# 2.3. Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 2.3.1. Морфология и фазовый состав частиц гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

### Гидрозоли, полученные пептизацией при комнатной температуре

Для оценки морфологии и размера частиц синтезированных гидрозолей использовалась просвечивающая электронная микроскопия. Гидрозоли наносились на медную сетку, покрытую тонким слоем полимера и затем сушились на воздухе<sup>\*</sup>.

На рис. 2.21 приведены микрофотографии частиц золей индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Диоксид церия (рис. 2.21 а и б) представлен частицами, близкими по форме к сферическим. В полях зрения наблюдаются как отдельные частицы, так и их агрегаты, в которых первичные частицы хорошо просматриваются.



<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №4. С.465-472.

Фактор формы, определенный как отношение максимального и минимального диаметров Фере, составил 1,1, что позволяет отнести рассматриваемые частицы к сферическим. Гистограмма распределения частиц гидрозолей CeO<sub>2</sub> по размерам приведена на рис. 2.22, а. Как видно из представленных данных, золи имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, преобладающий размер составляет 4,5 нм.

Дисперсная фаза золей ZrO<sub>2</sub> (рис.2.21 в,г) представлена очень мелкими частицами, имеющими на снимках более низкий контраст. Частицы образуют агрегаты при сушке золя, однако при обработке изображения, можно идентифицировать первичные частицы размером менее 2 нм.

Гистограмма распределения частиц ZrO<sub>2</sub> по размерам приведена на рис. 2.22,6. Гидрозоли имеют узкое распределение частиц по размерам, преобладающий диаметр составляет 1,5 нм.





Примеры микрофотографий частиц золей бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  приведены на рис. 2.23. Как видно из представленных снимков, дисперсная фаза гидрозолей с высоким содержанием церия  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (рис. 2.23, а) и  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (рис. 2.23,б) представлена достаточно контрастными частицами, размер которых не превышает 7-8 нм. По форме частицы бинарных оксидов также близки к сферической.

При увеличении содержания диоксида циркония до 50 мол.% (рис. 2.23, в) наблюдаются частицы размером 1-3 нм. Частицы гидрозолей Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> обладают более низкой контрастностью, их размерами не превышают 2 нм (рис. 2.23, г).



Во всех случаях на снимках присутствуют как индивидуальные частицы, так и их агрегаты, образующиеся вследствие сушки золей при подготовке образцов к анализу. Результаты обработки полученных снимков приведены на рис. 2.24 в виде гистограмм распределения частиц по размерам.



Рис. 2.24. Гистограммы распределения частиц по размерам для золей бинарных оксидов: Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (г).

Для определения фазового состава частиц использовали рентгенофазовый анализ, основанный на идентификации рефлексов на дифрактограммах. На рис. 2.25 приведены дифрактограммы ксерогелей, полученных сушкой золей, синтезированных пептизацией при комнатной температуре. Сушка золей осуществлялась при 100<sup>о</sup>С на воздухе.

На приведенных дифрактограммах не наблюдается четких рефлексов, характерных для кристаллических фаз, что свидетельствует о наличии преимущественно рентгеноаморфных частиц.

Однако хорошо известно, что при анализе частиц размером менее 100 нм зачастую возникает сложность анализа фазового состава, связанная со значительным уширением дифракционных линий, обусловленным малыми размерами частиц [122]. Поэтому

70

для уточнения полученных результатов использовался электронографический метод анализа, который позволяет исследовать тонкие пленки и наноразмерные частицы.



Рис. 2.25. Дифрактограммы ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, высушенных при температуре 100<sup>0</sup>C. Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> - 1, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> - 2, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> - 3, Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> - 4.

На рис. 2.26 приведены электронограммы частиц золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Для сравнения также приведены электронограммы частиц индивидуальных золей  $CeO_2$  (рис. 2.26, а) и  $ZrO_2$  (рис. 2.26, е). Съемка проводилась с использованием просвечивающего электронного микроскопа Leo 912AB Jeol, работающего в режиме микродифракции «на просвет».

Как видно из представленных изображений, на всех электронограммах наблюдается набор колец, что свидетельствует о поликристалличности исследуемых образцов. При этом, для частиц CeO<sub>2</sub> и бинарных систем с высоким содержанием церия, наблюдаются четко различимые кольца, соответствующие определенным межплоскостным расстояниям.


Анализ электронограмм позволил установить, что частицы CeO<sub>2</sub> представлены диоксидом церия с кубической модификацией кристаллической решетки. Набор полос и рассчитанные значения межплоскостных расстояний хорошо согласуются с имеющимися в картотеке данными (см. табл. 2.2). В бинарных оксидах (см. табл. 2.3) с высоким содержанием CeO<sub>2</sub> также наблюдается характерный для кубической модификации набор колец. При этом при введении ZrO<sub>2</sub> наблюдается уменьшение значений межплоскостных расстояний. Поскольку изменения в величинах межплоскостных расстояний превышают погрешность расчетов используемого метода анализа, то данный факт может свидетельствовать об образовании твердых растворов кубической модификации Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, которые характеризуются более низкими значениями межплоскостных расстояний по сравнению с CeO<sub>2</sub> [130, 134]

## Таблица 2.2

N кольца	R, мкм	d <sub>hkl</sub> , Å (рассч.)	$d_{hkl}$ , Å CeO <sub>2</sub>
			[43-1002]
1	12,15	3,12	3,124
2	14,10	2,69	2,7060
3	19.41	1,95	1,9132
4	22,78	1,66	1,6316
5	24,90	1,53	1,5621
6	27,50	1,37	1,3528
7	30,10	1,25	1,2414
8	33,25	1,20	1,2100
9	35,84	1,09	1,1046
10	39,00	1,05	1,0414

Результаты идентификации фазового состава частиц СеО2 по данным электронографии.

Для образцов с содержанием CeO<sub>2</sub> 50 % и менее идентификация фазового состава не представляется возможной из-за слишком сильного размытия дифракционных колец. Такой вид электронограмм может наблюдаться в двух случаях: при анализе рентгеноаморфных частиц или очень мелких кристаллических образований.

Для проверки этих предположений была проведена съемка образца золя Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> на просвечивающем микроскопе в режиме светлого и темного полей. На рис. 2.27 приведены полученные результаты.

Ν	$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$		d <sub>hkl</sub> , Å CeO <sub>2</sub>	$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$		d <sub>hkl</sub> , Å
кольца			[43-1002]			$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$
	R, мкм d <sub>hkl</sub> , Å (рассч.)			R, мкм d <sub>hkl</sub> , Å (рассч.)		[43-1002]
1	11,66	3,11	3,124	12,12	3,10	3,090
2	13,40	2,70	2,7060	14,11	2,69	2,675
3	19.22	1,90	1,9132	19,91	1,89	1,892
4	22,07	1,62	1,6316	23,05	1,61	1,614
5	24,25	1,55	1,5621	24,26	1,54	1,544
6	27,12	1,34	1,3528	29,97	1,33	1,337
7	29,79	1,23	1,2414	30,14	1,22	1,228
8	33,34	1,20	1,2100	31,91	1,19	1,197
9	34,89	1,09	1,1046	34,69	1,09	1,092
10	38,16	1,03	1,0414	36,99	1,02	1,029

Результаты идентификации фазового состава частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  по данным электронографии.

Таблица 2.3.

Как видно из представленных данных, при съемке в режиме темного поля наблюдаются мелкие светящиеся объекты, что подтверждает зкристаллизованность этих частиц. Их размер составляет менее 5 нм, что хорошо согласуется с расчетами, приведенными выше.



Рис. 2.27. Микрофотографии частиц золя  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , полученные в режиме светлого (а) и темного полей (б).

### Гидрозоли, полученные пептизацией при повышенной температуре

Аналогичным образом были исследованы золи, полученные пептизацией при повышенной температуре. На рис. 2.28 представлены микрофотографии частиц золей со временем термообработки, равным 3,5 часа<sup>\*</sup>.



Рис. 2.28. Микрофотографии частиц гидрозолей бинарных оксидов:  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (а),  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (б),  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (в),  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  (г). Время термообработки 3,5 часа.

Как видно из представленных снимков, дисперсная фаза гидрозолей представлена частицами по форме близкой к сферической. В гидрозолях с высоким содержанием доли

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей СеО<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №6. С.748-754.

CeO<sub>2</sub> частицы обладают высокой контрастностью и четкими границами, их размер составляет менее 6 нм. В гидрозолях, в которых доля ZrO<sub>2</sub> высока, наблюдаются частицы меньшей контрастности и размера. На основании полученных микрофотографий были рассчитаны гистограммы распределения частиц по размерам, которые представлены на рис. 2.29. Во всех случаях наблюдается один максимум на гистограммах, при этом преобладающий размер уменьшается при увеличении содержания циркония в образцах.



дов: Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (г).

Для сравнения на рис. 2.30 приведены микрофотографии золей индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, синтезированных пептизацией при повышенной температуре. По сравнению с результатами, приведенными на рис. 2.23, изображение частиц здесь более контрастное, что свидетельствует о большей степени их закристаллизованности. Особенно четко это проявляется для частиц золя ZrO<sub>2</sub>.



На рис. 2.31 приведены электронограммы частиц золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученных пептизацией при повышенной температуре. Для сравнения на этом же рисунке приведены электронограммы индивидуальных частиц золей  $CeO_2$  (рис. 2.31,a) и  $ZrO_2$  (рис. 2.31,e), синтезированных в аналогичных условиях.



Рис. 2.31 Электронограммы частиц золей CeO<sub>2</sub> (a) ZrO<sub>2</sub> (e), Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (г), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (д). Время термообработки 3,5 часа.

Как видно из представленных изображений, на всех электронограммах наблюдается набор колец, что свидетельствует о поликристалличности образцов. При этом, для частиц CeO<sub>2</sub> и бинарных систем с высоким содержанием церия наблюдаются четко различимые кольца, соответствующие определенным межплоскостным расстояниям. Следует отметить, что по сравнению с результатами, приведенными на рис. 2.26, для частиц  $Ce_x Zr_{1-x}O_2$ , синтезированных пептизацией при комнатной температуре, наблюдаются более четкие и интенсивные рефлексы, даже для систем с высоким содержанием циркония в составе частиц.

Анализ полученных электронограмм, результаты которого приведены в таблицах 2.4 и 2.5, показал, что частицы золя CeO<sub>2</sub> представлены диоксидом церия с кубической модификацией кристаллической решетки. Набор полос и рассчитанные значения межплоскостных расстояний хорошо согласуются с имеющимися в картотеке данными (см. табл. 2.4). В бинарных оксидах с высоким содержанием CeO<sub>2</sub> также наблюдается характерный для кубической модификации набор колец. Однако, при введении ZrO<sub>2</sub> происходит уменьшение значений межплоскостных расстояний.

Таблица 2.4.

N кольца	<b>R</b> , мкм	d <sub>hkl</sub> , Å (рассч.)	d <sub>hkl</sub> , Å CeO <sub>2</sub>
			куб.
			[43-1002]
1	12,15	3,12	3,124
2	14,10	2,69	2,7060
3	19.41	1,95	1,9132
4	22,78	1,66	1,6316
5	24,90	1,53	1,5621
6	27,50	1,37	1,3528
7	30,10	1,25	1,2414
8	33,25	1,20	1,2100
9	35,84	1,09	1,1046
10		1,05	1,0414

Результаты идентификации фазового состава частиц СеО2 по данным электронографии.

Ν	$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$		d <sub>hkl</sub> , Å CeO <sub>2</sub>	$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2}$		d <sub>hkl</sub> , Å	
кольца			куб.			$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	
			[43-1002]			куб.	
	R, мкм	d <sub>hkl</sub> , Å		R, мкм	d <sub>hkl</sub> , Å	[43-1002]	
		(рассч.)			(рассч.)		
1	11,66	3,11	3,124	12,12	3,10	3,090	
2	13,40	2,70	2,7060	14,11	2,69	2,675	
3	19.22	1,90	1,9132	19,91	1,89	1,892	
4	22,07	1,62	1,6316	23,05	1,61	1,614	
5	24,25	1,55	1,5621	24,26	1,54	1,544	
6	27,12	1,34	1,3528	29,97	1,33	1,337	
7	29,79	1,23	1,2414	30,14	1,22	1,228	
8	33,34	1,20	1,2100	31,91	1,19	1,197	
9	34,89	1,09	1,1046	34,69	1,09	1,092	
10	38,16	1.03	1.0414	36,99	1.02	1,029	

Результаты идентификации фазового состава частиц  $Ce_x Zr_{1-x}O_2$  по данным электронографии.

#### Гидрозоли, полученные смешением золей индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>

Для подтверждения результатов о возможности получения гидрозолей, частицы которых представлены бинарными оксидами, были приготовлены образцы золей с различным соотношением CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> путем смешения синтезированных золей индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Образцы наносились на покрытую полимером сетку и сушились на воздухе. На рис. 2.32 приведены результаты микроскопических исследований.

Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные обработкой серии фотографий, приведены на рис. 2.33. Как видно из представленных данных, на всех гистограммах наблюдаются два преобладающих размера (1,5 и 3,8 нм), которые близки по своим значениям к размерам частиц золей индивидуальных оксидов CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.



Рис. 2. 32. Микрофотографии частиц CeO<sub>2</sub> (a), ZrO<sub>2</sub> (e) и смесей гидрозолей с различным мольным соотношением CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>: 9/1 (б), 4/1 (в), 1/1 (г), 1/4 (д).



Следует отметить, что на всех электронограммах частиц смешанных золей оксидов (включая образцы с высоким содержанием ZrO<sub>2</sub>) наблюдаются два набора колец – яркие линии CeO<sub>2</sub> и слабые и размытые ZrO<sub>2</sub>. При этом величина межплоскостных расстояний не изменяется, что свидетельствует о наличии двух фаз – кристаллической CeO<sub>2</sub> с кубической модификацией и рентгеноаморфной ZrO<sub>2</sub>.



На рис. 2.35 приведены сводные данные, касающиеся величины межплоскостного расстояния (плоскость 111), наблюдаемого в частицах всех вышеописанных гидрозолей разного состава.



Рис. 2.35. Зависимость межплоскостного расстояния (плоскость 111) от содержания ZrO<sub>2</sub> в гидрозолях, полученных: пептизацией при комнатной температуре (1), пептизацией при повышенной температуре (2), смешением индивидуальных золей (3).

Как видно из представленных данных, для золей, полученных пептизацией совместно осажденных оксидов, наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния при увеличении содержания диоксида циркония. Уменьшение данного параметра свидетельствует о внедрении  $Zr^{4+}$  в структуру CeO<sub>2</sub>, т.е. выбранные условия синтеза гидрозолей позволяют получать частицы, представленные бинарными соединениями Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (твердыми растворами). В том случае, если в процессе осаждения оксиды образовывались независимо друг от друга, изменения межплоскостного расстояния не наблюдается, а на электронограммах присутствуют два набора полос, характерных для каждого из оксидов. Это наблюдается в образцах, полученных смешением индивидуальных золей CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

# 2.3.2. Плотность частиц дисперсной фазы и состав дисперсионной среды гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Состав дисперсионной среды играет важную роль в агрегативной устойчивости гидрозолей. Поскольку пептизация проводится для свежеосажденных оксидов, то нельзя исключать частичного растворения оксидов с образованием растворенных форм церия и циркония в дисперсионной среде. Для оценки содержания растворимых форм гидрозоли были подвергнуты ультрафильтрации.

Анализу подвергались гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученные пептизацией при комнатной температуре, при различных значениях мольного соотношения различным  $[H^+]/[Me^{n+}]$  при постоянной концентрации дисперсной фазы, равной 2,0 мас. %. Полученные ультрафильтраты подвергались термогравиметрическому анализу для определения концентрации церия и циркония (в пересчете на [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>]). Результаты анализа приведены в таблице 2.6.

#### Таблица 2.6

Состав частиц золя	$[H^+]/[Me^{n+}]$	[Ce-Zr] <sub>уф</sub> , мас. %
$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	2,10	0,12
	2,50	0,18
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2}$	2,00	0,10
	2,20	0,13
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2}$	1,50	0,08
	1,75	0,12
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_{2}$	1,20	0,07
	1,70	0,11

Содержание растворенных форм Ce-Zr в различных золях. Концентрация золей-2мас.%.

В качестве примера на рис. 2.36 приведена зависимость концентрации растворенных форм церия и циркония от соотношения  $[H^+]/[Me^{n+}]$  для гидрозоля  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (в пересчете на [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>]). Как видно из представленных данных, с увеличением концентрации азотной кислоты в дисперсионной среде повышается содержание растворенных форм церия и циркония.

Относительно высокое содержание церия и циркония в ультрафильтратах золей связано, вероятно, не только с наличием свободных ионов Ce<sup>3+</sup> и Zr<sup>4+</sup>, но и с тем, что в дисперсионной среде присутствуют сополимерные комплексы церия и циркония, размер которых, согласно литературным данным [129], не превышает 1,6 нм.



Рис. 2.36. Зависимости значений pH гидрозолей и концентрации растворенных форм церия и циркония от величины [H<sup>+</sup>]/[Me<sup>n+</sup>] для гидрозоля Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Концентрация золя – 2,0 мас. %.

Для уточнения состава частиц (с учетом наличия растворенных (полимерных) форм) в дисперсионной среде был также проведен качественный химический анализ дисперсионной среды, выделенной ультрафильтрацией золей. Анализ проводился с использованием масс-спектрометрического метода. Результаты анализа показали, что соотношение Ce/Zr в дисперсионной среде соответствуют заявленному составу частиц.

Дополнительную информацию о структуре частиц золей можно получить, определив плотность частиц. Расчет плотности частиц основан на предположении, что объем золя является аддитивной величиной по отношению к объемам дисперсионной среды и частиц. В таком случае взаимосвязь между плотностями золя, частиц золя и дисперсионной среды выражается уравнением (2.9):

$$1/\rho = 1/\rho_2 - c (\rho_1 - \rho_2)/(\rho_2 \cdot \rho_2)$$

где: c – концентрация частиц в золе (массовая доля),  $\rho$  - плотность золя,  $\rho_1$  - плотность частиц,  $\rho_2$  – плотность дисперсионной среды.

Такой подход успешно использовался для расчетов плотности частиц золей ZrO<sub>2</sub> и AlOOH [104]. Результаты измерений плотности золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в зависимости от их концентраций приведены на рис. 2.37.



Рис. 2.37. Зависимость плотности золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> от их концентрации.

Пример обработки концентрационных зависимостей плотности золей в координатах линейного уравнения 2.9 приведен на рис. 2.38<sup>\*</sup>

Как видно из представленных данных, экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью. Это дает возможность осуществить расчет плотности частиц гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и плотности дисперсионной среды, используя угловые коэффициенты и отрезки, отсекаемые на оси ординат. Применимость данного уравнения для оценки плотности частиц подтверждается тем, что рассчитанные значения плотности дисперсионной среды хорошо согласуются с экспериментально измеренными величинами.

Результаты расчетов плотностей частиц гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в зависимости от состава частиц, приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7.

	<b>X</b>	
Состав частиц	Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>	$[H^+]/[Me^{n+}]$
$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	2,20	2,10
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2}$	2,06	2,00
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	1,65	1,75
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_{2}$	1,20	1,70

Плотность частиц гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей СеО<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №4. С.465-472.



Рис. 2.38. Зависимость плотности золей от их концентрации в координатах уравнения 2.9.

Рассчитанные значения плотностей частиц существенно ниже плотностей индивидуальных кристаллических оксидов (см. рис. 2.41). Это может быть связано как со слабой закристаллизованностью частиц (однако, данные электронографии свидетельствуют о наличии рефлексов кристаллической фазы), так и большим вкладом поверхностных слоев (при малом размере частиц). Особенно сильно это проявляется для частиц с высоким содержанием ZrO<sub>2</sub>, которые имеют наименьшие размеры.

В пользу последнего предположения свидетельствует и большая разница в значениях размеров частиц, определенных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического светорассеяния. В таблице 2.8 приведены данные о размерах частиц золей, полученные различными методами.

Таблица 2.8

Состав частиц	$[H^+]/[Me^{n+}]$	d среднемас.,	<b>d</b> <sub>h</sub> , нм
		HM	
		(ПЭМ)	
$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	2,10	4.2	46
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	2,00	3,7	18
Ce0,5Zr0,5O2	1,75	2,1	9
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	1,70	1,7	7

Данные о размере частиц гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, полученные различными методами

Как видно из приведенных данных, гидродинамический диаметр частиц в несколько раз отличается от диаметра, определенного просвечивающей микроскопией. Это подтверждает наличие на поверхности частиц развитых поверхностных слоев.

Если предположить, что подобная частица состоит только из кристаллического ядра и гидратной оболочки, то по данным о плотности частиц можно рассчитать объемные доли этих компонентов. При таком предположении объемная доля воды в составе таких частиц должна составлять от 80 до 95 %.

Следует отметить, что проведенный выше расчет плотности частиц дает лишь оценочное значение. Такое ограничение связано с тем, что точное значение массовой доли частиц в золе неизвестно, а в расчетах используется аналитическая концентрация оксидов, определенная термогравиметрически. А при сушке и прокалке неизбежно происходит уплотнение частиц частично происходит, в том числе и за счет удаления летучих компонентов (вода, гидроксильные группы, нитраты), которые входят в состав частиц. Поэтому для сравнительной оценки был проведен расчет с использованием концентрация золей, рассчитанной по массе, полученной сушкой золей при 100°С. Как показали измерения, масса прокаленного остатка, найденная термогравиметрическим методом, и масса сухого остатка, полученного сушкой, отличаются примерно в два раза. Таким образом, при использовании в расчетах массы сухого остатка (сушка при 100°С) получаются еще более низкие значения плотности частиц.

Аналогичные исследования проведены для золей, приготовленных пептизацией при повышенных температурах. В этом случае определенный интерес представляет зависимость содержания растворенных форм и плотности частиц от времени термообработки золя. Эти данные приведены на рис. 2.39 и 2.40<sup>\*</sup>

Как видно из представленных данных, для золей состава  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  уже на начальном этапе термообработки происходит значительное уплотнение частиц. При этом уменьшается и концентрация церия и циркония в ионной форме. За 4 часа термообработки содержание растворенных форм сокращается от 3 до 1,5 г/л. Дальнейшая термообработка не приводит к существенному изменению данного параметра. При этом плотность частиц продолжает увеличиваться, что может свидетельствовать о том, что после определенной

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №6. С.748-754.

степени уплотнения частиц и их роста дальнейшее уплотнение происходит за счет изменения, протекающих в поверхностных слоях частиц.



Рис. 2.39. Зависимость плотности частиц золя (1) и концентрации растворенных форм (2) от времени термообработки:  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ ,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,16$  (a),  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ ,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,21$  (б).

При увеличении содержания CeO<sub>2</sub> в составе частиц золя до 50 мол. % время, необходимое для формирования частиц, заметно уменьшается, а зависимости в целом, имеют аналогичный характер (см. рис. 2.40). За первые 7 часов термообработки происходит увеличение плотности частиц от 1,2 до 2,2 г/см<sup>3</sup>. При дальнейшей термообработке плотность частиц меняется незначительно, и после 10 часов составляет 2,3 г/см<sup>3</sup>. Концентрация ионов церия и циркония в дисперсионной среде в течение первых часов термообработки уменьшается примерно в 2 раза и составляет 1,5 г/л, затем, как и в случае термообработки золей других составов, остается неизменной.



Рис. 2.40. Зависимость плотности частиц золя (1) и концентрации растворенных форм (2) от времени термообработки.  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,7$  (a),  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ ,  $[H^+]/[Me^{n+}] = 1,9$  (б).

Для гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с высоким содержанием  $CeO_2$  в составе частиц наблюдаются схожие закономерности изменения плотности частиц от времени термообработки. Плотность частиц исходных гидрозолей составила 2,3 ( $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ ) и 1,7 г/см<sup>3</sup> ( $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ). После 3,5 часов термообработки она увеличилась до 2,6 и 2,2 г/см<sup>3</sup>, соответственно. А после 7 часов термообработки составляет 2,8 и 2,5 г/см<sup>3</sup>, соответственно.

Зависимости плотности частиц и концентрация растворенных форм в дисперсионной среде в виде зависимости от состава частиц и в сопоставлении со справочными данными для кристаллических оксидов [135]\* приведены на рис. 2.41.



Рис. 2.41. Зависимости плотности частиц гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (а) и концентрации ионов церия и циркония в дисперсионной среде (б) от состава частиц при различном времени термообработки.

Из приведенных на рис. 2.41 данных следует, что плотность частиц гидрозолей существенно зависит от их состава и наблюдается уменьшение этого параметра при увеличении ZrO<sub>2</sub> в составе частиц золей. Этот эффект находится в корреляции с большой разницей в размерах частиц, определенных с помощью электронной микроскопии и ФКС (см. табл. 2.8).

Также необходимо отметить, что максимальные значения плотности частиц, которые достигаются при термообработке золей все равно значительно ниже плотностей

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье **Гаврилова Н.Н.**, Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №6. С.748-754.

кристаллических оксидов, что свидетельствует о значительном вкладе поверхностных слоев частиц и сильной гидратации частиц.

От состава частиц также зависит и содержание растворенных форм в золях на начальных этапах термообработки. Золи с высокой долей  $CeO_2$  в составе частиц содержат большее количество растворенных форм в дисперсионной среде, что, очевидно, связано с различной растворимостью оксидов  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ . Увеличение времени термообработки приводит к уменьшению содержание растворенных форм церия и циркония в дисперсионной среде гидрозолей. Это обусловлено гидролизом и конденсацией полимерных форм церия - циркония на поверхности имеющихся частиц. Наибольшие изменения данных параметров наблюдаются в первые 3,5 часа проведения термообработки, дальнейшая термообработка не приводит к существенным изменениям.

#### 2.3.3. Электроповерхностные свойства гидрозолей CeZrO<sub>2</sub>

С целью выяснения характера влияния pH дисперсионной среды на электроповерхностные свойства частиц золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  были проведены измерения электрофоретической подвижности частиц золей с различным значением pH дисперсионной среды и рассчитаны значения  $\zeta$ -потенциала.

Поскольку частицы гидрозолей имеют размеры менее 10 нм, то при определенных условиях (значениях pH дисперсионной среды) толщина диффузной части ДЭС может стать сопоставимой с размером частиц гидрозолей. Поэтому для корректного расчета электрокинетического потенциала вводилась поправка с использованием уравнения Ошимы (уравнение 2.8).

Зависимости электрокинетического потенциала частиц для гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различного состава от величины pH дисперсионной среды приведены на рис. 2.42<sup>\*</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> // Коллоидный журнал. 2011. Т.73. №1. С.30-35.



Рис. 2.42. Зависимость величины  $\zeta$ -потенциала частиц золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> от величины pH дисперсионной среды. С<sub>золя</sub> = 0,6 мас. % .

Как видно из представленных данных, для исследуемых гидрозолей зависимости  $\zeta$ -потенциала от величины pH дисперсионной среды имеют экстремальный характер. Максимальное значение  $\zeta$ -потенциала для CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> наблюдается при значениях pH 2,25 и 1,25 соответственно, а для бинарных систем лежат внутри данного интервала. Различие в положении максимумов электрокинетического потенциала частиц золей CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> связано с положением изоэлектрической точки перечисленных оксидов, которые согласно работам [2, 106, 108, 115, 136] лежат в интервале pH<sub>иэт</sub> CeO<sub>2</sub>=7,2-7,6 и pH<sub>иэт</sub> ZrO<sub>2</sub>=6,5-6,7.

Если рассматривать правую ветвь кривой, то при уменьшении значения pH наблюдается рост значения ζ-потенциала, обусловленный адсорбцией ионов водорода на поверхности частиц, также разрыхлением и растворением их поверхностных слоев (образованием катионов металлов).

После достижения максимального значения наблюдается падение ζ-потенциала. Снижение значений ζ-потенциала в более кислых областях в основном связано с резким ростом ионной силы дисперсионной среды за счет увеличения концентрации кислоты и повышения растворимости частиц золя.

# 2.3.4. Интервалы значений pH, в которых гидрозоли Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> агрегативно устойчивы

Известно, что одним из важных параметров гидрозолей, определяющих большинство коллоидно-химических свойств систем (величину и знак электрокинетического потенциала, плотность поверхностного заряда, степень диссоциации поверхностных функциональных групп, и как следствие агрегативную устойчивость), является величина pH дисперсионной среды.

Для определения областей pH, в которых синтезированные дисперсные системы являются агрегативно устойчивыми были приготовлены образцы золей с различной величиной pH дисперсионной среды. Изменение pH достигалось добавками растворов азотной кислоты или аммиака, при этом концентрация дисперсной фазы в серии оставалась постоянной, равной 0,6 мас. %.

Для подготовленных серий были измерены электронные спектры поглощения и построены зависимости оптической плотности (при  $\lambda = 440$  нм) от величины pH. Данная длина волны была выбрана, поскольку при этом значении длины волны оптическая плотность в основном обусловлена рассеянием света.

Поскольку оптическая плотность для дисперсных систем является функцией нескольких параметров (концентрация дисперсной фазы, размер частиц, показатель преломления), то параллельно проводились измерения гидродинамического радиуса частиц. Ниже будут рассмотрены полученные зависимости.

На рис. 2.43 приведены зависимости оптической плотности и гидродинамического диаметра от величины pH для гидрозолей CeO<sub>2</sub>. Измерения проводились как сразу после приготовления проб, так и в течение 1 месяца.

Из представленных данных видно, что существует интервал значений pH, в котором оптическая плотность золя остается практически неизменной. Этот интервал для золей CeO<sub>2</sub> находится примерно между величинами pH 1 и 3.

При более низком значении pH наблюдается резкое помутнение системы, сопровождающееся увеличением оптической плотности и размера частиц (коагуляция). В течение суток коагуляция завершается образованием плотного осадка, который не разрушается действием УЗ или разбавлением системы. Потеря агрегативной устойчивости в данном случае (при pH менее 1) обусловлена коагуляцией частиц CeO<sub>2</sub> из-за сжатия диффузной части ДЭС за счет значительной ионной силы дисперсионной среды. В этих условиях (при pH = 0,8) ионная сила составляет примерно 158 моль/м<sup>3</sup> (без учета растворимых форм церия в растворе).

При значениях pH более 3 образцы мутнеют во времени (растет оптическая плотность), при этом гидродинамический диаметр повышается от 15 до 50 нм и более. В итоге все это ведет к образованию рыхлого хлопьевидного осадка и падению концентрации дисперсной фазы в составе золя.

Наблюдаемые эффекты очевидно обусловлены адсорбцией гидроксил ионов, что сопровождается нейтрализацией поверхностного заряда частиц за счет гидролиза поверхностных ионов церия и их дегидратацией (см. также раздел 2.3.3). В рассматриваемых условиях создаются условия для нейтрализационной коагуляции.



Рис. 2.43. Зависимость оптической плотности (а) и гидродинамического диаметра частиц (б) гидрозолей CeO<sub>2</sub> от величины pH дисперсионной среды. С<sub>золя</sub> = 0,6 мас. %. (Величины маркеров совпадают с доверительным интервалом).

Аналогичным образом были проведены исследования с гидрозолями ZrO<sub>2</sub>, полученными пептизацией при повышенной температуре. На рис. 2.44 приведены зависимости оптической плотности и гидродинамического диаметра частиц от величины pH дисперсионной среды для этих золей.

Как видно из приведенных данных, для золя  $ZrO_2$  также существует область pH, в которой золь является агрегативно устойчивым. Отличительной особенностью золей  $ZrO_2$  является то, что в области низких значений pH коагуляции не наблюдается. Даже при значениях pH ~0,3 золи остаются устойчивыми в течение длительного времени; увеличения оптической плотности и размера частиц не наблюдается.



Рис. 2.44. Зависимость оптической плотности (а) и гидродинамического диаметра (б) гидрозолей ZrO<sub>2</sub> от величины pH дисперсионной среды.  $C_{30ЛЯ} = 0,6$  мас. %. (Величины маркеров совпадают с доверительным интервалом).

Особенностью рассматриваемых золей является то, что увеличение значений pH выше 1,5-2,0 сопровождается обратимым ростом размеров частиц и соответственно оптической плотности, то есть коагуляцией, природа которой аналогична коагуляции золей диоксида церия.

Определение области pH агрегативной устойчивости гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  проводилось аналогичным образом. Были приготовлены пробы золей с различной величиной pH дисперсионной среды, которая достигалась добавками растворов азотной кислоты или аммиака при постоянстве концентрации дисперсной фазы. На рис. 2.45 и 2.46 приведены полученные результаты для золей, синтезированных пептизацией при комнатной температуре. Для образцов, полученных пептизацией при повышенной температуре, наблюдались аналогичные результаты.

Из полученных данных следует, что интервал значений pH, в котором гидрозоли Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> агрегативно устойчивы, находится примерно между 0,8 и 3,5 единиц pH. При значениях pH менее 1 наблюдается потеря агрегативной устойчивости за счет протекания необратимой коагуляции, обусловленной высокой ионной силой дисперсионной среды.

В области pH более 3,5 наблюдается образование хлопьевидных агрегатов, обусловленное протеканием гидролиза поверхностных катионных форм. Снижение оптической плотности и значения гидродинамического диаметра при значениях pH более 4 вызвано выпадением осадка.

В области значений pH, в которой золи сохраняют свою агрегативную устойчивость, наблюдается изменение гидродинамического радиуса при постоянстве значений оптической плотности. Такой эффект вероятно связан с изменениями толщины и состояния поверхностных слоев частиц золей, в частности, толщины диффузного слоя ДЭС и/или толщины поверхностного гель-слоя и что коррелирует с изменением величины дзета-потенциала в этой области значений pH.



Рис. 2.45. Зависимость оптической плотности (a, б) и гидродинамического диаметра частиц (в, г) гидрозолей  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (a, в) и  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (б, г) от величины pH дисперсионной среды.  $C_{30ля} = 0,6$  мас. %. (Величины маркеров совпадают с доверительным интервалом).

На рис. 2.46 приведены зависимости оптической плотности и гидродинамического диаметра частиц от величины pH для гидрозолей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ . Интересно отметить, что для данных гидрозолей гидродинамический радиус частиц изменяется при увеличении pH не столь значительно, как у гидрозолей с более высоким содержанием диоксида церия  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  и  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O(в$  области агрегативной устойчивости)<sub>2</sub>. Это может быть объяснено свойствами гель-слоя (проницаемость для ионов), который является более развитым у частиц с высоким содержанием Zr.



Рис. 2.46. Зависимость оптической плотности (а, б) и гидродинамического диаметра частиц (в, г) гидрозолей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (а, в) Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (б, г) от величины pH дисперсионной среды. С<sub>золя</sub> = 0,6 мас. %. (Величины маркеров совпадают с доверительным интервалом).

# 2.3.5. Агрегативная устойчивость гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в присутствии различных электролитов

С целью выяснения характера влияния электролитов на агрегативную устойчивость исследуемых золей были проведены измерения порогов быстрой коагуляции в присутствии различных электролитов<sup>\*</sup>. Как показали исследования, в отличие от гидрозолей CeO<sub>2</sub>, гидрозоли Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> обладают аномально высокой агрегативной устойчивостью по отношению к введению электролитов типа 1:1 и 2:1. Было установлено, что добавки NaNO<sub>3</sub>, KCl, NiCl<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> не вызывают коагуляции в гидрозолях рассматриваемых составов, хотя при этом происходит значительное снижение ζ-потенциала частиц золя.

99

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> // Коллоидный журнал. 2011. Т.73. №1. С.30-35.

В качестве примера на рис. 2.47,а приведены данные о величине ζ-потенциала частиц золя Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> в присутствии нитрата натрия.



Рис. 2.47. Зависимость  $\zeta$  – потенциала частиц золя Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> от концентрации NaNO<sub>3</sub> (a). Зависимость ln  $\zeta$  от  $\sqrt{I}$  в присутствии NaNO<sub>3</sub> (б). Концентрация золя 3 мас. %. Время термообработки золя 3,5 часа.

Из этих данных следует, что добавление раствора NaNO<sub>3</sub> в золи приводит к значительному снижению электрокинетического потенциала. При добавлении NaNO<sub>3</sub> в количестве 0,5 моль/л величина электрокинетического потенциала составляет 2,8 мВ. При этом в золях не наблюдается коагуляции в течение длительного времени. В таком случае агрегативную устойчивость гидрозолей бинарных оксидов нельзя объяснить наличием только электростатического фактора устойчивости. Вероятно, в гидрозолях Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> основной вклад в устойчивость вносит структурная составляющая, обусловленная наличием развитых гелеобразных ионизированных слоев на поверхности частиц, столь характерных для гидрозолей ZrO<sub>2</sub>.

Для того, чтобы уточнить, к какому типу электролитов можно отнести NaNO<sub>3</sub> по отношению к частицам золей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> данные об э ζ- потенциале были представлены в координатах уравнения Гуи-Чепмена:

$$\varphi_{\chi} = \varphi_{\delta} \, e^{-k\kappa} \tag{2.10}$$

или в логарифмической форме

$$\ln \varphi_x = \ln \varphi_\delta - \kappa x, \qquad (2.11)$$

где  $\varphi_x$  – потенциал в диффузной части на расстоянии *x*;  $\varphi_\delta$  – потенциал диффузного слоя, *x* – расстояние; к – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС, которая рассчитывается по следующему соотношению:

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}},\tag{2.12}$$

где  $\lambda$  – толщина диффузной части ДЭС; *F* – постоянная Фарадея; *I* – ионная сила;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная; *R* – универсальная газовая постоянная.

Из уравнений (2.11) и (2.12) следует, что если используемый электролит является индифферентным, то экспериментальные данные о влиянии его добавок на величину  $\zeta$ -потенциала будут описываться линей зависимостью в координатах  $\ln \zeta - \sqrt{I}$ , что и находят подтверждение данные, представленные на рис. 2.47,6. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях главную роль играет сжатие диффузной части ДЭС, то есть этот электролит является индифферентным по отношению к исследуемой дисперсной системе.

Следует отметить, что добавки NaNO<sub>3</sub> не оказывает существенного влияния на средний гидродинамический радиус частиц, который при концентрации данного электролита до 0,5 моль/л составляет 23 нм. Аналогичная ситуация наблюдалась при измерении размеров частиц золя  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  при различных значениях pH дисперсионной среды. Значения гидродинамического радиуса оставались постоянными во всем исследуемом интервале (интервале агрегативной устойчивости). Такое поведение может быть объяснено тем, что поверхностные гель-слои, состоящие из полимерных катионных форм, являются достаточно жесткими.

Как показали проведенные эксперименты, гидрозоли Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> оказались чувствительны к введению сульфата натрия. Зависимости порогов быстрой коагуляции в присутствии этого электролита приведены на рис. 2.48. Зависимости порогов коагуляции имеют экстремальный характер и смещены по оси pH в зависимости от состава частиц. Значения pH, соответствующие максимальным значениям порога коагуляции, находятся в корреляции с величинами pH, при которых наблюдаются максимальные значения ζ-потенциала (см. рис. 2.42).

Следует отметить, что пороги быстрой коагуляции линейно увеличиваются с ростом концентрации золя (см. рис. 2.49), что указывает на специфическую адсорбцию сульфат-ионов на поверхности частиц и нейтрализационный механизм коагуляции.

101



Рис. 2.48. Зависимости порогов быстрой коагуляции от pH дисперсионной среды в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрация золей ZrO<sub>2</sub>, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> составляла 2 мас. %, золей CeO<sub>2</sub> – 0,6 мас. %.



Рис. 2.49. Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации золей среды в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2,1.

Измерения  $\zeta$  - потенциала в присутствии сульфата натрия показали, что, при прочих равных условиях, сульфат-ионы значительно сильнее понижают  $\zeta$  - потенциал, чем нитрат-ионы (см. рис. 2.50,а.). Подобно различие нельзя объяснить разницей в ионной силе рассмтриваемых электролитов, так как снижение  $\zeta$  - потенциала до 7 мВ при добавлении нитрата натрия в золь не сопровождается коагуляцией, а при добавлении сульфата натрия коагуляция происходит и при значительно более высоких значениях ζ - потенциала.

На рис. 2.50,б. приведены результаты обработки экспериментальных данных по изменению  $\zeta$  - потенциала частиц золей в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в координатах уравнения 2.11. Как видно из приведенных данных, экспериментальные данные не описываются линейной функцией, что является подтверждением специфического взаимодействия сульфат-ионов с поверхностью частиц золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.



Рис. 2.50. Зависимость величины дзета-потенциала частиц золя  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  от концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a). Зависимость ln  $\zeta$  от  $\sqrt{I}$  в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б). Концентрация золя 0,6 мас. %. Время термообработки золя 3,5 часа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что одним из основных факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , является структурный фактор, обусловленный наличием на частицах развитых гель-слоев. Благодаря наличию полимерных катионных форм церия и циркония при определенных условиях на поверхности частиц формируется развитый ионизированный, гидратированный гель-слой, разрушить который можно введением в исследуемые гидрозоли специфически адсорбирующихся ионов (например, сульфат-ионов).

### 2.3.6. Реологические свойства гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Реологические свойства гидрозолей являются одними из важнейших коллоиднохимических характеристик дисперсных систем. Данные о них необходимы не только при реализации золь-гель процессов получения различных материалов [1], но также и для понимания природы агрегативной устойчивости/неустойчивости дисперсных систем [2]. При этом интерес представляют данные о реологических свойствах не только концентрированных, но и разбавленных гидрозолей.

Предварительными экспериментами (на основании анализа кривых течения гидрозолей) было определено, что в области pH сохранения агрегативной устойчивости, гидрозоли являются ньютоновскими жидкостями. В этих условиях были получены концентрационные зависимости вязкости гидрозолей от величины pH и состава частиц Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>\*.

В качестве примера, на рис. 2.51 представлены зависимости вязкости золей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> от концентрации дисперсной фазы при различном значении величины pH дисперсионной среды.



Рис. 2.51. Зависимости вязкости гидрозолей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  от их концентрации при различных значениях pH дисперсионной среды. t = 20°C.

<sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Gavrilova N., Ivanov I., Nazarov V. Rheological Properties of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 604. 125308. DOI 10.1016/j.colsurfa.

Как видно из представленных данных вязкость гидрозолей зависит как от концентрации дисперсной фазы, так и от величины pH дисперсионной среды. Увеличение значения pH дисперсионной среды приводит к росту вязкости золей.

На рис. 2.52 полученные зависимости приведены в координатах уравнения Эйнштейна:

$$\eta_{y\partial} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \phi \tag{2.13}$$

где  $\eta_{yo}$  – удельная вязкость;  $\eta$  – вязкость золя;  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $\alpha$  – коэффициент формы (для сферических частиц  $\alpha = 2,5$ );  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы.

Как видно из приведенных данных, полученные зависимости представлены тремя участками. Отклонения от уравнения Эйнштейна наблюдаются как в области низких (см. рис. 2.52), так и высоких значений концентрации дисперсной фазы. Интервал линейности приведенных зависимостей зависит от величины pH, и уменьшается с увеличением его значения.



Рис. 2.52. Зависимость удельной вязкости от концентрации дисперсной фазы гидрозолей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . t = 20°C.

Более резкое увеличение вязкости (по сравнению с тем, что предсказывает уравнение Эйнштейна) в области высоких концентраций дисперсной фазы, обусловлено проявлением различных эффектов. Одной из распространенных причин отклонения концентрационных зависимостей от линейности является проявление электровязкостных эффектов, обусловленных наличием двойных электрических слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Различают несколько типов электровязкостных эффектов [2, 137, 138].

Первичный электровязкостный эффект наблюдается в системах, где присутствует двойной электрический слой. При наличии сдвиговых напряжений происходит деформация ДЭС, что в свою очередь обуславливает увеличение вязкости.

Вторичный электровязкостный эффект возникает в том случае, когда происходит перекрывание ДЭС, что в случае одноименно заряженных частиц, приводит к возникновению сил электростатического отталкивания между частицами, и, соответственно, увеличению вязкости. Электровязкостный эффект третьего рода возникает в результате изменения формы и размеров частиц.

В литературе отмечается сложность определения вклада того или иного типа электровязкостного эффекта, однако подтвердить их наличие возможно.

Несмотря на то, что системы, рассматриваемые в данном подразделе, имеют невысокую концентрацию дисперсной фазы (до 15-16 мас. %), частичная концентрация в золях достаточно велика, что обусловлено очень малым размером частиц дисперсной фазы ( $d \le 8$  нм). Так, например, гидрозоль Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> с массовой концентрацией 6 мас. % и среднемассовым размером частиц 2,1 нм, обладает частичной концентрацией, равной 1,9·10<sup>22</sup> част/м<sup>3</sup>. При столь высокой концентрации частиц неизбежно будут возникать стесненные условия, приводящие к перекрытию поверхностных слоев.

Для установления условий, при которых возможно возникновение подобных ситуаций, воспользуемся следующим расчетом.

Если предположить, что при увеличении концентрации частиц и возникновении стесненных условий, образуется простейшая кубическая упаковка, то на этой основе можно оценить среднее расстояние между частицами дисперсной фазы. В этом случае расстояние между частицами (h<sub>cp</sub>) может быть рассчитано с использованием уравнения [139]:

$$h_{\rm cp} = h_0 - d = \frac{1}{\sqrt[3]{\nu}} - d,$$
 (2.14)

где где h<sub>cp</sub> – среднее расстояние между поверхностями частиц, h<sub>0</sub> – расстояние между центрами частиц, d – среднемассовый диаметр частиц, v – частичная концентрация золя.

Результаты расчетов для золей разной концентрации и с различными значениями рН приведены в таблице 2.9. Расчет проведен с использованием среднемассового диаметра частиц. Для сопоставления приведены значения средних расстояний между частицами h<sub>cp</sub>, рассчитанные без учета поверхностных слоев (среднемассовый диаметр частиц определен по данным ПЭМ).

Как видно из представленных данных, без учета поверхностных слоев среднее расстояние между частицами получается равным от 146 до 26 нм. Т.е. в рассматриваемом диапазоне концентраций частицы находятся на довольно значительных расстояниях друг от друга.

При учете вклада размеров ДЭС происходит существенное увеличение эффективного объема частиц, что в свою очередь приводит к уменьшению расстояния между ними. Как видно из представленных в таблице 2.10 результатов, для каждого значения pH есть минимальная концентрация золя, выше которой расстояние между поверхностями частиц становится меньше удвоенной толщины диффузного слоя (эта величина приведена в таблице), то есть происходит существенное перекрытие диффузных частей ДЭС. Сером цветом в таблице выделены данные, которые как раз соответствуют условию  $h_{cp} \le 2\lambda$ , хотя это не означает, что в других условиях (при более низкой концентрации частиц) перекрытие диффузных слоев отсутствует, если помнить об экспоненциальном характере изменения потенциала диффузного слоя (см. уравнение 2.10). Выделенные данные выступают скорее как ориентир, начиная с которого можно уверенно говорить о наличии перекрытия ДЭС и возможности проявления вторичного электровязкостного эффекта.

#### Таблица 2.9.

Значения среднего расстояния h<sub>cp</sub> между частицами в золях при различных концентрациях v дисперсной фазы и значениях pH.

	Сзоля,	0,1	0,2	0,4	0,6	1	2	4	10	15
	мас.%									
pН	2λ, нм		Ср	еднее р	асстоян	ие меж	ду част	ицами h	cp, HM	
0,2	0,8	56,9	45,0	35,6	30,9	26,0	20,5	16,1	11,6	10,1
0,5	1,1	42,4	33,4	26,4	23	19,3	15,2	11,9	8,6	7,5
1,2	2,4	14,5	11,5	9,1	7,9	6,6	5,2	4,11	2,9	2,6
1,5	3,3	8,4	6,6	5,2	4,5	3,8	3,0	2,4	1,6	1,5
1,7	4,4	4,8	3,8	3,0	2,6	2,2	1,7	1,4	1,0	0,9
2,1	6,7	1,9	1,6	1,2	1,1	0,9	0,7	0,6	0,4	0,3
2,5	10,6	0,7	0,5	0,4	0,36	0,3	0,24	0,16	0,13	0,12
без учета	-	146	116	92	80	67	52	41	30	26
пов.слоев										

Более наглядно полученные результаты иллюстрирует рис. 2.53, на котором графически показано соотношение между толщиной диффузного слоя и расстоянием между частицами для серии гидрозолей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> с различной величиной pH дисперсионной среды и концентрации дисперсной фазы.

Как видно из приведенных рисунков при определенных условиях (значении pH и концентрации дисперсной фазы) в золях возникают стесненные условия и частицы приближаются к другу на расстояния, при которых происходит перекрывание диффузных частей двойного электрического слоя. Исключение составляют гидрозоли с низким значением pH дисперсионной среды (pH  $\leq$  1,2), то есть золи с более высокой ионной силой дисперсионной среды.


Рис. 2.53. Влияние концентрации дисперсной фазы и величины pH дисперсионной среды на соотношение между толщиной диффузного слоя и расстоянием между частицами.

Высказанные выше предположения подтверждаются данными, приведенными на рис. 2.54,а-б, на которых графически представлены данные табл. 2.9 в сопоставлении с реологическими данными. Как видно из этих рисунков, расчеты среднего расстояния между частицами хорошо коррелируют с концентрационными кривыми удельной вязкости. При низких значениях pH, когда толщина диффузной части имеет минимальное значение, линейный участок наблюдается вплоть до высоких значений объемной доли частиц. При таких условиях перекрывания диффузных частей ДЭС практически не происходит. Более резкое увеличение вязкости (чем предсказывает уравнение Эйнштейна) наблюдается в золях Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> при увеличении pH.



Рис. 2.54. Зависимости среднего расстояния между частицами (а, в, д) и удельной вязкости (б, г, е) от концентрации золя Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> при различных значениях pH.

Таким образом, для определения условий появления вторичного электровязкостного эффекта (величины pH, концентрации дисперсной фазы), можно использовать подход, основанный на расчете расстояния между частицами при условии их кубической упаковки.

Дополнительно, для серии гидрозолей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> с различным значением pH был проведен расчет толщины поверхностного слоя (б) с использованием уравнения Эйнштейна. Для этого из реологических данных определяли объемную долю дисперсной фазы с учетом поверхностных слоев:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi_\Gamma)$$
 или  $\varphi_\Gamma = \frac{\eta - \eta_0}{\alpha \eta_0} = \eta_{yo} / \alpha$ , (2.15)

где  $\varphi_{\Gamma}$  – объемная доля дисперсной фазы с учетом поверхностных слоев.

Объемная доля дисперсной фазы без учета поверхностных слоев равна:

$$\varphi = \frac{\frac{C_3}{\rho_1}}{\frac{C_3}{\rho_1} + \frac{C_{cp}}{\rho_2}},\tag{2.16}$$

где  $C_3$  – аналитическая концентрация дисперсной фазы (массовая доля);  $C_{cp}$  – концентрация дисперсионной среды (массовая доля);  $\rho_1$  – плотность частиц дисперсной фазы;  $\rho_2$  – плотность дисперсионной среды.

Если *п* – число частиц в единице объема, то:

$$\frac{\varphi_{\Gamma}}{\varphi} = \frac{n^4 / (r+\delta)^3}{n^4 / (3\pi r^3)} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3,$$
(2.17)

где *г* – радиус частиц, нм; δ – толщина поверхностного слоя, нм.

Откуда толщина поверхностных слоев б равна:

$$\delta = r \left[ \left( \frac{\varphi_{\Gamma}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right] \tag{2.18}$$

Согласно данному алгоритму, была проведена оценка толщины поверхностного слоя частиц золей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> при различных значениях pH дисперсионной среды и в условиях, когда не наблюдается перекрытие диффузных частей ДЭС ( $h_{cp} > 2\lambda$ ). В качестве радиуса частиц золей *r* использовали среднемассовое значение радиуса частиц, рассчитанное на основании обработки данных просвечивающей электронной микроскопии. Результаты расчетов представлены в таблице 2.10.

рН	0,2	0,5	1,2	1,5
d, нм (ПЭМ)	2,1	2,1	2,1	2,1
δ, нм	1,0	1,1	1,4	1,7
$(\rho = 6,70 \ r/cm^3)$				
δ, нм	0,1	0,2	0,3	0,7
$(\rho = 1,65 \text{ г/cm}^3)$				

Результаты оценки толщины поверхностного слоя частиц гидрозолей Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>\*.

Как видно из приведенных данных, частицы гидрозолей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  имеют достаточно развитые поверхностные слои. Их толщина превышает радиус частиц, определенный по данным микроскопии. Толщина слоя зависит от величины pH, с увеличением pH наблюдается рост ее значения.

Однако стоит отметить, что в расчетах, приведенных выше, в качестве концентрации гидрозолей выступала аналитическая концентрация, определенная термогравиметрическим способом, а за плотность частиц принималась плотность кристаллического твердого раствора  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . Но частицы дисперсной фазы гидрозолей, как было показано ранее (см. подраздел 2.3.2) обладают меньшей закристаллизованностью и плотностью.

Поэтому аналогичный расчет расстояний между частицами гидрозолей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> был проведен с использованием плотности частиц, определенной пикнометрически (1,65 г/см<sup>3</sup>) и концентрации, определенной сушкой ксерогелей при 100°С.

Рассчитанные зависимости для различных значений pH дисперсионной среды гидрозолей приведены на puc 2.54 пунктирными линиями. Как видно из приведенных зависимостей, использование более низких значений плотности частиц и более высокой концентрации дисперсной фазы приводит к уменьшению расстояния, при котором происходит перекрытие диффузных частей ДЭС. Особенно заметны изменения при значениях pH от 1,2 до 1,7 (в выбранном интервале концентраций гидрозолей).

Использование в расчетах других значений плотности частиц и их концентрации приводит и к изменению рассчитанных значений толщины поверхностных слоев (см. табл. 2.10). Эти величины падают почти на порядок и могут рассматриваться как нижняя оценка.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Иванов И.В., Назаров В.В. Коллоиднохимические свойства гидрозолей Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и природа их агрегативной устойчивости // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 4. С. 408–415.

Таким образом, рассчитанные значения толщин поверхностных слоев частиц гидрозолей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  можно рассматривать как максимальную и минимальную оценки величины этого параметра и смотрятся вполне правдоподобными. Точный расчет вряд ли возможен из-за неопределенности в положении линии скольжения и зависимости оценки вклада поверхностного слоя в измеряемое свойство от используемого метода.

Аналогичным образом, были проанализированы реологические данные для гидрозолей различного состава Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Вначале были рассчитаны зависимости среднего расстояния между частицами от концентрации золя при различных значениях рН. Полученные результаты позволили установить условия возникновения (концентрация золя, рН) перекрытия диффузных частей ДЭС. Результаты расчетов представлены на рис. 2.55.



вторичного электровязкостного эффекта, от величины pH дисперсионной среды:  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (a),  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (б),  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (в) и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  (г).

Для дальнейшей обработки реологических данных с применением уравнения Эйнштейна были использованы данные, удовлетворяющие условиям, при которых не происходит возникновения вторичного электровязкостного эффекта за счет перекрытия диффузных частей ДЭС. Некоторые результаты проведенных расчетов (использована аналитическая концентрация дисперсной фазы) приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11.

Состав частиц	pН	d нм (TEM)	$\delta$ , нм	Доля поверхн.
				слоя в объеме ча-
				стицы, %
$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$	2,3	4,2	1,2	36
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ,	2,0	3,7	1,5	44
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	1,5	2,1	1,7	61
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	1,2	1,7	1,9	69

Результаты расчетов толщины поверхностных слоев частиц золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

Как видно из результатов проведенных расчетов (таблицы 2.11 и 2.12) толщина поверхностного слоя частиц гидрозолей составляет от 1,0 до 1,9 нм. Ее величина зависит как от значения pH так и от состава частиц. При увеличении содержания диоксида циркония в составе частиц наблюдается закономерное увеличение вклада поверхностных слоев в объем частицы.

Таким образом на основании полученных данных можно отметить, что в области невысоких концентраций исследуемые гидрозоли представляют собой ньютоновские жидкости, вязкость которых зависит как от состава частиц, так и от величины pH дисперсионной среды. При этом большой вклад в реологическое поведение золей вносит двойной электрический слой, приводящий в определенных условиях к возникновению электровязкостных эффектов.

Не меньший интерес представляет область разбавленных гидрозолей, которая также не описывается уравнением Эйнштейна. На рис. 2.56 приведены зависимости приведенной вязкости от концентрации золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различного состава. Как видно из приведенных данных зависимости не являются линейными. Такое поведение достаточно часто встречается у растворов некоторых полиэлектролитов, для которых рост приведенной вязкости с разбавлением связан с эффектом полиэлектролитного набухания.

Подобные изменения приведенной вязкости наблюдались при исследовании реологических свойств гидрозолей ZrO<sub>2</sub> [140]. Но в отличие от цепных полиэлектролитов, рост вязкости которых связан с развертыванием макроцепей и ростом размеров клубков, увеличение приведенной вязкости по мере разбавления гидрозоля ZrO<sub>2</sub> авторы работы [140] объясняют ростом толщины (набуханием) гель-слоя на поверхности частиц и их гидратацией.

Известно, что гидродинамическое поведение разбавленных растворов полимеров и золей может быть описано уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{y\partial}}{C} = [\eta] + k' C[\eta]^2$$
(2.19)

где  $\eta_{yo}/C$  – приведенная вязкость раствора полимера; [ $\eta$ ] – характеристическая вязкость; *C* – концентрация раствора; k' – константа Хаггинса.

Константа Хаггинса фактически является характеристикой взаимодействия макромолекул с растворителем, и позволяет провести оценку степени сродства между полимером и растворителем. Чем сильнее наблюдается взаимодействие между компонентами, тем меньше константа k'. В случае описания реологического поведения золей константа Хаггинса может рассматриваться как критерий лиофильности, поскольку является очень чувствительной к состоянию поверхностных слоев частиц золей. Это предположение неоднократно подтверждалось успешным применением уравнения для описания гидродинамического поведения золей SiO<sub>2</sub> и AlOOH [2, 140]. Значения констант Хаггинса для вышеперечисленных гидрозолей составили 1-2 и 1,3-2,0.



Рис. 2.56. Концентрационные зависимости приведенной вязкости золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. t=20<sup>0</sup>C.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2.56, полиэлектролитный эффект наиболее выражен у гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с преобладанием диоксида циркония в составе частиц. Для гидрозолей  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  эффект проявляется до концентрации дисперсной фазы, равной 4 мас. %. И, наоборот, увеличение доли  $CeO_2$  в составе частиц приводит к тому, что данный эффект проявляется при более значительно низких концентрациях. В целом, наблюдаемые закономерности хорошо согласуются с данными по изменению толщины поверхностных слоев частиц золей, приведенных в табл. 2.9.

Измерения вязкости, аналогичные приведенным выше, были проведены и для золей с различным временем термообработки. В качестве примера на рис. 2.57 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости золей Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>.



Рис. 2.57. Зависимости приведенной вязкости золей Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> с разным временем термообработки от концентрации. t=20<sup>o</sup>C.

Как можно увидеть из данных, приведенных на рис. 2.57, время термообработки золей оказывает сильное слияние на форму зависимостей приведенной вязкости. Увеличение времени приводит к снижению величины приведенной вязкости и сглаживанию зависимостей. Это хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 2.44. в соответствии с которыми с увеличением времени термообработки происходит уплотнение частиц и увеличение степени их закристаллизованности. Известно, что для приведения зависимости приведенной вязкости полиэлектролитов к линейной форме часто используют добавки индифферентных электролитов. Аналогичный подход был использован и в данной работе. На рис. 2.58 представлены результаты проведенных экспериментов в присутствии нитрата натрия<sup>\*</sup>.



Рис. 2.58. Зависимость приведенной вязкости золя Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> от концентрации в присутствии NaNO<sub>3</sub>. t=20<sup>0</sup>C.

Как видно из представленных данных, линеаризовать концентрационные зависимости приведенной вязкости золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  в присутствии NaNO<sub>3</sub>, как и в случае золей ZrO<sub>2</sub> [92], не удается. Это хорошо коррелирует с высокой агрегативной устойчивостью исследуемых систем по отношению к нитрату натрия (коагуляции не наблюдается даже в насыщенных растворах этого электролита).

Совсем иные результаты достигаются при использовании сульфат-ионов, способных к специфической адсорбции на поверхности части золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. При введении сульфат-ионов при концентрациях, близких к порогу быстрой коагуляции, становится возможным привести зависимость приведенной вязкости от концентрации золя к линейному виду. Сульфат-ионы обладают высокой комплексообразующей способностью по от-

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Gavrilova N., Ivanov I., Nazarov V. Rheological Properties of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 604. 125308. DOI 10.1016/j.colsurfa.

ношению к ионами церия и циркония, и способны вытеснять молекулы воды из внутренней координационной сферы поверхностных катионов, что и приводит к разрушению гидратных оболочек частиц золей.

Возможность линеаризовать концентрационную зависимость приведенной вязкости золей позволяет оценить величину константы Хаггинса (в присутствии сульфатионов). В данном случае расчет дает величину k'=2,9. Полученное значения близко к таковым для ZrO<sub>2</sub> [92, 140], определенных в присутствии сульфат-ионов, что позволяет сделать вывод о том, что поверхность частиц золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> близка по степени лиофильности к поверхности частиц золя ZrO<sub>2</sub>.



Рис. 2.59. Зависимость приведенной вязкости золя  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  от концентрции в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 ммоль/л). t= $20^{\circ}C$ .

Таким образом, как показали проведенные исследования, золи  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  являются маловязкими ньютоновскими жидкостями. Величина вязкости этих золей зависит от величины pH дисперсионной среды, состава частиц и степени их закристаллизованности. Реологические исследования разбавленных гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  позволяют подтвердить предположение о наличии сильно развитых гель-слоев на поверхности частиц. По реологическому поведению исследуемые системы в области невысоких концентрациях дисперсной фазы схожи с растворами полиэлектролитов.

#### 2.3.7. Диспергируемость ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Как уже отмечалось ранее, гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  могут быть сконцентрированы до более высоких концентраций дисперсной фазы, вплоть до образования твердых ксерогелей. Содержание оксидов в подобных ксерогелях достигает от 40 до 60 мас. %, что указывает на значительную гидратацию частиц.

Было установлено, что ксерогели, полученные сушкой золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде. Было проведено исследование влияния температуры сушки на полноту диспергирования ксерогелей. Результаты проведенных исследований приведены в табл.2.12. Как видно из приведенных данных, температура сушки ксерогелей может быть достаточно высокой, вплоть до  $210^{\circ}$ С, при этом независимо от состава частиц, наблюдается полное диспергирование ксерогелей. Увеличение температуры сушки приводит к уменьшению полноты диспергирования, а образцы, подвергнутые сушке при 300  $^{\circ}$ С, практически не диспергируются.

Таблица 2.12.

t <sup>0</sup> C	Полнота диспергирования, %				
ι, υ	Ce <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	
100	100	100	100	100	
150	100	100	100	100	
210	100	100	100	100	
260	60	50	30	25	
300	40	30	20	10	

Результаты самопроизвольного диспергирования ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Для проверки предположений о преобладании структурного фактора устойчивости, было проведено исследование агрегативной устойчивости золей, полученных сушкой ксерогелей при 260<sup>0</sup>C, дисперсная фаза которых представлена более закристаллизованными частицами, имеющими на поверхности меньшее количество катионных форм и связанной воды<sup>\*</sup>. На рис. 2.60 представлены зависимости оптической плотности таких золей от величины pH дисперсионной среды.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Иванов И.В., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и природа их агрегативной устойчивости // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 4. С. 408–415.



Рис. 2.60. Зависимости оптической плотности золей от pH дисперсионной среды. Концентрация золей во всех случаях составляла 0,5 мас. %.

По сравнению с исходными гидрозолями Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (см. рис. 2.44-2.45), на зависимости оптической плотности от pH наблюдается изменение области pH, в которой системы сохраняют агрегативную устойчивость. В области низких значений pH коагуляция частиц наблюдается уже при pH, равном 1,5, при этом агрегативную устойчивость теряют даже золи с высокой долей ZrO<sub>2</sub> в составе частиц. А верхняя граница устойчивости смещается в область более высоких значений pH (4,5 – 5,5), что можно объяснить значительно меньшей величиной ионной силы из-за меньшей растворимости закристаллизованных частиц. то есть на их поверхности должно присутствовать меньшее количество катионных форм и связанной воды

В подтверждение данного предположения были получены рентгенограммы ксерогелей, прокаленные при температуре 260°С (см. рис. 2.61), а также микрофотографии частиц гидрозолей (рис. 2.62). По сравнению с дифрактограммами исходных ксерогелей (см. рис. 2.25), для образцов, прокаленных при 260°С наблюдаются рефлексы от кристаллических фаз. Увеличение температуры сушки сказывается и на значении плотности частиц, которые согласно пикнометрическому анализу, составляют от 3,8 до 1,8 г/см<sup>3</sup> в зависимости от состава частиц.



Рис. 2.61. Дифрактограммы ксерогелей, прокаленных при T =  $260^{\circ}$ C. CeO<sub>2</sub> - 1, Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> - 2, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> - 3, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> - 4, Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> - 5, ZrO<sub>2</sub> - 6.

Дисперсная фаза по данным электронной микроскопии (см. рис. 2.62) представлена более плотными и контрастными частицами, на электронограммах присутствуют четкие рефлексы, свидетельствующие о наличии закристаллизованных частиц.



Рис. 2.62. Микрофотографии и электронограммы частиц золей, полученных диспергированием ксерогелей, прокаленных при t =  $260^{\circ}$ C: Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (б).

Для оценки агрегативной устойчивости гидрозолей, полученных диспергированием ксерогелей, были проведены измерения порогов быстрой коагуляции. Как показали проведенные эксперименты, гидрозоли, приготовленные из ксерогелей, чувствительны к введению электролитов. Потеря агрегативной устойчивости в данных системах наблюдается даже при введении индифферентного электролита - нитрата натрия (см. рис. 2.63).



Рис. 2.63. Зависимости порогов быстрой коагуляции С<sub>кр</sub>, вызванной NaNO<sub>3</sub>, от pH дисперсионной среды. Концентрация золей составляла 0,6 мас. %.

Зависимости порогов коагуляции от pH дисперсионной среды носят экстремальный характер, и хорошо согласуются с видом зависимости электрокинетического потенциала частиц золей. Пороги коагуляции в присутствии NaNO<sub>3</sub>не зависят от концентрации золей, что свидетельствует о том, что коагуляция проходит по концентрационному механизму. Интересно отметить, что пороги коагуляции в присутствии нитрата натрия для золей, полученных из ксерогелей, выше порогов коагуляции для золей индивидуального CeO<sub>2</sub>, синтезированных методом пептизации, которые не превышают 0,04 моль/л.

#### 2.4. Выводы:

- Разработаны два новых способа синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены твердыми растворами Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и базирующиеся на пептизации осадков, полученных гидролизом неорганических солей. Показано, что, изменяя условия, можно синтезировать гидрозоли Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в широком диапазоне составов (90 ≥ x ≥ 20) как с рентгеноаморфными, так и частично закристаллизованными частицами, размер которых не превышает 8 нм.
- Установлено, что ксерогели, полученные сушкой гидрозолей, обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с повторным образованием золей требуемой концентрации без дополнительного ввода стабилизатора. При этом температура сушки может достигать 210°C.
- 3. На основе данных исследования агрегативной устойчивости гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (в сопоставлении с гидрозолями CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>) установлено, что коагуляцию золей вызывают анионы, специфически адсорбирующиеся на поверхности частиц (сульфатионы); в присутствии индифферентных электролитов синтезированные золи сохраняют агрегативную устойчивость.
- 4. Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых заряженных гидратированных гель-слоев на поверхности частиц. Показано, что коллоидно-химические свойства гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> близки к свойствам гидрозолей ZrO<sub>2</sub>, и синтезированные гидрозоли по своим свойствам приближаются к лиофильным дисперсным системам.
- 5. Показано, что реологические свойства исследованных золей во многом определяются наличием развитых поверхностных слоев на поверхности частиц, толщина которых сопоставима с размером частиц. Установлено, что при определенных условиях возникают электровязкостные эффекты, приводящие к увеличению вязкости гидрозолей.

#### Глава 3

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ И МОЛИБДЕН-ВОЛЬФРАМОВЫХ СИНЕЙ

Молибденовые и вольфрамовые сини представляют собой соединения молибдена или вольфрама ярко-синего цвета, в которых степень окисления металла меняется от +4 до +6.

Впервые термин «молибденовые сини» упоминается в работах К. Шееле в 1783 г. И более 200 лет молибденовые сини успешно используются в химии и химической технологии [142].

Молибденовые и вольфрамовые сини могут быть получены электролизом, фотохимической реакцией или воздействием на соединения молибдена или вольфрама уизлучением [143, 144]. Наибольшее распространение получили методы, основанные на Образование химической реакции восстановления. синей наблюдается при молибдатов или вольфраматов в кислой восстановлении среде. В качестве восстановителей могут использоваться как органические (глюкоза, сахароза, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.), так и неорганические соединения (Al, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Zn, SnCl<sub>2</sub>, Cd, H<sub>2</sub>, CO и др ) [145].

Молибденовые сини многие годы привлекают внимание исследователей не только из-за своей интенсивной окраски (которая используется в аналитической химии для обнаружения молибдена) [146], но и за счет уникальных свойств, позволяющих использовать данные соединения как электрохимические сенсоры, носители для адресной доставки лекарств [147], катализаторы и сорбенты [148, 149].

Несмотря на активное применение молибденовых синей их структура и строение оставались долгое время неизвестными. Одной из первых формул, описывающих строение молибденовых синей, была формула, предложенная Берцелиусом  $Mo_5O_{14}nH_2O$  [150]. Позднее использовалась более общая формула вида  $MoO_x$ , где 2,5 < x < 3,0. Одной из основных проблем установления структуры молибденовых синей является большая сложность выделения этих соединений, вследствие их высокой растворимости.

Данная задача была успешно решена проф. А. Мюллером и его сотрудниками, которым удалось выделить большое количество различных соединений в монокристаллическом виде [151-153]. Все выделенные соединения содержали гигантские кольцеобразные анионы типа Мо<sub>154</sub> и Мо<sub>176</sub>, структура которых приведена на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Пространственное строение (пространственная структура, представленная через полиэдры) нанокластерного полиоксомолибдата Мо<sub>154</sub> (а) и Мо<sub>176</sub> (б) [154]

Как видно из представленных иллюстраций, кольцеобразные (торообразные) кластеры представляют собой структуру, состоящую из исходных строительных блоков, в качестве которых выступают Mo<sub>1</sub>, Mo<sub>2</sub> и Mo<sub>8</sub>. Полиоксомолибдат Mo<sub>154</sub> представляет собой тетрадекамер из этих строительных блоков  $[{Mo_2}_{14}{Mo_8}_{14}{Mo_1}_{14}]^{14-}$ , а полиоксомолибдат Mo<sub>176</sub> – гексадекамер  $[{Mo_2}_{16}{Mo_8}_{16}{Mo_1}_{16}]^{16-}$ .

Поскольку синтез кластеров полиоксомолибдатов фактически представляет собой процесс самоорганизации, то огромное внимание исследователей было сосредоточено на направленное конструирование наноразмерных структур из различных начальных строительных блоков.

Благодаря исследованиям, проводимых под руководством А. Мюллера, стало возможным получение целого ряда нанокластерных соединений молибдена различных форм и размеров [155-162]. В настоящее время данным направлением занимаются многие лаборатории различных стран.

Существует несколько критериев, по которым можно классифицировать кластерные соединения. В первую очередь, необходимо отметить, что существует два типа молибденовых синей. К первому типу относят соединения, получаемые при восстановлении изополимолибдатов. В этом случае кластер представляет собой соединение молибдена, в котором металл имеет степень окисления от +5 до +6.

Ко второму типу соединений относят гетерополимолибдаты, в структуру которых помимо атомов молибдена входят и другие металлы. Эта группа представлена достаточно большим количеством соединений, исчерпывающую информацию по свойствам и применению данных соединений можно найти в обзорах и монографиях [142, 152, 163]. Аналогичное разделение применимо и для вольфрамовых синей.

Вторая классификация основана на размерах кластерных соединений, согласно которой кластеры подразделяются на малые, средние, большие и гигантские (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1. Классификация кластеров полиоксомолибдатов по их размерам [152]

Название	Количество	Размеры	Пример
кластера	атомов Ме	кластера	
Малые кластеры	3-7 атомов	до 0.3 нм	
Средние кластеры	8-20 атомов	0.3-0.6 нм	{Mo <sub>26</sub> }
Большие кластеры	20-100 атомов	0.6 – 2.5 нм	{Mo <sub>36</sub> }
Гигантские кластеры	более 100 атомов	от 3.0 нм	{Mo <sub>nal</sub> } {Mo <sub>nal</sub> }
Сверхгигантс кие кластеры			{Mo <sub>368</sub> }

Согласно третьей классификации полиокомолибдаты подразделяются по форме кластеров. В настоящее время синтезированы тороидальные, сферические (кеплераты), а также лимоноподобные кластеры. Все они относятся к гигантским или сверхгигантским кластерам. Примеры перечисленных структур приведены на рис. 3.2.

{Mo<sub>132</sub>}



Рис. 3.2. Тороидальный Мо<sub>154</sub>, сферический Мо<sub>132</sub> (кеплерат) и лимоноподобный Мо<sub>368</sub> нанокластеры полиоксомолибдата [152].

В данном обзоре более подробно остановимся на молибденовых/вольфрамовых синях, содержащих кластерные соединения, включающие из металлов только атомы Мо или W.

Как уже отмечалось выше, синтез нанокластерных полиоксомолибдатов является результатом самосборки полианионов, образующихся в растворах в результате поликонденсации. Исходными соединениями являются низкомолекулярные полимолибдаты ([MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>, [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> и некоторые другие), которые затем в результате поликонденсации образуют высокомолекулярные полимолибдатные формы, которые содержат 30 и более атомов Мо [164].

В качестве примера можно рассмотреть процесс образования аниона Мо<sub>154</sub>, являющегося основной структурной единицей молибденовых синей, который может быть получен восстановлением раствора молибдата в кислой среде. В настоящее время установлено, что строительным блоком для данного кластера является фрагмент с 17 атомами молибдена, который представлен в кластерных анионах [Мо<sub>136</sub>O<sub>112</sub>(H<sub>2</sub>O)16]<sup>8-</sup> и

[Мо<sub>36</sub>(NO)<sub>4</sub>O<sub>108</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>12-</sup>. В свою очередь Мо<sub>36</sub> образуется в результате поликонденсации молибдат иона согласно следующей реакции [164]:

$$36\text{MoO}_4^{2-} + 64\text{H}^+ = \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-} + 32\text{H}_2\text{O}$$
(3.1)

Как известно, реакции поликонденсации в значительной степени определяются значением pH дисперсионной среды, что можно проиллюстрировать данными о распределении гидролизованных форм молибдена в растворе молибдата (см. рис. 3.3). Наибольшая ее степень наблюдается в диапазоне pH от 1,0 до 2,0. Как было показано в работе [165], максимальная концентрация ионов [Мо<sub>36</sub>] достигается при величине pH = 1,6. Т.е. данные условия максимально благоприятны для формирования больших молибден-оксидных кластеров.



Рис. 3.3. Зависимость концентрации различных гидролизованных форм молибдена от значения рН [127].

Обязательными условиями дальнейшего протекания процесса самоорганизации являются определенное соотношение  $Mo^V$  и  $Mo^{VI}$ , которое достигается восстановлением части кислородсодержащих ионов молибдена VI, определенное значение pH среды, которое будет способствовать формированию требуемых строительных блоков, а также наличие стабилизирующего лиганда. Необходимо отметить, что в качестве лигандов могут выступать не только органические (HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ClCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), но и неорганические соединения (H<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> и др.).

Степень восстановления является параметром, определяющим форму будущих кластеров. Так, например, при небольшой степени восстановления (Mo<sup>V</sup>/(Mo<sup>V</sup>+Mo<sup>VI</sup>) = 10-20 %) происходит формирование лимоноподобного или торообразного кластеров, при полном восстановлении – образуются сферические молибденоксидные кластеры (см. рис.

3.4). Эти результаты были получены при восстановлении раствора молибдата дитионитом натрия [166].



Рис. 3.4. Схематичное представление образования различных кластерных анионов молибденовых синей в растворах молибдатов: лимоноподобного  $Mo_{368}(1)$ , торообразного  $Mo_{154}(2)$  и сферического  $Mo_{132}(3)$  [166]. Где  $r = (Mo^V/(Mo^V+Mo^{VI}))$ .

По данным работы [167] структура торообразного полиоксоаниона молибдена определяется значением pH дисперсионной среды. При использовании в качестве исходных реагентов гептамолибдата аммония и гидразина дихлорида, при значениях pH более 3 было установлено образование Mo<sub>138</sub>. В интервале значений pH от 2 до 3 преобладающим анионом является Mo<sub>142</sub>, при более низких значениях образуются Mo<sub>142</sub>, Mo<sub>150</sub> и Mo<sub>152</sub>. Все эти кластеры обладают торообразной формой, и, фактически являются производными Mo<sub>158</sub>. В случае удаление из структуры полианиона Mo<sub>158</sub> слабо связанных угловых Mo<sub>2</sub> групп, возникают дефектные структуры Mo<sub>138</sub>, Mo<sub>142</sub>, Mo<sub>150</sub> и Mo<sub>152</sub>. Поскольку строительные блоки Mo<sub>2</sub>, содержат Mo<sup>VI</sup>, их отсутствие в производных полианиона Mo<sub>158</sub> не влияют на характер спектров в видимой, ИК области и спектрах KPC. В силу незначительных отличий эта группа молибденоксидных кластеров объединяется в общее семейство под обозначением Mo<sub>158-x</sub> [166, 168].

Однако, необходимо отметить, что несмотря на наличие общих рекомендаций, реальные условия синтеза молибденовых синей, содержащих тот или иной кластерный полимолибдат, могут значительно отличаться. И для каждого восстановителя необходимо подбирать свои оптимальные условия синтеза.

На основании имеющихся в литературе данных, можно выделить ряд особенностей при синтезе кластеров различных форм. Так, например, было обнаружено, что при синтезе кеплератов их диаметр слабо зависит от условий синтеза, в том числе и от

стабилизирующих лигандов. А при получении торообразных частиц возможно варьирование диаметра в пределах от 2 до 6 нм, в том числе и за счет лигандов, поскольку они могут размещаться как на внутренней, так и на внешней поверхности тора [151].

Основным направлением в изучении свойств молибденовых и вольфрамовых синей является установление их химического состава, строения и структуры. Как правило, такие исследования проводятся для нанокластеров в твердом состоянии. Для их осаждения используют насыщенные растворы электролитов. Затем уже выделенные соединения подвергаются анализу.

На основании данных рентгеноструктурного анализа в ряде работ было показано, что по своей структуре молибденовые сини являются большими анионами, но имеют четкую упорядоченность по аналогии со структурой в ионных кристаллах [142].

В силу особенностей своего строения анализ подобных структур сопровождается значительными экспериментальными сложностями, так как под действием излучения кластерные соединения легко разрушаются. Однако в настоящее время найдены решения, позволяющие анализировать твердые образцы.

Более интересным направлением с точки зрения коллоидно-химических свойств является анализ жидкофазных систем, т.е. определение свойств дисперсий молибденовых или вольфрамовых синей.

Общепринятым фактом образования синей является появление синего окрашивания исходных растворов. На оптических спектрах электронного поглощения восстановленных форм полиоксомолибдатов присутствуют две интенсивные полосы: в видимой части спектра (полоса d-d перехода) и в ближней ИК области (полоса интервалентного переноса заряда Мо<sup>V</sup> → Mo<sup>VI</sup>) [169, 170]. Типичный электронный спектр поглощения молибденовых синей приведен на рис. 3.5.

Интересно отметить, что электронный спектр поглощения может использоваться не только для установления факта образования молибденовых синей, но и для частичной идентификации строения кластера. На рис. 3.5, б приведены спектры поглощения для водных дисперсий торообразных кластеров Мо<sub>138</sub>, а также кеплератов Мо<sub>132</sub> и Мо<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>.

Как видно из приведенных данных, каждый нанокластер молибдена имеет свою характеристическую длину волны: 325 нм – для Мо<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>, ~450 нм – для Мо<sub>132</sub>, 750 и 1080 нм – для тороидального Мо<sub>138</sub> [171-173]. Торообразный кластер обладает двумя характерными особенностями: его максимумы поглощения лежат в более

длинноволновой области и имеют большую ширину, чем у кеплерата. Интересно отметить, что такой особенностью обладают все торообразные кластеры: Мо138, Мо150, Мо154, Мо176 [173, 174-176].



Рис. 3.5. Электронный спектр поглощения молибденовых синей [142] и водных растворов нанокластерных полиоксомолибдатов [177].

Для полной идентификации состава кластера необходимо проведение комплексного исследования, включающего помимо ИК, спектроскопию КРС, а также рентгеноструктурный анализ.

Было отмечено [142], что молибденовые сини проявляют эффект Тиндаля, что свидетельствует о наличии гетерогенных центров рассеяния света, т.е. кластерные анионы могут рассматриваться как дисперсная фаза, а молибденовые сини – как дисперсные системы (золи). Поэтому метод фотон-корреляционной спектроскопии может быть использован для обнаружения в растворах образующихся кластеров.

Изображения нанокластеров, полученные с использованием микроскопических методов анализа (см. рис. 3.6) подтверждают существование описанных выше структур, и также позволяют рассматривать молибденовые сини как золи – дисперсии наночастиц.



Рис. 3.6. Микрофотографии торообразных кластеров {Мо<sub>154</sub>} на поверхности Аиподложки (а), суперкластера, образованного наноторами, полученных с использованием сканирующей туннельной (а) и просвечивающей электронной микроскопии (б) [178, 179].

Серия публикаций посвящена достаточно интересной особенности кластерных соединений молибдена – их способности к агрегации с образованием структур (суперкластеров).

Полиоксоанионы могут формировать полые сферические агрегаты диаметром 20-1000 нм (см. рис. 3.7,а). Стенки такой сферы состоят из одного слоя полиоксометаллатов. В работе [176] высказано предположение, что формирование таких структур происходит за счет баланса сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения между двумя кластерными анионами обеспечиваются определенной ориентацией противоионов вблизи заряженной поверхности кластеров.

В работе [161] сообщается о возможности сшивки торообразных кластеров в цепочечную структуру (рис. 3.7, б). Причиной этого явления являются процессы старения, которые сопровождаются заменой лигандов H<sub>2</sub>O на атомы O терминальных групп Mo=O. В результате чего происходит формирование цепей и слоев из торообразных

кластеров. Отмечается, что связывание может быть ускорено, если увеличить нуклеофильность групп Мо=О, например, введением электронно-донорных лигандов, таких как H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

К условиям, влияющим на образование агрегатов также относят: концентрацию электролита в дисперсионной среде, величину pH среды, вид кластерного аниона, степень восстановления молибдена в кластере и температуру [142, 171].



Рис. 3.7. Полиоксоомолибдатный суперкластер (а), цепочечные структуры (б), структуры на основе сшитых колец (в) [142, 163].

Так, например, скорость образования полых сферических суперкластеров в водном растворе при комнатной температуре невелика, при нагревании скорость значительно увеличивается. При образовании цепочечных агрегатов наибольшее влияние на процесс их формирования оказывает значение pH и соотношение Mo<sup>V</sup>/Mo<sup>VI</sup> [167].

Агрегация кластеров возможна и в более сложные структуры. На рис. 3.7, в приведена упаковка сшитых кольцеобразных кластеров. Каждый кольцеобразный

кластер соединен с соседним за счет образующихся мостиковых связей Мо-О-Мо, что формирует структуру в горизонтальном направлении. Полученные слои объединяются друг с другом с образованием высоких протяженных структур [163].

В литературе отмечается, что молибденоксидные кластеры имеют сильно лиофилизированную поверхность за счет наличия в своем строении большого количества молекул H<sub>2</sub>O и OH-групп. Сообщается, что в составе одного торообразного кластера Мо<sub>154</sub> находится 70 молекул H<sub>2</sub>O. Их расположение в структуре кластера показано на рис. 3.8.

Высокая гидратация обусловлена тем, что молибдаты в водном растворе могут образовывать самые разнообразные структуры благодаря гибкости в звеньях Мо-О-Мо, а наличие восстановленного Мо приводит к появлению различных координационных чисел Мо (6 и 7). Количество молекул воды в кластерах другой структуры может быть значительно выше (250 молекул и выше) [180].



Рис. 3.8. Структура полиоксомолибдатного кластера Мо<sub>154</sub> (молекулы воды обозначены красным цветом) [142].

Данная особенность обуславливает не только высокую растворимость молибденовых кластеров в полярных и некоторых других растворителях, но и, повидимому, высокую агрегативную устойчивость данных дисперсных систем, поскольку в литературе неоднократно отмечалась высокая устойчивость молибденовых синей к введению электролитов. Добиться образования осадка можно только в их насыщенных растворах, когда происходит разрушение гидратных оболочек.

Высокая степень гидрофильности частиц молибденовых синей, обусловленная наличием большого числа молекул воды, приводит к возможности образования водородных связей, что наблюдается при добавлении молибденоксилных кластеров к

растворам полимеров. Подробные исследования взаимодействий полиокомолибдат – ПВС, полиоксометаллат – ПВП приведены в работах научной группы Остроушко А.А. [181, 182].

При определенных условиях (концентрация кластеров в дисперсии, значение pH) наблюдается разрушение кластеров. В работах [168, 183, 184] проводилось кинетическое исследование процесса деструкции кластеров, были определены константы скорости деструкции, а также установлены параметры, влияющие на данный процесс.

Наличие внутренней полости в кольцеобразном кластерном анионе позволяет использовать данное соединение для реализации подхода гость-хозяин, что является особенно востребованным в области биохимии и медицины. Так, например, в работе [185] показана возможность синтеза трехкомпонентных систем, на основе циклодекстрина и полиокометаллатов. В дисперсии полиокомолибдата, содержащего торообразные кластеры [Mo<sub>154</sub>], вводилась смесь циклодекстрина и анионы типа Доусона [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>] <sup>6–</sup>. В результате образовывался комплекс, структура которого показана на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Структура комплекса [ $\{[P_2W_{18}O_{62}]@2\gamma$ -CD} $@\{Mo_{154}\}]^{20-}$  (Голубым цветом обозначена структура Доусона, красно-серым – молекула циклодекстрина, кориченвым – торообразный кластер Mo<sub>154</sub> [185].

Значительно меньшее число публикаций посвящено электроповерхностным свойствам молибденовых синей. В основном подобную информацию можно найти в работах, посвященных функционализации кластеров. Наиболее часто встречаемыми веществами для функционализации поверхности частиц являются катионные ПАВ (тетрадецилтриметиламмоний, диметил-диоктадециламмоний и др.) [186, 187].

В работе [186] рассматривалось влияние ПАВ (тетрадецилтриметиламмоний) на ζпотенциал, зависимость которого от концентрации катионного ПАВ приведена на рис. 3.10. Как видно из представленных данных, частицы полиоксометаллата без введения ПАВ обладают отрицательным ζ-потенциалом. Адсорбция молекул ПАВ на поверхности кластера приводит к компенсации заряда, что в свою очередь обуславливает агрегацию кластеров и образование осадка. При дальнейшем введении ПАВ авторы работы [186] наблюдали перезарядку поверхности, ζ-потенциал становился положительным.



Рис. 3.10. Зависимость ζ-потенциала дисперсии кластеров Мо<sub>132</sub> от концентрации тетрадецилтриметиламмония [186].

Об аналогичных результатах (явлении перезарядки поверхности) сообщалось в работе [187], в которой рассматривалось поведение дисперсий кластеров Мо<sub>72</sub> в присутствии катионного ПАВ. Наличие на поверхности кластеров двойного электрического слоя также указывает на коллоидно-химическую природу дисперсий молибденовых синей.

Значительно меньшее количество работ посвящено синтезу и свойствам вольфрамовых синей. Как и молибденовые сини, вольфрамовые сини могут быть получены восстановлением вольфраматов в кислой среде.

Поскольку вольфрам (VI) по химическим свойствам близок к молибдену (VI), превращения молибдат- и вольфрамат-ионов, протекающих в водной среде, аналогичны (см. рис. 3.11). В результате поликонденсации из более простых образуются высокомолекулярные вольфрамат ионы, которые являются строительными блоками для полиоксометаллатных кластеров.

Основой структуры полиоксометаллатных соединений вольфрама являются октаэдры WO<sub>6</sub>, которые, по аналогии с MoO<sub>6</sub>, объединяясь между собой вокруг

центрального атома (вершинами, ребрами или гранями), образуют координационную сферу [188].



Рис. 3.11. Схема превращений молибдат и вольфрамат ионов в водных растворах [209].

Особенностью полиоксометаллических соединений вольфрама является образование высоко центросимметричных изополианионов со структурой, более типичной для гетерополианионов [188]. Чаще всего наблюдается образование поливольфраматных кластеров с лакунарными структурами (фрагментами Кеггин-иона). Они образуются за счет удаление одного или нескольких металл-кислородных тетраэдров из структуры полианионов или за счет частичного замещения атомов вольфрама на атомы других переходных металлов (V, Co, Ni, Mn и т.д.) [190, 191]. Примеры таких структур приведены на рис. 3.12, а. При ассоциации Кеггин-ионов возможно образование структуры Доусона (аниона Доусона) (см. рис. 3.12, б).



Рис. 3.12. Структура лакунарных Кеггин-ионов (а), и структур Доусона (б), образующихся в водных растворах вольфрамат ионов [163].

При рассмотрении полиоксометаллических кластеров вольфрама, также, как и молибдена, основное внимание уделяется синтезу и установлению структуры

полученного соединения. О возможности синтеза различных типов вольфрамовых кластеров можно ознакомиться в обзорных работах [163, 192].

Данных о коллоидно-химических свойствах дисперсий вольфрамовых синей практически не обнаружено. За исключением работы [193], в которой отмечается низкая устойчивость дисперсий вольфрамовых синей. Вольфрамовые сини являются сильными восстановителями и их водные дисперсии не могут храниться в воздушной среде (происходит их быстрое окисление до триоксида вольфрама). Для обеспечения их химической стабильности требуется введение дополнительных стабилизаторов.

Несмотря на то, что полиоксовольфраматы в основном существуют в виде гетерополисоединений, содержащих другие атомы, в литературе не удалось обнаружить данные о синтезе бинарных молибден-вольфрамовых синей. Однако сообщается о возможности образования совместных соединений в растворах.

В литературе отмечается, что присутствие в водном растворе ионов ванадия, молибдена и вольфрама приводит к образованию смешанных полианионов различного состава. При этом степень их поликонденсации зависит от кислотности среды и от соотношения ионов металлов в растворе [194, 195].

Образование совместных соединений в растворах гептаметаллатов [Мо<sub>7</sub>O<sup>24</sup>]<sup>6-</sup> подтверждено исследованиями ЯМР спектроскопии [196, 197]. При этом, в структуре гептамолибдата и вольфрамата может быть замещено любое количество атомов, что позволяет образовать 16 различных структур смешанных гептаметаллатов:

 $[W_7O_{24}]^{6-}$ ,  $[MoW_6O_{24}]^{6-} \rightarrow [Mo_6WO_{24}]^{6-}$ ,  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 

Данные предположения подтверждаются возможностью получения бинарных оксидов (твердых растворов) Мо<sub>1</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> методами золь-гель, соосаждения и ионообменным способом [198-201].

В настоящее врем синтезировано порядка 30 нанокластерных полиоксомолибдатов и 20 нанокластерных полиоксовольфраматов. Их структура и состав достаточно хорошо изучены, и они успешно применяются в различных областях. Однако в литературе довольно мало сведений о коллоидно-химических свойствах данных систем.

Особый интерес представляет получение и изучение свойств бинарных молибденвольфрамовых синей, поскольку последующий синтез бинарных каталитических систем (бинарных оксидов, карбидов или нитридов) является достаточно востребованной задачей в каталитической химии.

#### 3.1. Объекты и методы исследования

#### 3.1.1. Используемые реагенты

При синтезе гидрозолей молибденовых синей в качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, x.ч.), соляную кислоту (HCl, x.ч.), кристаллическую глюкозу (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, x.ч.), аскорбиновую кислоту (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, x.ч.), гидрохинон (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, x.ч.).

При синтезе гидрозолей молибден-вольфрамовых синей в качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, x.ч.), паравольфрамат аммония ((NH)<sub>4</sub>Wo<sub>12</sub>O<sub>31</sub>·5H<sub>2</sub>O, x.ч.), соляную кислоту (HCl, x.ч.), аскорбиновую кислоту (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, x.ч.).

#### 3.1.2. Методики синтеза и исследований

#### 3.1.2.1. Синтез дисперсий молибденовых синей

Дисперсии молибденовых синей получали путем восстановления водного раствора гептамолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Мо<sub>7</sub>O<sub>24</sub> в кислой среде при комнатной температуре.

Способ синтеза состоял в добавлении к раствору гептамолибдата аммония (NH)<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O требуемого количества восстановителя при интенсивном перемешивании, а затем доведении полученной системы до требуемого значения pH соляной кислотой. Синтез проводился при комнатной температуре.

Концентрация гептамолибдата аммония варьировалась от 0,01 до 0,05 М. В качестве восстановителей использовали глюкозу, гидрохинон и аскорбиновую кислоту. Мольное соотношение [R]/[Mo] в синтезах составляло от 1 до 9 (глюкоза, гидрохинон) и от 0,2 до 7 (аскорбиновая кислота).

#### 3.1.2.2. Синтез дисперсий молибден-вольфрамовых синей

Синтез молибден-вольфрамовых синей проводился восстановлением водных растворов гептамолибдата аммония (NH)<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O и паравольфрамата аммония (NH)<sub>4</sub>Wo<sub>12</sub>O<sub>31</sub>·5H<sub>2</sub>O в кислой среде.

Способ синтеза состоял в добавлении к раствору смеси гептамолибдата аммония и паравольфрамата аммония требуемого количества восстановителя при интенсивном перемешивании, а затем доведении полученной системы до требуемого значения pH соляной кислотой. Мольные соотношения [Mo]/[W] составляли 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50. Синтез проводился при комнатной температуре.

В качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота. Мольное соотношение [R]/[Mo] в синтезах составляло от 0,2 до 7.

#### 3.1.2.3. Измерение значений рН и окислительно – восстановительного потенциала

Определение значений pH, а также окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) проводили на pH-метре–милливольтметре HI8417 (Hanna Instruments, Германия) с использованием комбинированного и платинового электродов.

Погрешность измерений величины pH составила ± 0,01 единицы; значений ОВП ± 5 мВ.

#### 3.1.2.4. Термогравиметрический анализ

Определение концентрации дисперсной фазы в дисперсиях молибденовых и молибден-вольфрамовых синей проводилось термогравиметрически, прокаливанием ксерогелей при температуре 600°С на воздухе в течение 1 часа.

Концентрация дисперсной фазы (в мас. %) в пересчете на МоО<sub>3</sub> или МоО<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> в образце осуществлялась по формуле:

$$\Delta m = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100\%, \qquad (3.1)$$

где  $m_0$  – масса тигля;  $m_1$  – масса тигля с образцом до прокаливания;  $m_2$  – масса тигля после прокаливания. Массу образцов определялась взвешиванием на аналитических весах B6 (Е. Mettler, Швейцария), погрешность которых составляла ± 0,0001 г.

#### 3.1.2.5. Спектрофотометрический анализ

Электронные спектры поглощения образцов были получены на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 UV (MEDIORA OY, Финляндия) согласно методике, приведенной в Главе 2 (стр. 35).

#### 3.1.2.6. Фотон – корреляционная спектроскопия

Определение размеров частиц гидрозолей (гидродинамического радиуса частиц) методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопия) проводили на приборе Photocor Compact–Z (ООО «Фотокор», Россия) согласно методике, приведенной в Главе 2 (стр. 35). Время накопления сигнала составляло 30 минут при мощности лазера 20 мВт и длине волны 658 нм.

#### 3.1.2.7. Определение электрофоретической подвижности частиц и расчет ζпотенциала

Электрофоретическая подвижность частиц ( $u_{3\phi}$ ) была определена методом электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Photocor Compact– Z (ООО «Фотокор», Россия). Более подробно с методикой анализа можно ознакомиться в Главе 2 (см. стр. 39). Электрокинетический потенциал рассчитывался с использованием формулы Генри (2.7), для расчёта функции f<sub>1</sub>(кг) использовалось уравнение (2.8) Ошимы [124].

## 3.1.2.8. Определение морфологии и размеров частиц гидрозолей с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Определение морфологии и размеров частиц молибденовых и молибденвольфрамовых синей осуществляли с использованием просвечивающей электронной микроскопии согласно методике, приведенной в главе 2 (стр. 36).

#### 3.1.2.9. ИК-спектроскопия

Измерение ИК-спектров ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрмовых синей проводилось на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в спрессованных таблетках КВг в диапазоне от 350 до 4000 см<sup>-1</sup>.

#### 3.1.2.10 РФЭС-спектроскопия

Измерение РФЭС-спектров ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрмовых синей проводилось на спектрометре ESCA+ (OMICRON Nanotechnology GmbH, Germany).

#### 3.1.2.11. Измерение реологических свойств

Исследования реологических свойств дисперсий молибденовых и молибденвольфрамовых синей были проведены на peometpe RheoStress RS 150 (Thermo Haake, Германия) в режиме CR в измерительной системе цилиндр – цилиндр и на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II PRO (Brookfield, CША) с использованием шпинделя SC4-18 и ULA адаптера.

Измерение динамической вязкости дисперсий молибденовых синей в области низких концентраций проводили также с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 (d= 0,56 мм). Все измерения проводились при температуре 20°С, постоянство

которой обеспечивалось с использованием термостата TC-502 (Brookfield, CША). Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1$  °C.

### 3.2. Разработка способов синтеза гидрозолей молибденовых и молибден-

#### вольфрамовых синей

Как было отмечено ранее, молибденовые или вольфрамовые сини образуются восстановлением молибдат и вольфрамат ионов в кислой среде. В качестве восстановителей могут быть использованы различные соединения. Поскольку синтезированные дисперсии планируется использовать как прекурсор для получения карбидов молибдена и вольфрама, то в качестве восстановителей в данной работе будут рассмотрены исключительно органические соединения, являющиеся одновременно и источником углерода.

Органические восстановители должны быть доступны, широко распространены и не требовать повышенных мер безопасности при работе с ними. Таким требованиям, в частности, отвечают такие соединения, как глюкоза, аскорбиновая кислота и гидрохинон.

Поскольку синтез гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей будет осуществляться реакцией восстановления, то одним из основных параметром реакции является стандартный окислительно-восстановительный потенциал (Е<sup>0</sup>). Его значения для выбранных восстановителей приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Восстановитель	E <sup>0</sup> , B	Условия определения	Ссылка
Глюкоза	-0,05	-	[202]
Гидрохинон	+0,285	pH = 7,0	[203, 204]
Аскорбиновая кислота	+0,058	pH = 7,0	[205]
	+0,166	$t = 25^{\circ}C, pH = 4,0$	[206]
	+0,326	$t = 25^{\circ}C, pH = 1,0$	[207]

Значения окислительно-восстановительных потенциалов органических восстановителей

Восстановление соединений молибдена или вольфрама можно представить следующими схемами [208]:

$$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow MoO_2 + 2H_2O$$
, (E<sup>0</sup> = +0,606 B)  
 $WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e \rightarrow W_2O_5 + 3H_2O$ , (E<sup>0</sup> = +0,801 B)

Согласно имеющимся данным разница в стандартных окислительновосстановительных потенциалах между окислителем (молибдат или вольфрамат ионами) и восстановителями является положительной, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции восстановления. Этому условию соответствуют все выбранные восстановители.

Рассмотрим более подробно особенности образования молибденовых синей в присутствии различных восстановителей.

# **3.2.1.** Формирование частиц молибденовых синей в присутствии органических восстановителей\*

Согласно имеющимся в литературе данным, считается, что формирование кластеров молибденовых синей происходит в результате самоорганизации (самосборки) молибденоксидных комплексов [142, 166]. Для протекания процесса самоорганизации необходимо наличие определенного количества комплексов Мо<sup>V</sup> и Мо<sup>VI</sup>. Для формирования комплексов Мо<sup>V</sup> необходимо провести частичное восстановление молибдат ионов исходного раствора. При этом процесс самоорганизации возможен только при определенном значении pH дисперсионной среды (pH < 2). Именно в такой молибдат среде наблюдается поликонденсация ионов с последующей ИХ самооорганизацией в гигантские молибденоксидные кластеры (частицы дисперсной фазы молибденовых синей).

Для синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденоксидных кластеров (далее – молибденовых синей) необходимо определить оптимальные условия синтеза, а именно: мольное соотношение восстановитель/Мо (далее [R]/[Mo]), мольное соотношение кислота/Мо (далее [H]/[Mo]), а также установить значение pH, при котором образуются агрегативно устойчивые гидрозоли.

Поскольку восстановители в окисленной форме (глюконовая кислота и дегидроаскорбиновой кислота) являются кислотами, то представляло интерес провести синтез гидрозолей молибденовых синей без добавок регулятора кислотности (соляной кислоты). Для этого были получены серии образцов молибдат - восстановитель с различным содержанием восстановителя. Для оценки возможности образования молибденовых синей контролировалось значение рН и ОВП. Зависимости данных

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статьях: Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. 2018. Т.92. № 11. С. 1743-1747; Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. с. 599-604; Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids Interfaces. 2020.4. 24.

параметров от мольного соотношения [R]/[Mo] для трех серий с различными восстановителями приведены на рис. 3.13.



Рис. 3.13. Зависимости величины pH и ОВП от мольного соотношения [R]/[Мо] для различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б) и аскорбиновой кислоты (в).
Как видно из приведенных зависимостей, увеличение содержания глюкозы (рис.3.13,а) и аскорбиновой кислоты (3.13,в) приводит к закономерному уменьшению pH, при этом наблюдается рост окислительно-восстановительного потенциала до ~ 90 – 100 мВ. При этом необходимо отметить, что несмотря на изменения ОВП и значений pH, в исследуемом диапазоне мольных соотношений [R]/[Mo] образования молибденовых синей не происходит. Это свидетельствует о том, что реакция восстановления молибдена протекает с очень низкой скоростью, что может быть объяснено недостаточным значением ОВП для данной реакции.

Следует также отметить, что через сутки в образцах, полученных с использованием глюкозы, наблюдалось образование зеленой окраски, которая нарастала со временем их хранения. Электронные спектры этих образцов приведены на рис. 3.14. Данный цветовой переход сопровождается незначительным уменьшением значений рН и ОВП (зависимости не приводятся). Образование частиц дисперсной фазы по данным ФКС зафиксировано не было.

В таком случае зеленая окраска, появляющаяся в растворе молибдата, свидетельствует об образовании комплексов молибдена с глюкозой и глюконовой кислотой. Поскольку известно, что органические соединения с карбоксильными группами являются комплексообразователями для соединений молибдена [229].





Аналогичные изменения цвета наблюдались и в образцах, полученных с использованием аскорбиновой кислоты (см. рис. 3.14, б). Спустя сутки после смешения реагентов наблюдалось образование зеленой окраски, которая нарастала со временем.

Однако в отличие от системы молибдат-глюкоза, при хранении образцов с высоким содержанием аскорбиновой кислоты наблюдался переход от зеленой до коричневой окраски, что обусловлено протеканием процессов дальнейшего окисления аскорбиновой кислоты с образованием ее окрашенных продуктов.

При использовании гидрохинона значительных изменений величин pH и OBП не происходит. В образцах не наблюдается образование молибденовых синей и других цветовых переходов. В отличие от систем, содержащих глюкозу или аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя, использование в этом качестве гидрохинона не приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции и формированию окрашенных комплексов.

Таким образом, в системах молибдат – глюкоза и молибдат – аскорбиновая кислота, в отсутствии добавок кислоты, происходит только частичное восстановление молибдата с образованием окрашенных комплексов без формирования частиц дисперсной фазы. Отсюда следует, что для синтеза молибденовых синей необходимо наличие трех компонентов: молибдат-ионов, восстановителя и кислоты. Рассмотрим влияние мольных соотношений [R]/[Mo] и [H]/[Mo] на процесс формирования частиц молибденовых синей.

#### 3.2.1.1. Влияние мольного соотношения [R]/[Мо]

Поскольку конечный состав молибденовых синей, а также содержание Мо в различных степенях окисления является неизвестным, то провести расчет необходимого количества восстановителя для проведения синтеза не представляется возможным [230]. Для каждого восстановителя необходим экспериментальный выбор его оптимального количества.

Для определения необходимого и достаточного количества восстановителя были приготовлены три серии образцов молибдат-глюкоза, молибдат – гидрохинон и молибдат-аскорбиновая кислота, содержащие добавки HCl, в которых варьировалось мольное соотношение [R]/[Mo]. Для каждой серии интервал значений данного параметра был выбран на основании предварительных экспериментов. Остальные параметры синтеза (концентрация раствора гептамолибдата и величина pH) в сериях оставались постоянными<sup>\*</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 10-03-01002 на тему «Фундаментальные основы формирования каталитически активных газоразделительных мембран». Материалы данного исследования опубликованы в статье Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства

Система молибдат-глюкоза. При использовании глюкозы в качестве восстановителя использовался интервал мольных соотношений [R]/[Mo] от 1 до 9. Концентрация раствора гептамолибдата аммония составляла 0,05 M, величина pH – 2,0.

Как показали проведенные эксперименты, при мольном соотношении [R]/[Mo] ≤ 4 во всех образцах фиксировалось появление белого осадка MoO<sub>3</sub>, что указывает о недостаточной концентрации восстановителя, требуемой для образования молибденовых синей. При увеличении мольного соотношения до 5 и более наличие осадка в пробах не наблюдалось, образовывались дисперсии темно-синего цвета.

В качестве качественной и количественной оценки факта образования молибденовых синей используется оптическая спектроскопия. На рис. 3.15 приведены электронные спектры поглощения образцов молибдат-глюкоза, синтезированных при мольном соотношении [R]/[Mo] от 5 до 9.

Представленные спектры являются типичными для молибденовых синей. На них присутствует интенсивные полосы поглощения при 750 нм. Наличие максимума поглощения в данной области свидетельствует о частичном восстановлении соединений  $Mo^{VI}$  (полоса d-d перехода) а его положение указывает на форму образовавшихся частиц. Так, например, максимум поглощения кластеров сферической формы соответствует 450 нм, торообразных – при 740-750 нм [211, 212]. Таким образом в системе молибдат-глюкоза, согласно имеющимся в литературе данным, происходит образование торообразных частиц. Вторая полоса в ближней ИК области является полосой интервалентного переноса заряда  $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$  [151, 170].



молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. 2015. №1. Т.77. С. 3-8.

147

Рис. 3.15. Спектры поглощения образцов молибденовых синей, синтезированных при разном соотношении [R]/[Mo]: 5 (1), 5,5 (2), 6 (3), 6,5 (4), 7 (5), 8 (6). (Измерение проведено спустя 7 суток после смешения реагентов).

Поскольку оптическая плотность в максимуме поглощения соответствует количеству образовавшихся торообразных частиц, то это значение можно использовать для выбора оптимального мольного соотношения R/Mo.

На рис. 3.16 приведена зависимость оптической плотности образцов, измеренная при 750 нм, от мольного соотношения [R]/[Mo]. Эти зависимости были получены через разное время после синтеза исследуемых образцов, поскольку в литературе неоднократно отмечалась, что процесс самоорганизации молибденоксидных кластеров может достигать до 30 дней [213].

Как видно из представленных данных, с течением времени оптическая плотность всех образцов увеличивается и достигает предела примерно через 20 дней. При этом анализируемые кривые выходят на плато при мольном соотношении [R]/[Mo], равном 7, что свидетельствует о завершении протекающих процессов.



Рис. 3.16. Изменение оптической плотности образцов молибденовой сини с разным соотношением [R]/[Мо] во времени (цифрами обозначено число суток, прошедших после смешения реагентов).

Таким образом, при использовании глюкозы в качестве восстановителя происходит образование торообразных кластеров, процесс формирования которых завершается на 20

сутки после синтеза. Максимальное количество частиц образуется при мольном соотношении [R]/[Mo] ≥ 7.

Система молибдат-гидрохинон. Для синтеза молибденовых синей с использованием гидрохинона мольное соотношение [R]/[Mo] варьировалось от 2 до 10. Остальные параметры синтеза, определенные на основании предварительных экспериментов оставлись постоянными ([H]/[Mo] = 1,0; pH = 1,5; концентрация раствора гептамолибдата аммония = 0,05 M)\*.

Для синтезированных систем были получены электронные спектры поглощения, которые приведены на рис. 3.17. Представленные спектры характеризуются максимумом поглощения при длине волны, равной 750 нм, что указывает на образование торообразных кластеров. Для выбора оптимального мольного соотношения [R]/[Mo] в качестве критерия, соответствующего содержанию частиц, использовалась оптическую плотность образцов при 750 нм.



Рис. 3.17. Электронные спектры поглощения смеси молибдата с гидрохиноном при соотношении [R]/[Mo] = 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (4); 6,0 (5). (Измерения выполнены через 15 суток после смешения реагентов).

На рис. 3.18. приведены зависимости оптической плотности от времени для серии образцов молибдат-гидрохинон с различным мольным соотношением [R]/[Mo].

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Материалы данного исследования опубликованы в статье Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. с. 599-604;

Измерение проводилось в течение 35 суток после смешения реагентов. Следует отметить, что смещение положения максимума во времени в образцах не наблюдалось.

Как видно из рис. 3.18,а, все синтезированные образцы характеризуются увеличением оптической плотности, что свидетельствует о длительном формировании молибденоксидных кластеров. В дальнейшем, у образцов, полученные при значительном избытке восстановителя (при соотношении [R]/[Mo] $\geq$ 4), наблюдается снижение оптической плотности. Это обусловлено тем, что избыток восстановителя (гидрохинона) способствует дальнейшему протеканию окислительно-восстановительных процессов, приводящих к образованию осадка. Об этом свидетельствует более резкое уменьшение ОВП (см. рис. 3.18,6) во времени у этих образцов В исследуемой серии образцов наибольшее значение оптической плотности, а следовательно, и содержание частиц наблюдается у образца с мольным соотношением [R]/[Mo] = 4.



Рис. 3.18. Зависимость оптической плотности образцов (а) и окислительновосстановительного потенциала (б) от времени, прошедшего с момента смешения реагентов (измерено в максимуме поглощения при 750 нм); pH = 1,5; [R]/[Mo] = 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (4); 6,0 (5).

б

Необходимо отметить, что при использовании гидрохинона избыток восстановителя негативно сказывается на устойчивости образующихся кластеров. При [R]/[Mo] > 4 спустя 2 недели после синтеза наблюдается образования осадка.

Система молибдат – аскорбиновая кислота. Как показали предварительные эксперименты, образование молибденовых синей при использовании аскорбиновой кислоты происходит при значительно меньших значениях [R]/[Mo]. При использовании аскорбиновой кислоты использовался интервал мольных соотношений [R]/[Mo] от 0,2 до 7. Концентрация раствора гептамолибдата аммония составляла 0,01 M, величина pH – 1,5 (мольное соотношение [H]/[Mo] = 0,5) \*.

Во всех системах после смешения реагентов происходило образование темносиней окраски, что свидетельствовало о протекании окислительно-восстановительной реакции и формировании молибденовых синей. Спустя несколько суток в образцах, синтезированных при мольном соотношении [R]/[Mo] ≥ 5, наблюдалось образование осадка, что вероятно связано с негативным влиянием большого избытка восстановителя.

На рис. 3.19,а приведены электронные спектры поглощения для образцов молибдат-аскорбиновая кислота с различным [R]/[Mo] спустя 1 сутки после смешения реагентов. Как видно из представленных данных, для всех образцов на спектрах наблюдается максимум поглощения в области 750 нм, что свидетельствует об образовании торообразных частиц.



Рис. 3.19. Электронные спектры поглощения смеси молибдат-аскорбиновая кислота в первые сутки смешения компонентов (а), спустя 14 суток (б). Мольное соотношение [R]/[Mo] = 0,4 (1); 0,6 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 4,0 (5).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids and Interfaces. 2020.4. 24.

Изменение оптической плотности при 750 нм от времени приведено на рис. 3.20. Как видно из приведенных зависимостей, с течением времени наблюдается падение оптической плотности образцов. Наибольшие изменения происходят в системах с мольным соотношением [R]/[Mo] более 1,0. Значения оптической плотности становятся постоянными спустя 7 суток после синтеза. Наибольшая концентрация молибденоксидных кластеров наблюдается при соотношениях [R]/[Mo] ≤ 1,0.



Рис. 3.20. Зависимость оптической плотности смеси молибдат-аскорбиновая кислота от времени при соотношении [R]/[Mo] = 0,4 (1); 0,6 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 4,0 (5). (Значения оптической плотности приведены при 750 нм).

Интересно отметить, что в отличие от системы молибдат-гидрохинон, в которой падение оптической плотности (см. рис. 3.18,а) происходило из-за коагуляции частиц дисперсной фазы с дальнейшей седиментацией, в случае использования аскорбиновой кислоты уменьшение оптической плотности при указанной длине волны связано с изменением спектров поглощения во времени, что подтверждают данные, приведенные на рис. 3.19,6.

Как видно из представленных данных у образцов с мольным соотношением [R]/[Mo]  $\leq$  1,0, с течением времени происходит уменьшение оптической плотности при 750 нм и появление второго максимума при 810 нм. Максимум поглощения при 810 нм можно рассматривать как показатель наличия строительных блоков, содержащих Mo<sup>V</sup> [168]. Т.е. с течением времени в образцах молибденовых синей, синтезированных в данных условиях, происходит смещение равновесия в сторону образования исходных строительных блоков.

#### 3.2.1.2. Влияние мольного соотношения [H]/[Mo]

Для установления влияния мольного соотношения [H]/[Mo] на процесс формирования частиц молибденовых синей были приготовлены серии образцов с постоянным соотношением [R]/[Mo] и различным содержанием кислоты. В качестве контролируемых параметров использовали значения pH и OBП, а также электронные спектры поглощения \*.

Система молибдат-глюкоза. Зависимости данных параметров от мольного соотношения [H]/[Mo] для серии образцов молибдат-глюкоза с мольным соотношением [R]/[Mo] = 7 представлены на рис. 3.21.

Как видно из представленных зависимостей, содержание кислоты в рассматриваемых системах является параметром, оказывающим сильное влияние на ОВП. Добавление кислоты приводит к увеличению ОВП от 80 до 400 В. Максимальное значение ОВП достигается при значении [H]/[Mo] = 0,5, что соответствует значению pH ~ 2,2. При дальнейшем увеличении [H]/[Mo] значение ОВП практически не изменяется.

Следует отметить, что в течение первых суток после синтеза наблюдается снижение значения ОВП (кривая 2 на рис. 3.21), в дальнейшем ОВП практически не изменяется. Что свидетельствует о достаточно быстром протекании окислительновосстановительной реакции.



Рис. 3.21. Зависимости величины pH и ОВП от мольного соотношения [H]/[Mo] для системы молибдат-глюкоза.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. 2018. Т.92. № 11. С. 1743-1747

Как уже отмечалось ранее, формирование молибденоксидных кластеров происходит в результате процесса сомоорганизации молибденоксидных комплексов, который является длительным процессом, поэтому измерения электронных спектров поглощения серии образцов осуществлялось в течение месяца.



Рис. 3.22. Электронные спектры поглощения образцов с различным значением [H]/[Mo], измеренные сразу (без разбавления) (а), и через 5 суток (разбавление в 125 раз) после синтеза (б). Мольное соотношение [H]/[Mo]: 0,5 (1); 0,6 (2) 0,7 (3).

Как видно из представленных данных сразу после смешения реагентов на электронных спектрах поглощения образцов фиксируется наличие максимума. Его положение определяется мольным соотношением [H]/[Mo], при увеличении данного параметра максимум поглощения смещается от 810 к 790 нм.

С течением времени (на рис. 3.22,6 в качестве примера приведены данные спустя 5 суток после синтеза) для всех образцов наблюдается смещение максимума поглощения до значения 750 нм, что обусловлено процессом самоорганизации кластеров [144]. Максимальное значение оптической плотности при 750 нм наблюдается у образца с мольным соотношением [H]/[Mo], равным 0,5. Это позволяет предположить, что при данных условиях концентрация образующихся кластеров максимальна.

Исследование образцов серии молибдат-глюкоза методом ФКС показало, что крупные кластеры (частицы) в них образуются не сразу. Измерения радиусов частиц в

этих образцах, проведенные в течение 22 суток, показали, что скорость их формирования в значительной степени зависит от соотношения [H]/[Mo] (рис. 3.23). Из данных этого рисунка видно, что образование частиц начинает происходить только на 2-й день после приготовления образцов и только при соотношениях [H]/[Mo], равных 0,5 и 0,6. Через 5 суток уже во всех образцах, кроме образца с соотношением [H]/[Mo]=0,3, фиксируется образование частиц.

Спустя 10 суток наблюдается установление постоянного значения наивероятнейшего гидродинамического радиуса, равного 2 нм, что хорошо согласуется с размерами молибденоксидных торообразных кластеров, описанных в литературе [142].



Следует отметить, что при [H]/[Mo]=1,0 рассматриваемая закономерность нарушается, что очевидно обусловлено изменением состава образца, в частности, образованием MoO<sub>3</sub>.

С течением времени происходит также рост концентрации частиц, который прекращается только через 21 сутки, на что указывают данные рис. 3.24, на котором приведена зависимость оптической плотности образцов с различным соотношением [H]/[Mo] от времени их хранения. Образец с соотношением [H]/[Mo] = 0,5 имеет максимальное значение оптической плотности, что свидетельствует о наибольшей

концентрации молибденоксидных кластеров, имеющих максимум поглощения при 750 нм.



Рис. 3.24. Зависимость оптической плотности образцов от времени их хранения (измерено в максимуме поглощения при 750 нм): 1 – [H]/[Mo]=0,5; 2 – [H]/[Mo]=0,6; 3 – [H]/[Mo]=0,7.

Система молибдат-гидрохинон. Зависимости ОВП и значения pH от мольного соотношения H<sup>+</sup>/Мо для серии образцов молибдат-гидрохинон приведены на рис. 3.25 \*.



Рис. 3.25. Зависимости величины pH и ОВП от мольного соотношения [H]/[Mo] для системы молибдат-гидрохинон. (Измерения выполнены через 2 суток после смешения реагентов).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. с. 599-604

Как видно из приведенных зависимостей, добавление кислоты в систему молибдатгидрохинон также приводит к значительному росту ОВП до величин 250-320 мВ. Измерения ОВП и рН в течение 20 суток показали, что значения данных параметров изменяются незначительно в пределах 2 суток после синтеза, а затем практически не изменяются, что свидетельствует о завершении окислительно-восстановительного процесса.

Для серии образцов с различным мольным соотношением [H]/[Mo] (мольное соотношение [R]/[Mo] = 4) были получены электронные спектры поглощения, которые приведены на рис. 3.26.

На основании подобных спектров были получены зависимости оптической плотности (см. рис. 3.27), измеренные при длине волны 750 нм, от времени, прошедшего после смешения реагентов.



Рис. 3.26. Электронные спектры поглощения образцов, полученные через 2 (а) и 20 суток (б) после смешения исходных реагентов: [H]/[Mo] = 0,4 (1), 0,6 (2), 1,0 (3), 3,0 (4), 4,0 (5), 5,0 (6).

Как видно из этих данных, оптическая плотность образцов растет в течение примерно 20 суток после смешения реагентов. Однако в дальнейшем в образцах с соотношениями [H]/[Mo] = 3,0 и 4,0 (кривые 4 и 5) наблюдается падение оптической плотности, что указывает на уменьшение концентрации молибденоксидных кластеров, для которых максимум поглощения находится при 750 нм. Снижение концентрации частиц обусловлено формированием кристаллического осадка. У образцов с соотношением [H]/[Mo] = 1,0 и 5,0 (кривые 3 и 6) после 20 суток значения оптической плотности меняются незначительно. Минимальные значения оптической плотности

характерны для систем с мольными соотношениями [H]/[Mo] = 0,4 и 0,6 (кривые 1 и 2). кривых отличается от аналогичных зависимостей, Характер рассматриваемых полученных при синтезе дисперсий с использованием глюкозы в качестве восстановителя. В образцах с глюкозой, имеющих максимальную оптическую плотность, не наблюдалось снижения оптической плотности во времени, то есть концентрация молибденоксидных кластеров оставалась постоянной, что указывает на химическую стабильность и агрегативную устойчивость таких систем. В случае использования гидрохинона на временной зависимости наблюдается наличие максимумов оптической плотности для образцов с соотношениями [H]/[Mo] = 3,0 и 4,0 (кривые 4 и 5), для которых характерны и наиболее высокие значения оптической плотности по сравнению с другими образцами.



Рис. 3.27. Зависимость оптической плотности образцов от времени, прошедшего с момента смешения реагентов (измерено в максимуме поглощения при 750 нм); мольное соотношение [H]/[Mo] = 0,4 (1), 0,6 (2), 1,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5), 5,0 (6).

Результаты определения размеров частиц (гидродинамического радиуса) методом фотон-корреляционной спектроскопии представлены на рис. 3.28. При низких значениях соотношения [H]/[Mo] (менее 1,0) частицы дисперсной фазы не фиксируются. Увеличение концентрации кислоты приводит к появлению частиц после смешения реагентов, при этом их гидродинамический радиус составляет около 2 нм, и он не изменяется в течение 47 суток. При максимальном мольном соотношении [H]/[Mo] = 5,0 к 47 суткам после смешения реагентов происходит изменение характера распределения частиц по гидродинамическому радиусу. На дифференциальной кривой распределения

частиц помимо максимума, соответствующего радиусу 2,0 нм, появляется второй максимум, соответствующий величине гидродинамического радиуса порядка 200 нм.



Рис. 3.28. Зависимость гидродинамического радиуса молибденоксидных кластеров в системах молибдат-гидрохинон от соотношения [H]/[Mo] и времени хранения.

Система молибдат-аскорбиновая кислота. При использовании аскорбиновой кислоты (ниже приведены результаты для серии с мольным соотношением [R]/[Mo] = 0,6) при добавлении соляной кислоты наблюдается рост ОВП, максимальное значение которого составляет 260 мВ при мольных соотношениях [H]/[Mo]  $\geq$  2, что соответствует значению pH~1,5<sup>\*</sup>.

В течение первых суток после синтеза, наблюдается резкое падение окислительновосстановительного потенциала, что свидетельствует о протекании окислительно – восстановительного процесса. При этом на спектрах поглощения (рис. 3.30) наблюдается характерный максимум при 750 нм. Т.е. в отличие от молибденовых синей, синтезируемых с использованием глюкозы или гидрохинона, молибденоксидные кластеры в данном случае формируются уже в течение первых суток после смешения реагентов. При этом значение оптической плотности в системах, синтезированных с

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids Interfaces. 2020.4. 24.

использованием аскорбиновой кислоты, значительно выше, что свидетельствует о повышенной концентрации кластеров.



Рис. 3.29. Зависимости величины pH и ОВП от мольного соотношения [H]/[Mo] для системы молибдат-аскорбиновая кислота сразу после смешения реагентов (1), спустя сутки (2) после синтеза.

Следует отметить, что с течением времени происходит снижение оптической плотности исследуемых образцов (см. рис. 3.30,б). Для систем с соотношением [H]/[Mo]>1,0 снижение оптической плотности связано с образованием осадка.



Рис. 3.30. Электронные спектры поглощения образцов, полученные через 1 (a) и 7 суток (б) после смешения исходных реагентов: [H]/[Mo] = 0,3 (1), 0,5 (2), 0,6 (3), 0,8 (4), 1,0 (5), 2,0 (6), 3,0 (7). [R]/[Mo] = 1/1.

При меньшем содержании кислоты образование осадка не происходит. При этом не наблюдается и изменение в характере спектра поглощения, как это происходило в случае, представленном на рис. 3.19. Для объяснения полученных результатов необходимо рассмотреть изменения, происходящие в дисперсионной среде.

Известно, что аскорбиновая кислота относится к достаточно сильным восстановителям, при этом ее восстановительная способность зависит от величины pH [205, 206]. Окисление аскорбиновой кислоты (в простейшем случае) протекает до дегидроаскорбиновой кислоты, однако существует несколько механизмов ее окисления, которые зависят от условий проведения реакции [214, 215].

В ходе окислительно-восстановительной реакции образуется большое количество ионов Mo<sup>V</sup>, которые являются не только сильными окислителями, но являются составной частью каталитической системы, значительно ускоряющей окисление аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота подвергается окислением молекулярным кислородом и в отсутствии катализатора, но этот процесс идет достаточно медленно (для pH = 4, константа скорости составляет  $10^{-5}$  л/моль с), в присутствии катализатора скорость окисления увеличивается на порядки [215, 216].

Таким образом, в синтезе молибденовых синей при использовании аскорбиновой кислоты, протекает ряд окислительно-восстановительных процессов, связанные как с образованием соединений Мо<sup>V</sup>, являющихся строительными блоками для кластеров, так и с окислением аскорбиновой кислоты кислородом воздуха, катализируемым Мо<sup>V</sup>.

В подтверждение данных предположений на рис. 3.31. приведены зависимости оптической плотности (при максимуме поглощения 750 нм) образцов, синтезированных с различными мольными соотношениями [R]/[Mo] и [H]/[Mo], от времени, прошедшего с момента смешения реагентов.

Изменение мольного соотношения [H]/[Mo] приводит к изменению концентрации образующихся кластеров. Так, например, в интервале значений [H]/[Mo] от 0,3 до 1,0 наблюдается рост оптической плотности. Увеличение мольного соотношения [H]/[Mo] выше 1,0 приводит к резкому снижению оптической плотности, что свидетельствует об образовании меньшего количества торообразных кластеров.

Таким образом для получения максимального количества частиц молибденовых синей, представленных торообразными кластерами, мольное соотношение [H]/[Mo] должно составлять от 0,5 до 1,0. По всей видимости, данный интервал значений [H]/[Mo]

соответствует условиям, при которых процесс образования молибденоксидных кластеров преобладает над окислением аскорбиновой кислоты.



Рис. 3.31. Зависимость оптической плотности образцов от времени, прошедшего с момента смешения реагентов (измерено в максимуме поглощения при 750 нм); Мольное соотношение [R]/[Mo] = 0,6 (*a*), 1,0 (*б*), 2,0 (*в*).

На рисунке 3.32 в качестве примера для серии образцов ([R]/[Mo] = 1) приведены результаты измерения гидродинамического радиуса от времени в зависимости от величины мольного соотношения [H]/[Mo].



Рис. 3.32. Зависимость гидродинамического радиуса частиц молибденовых синей от мольного соотношения [H]/[Mo] и времени хранения.

В отличие от молибденовых синей, синтезированных в системах молибдат-глюкоза и молибдат-гидрохинон, при использовании аскорбиновой кислоты частицы молибденовой сини образуются спустя 1 сутки после смешения всех реагентов при всех выбранных соотношениях кислоты и молибдена. С течением времени, величина гидродинамического радиуса не меняется и составляет 2,0 нм, которая является характерным размером для торообразных частиц.

Таким образом, для получения молибденовых синей можно использовать такие органические восстановители как глюкоза, гидрохинон и аскорбиновая кислота. Образование частиц молибденовых синей происходит при определенных соотношениях реагентов, т.е. мольных соотношениях [R]/[Mo] и [H]/[Mo]. В таблице 3.1 приведены условия синтеза, позволяющие получать дисперсии с максимальным содержанием молибденоксидных торообразных кластеров.

Условия синтеза дисперсий молибденовых синей с максимальной концентрацией кластеров/частиц

	Восстановитель		
Условия синтеза	Глюкоза	Гидрохинон	Аскорбиновая
			кислота
Интервал [R]/[Mo]	5,0-9,0	3,0-6,0	0,6-5,0
опт. [R]/[Мо]	7,0	4,0	0,6-1,0
Интервал [H]/[Mo]	0,5-0,8	1,0-4,0	0,5-1,0
опт. [Н]/[Мо]	0,5	3,0	0,8
интервал рН	1,7-2,1	0,7-1,5	1,7-2,1
опт. рН	2,1	0,7	1,7

Из данных этой таблицы следует, что для получения максимальной концентрации частиц молибденовых синей наиболее эффективным восстановителем является аскорбиновая кислота, использование которой позволяет синтезировать дисперсии уже при мольном соотношении [R]/[Mo] до 1,0. Это связано с тем, что восстановление молибдатов может осуществляться как за счет переноса электронов, так и за счет одновременного переноса электронно-протонных пар [151, 214, 215].

Поэтому процесс формирования частиц завершается в первые сутки после синтеза. Однако данные системы характеризуются наименьшей стабильностью. С течением времени изменения, происходящие с аскорбиновой кислотой, приводят к смещению равновесия в сторону разрушения кластеров до исходных строительных блоков.

При использовании гидрохинона требуется большее количество восстановителя ([R]/[Mo] = 4), процесс формирования частиц завершается спустя 20 суток после синтеза. Образцы, синтезированные в оптимальных условиях, сохраняют стабильность в течение 10 дней.

Наибольшее количества восстановителя ([R]/[Mo] = 7) требуется для получения молибденовых синей при использовании глюкозы, что коррелирует с наименьшей восстановительной способностью данного соединения в выбранных условиях синтеза. Формирование частиц происходит в течение более длительного времени (22 суток), при

этом, как и в случае других восстановителей, образуются дисперсии молибденовых синей с торообразными частицами.

Образцы, синтезированные с использованием глюкозы, обладают наибольшей стабильностью. Полученные результаты указывают также на то, что глюкоза и продукты её окисления оказывают стабилизирующий эффект на дисперсии молибденовых синей, чего не наблюдается при использовании гидрохинона и аскорбиновой кислоты.

### 3.2.2. Особенности формирования частиц молибден-вольфрамовых синей\*

Вольфрамовые сини, аналогично молибденовым синям, состоят из смеси кислородсодержащих соединений вольфрама с различной степенью окисления. Отличительной особенностью вольфрамовых синей является их нестабильность. Вольфрамовые сини являются сильными восстановителями и их водные дисперсии не могут храниться в воздушной среде (происходит их быстрое окисление до триоксида вольфрама), что значительно усложняет их синтез и дальнейшее использование. Получить вольфрамовые сини можно при использовании только сильных восстановителей (Al, Zn, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и некоторых других).

В отличие от вольфрамовых синей, молибденовые сини являются более устойчивыми соединениями, и могут быть получены при использовании значительно большего количества восстановителей. В частности, из результатов, приведенных выше в разделе 3.2.1, следует, что использование таких мягких восстановителей, как глюкоза, гидрохинон и аскорбиновая кислота, позволяет воспроизводимо получать дисперсии молибденовых синей.

Учитывая вышеизложенное, в основе синтеза бинарных молибден-вольфрамовых синей использовалась следующая гипотеза. Известно, что основной стадией, определяющей возможность самоорганизации больших кластеров, является образование Mo<sup>v</sup>. Именно наличие Mo<sup>v</sup> определяет возможность дальнейшей поликонденсации с образованием более крупных полиоксомолибдатных форм. При определенном соотношении Mo<sup>v</sup>/Mo<sup>vi</sup> в растворах начинается процесс формирования тороидальных кластеров.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» на тему: «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического воздействия и переработки попутных нефтяных газов». Соглашение 14.583.21.0064 от 23.10.2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0024.

Имеются данные о том, что формирование кластеров происходит не только при восстановлении части Мо, но и в том случае, когда к раствору Мо<sup>VI</sup> добавляется соединения Мо<sup>V</sup>, например MoCl<sub>5</sub>, что было продемонстрировано в работах [217, 218].

Таким образом, даже при восстановлении части молибдена, образование совместных Мо-W кластеров является возможным. К тому же в литературе сообщалось о взаимодействии молибдат и вольфрамат ионов в водных растворах с образованием совместных полиядерных гидроксокомплексов [201], что может также способствовать образованию молибден-вольфрамовых синей.

Синтез молибден-вольфрамовых синей проводили с использованием растворов с требуемым соотношением [Mo]/[W], которые выдерживали в течение суток, затем проводили реакцию восстановления.

Суммарная концентрация молибдена и вольфрама во всех образцах оставалась постоянной и составляла 0,07 М. Была синтезирована серия образцов с различным мольным соотношением металлов ([Mo]/[W]): 95/5; 90/10; 80/20 и 50/50. Данные составы были выбраны с точки зрения наиболее востребованных составов катализаторов – бинарных карбидов молибдена и вольфрама [219].

Эксперимент проводился по аналогии с экспериментами, описанными в разделе 3.2.1, и заключался в выборе мольных соотношений [R]/[Me] и [H]/[Me] при использовании различных восстановителей. Как показали предварительные результаты, восстановление Мо и W наблюдается только при использовании аскорбиновой кислоты, как наиболее сильного восстановителя в рассматриваемом ряду, т.е. для получения бинарных кластеров необходим перенос электронно-протонных пар.

В ходе проведенных экспериментов было показано, что при образовании молибденовых-вольфрамовых синей, наблюдаются аналогичные закономерности, что и при синтезе молибденовых синей при использовании аскорбиновой кислоты. Для установления оптимальных условий синтеза, как и в предыдущих экспериментах использовали данные спектрофотометрического анализа, данных ФКС и значений ОВП.

Было установлено, что, существует область значений [R]/[Me], в которой удается синтезировать агрегативно устойчивые дисперсии молибден-вольфрамовых синей. Выше определенного значения ([R]/[Me] ≥ 2) наблюдается образование осадка. В интервале [R]/[Me] от 0,4 до 1 образуются устойчивые дисперсии, увеличение [R]/[Me] приводит к формированию большего количества частиц дисперсной фазы. Оптимальным условием

166

для синтеза дисперсий с максимальным количеством частиц является соотношение [R]/[Me] = 1,0.

На основании серии проведенных экспериментов мольное соотношение [H]/[Me] (в расчёте на сумму молей молибдена и вольфрама) было выбрано равным 0,6. При данном соотношении наблюдалось получение наиболее стабильных во времени образцов. Значение pH для данных условий синтеза составило от 1,6 до 1,75 в зависимости от состава частиц. Далее приведены свойства молибден-вольфрамовых синей, синтезированных при вышеуказанных условиях ([R]/[Me]=1,0, [H]/[Me] = 0,6).

Электронные спектры поглощения синтезированных дисперсий молибденвольфрамовых синей приведены на рис. 3.33. Как видно из представленных данных, все синтезированные системы имеют широкую полосу поглощения в области 700-750 нм.



Рис. 3.33. Электронные спектры поглощения образцов молибден-вольфрамовых синей, полученные через сутки после смешения исходных реагентов.

Увеличение содержания W в системе приводит к смещению максимума поглощения в более коротковолновую область от 750 нм до 713 нм. Визуально окраска синтезированных систем немного отличается, системы с высоким содержанием молибдена обладают ярко синей окраской, система [Mo]/[W] = 50/50 имеет синефиолетовую окраску, что характерно для соединений вольфрама [220]. Смещение в данном случае может быть обусловлено разницей в энергии, отвечающей d-d переходам.

Поскольку полиоксометаллатные кластеры вольфрама (Кеггин или Доусон анионы) обладают характеристическим максимумом поглощения в более

коротковолновой части видимого спектра (185 – 195 нм и 251 – 268 нм) [221], и данных полос в спектрах не было обнаружено, то можно предполагать, что в данных условиях синтеза вольфрам не образует индивидуальных кластерных соединений.

Следует отметить, что на полученных спектрах не наблюдается и появления второго максимума, который мог бы свидетельствовать об изменении формы кластеров.

Таким образом полученные результаты могут свидетельствовать о том, что ионы вольфрама встраиваются в структуру торообразных молибденоксидных кластеров (вероятно с образованием дефектных структур), что приводит к изменению положения максимума поглощения на электронных спектрах.

Как и в случае молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты, в бинарных молибден-вольфрамовые синях с течением времени оптическая плотность сначала падает во времени, а затем (через две недели), ее значение стабилизируется (см. рис. 3.34). Как уже отмечалось ранее, подобные изменения связаны с окислением аскорбиновой кислоты, процесс, который наблюдается при формировании частиц дисперсной фазы молибденовых/вольфрамовых синей.



Рис. 3.34. Зависимость оптической плотности образцов молибден-вольфрамовых синей различного состава от времени, прошедшего с момента смешения реагентов (Мольное соотношение [R]/[Me] = 1,0; [H]/[Me] = 0,6). Длина волны соответствует максимуму поглощения: [Mo]/[W] =100/0 (750 нм), [Mo]/[W] = 95/5 (739 нм), [Mo]/[W] = 90/10 (729 нм), [Mo]/[W] = 80/20 (723 нм), [Mo]/[W] = 50/50 (680 нм).

Помимо спектрофотометрического анализа для исследования формирования частиц молибден-вольфрамовых синей также использовалась фотон-корреляционная спектроскопия. На рис. 3.35 приведены значения среднего гидродинамического радиуса частиц в образцах молибденовых синей различного состава в зависимости от времени, прошедшего после смешения реагентов (мольное соотношение [R]/[Me] = 1,0; [H]/[Me] = 0,6).



Рис. 3.35. Зависимость гидродинамического радиуса частиц от состава частиц молибденвольфрамовых синей (мольное соотношение [R]/[Me] = 1,0; [H]/[Me] = 0,6).

Согласно данным ФКС, образование частиц молибден-вольфрамовых синей происходит через 1 сутки после смешения всех реагентов. На рис. 3.35 приведены данные для [H]/[Me] = 0,6, но полученные закономерности наблюдались при всех исследованных мольных соотношениях [H]/[Me]. С течением времени величина гидродинамического радиуса не меняется и составляет 2,0 нм (характерный размер для торообразных кластеров).

Также необходимо отметить, что на распределении частиц по размерам по данным ФКС наблюдается один преобладающий радиус частиц, что позволяет предположить образование частиц бинарного соединения молибдена и вольфрама.

В целом, согласно полученным результатам, образование частиц молибденвольфрамовых синей очень схоже по своим закономерностям с молибденовыми синями, синтезированными с использованием аскорбиновой кислоты.

# 3.3. Основные коллоидно-химические свойства молибденовых и молибден-

## вольфрамовых синей как дисперсных систем

# 3.3.1. Морфология и состав частиц молибденовых и молибден-вольфрамовых синей Морфология и состав частиц молибденовых синей

Для определения морфологии частиц молибденовых синей использовалась просвечивающая электронная микроскопия. На рис. 3.36 приведены микрофотографии частиц молибденовых синей, синтезированных с использованием различных восстановителей<sup>\*</sup>.

Дисперсная фаза гидрозолей молибденовых синей, как видно из приведенных фотографий, представлена частицами, диаметры которых не превышают 5 нм. Изображение частиц не обладает высокой контрастностью, на электронограммах отсутствуют четкие рефлексы, что наблюдается при рентгеноаморфном состоянии частиц или слишком малом их размере.

Независимо от используемого восстановителя частицы молибденовых синей по форме близки к сферическим, наличие торообразных частиц установить при данном разрешении достаточно сложно. Для подтверждения их наличия ниже будет рассмотрены результаты, полученные другими методами исследований.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично опубликованы в статьях: Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. 2015. №1. Т.77. С. 3-8; Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids Interfaces. 2020.4. 24. Работы проводились в рамках выполнения Гос Задания на тему: «Разработка коллоидно-химических основ золь-гель процесса получения каталитических композиций на основе соединений молибдена и вольфрама», Рег.номер проекта 3.5150.2011, проекта РФФИ № 12-03-90030 на тему: «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе Мо<sub>х</sub>С<sub>у</sub> для конверсии углеводородов».



Рис. 3.36. Микрофотографии частиц гидрозолей молибденовых синей, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б) и аскорбиновой кислоты (в).

Для характеристики формы частиц (кластеров) молибденовых синей, их составе используется оптическая, ИК-спектроскопия и спектроскопия КРС [142, 152, 177].

На рис. 3.37 приведены спектры электронного поглощения частиц молибденовых синей, синтезированных с использованием различных восстановителей. Исследуемые частицы предварительно были выделены из молибденовой синей коагуляцией в присутствии КСl, затем полученный осадок промывался водой и этанолом для удаления следов органических веществ (восстановителей и продуктов их окисления). Затем отмытые частиц диспергировались в воде.



Рис. 3.37. Спектры электронного поглощения молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (1), гидрохинона (2), аскорбиновой кислоты (3).

На электронных спектрах поглощения присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 750 и 1050 нм. Наличие максимума поглощения в видимой части спектра свидетельствует о частичном восстановлении соединений  $Mo^{VI}$  (полоса d-d перехода). Вторая полоса в ближней ИК области является полосой интервалентного переноса заряда  $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$  [151, 170].

Наблюдаемые полосы, согласно литературным данным [142], являются характерными для молибденовых синей, которые содержат тороидальные кластеры Мо<sub>176</sub> или семейства Мо<sub>154-х</sub>.



ИК- спектры для исследуемых образцов (выделенных частиц) приведены на рис. 3.38.

Рис. 3.38. ИК-спектры молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б), аскорбиновой кислоты (в).

Волновое число, см<sup>-1</sup>

В

Несмотря на существующие сложности интерпретации ИК-спектров молибденовых синей и, в целом, молибденоксидных кластерных соединений, ИК-спектроскопия позволяют получить достаточно определенную информацию о составе кластеров.

На ИК-спектрах частиц молибденовых синей (рис. 3.38), можно выделить области, в которых присутствуют колебательные полосы, характерные для определенных типов связей.

Частицы молибденовых синей обладают большим количеством водородных связей v(OH...H), о чем свидетельствует наличие широкой полосы в области 3100–3500 см<sup>-1</sup>. Данные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых отмечалась высокая концентрация ОН групп на поверхности тороидальных частиц, а также наличие аквалигандов и внутрикластерных молекул воды (включая внутреннее пространство тора) [222]. Полосы, наблюдаемые в районе 1620 см<sup>-1</sup>, соответствуют деформационным колебаниям воды  $\delta H_2O$ .

Результаты, свидетельствующие о высокой гидратации кластеров, хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [142, 152, 167, 177]

Область ниже 1000 см<sup>-1</sup> содержит полосы, относящиеся к колебаниям полиоксомолибдатного каркаса. В интервале 950 – 990 см<sup>-1</sup> наблюдаются близко расположенные плохо разрешимые полосы, относящиеся к связи типа Мо=О. В данной области также присутствует полоса 957 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям связи Мо-О-Мо [223]. Полосы в более ближней области 490, 425 и 406 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям связи δ(Мо-Оµ), где кислород связан с двумя или тремя атомами молибдена.

Набор полос поглощения, наблюдаемых на спектрах синтезированных образцов, хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными и наиболее близко соответствует структуре торообразных кластеров Мо<sub>154-х</sub> [174, 178, 224].

На наличие в молибденовых синях кластеров состава Мо<sub>154-х</sub>, а не Мо<sub>176</sub> также указывает область pH их образования. Исследуемые дисперсии были синтезированы в интервале pH от 1,0 до 2,0. Интервал значений pH, в котором существуют кластеры Мо<sub>176</sub>, согласно литературным данным, лежит в области pH <1,0 [166, 168]. Таким образом, можно полагать, что дисперсная фаза синтезированных молибденовых синей представлена торообразными кластерами состава Мо<sub>154-х</sub>.

Для подтверждения наличия в анализируемых образцах восстановленного молибдена Мо<sup>V</sup> использовалась РФЭС–спектроскопия. Обзорный спектр частиц молибденовых синей приведен на рис. 3.39 (образец синтезирован с использованием аскорбиновой кислоты, для остальных образцовы спектры имеют аналогичный характер и не приводятся).

Энергетический диапазон обзорных РФЭС спектров принято разделять на три характерные части. Первая часть – это область с низкой энергией связи электронов (диапазон от 0 до 15 эВ) связана с электронами внешних валентных орбиталей. Область от 15 до 50 эВ отвечает энергиям электронов внутренних валентных орбиталей. В третьей области спектра (50 и более эВ) проявляются линии, соответствующие энергиям внутренних электронов [225].



Рис. 3.39. Обзорный РФЭС спектр молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты.

Согласно представленному спектру, элементный состав молибденовых синей представлен молибденом, кислородом, углеродом, а также примесным содержанием калия и хлора (КСl использовался для выделения частиц из дисперсий).

Для установления степени окисления элемента обычно используют линии внутренних электронов, для молибдена – это область линии Mo3d-электронов. Данная область спектра для исследуемых образцов молибденовых синей представлена на рис. 3.40 (красная линия – экспериментальные данные, закрашенные области – интерпретация спектра).



Рис. 3.40. РФЭС спектр Мо молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б), аскорбиновой кислоты (в).

Как видно из приведенных данных, спектр Mo3d-электронов для образцов молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы (рис. 3.40, а) и гидрохинона (рис. 3.40,б) представлен тремя дублетами: Mo<sup>6+</sup> (электроны 3d5/2 и 3d3/2 с энергиями связи - 232 и 237 эВ), Mo<sup>5+</sup> d5/2 и Mo<sup>5+</sup> d3/2 (электроны d5/2 и d3/2 энергия связи - 231 и 235 эВ) и Mo<sup>6+</sup> (MoO<sub>3</sub>) (электроны с энергиями связи 234.6 и 237.7 эВ).

Молибден в молибденоксидных кластерах, синтезированных в присутствии аскорбиновой кислоты, представлен в виде двух форм:  $Mo^{6+} d 5/2 u Mo^{6+} d 3/2 u Mo^{5+} d 5/2 u Mo^{3+} d 3/2$ .  $Mo^{6+} B$  виде  $MoO_3$  отсутствует или его количество является незначительным.

Таким образом, РФЭС спектроскопия подтверждает наличие восстановленного молибдена Мо<sup>5+</sup> в составе молибденоксидных кластеров. Из проведенной оценки следует, что содержание восстановленного молибдена Мо<sup>5+</sup> в молибденовых синях, синтезированных с использованием глюкозы и гидрохинона, составляет порядка 12%, с использованием аскорбиновой кислоты – 29 %. Полученные результаты согласуются с литературными данными о степени восстановления молибдена в торообразных кластерах [166].

Спектр энергетической области кислорода O1s (см. рис. 3.41) в рассматриваемых образцах представлен уширенной ассиметричной линией, что свидетельствует о присутствии ионов кислорода в различных энергетических состояниях.

Данная область спектра интересна тем, что позволяет оценить наличие гидратации частиц. Разделение спектра кислорода (красная линия – экспериментальные данные) было проведено на три линии с энергиями связи 531.0, 532,4 и 533,6 эВ, которые соответствуют длинам связей Мо-О, Мо-ОН, а также кислорода в составе адсорбированной воды H<sub>2</sub>O ads.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследований состава молибденоксидных кластеров, в которых отмечалась их сильная гидратация [226, 227, 228].



Рис. 3.41. РФЭС спектр О молибденоксидных кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б), аскорбиновой кислоты (в).

## Морфология и состав частиц гидрозолей молибден-вольфрамовых синей

На рис. 3.42 приведены микрофотографии частиц молибден-вольфрамовых синей. Дисперсная фаза гидрозолей, как видно из приведенных фотографий, представлена частицами, размеры которых не превышают 5 нм. Изображение частиц, как и в случае молибденовых синей, не обладает высокой контрастностью, на электронограммах отсутствуют четкие рефлексы.



Рис. 3.42. Микрофотографии частиц гидрозолей молибден-вольфрамовых синей различного состава: [Mo]/[W] = 95/5 (a), [Mo]/[W] = 90/10 (б) [Mo]/[W] = 80/20 (в) [Mo]/[W] = 50/50 (г).

Введение вольфрама не оказывает сильного влияния на диаметр частиц, что хорошо согласуется с данными ФКС, и подтверждает предположение о неизменности формы торообразных кластеров молибден-вольфрамовых синей разного состава.

Для определения состава частиц молибден-вольфрамовых синей также была использована ИК-спектроскопия. На рисунке 3.43 представлены ИК-спектры частиц с различным содержанием вольфрама. Выделение частиц производилось по процедуре, аналогичной той, что была использована для молибденовых синей - путем добавления в дисперсию электролита (KCl) до появления осадка. Осадок промывался от дисперсионной среды дистиллированной водой и этиловым спиртом.



Рис. 3.43. ИК-спектры молибден-вольфрамовых кластеров, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты: [Mo]/[W] =95/5(a), [Mo]/[W] =50/50 (б).
Спектры бинарных систем близки к спектрам молибденовых синей (см. рис. 3.38). Частицы обладают такой же высокой гидратацией, как и молибденовые сини, о чем свидетельствуют полосы, соответствующие водородным связям v(OH...H), и деформационным колебаниям молекул воды  $\delta H_2O$ . В интервале 950 – 990 см<sup>-1</sup> наблюдаются близко расположенные плохо разрешимые полосы, относящиеся к связи типа Me=O. Интерпретация основных полос спектров приведена в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Тип связи и частота	[Mo]/[W]							
колебаний (см-1)	100	95/5	90/10	80/20	50/50			
[143, 166, 177, 184]								
Колебания полиокометаллатного каркаса								
v Mo=O, 990, 959, 906	992,	996,	962,	962,	978,			
	977,	978,	904	904	962,			
	902	902			904			
Mo-O-Mo, 957								
Характерные полосы	902,	902,	902,	902,	902,			
Mo <sub>154</sub>	743,	743,	743,	745,	747,			
902, 744, 635, 560	635,	635,	635,	635,	630,			
	560	560	560	560	560			
W=O, 981	-							
W-O-W, 785-923	-							
Колебания H <sub>2</sub> O								
деформац. колебания								
δH <sub>2</sub> O, 1617	1619	1620	1620	1620	1620			
ν(OHH),		3115,	3113,	3100,	3101,			
3100, 3500	3368	3400	3400	3400	3400			
Колебания NH4 <sup>+</sup>								
δNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 1416	1406	1406	1407	1408	1406			

Положения полос ИК-спектров частиц молибден-вольфрамовых синей.

Для уточнения состава частиц молибден-вольфрамовых синей область структурных колебаний полиокометаллатного каркаса более детально приведена на рис. 3.44. Звездочкой отмечены полосы, характерные для торообразных кластеров.

Как видно из представленных данных, полосы молибден-вольфрамовых синей, аналогичны полосам молибденовых синей, что позволяет также утверждать о наличии в бинарных системах кластеров торообразной формы [177].



Рис. 3.44. ИК-спектры (область 1100-500 см<sup>-1</sup>) молибден-вольфрамовых кластеров различного состава, выделенных из дисперсий, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты.

Для установления наличия в анализируемых образцах восстановленного молибдена и вольфрама использовалась РФЭС–спектроскопия. В качестве примера на рис. 3.45 приведен обзорный спектр образца молибден-вольфрамовых синей с мольным соотношением [Mo]/[W]=95/5.

Согласно представленному спектру, элементный состав молибденовых синей представлен молибденом, вольфрамом, кислородом, углеродом, а также примесным содержанием калия и хлора (КСl использовался для выделения частиц из дисперсий).



Рис. 3.45. Обзорный РФЭС спектр молибден-вольфрамовых кластеров ([Mo]/[W]=95/5), выделенных из дисперсий.

Для установления степени окисления элементов использовались линии внутренних электронов, для молибдена - это область линии Mo3d-электронов, для вольфрама – W4f. Ниже (см. рис. 3.46) приведены результаты интерпретации РФЭС-спектров для молибден-вольфрамовых синей различного состава.

Спектр Мо представлен тремя дублетами: Мо<sup>6+</sup> (электроны 3d5/2 и 3d3/2 с энергиями связи - 232 и 237 эВ), Мо<sup>5+</sup> d5/2 и Мо<sup>5+</sup> d3/2 (электроны d5/2 и d3/2 энергия связи - 231 и 235 эВ) и Мо<sup>6+</sup>( MoO<sub>3</sub>) (электроны с энергиями связи 234.6 и 237.7 эВ).

Спектр вольфрама описывается двумя дублетами: W<sup>6+</sup> (электроны 4f5/2 и 4f7/2 с энергиями связи - 37,8 и 35,7 эВ) и W<sup>4+</sup> (электроны 4f5/2 и 4f7/2 с энергиями связи – 33,8 и 35,7 эВ).

Таким образом, в составе молибден-вольфрамовых кластеров молибден существует в форме Mo<sup>V</sup> и Mo<sup>VI</sup>, а вольфрам – W<sup>IV</sup> и W<sup>VI</sup>.

183



Рис. 3.46. РФЭС спектр Мо (а, в, д, ж) и W (б, г, е, з) молибден-вольфрамовых кластеров, выделенных из дисперсий различного состава: [Mo]/[W]=95/5 (а, б), [Mo]/[W]=90/10 (в, г), [Mo]/[W]=80/20 (д, е), [Mo]/[W]=50/50 (ж, з).

184

Разделение спектра кислорода в исследуемых образцах (рис. 3.47) было проведено на три линии с энергиями связи 531.0, 532,4 и 533,6 эВ, которые соответствуют длинам связей Ме-О, Ме-ОН, а также кислорода в составе адсорбированной воды H<sub>2</sub>O ads. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в составе кластеров связей Ме-О, Ме-ОН, а также адсорбированной воды.



Рис. 3.47. РФЭС спектр О молибден-вольфрамовых кластеров, выделенных из дисперсий различного состава: [Mo]/[W]=95/5 (a), [Mo]/[W]=90/10 (б), [Mo]/[W]=80/20 (в), [Mo]/[W]=50/50 (г).

### 3.3.2. Плотность частиц дисперсной фазы гидрозолей молибденовых и молибденвольфрамовых синей

Рентгеноаморфность частиц и их высокая гидратация находит свое отражение и на плотности частиц гидрозолей. На основании экспериментальных данных о плотности гидрозолей с различной концентрацией дисперсной фазы (обработанных в координатах уравнения 2.9), а также в предположении, что объем золя является аддитивной величиной по отношению к объемам дисперсной фазы и дисперсионной среды, были рассчитаны значения плотности частиц.

Согласно проведенным расчетам, плотность частиц дисперсий молибденовых синей, полученных с использованием различных восстановителей составила 1,00 – 1,10 ±0,05 г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о достаточно высокой степени гидратации частиц. Фактически торообразные кластеры являются пустотелыми структурами с сильно лиофилизированной поверхностью за счет наличия ОН-групп и связанной H<sub>2</sub>O.

Для гидрозолей молибден-вольфрамовых синей значения плотности частиц составили также 1,00 ± 0,05 г/см<sup>3</sup>.

### 3.3.3. Электроповерхностные свойства гидрозолей молибденовых и молибденвольфрамовых синей

#### Электроповерхностные свойства гидрозолей молибденовых синей

В качестве характеристики электроповерхностных свойств дисперсий использовался электрокинетический потенциал. Результаты измерений электрокинетического потенциала частиц серии образцов молибденовых синей с различной величиной рН приведены на рис. 3.48<sup>\*</sup>.



Рис. 3.48. Зависимость электрокинетического потенциала частиц молибденовых синей от величины pH дисперсионной среды. Восстановитель – глюкоза (1), гидрохинон (2), аскорбиновая кислота (3).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. 2015. №1. Т.77. С. 3-8.

Как видно из приведенных на рис. 3.48 данных, в области значений pH от 3,0 до 0,8 частицы молибденовых синей заряжены отрицательно. Максимальное (по абсолютной величине) значение электрокинетического потенциала (-28 мВ) соответствует области pH ~ 2,0-2,5.

В области значений pH от 2,0 до 0,8 происходит падение абсолютного значения ζ-потенциала, сопровождаемое сменой знака при значении pH, равном 0,5. Полученное значение близко к положению изоэлектрической точки для триоксида молибдена MoO<sub>3</sub>, которая согласно литературным данным, находится в интервале значений pH от 0,5 до 2,0 [229].

В отличие от гидрозолей оксидов и гидроксидов металлов, зависимость ζпотенциала которых от pH, хорошо согласуется с распределением гидролизованных форм металла, для трактовки результатов измерений ζ-потенциала молибденовых синей данный подход использовать не совсем корректно.

В первую очередь, необходимо отметить, что дисперсная фаза молибденовых синей представлена гигантскими полиоксомолибдатами торообразной формы, структура которых определяется рядом условий, в том числе и значением pH дисперсионной среды. Во-вторых, большинство имеющихся в литературе данных о распределении ионов Мо относится к его шестивалентному состоянию, тогда как молибденовые сини представляют собой кластерное соединение, содержащее Мо<sup>V</sup> и Мо<sup>VI</sup>.

Для объяснения полученных зависимостей необходимо обратится к строению кластерных полиоксоанионов молибдена. В таблице 3.5 приведены формулы кластерных соединений молибдена Мо<sub>154-х</sub> в зависимости от величины pH.

Таблица 3.5.

pН	Обозначение	Структура кластера	Ссылка	
3,0-4,5	Mo <sub>138</sub>	$[Mo_{138}O_{410}(OH)_{20}(OH_2)_{46}]^{40}$	[167]	
3,3-2,5	Mo <sub>142</sub>	$[Mo_{142}O_{400}(OH)_{52}(OH_2)_{38}]^{28}$	[167]	
1,7	Mo <sub>148</sub>	[Mo <sub>142</sub> O <sub>436</sub> (OH) <sub>15</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> ] <sup>27-</sup>	[167]	
1,4	Mo <sub>150</sub>	$[Mo_{150}O_{442,5}(OH)_{11,5}(OH_2)_{64}]^{24,5}$	[167]	
1,5-2,0	M0154	$[Mo_{154}O_{462}(OH)_{14}(OH_2)70]^{14}$	[166]	

Структура кластеров молибдена при различных значениях рН среды

Как видно из представленных данных, в диапазоне pH от 1,0 до 3,0 наблюдается распределение кластерных соединений молибдена Мо<sub>154-х</sub>. С ростом pH происходит увеличение значения x, структура кластера становится более дефектной, при этом наблюдается рост заряда аниона. Похожая зависимость наблюдается и на рис. 3.48. С увеличением pH наблюдается рост абсолютной величины ζ-потенциала.

Следует также отметить, что значения ζ-потенциала были определены для разбавленных молибденовых синей, что обусловлено требованиями пробоподготовки образцов для исследований. При разбавлении происходило существенное снижение ионной силы дисперсионной среды (от 300 до 30 моль/м<sup>3</sup>), что обусловлено падением концентрации хлорида аммония, находящегося в дисперсионной среде гидрозолей. При таком разбавлении расчетное значение толщины диффузной части двойного электрического слоя изменяется от 1 до 6 нм.

Для подтверждения того, что абсолютные значения электрокинетического потенциала частиц молибденовой сини зависят от концентрации дисперсной системы (поскольку синтез сини сопровождается образованием хлорида аммония) измерения ζ-потенциала частиц были проведены при различных концентрациях молибденовой сини (см. рис. 3.49).



Рис. 3.49. Зависимость электрокинетического потенциала от величины pH при различных концентрациях дисперсной фазы молибденовых синей: 0,005 мас. % (1), 0,01 мас. % (2). Восстановитель – глюкоза (а), аскорбиновая кислота (б).

Как видно из приведенных данных, изменение концентрации в 2 раза приводит к тому, что значения ζ-потенциала (по абсолютной величине) резко снижаются. Исходя из этого можно полагать, что в концентрированных системах диффузный слой имеет очень небольшую протяженность. Подобные закономерности наблюдаются и при

188

использовании других восстановителей. Это следует из сравнения данных, приведенных на рисунках 3.49,а и 3.49,б.

Устойчивости молибденовых синей при столь малых значениях ζ-потенциала (менее 10 мВ) и высоких концентрациях электролита (хлорида аммония) указывает на то, что агрегативная устойчивость данных дисперсных систем обеспечивается не тольео электростатическим фактором.

Полученные результаты можно объяснить значительным вкладом структурной составляющей расклинивающего давления в устойчивость данных систем. На ее значительную роль указывают данные о наличии в структуре молибденовых кластеров значительного количества молекул воды, играющих роль лигандов (см. рис 3.8). А для дисперсий, синтезированных с использованием глюкозы, необходимо учитывать и адсорбционный фактор, поскольку в дисперсионной среде присутствует глюкоза и продукт ее окисления.

#### Электроповерхностные свойства гидрозолей молибден-вольфрамовых синей

Аналогичные исследования были проведены для гидрозолей молибденвольфрамовых синей. Были приготовлены серии образцов с различной величиной рН дисперсионной среды и проведены измерения ζ-потенциала. Полученные зависимости приведены на рис. 3.50.



Рис. 3.50. Зависимость электрокинетического потенциала частиц молибденвольфрамовых синей от величины pH дисперсионной среды.

Из приведенных данных видно, что зависимость ζ-потенциала частиц бинарных систем от величины pH дисперсионной среды аналогична той, что наблюдается у молибденовых синей. В области pH от 3,0 до 0,8 ζ-потенциал является отрицательным, при этом максимальное по абсолютной величине значение электрокинетического потенциала для молибден-вольфрамовых синей соответствует области pH ~ 2,0-2,5.

В области значений pH от 2,0 до 0,8 происходит падение абсолютного значения ζпотенциала, сопровождаемое сменой его знака. При значении pH, равном 0,5, значение электрокинетического потенциала составляет менее + 5 мВ.

Столь незначительные отличия в электроповерхностных свойствах молибденовых и молибден-вольфрамовых синей можно объяснить близостью положений изоэлектрических точек оксидов молибдена и вольфрама, которые, согласно литературным данным, находятся в интервале pH от 0,3 до 2,0 [249]. А также, схожим строением совместных кластерных соединений молибдена и вольфрама, образующихся в условиях синтеза.

# 3.3.4. Интервалы значений pH, в которых гидрозоли молибденовых и молибден-вольфрамовых синей агрегативно устойчивы

Для синтезированных молибденовых синей было определены интервалы значений pH, в пределах которых они являются стабильными. Изменение величины pH осуществлялось добавкой растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в исходные дисперсии молибденовой сини (pH=2,0). Для полученных образцов проводилось измерение оптической плотности в течение месяца. Некоторые из полученных данных приведены на рис. 3.51.

Во всех образцах, независимо от используемого восстановителя, при низких значениях pH (pH<1,0) наблюдается коагуляция частиц и выпадение осадка. Неустойчивость исследуемых систем в данной области pH обусловлена снижением абсолютной величины  $\zeta$ -потенциала (см. рис. 3.48) и приближением к pH<sub>иэт</sub>. В области pH < 0,8, в которой частицы имеют малый положительный  $\zeta$ -потенциал, дисперсии неустойчивы и в них протекает быстрая коагуляция. При pH > 2,0 – 3,0 наблюдается обесцвечивание дисперсии, что обусловлено растворением частиц молибденовых синей и образованием различных молибдат ионов [127].



Рис. 3.51. Зависимость оптической плотности от величины pH дисперсионной среды дисперсий молибденовых синей, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б), аскорбиновой кислоты (в). Длина волны – 750 нм. (Цифрами обозначено число суток, прошедших после приготовления образцов).

Интересно отметить, что наиболее узкая область значений pH, в которой дисперсии молибденовых синей сохраняют устойчивость, наблюдается у образцов, синтезированных с использованием гидрохинона в качестве восстановителя. Наибольший интервал pH (от 1,5 до 3,0) наблюдается у образцов, синтезированных с использованием глюкозы. Такую разницу можно объяснить, учитывая роли, которую играют восстановителя в данных дисперсных системах. Так, например, гидрохинон является только восстановителем в химической реакции, продукты его окисления не взаимодействуют с частицами дисперсной фазы.

Глюкоза и глюконовая кислота являются известными стабилизаторами различных дисперсий, они замедляют их коагуляцию, так как способны адсорбироваться на поверхности частиц, создавая защитную оболочку [230, 231].

Области pH устойчивости молибден-вольфрамовых синей аналогичны таковым для молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты (см. puc.3.52). При значениях pH менее 1,0 наблюдается коагуляция частиц с последующей седиментацией и образованием осадка. При pH более 2,5 наблюдается растворение частиц и обесцвечивание образцов.



Рис. 3.52. Зависимость оптической плотности от величины pH дисперсионной среды дисперсий молибден-вольфрамовых синей различного состава: Mo:W = 95:5 (a), Mo:W = 90:10 (б) Mo:W = 80:20 (в) Mo:W = 50:50 (г). (Цифрами обозначено число суток, прошедших после приготовления образцов).

Таким образом, дисперсии молибденовых и молибден-вольфрамовых синей обладают агрегативной и химической устойчивостью в области pH ~1,0 – 2,0-2,5, в

области, где ζ-потенциал имеет отрицательное значение. Изменения при более высоком значении pH обусловлены деструкцией молибденовых кластеров, сопровождаемой образованием растворимых молибдат и вольфрамат ионов. В области pH менее 1,0 наблюдается коагуляция частиц с их последующей седиментацией.

# 3.3.5. Агрегативная устойчивость гидрозолей молибденовых синей в присутствии электролитов

Как известно, дисперсные системы, обладающие электростатическим фактором устойчивости, достаточно чувствительны к введению электролитов. Их агрегативную устойчивость принято характеризовать величинами порогов быстрой коагуляции в присутствии различных электролитов.

Молибденовые сини как дисперсные системы обладают рядом особенностей. В частности, известно, что добавление ряда ионов может приводить к смещению равновесия в системе кластер - молибдат ионы в сторону их деструкции.

В данном разделе в качестве примера будут рассмотрены два электролита: NH4Cl и KCl. Влияние электролитов будет рассмотрено в той области pH, в которой молибденовые сини обладают максимальным значением ζ-потенциала (pH = 2,8).

Для уточнения к какому типу электролитов относятся хлорид аммония и калия по отношению к частицам золей молибденовых синей данные об электрокинетическом потенциале были обработаны в координатах линейной формы уравнения Гуи-Чепмена (2.11):

$$\ln \varphi_x = \ln \varphi_\delta - \kappa x,$$

где к – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС, которая рассчитывается по соотношению (2.12):

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}$$

Из уравнений (2.11) и (2.12) следует, что при использовании индифферентного электролита экспериментальные данные о влиянии добавок электролита на величину электрофоретической подвижности ( $\zeta$ -потенциала) должны описываться линейной зависимостью в координатах ln  $\zeta$  -  $\sqrt{I}$ , что и подтверждают данные, приведенные на рис. 3.53.



Рис. 3.53. Зависимость величины дзета-потенциала частиц золя молибденовых синей от концентрации электролитов (а). Зависимость  $\ln \zeta$  от  $\sqrt{I}$  (б). Золи молибденовых синей получены с использованием глюкозы в качестве восстановителя. pH = 2,0.

Полученные зависимости (рис. 3.53, б) свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях добавляемые электролиты главным образом вызывают сжатие диффузной части ДЭС, то есть эти электролиты является индифферентным по отношению к ДЭС исследуемой дисперсной системы.

Однако следует отметить, что поведение гидрозолей молибденовых синей в присутствии этих электролитов различно. В присутствии КСІ происходит коагуляция частиц с последующей седиментацией. Добавки же NH4Cl не вызывают никаких существенных изменений, гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость.

Добавление КСІ часто используется для выделения кристаллических частиц из молибденовых синей [142, 152]. Отмечается, что эффект агрегации достигается за счет высаливания, которое происходит вследствие нарушения сольватных связей между полианионом и растворителем (водой). Дегидратация, вызванная связыванием молекул воды в гидратную оболочку ионов электролита, приводит к агрегации частиц.

Для оценки эффективности воздействия того или иного электролита на дисперсную фазу, можно воспользоваться лиотропным рядом, который для однозарядных катионов выглядит следующим образом (катионы выстроены согласно уменьшению теплоты гидратации их гидратации) [232]:

 $Li^+>Na^+>NH_4^+>K^+>Rb^+>Cs^+>Tl^+>Ag^+$ 

194

Согласно приведенному ряду, теплота гидратации NH<sub>4</sub><sup>+</sup> больше энергии гидратации K<sup>+</sup>, что не согласуется с результатами эксперимента. Однако, такое противоречие неоднократно отмечалось в работах, посвященных изучению устойчивости различных молибденоксидных кластерных соединений [142, 152].

В данных работах было отмечено, что независимо от положения катиона в лиотропном ряду, добавки солей, катионы которых входят в состав полиоксомолибдатного кластера, не оказывают коагулирующего действия.

Так, например, кластер состава (NH<sub>4</sub>)<sub>42</sub>[(Mo)Mo<sub>5</sub>O<sub>21</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)<sub>12</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>COO)<sub>80</sub>] сохраняет свою стабильность в присутствии таких электролитов, как NH<sub>4</sub>Cl, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. А добавки KCl или NaCl вызывают коагуляцию.

В настоящей работе при использовании молибдата аммония в синтезе молибденовой сини, вероятно, происходит образование кластера состава (NH<sub>4</sub>)<sub>14</sub>[Mo<sub>154</sub>O<sub>462</sub>(OH)<sub>14</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>]. Поэтому соли аммония могут рассматриваться как индифферентные электролиты по отношению к данной дисперсной системе.

Порог коагуляции в присутствии KCl (pH = 2,8) составляет 0,3 моль/л. С учетом электролита (NH<sub>4</sub>Cl), образующегося при синтезе молибденовых синей, суммарная концентрация одно-одно валентных электролитов в дисперсионной среде, составляет 0,377 моль/л. При этом величина ζ-потенциала при концентрации электролита выше 0,3 моль/л составляет порядка -0,6 мВ, что еще раз подтверждает высказанное ранее предположение о том, что агрегативную устойчивость гидрозолей молибденовых синей обеспечивает не электростатический фактор устойчивости, а сольватный (структурный).

Следует отметить, что влияние вышеуказанных электролитов имеет аналогичный характер и на гидрозоли молибденовых синей, синтезированных с использованием других восстановителей (гидрохинона и аскорбиновой кислоты), и на гидрозоли молибден-вольфрамовых синей.

## 3.3.6. Реологические свойства гидрозолей молибденовых и молибден-

#### вольфрамовых синей

Для определения реологических свойств молибденовых синей были приготовлены серии образцов с различной концентрацией дисперсной фазы и различным значением pH дисперсионной среды (в области агрегативной устойчивости систем).

Как показали проведенные эксперименты, дисперсии молибденовых синей, синтезированные с использованием аскорбиновой кислоты<sup>\*</sup> и гидрохинона представляют собой ньютоновские жидкости. В качестве примера на рис. 3.54 приведены кривые течения и зависимости вязкости от нагрузки для молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты.



Рис. 3.54. Кривые течения и зависимости вязкости от нагрузки для гидрозолей молибденовых синей с разной концентрацией дисперсной фазы. (Восстановитель – аскорбиновая кислота, pH = 1,5).

Из полученных данных следует, что кривые течения в исследуемом диапазоне концентраций представляют собой линейный зависимости, проходящие через начало координат, что говорит о том, что эти гидрозоли представляют собой ньютоновские жидкости, обладающие малой вязкостью. На рисунке 3.55,а эти же данные представлены в координатах уравнения Эйнштейна. Как видно из представленных зависимостей, варьирование pH дисперсионной среды (в интервале сохранения агрегативной устойчивости) не оказывает сильного влияния на величину вязкости.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материал данного раздела получен совместно при выполнении выпускной квалификационной работы Новаевой Е.П. (научный руководитель – Гаврилова Н.Н.) и частично опубликован в работе Новаева Е.П. «Реологические характеристики дисперсий молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты», М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. 47 с.



Рис. 3.55. Зависимости удельной вязкости от концентрации молибденовых синей и pH дисперсионной среды (а). Зависимость удельной вязкости при pH = 1,2 от концентрации молибден-вольфрамовых синей и состава частиц (б). (Восстановитель – аскорбиновая кислота).

Аналогичные зависимости наблюдались и при исследовании реологических свойств молибден-вольфрамовых синей, вязкость которых в основном определяется концентрацией дисперсной фазы (см. 3.55,б) и практически не зависит от состава частиц.

Интересно отметить, что в исследуемом диапазоне концентраций (до 7,5 % мас.) зависимость удельной вязкости является линейной, что свидетельствует об отсутствии электровязкостных эффектов, которые характерны для гидрозолей ряда оксидов SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и CeZrO<sub>2</sub> (которые были рассмотрены в Главе II, стр 105).

Подобное поведение может быть обусловлено высоким значением ионной силы из-за наличия в дисперсионной среде NH<sub>4</sub>Cl, что приводит к существенному сжатию ДЭС. О чем отмечалось в подразделе 3.3.3.

Для гидрозолей молибденовых синей с различным значением pH была проведена оценка толщины поверхностных слоев (δ) с использованием уравнения Эйнштейна. Для этого из экспериментальных данных находили объемную долю дисперсной фазы с учетом поверхностных слоев (2.15), рассчитывали толщину поверхностных слоев δ с использованием уравнения (2.18):

$$\delta = r \left[ \left( \frac{\varphi_{\Gamma}}{\varphi} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

В качестве радиуса частиц золей *r* использовали значение радиуса торообразного кластера, равного 1,7 нм [142, 152]. Согласно данному алгоритму, были рассчитаны толщины поверхностных слоев частиц молибденовых синей при различных значениях pH дисперсионной среды. Проведенные расчеты показали, что толщина поверхностных слоев в рассматриваемом диапазоне pH составляет 1,4 нм.

Аналогичные результаты были получены при исследовании дисперсий молибденовых синей, синтезированных с использованием гидрохинона. Дисперсии представляют собой ньютоновские жидкости, вязкость которых в основном определяется концентрацией дисперсной фазы и слабо зависит от величины pH.

Интересно отметить, что при попытке получить более концентрированные системы при концентрациях более 18 мас. % наблюдается переход из золя в гель. Можно предположить, что образование геля есть результат возникновения стесненных условий, приводящих к перекрытию поверхностных слоев и фиксации частиц на определенных расстояниях, поскольку при столь малых размерах кластеров их частичная концентрация в золях достаточно велика.

Для подтверждения данного предположения был произведен расчет среднего расстояния между частицами по алгоритму, приведенному в разделе 2.3.6. Отличие в расчетах заключалось в использовании толщины не диффузной части ДЭС, а толщины поверхностного слоя, определенного из реологических данных.

Расчет проводился в предположении, что при возникновении стесненных условий, образуется простейшая кубическая упаковка частиц, в таком случае можно оценить среднее расстояние между частицами дисперсной фазы. Расстояние между частицами (h<sub>cp</sub>) может быть рассчитано с использованием уравнения (2.14):

$$h_{\rm cp} = h_0 - d = \frac{1}{\sqrt[3]{\nu}} - d,$$

где где  $h_{cp}$  – среднее расстояние между поверхностями частиц,  $h_0$  – расстояние между центрами частиц, d – среднемассовый диаметр частиц, v – частичная концентрация золя.

Результаты расчетов для золей разной концентрации приведены в таблице 3.5. Расчет проведен с использованием величины диаметра торообразного кластера (d = 3,4 нм) [162]. Для сопоставления приведены значения средних расстояний между частицами h<sub>cp</sub>, рассчитанные без учета поверхностных слоев.

Как видно из представленных данных, без учета поверхностных слоев среднее расстояние между частицами получается равным от 102 до 36 нм. Т.е. в рассматриваемом

диапазоне концентраций частицы находятся на довольно значительных расстояниях друг от друга. При учете вклада размеров поверхностного слоя происходит существенное увеличение эффективного объема частиц, что в свою очередь приводит к уменьшению расстояния между ними. Как видно из представленных в таблице 3.6 результатов, существует минимальная концентрация золя, выше которой расстояние между поверхностями частиц становится меньше удвоенной толщины поверхностного слоя (эта величина приведена в таблице), то есть происходит их перекрывание. Сером цветом в таблице выделены данные, которые как раз соответствуют условию  $h_{cp} \le 2\delta$ , такому условияю соответствуют дисперсии с концентрацией порядка 20 мас. %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 3.6.

Значения среднего расстояния h<sub>cp</sub> между частицами в золях молибденовых синей при различных концентрациях дисперсной фазы

	Сзоля,	1	2	3	4	5	6	7	8	10	15	20
	мас.%											
pН	2δ, нм			Среднее расстояние между частицами h <sub>cp</sub> , нм								
1,5	2,8	12,6	10,0	8,7	7,8	6,8	6,4	5,1	4,8	3,4	3,0	2,6
без учета	-	102	80,8	70,2	63,4	58,6	54,9	52,0	49,6	45,8	39,0	35,6
пов.слоев												

Совсем иная ситуация наблюдается при рассмотрении реологического поведения молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя.

На рис. 3.56 приведены кривые течения, а на 3.57 - зависимость вязкости от нагрузки для молибденовых синей с различной концентрацией дисперсной фазы, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя ([R]/[Mo] = 7, pH = 2,8)\*.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материал данного раздела был получен при выполнении работ по проекту РФФИ 12-03-90030-Бел\_а «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе МохОу для конверсии углеводородов» и частично опубликован в работе Мячина М.А. «Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С золь-гель методом»...Дис. канд.хим.наук. М.: 2019. 154 с.



Рис. 3.56. Кривые течения дисперсий молибденовой сини с разной концентрацией дисперсной фазы. (Восстановитель – глюкоза, pH = 2,8).



Рис. 3.57. Зависимость вязкости молибденовых синей от нагрузки. (Восстановитель – глюкоза, pH = 2,8).

Как видно из представленных данных кривые течения и зависимости вязкости от нагрузки не являются линейными, на них можно выделить несколько характерных участков, указывающих на разрушение имеющейся структуры. При малых величинах сдвига на кривых течения наблюдается небольшой линейный участок, т.е. система ведет себя как ньютоновская жидкость с максимальной вязкостью. Такое поведение дисперсных систем обычно связывают с тем, что при малых скоростях сдвига скорость разрушения структуры и скорость ее восстановления примерно равны.

При этом стоит отметить, что дисперсии молибденовых синей обладают очень высокой вязкостью неразрушенной структуры (до 1500 мПас для молибденовой сини с концентрацией 7,5 % мас.).

200

Вторая особенность реологического поведения дисперсий заключается в том, что разрушение структуры происходит при очень малых значениях напряжения сдвига (менее 1 Па), что не является характерным, например, для гидрозолей оксидов металлов.

Поскольку при синтезе молибденовых синей восстановитель и продукты его окисления остаются в дисперсионной среде, то для установления влияния среды на реологическое поведение гидрозолей были получены кривые течения и зависимость вязкости от нагрузки отдельно для раствора глюкозы (440 г/л, pH = 2,8), которые приведены на рис. 3.58.



Рис. 3.58. Кривая течения (а) и зависимость вязкости от нагрузки (б) для раствора глюкозы (pH = 2,8).

Из полученных данных следует, что наблюдается некоторая аналогия между реологическими свойствами молибденовых синей и раствора глюкозы. При малых скоростях сдвига раствор глюкозы также обладает высокой вязкостью, соответствующей неразрушенной структуре, а затем, с ростом скорости, вязкость резко падает. И это происходит при очень малых напряжениях сдвига.

Таким образом можно заключить, что наличие структуры в молибденовых синях, синтезированных с использованием глюкозы, обусловлено, как минимум частично, свойствами дисперсионной среды, в которой содержится глюкоза и продукты ее окисления.

#### 3.3.7. Диспергируемость ксерогелей молибденовых синей

Гидрозоли молибденовых и молибден-вольфрамовых синей можно сконцентрировать упариванием до более высоких концентраций дисперсной фазы. При определенных концентрациях происходит образование геля, высушивание которого приводит к образованию стеклообразного материала.

Высокая степень гидратации частиц обеспечивает возможность повторного самопроизвольного диспергирования ксерогелей в воде, сопровождаемое образованием золей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

Для изучения влияния температуры сушки на диспергируемость ксерогелей были приготовлены серии ксерогелей, которые сушились при комнатной температуре, а затем при температурах 50, и 100°C в течение 1 часа. Полученные образцы промывались дистиллированной водой и спиртом. Затем полученные образцы ксерогелей равной массы помещались в дистиллированную воду. В качестве исследуемых объектов выступали ксерогели молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты.

Способность к самопроизвольному диспергированию оценивалась на основании полноты диспергирования ксерогеля (степень диспергирования) с контролем среднего гидродинамического диаметра с использованием ФКС. Как показали предварительные эксперименты, температура сушки менее 100°С не оказывает влияние на полноту диспергирования. Независимо от используемого восстановителя, ксерогели полностью пептизируются в воде с образованием устойчивых гидрозолей. При этом по данным ФКС сохраняется исходный размер частиц (средний гидродинамический радиус), равный 2 нм.

Поскольку из литературных данных известно, что молибденоксидные кластеры в определенных условиях неустойчивы, и подвергаются деструкции (за счет перехода в исходные строительные блоки или окисления Mo<sup>V</sup>) [204, 253], то для контроля состояния дисперсной фазы были измерены спектры электронного поглощения и ИК-спектры.

На рис. 3.59 приведены электронные спектры поглощения золей молибденовых синей, полученных диспергированием ксерогелей, подвергшихся сушке при различных температурах. Как видно из представленных данных, на спектрах присутствуют основные полосы поглощения, соответствующие торообразным кластерам. Увеличение температуры сушки ксерогелей до 100°С не приводит к разрушению их структуры, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными по термическому разложению полиоксометаллатов молибдена [184, 233].



Рис. 3.59. Спектры электронного поглощения золей молибденовых синей, полученных диспергированием ксерогелей, подвергшихся сушке при различных температурах. Восстановитель: глюкоза (а), гидрохинон (б), аскорбиновая кислота (в).

При этом необходимо отметить, что несмотря на полное диспергирование ксерогелей, полученных сушкой при 100°С, получаемые гидрозоли обладают довольно низкой устойчивостью. С течением времени в них наблюдается коагуляция частиц и образование осадка, что в свою очередь сопровождается падением оптической плотности. По данным ФКС в этих золях образуются агрегаты различных размеров.

Наименьшей устойчивостью обладают золи, полученные диспергированием ксерогелей, синтезированных с использованием гидрохинона. Образование агрегатов происходит в первый день после диспергирования.

Для объяснения полученных результатов были привлечены данные ИКспектроскопии, которые для ксерогелей, полученных сушкой при 100°С, приведены на рис. 3.60.



Рис. 3.60. ИК-спектры ксерогелей, полученных сушкой молибденовых синей, синтезированных с использованием различных восстановителей: глюкозы (а), гидрохинона (б), аскорбиновой кислоты (в). Температура сушки ксерогелей - 100°С

Как видно из приведенных данных, наибольшие изменения, по сравнению с ИКспектрами ксерогелей, полученных сушкой при 25°С (см. рис. 3.39) наблюдаются в области 1500-3000 см<sup>-1</sup>, которые сопровождаются изменениями интенсивности полос 1614 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания  $\delta H_2O$ ), а также полос в области 3100 и 3500 см<sup>-1</sup> (колебания v(OH...H)).

Наибольшие изменения интенсивности данных полос наблюдаются в образцах ксерогелей, синтезированных с использованием гидрохинона и глюкозы. Что коррелирует с данными о потере агрегативной устойчивости золей, полученных из соответствующих ксерогелей.

Наименьшие изменения в ИК-спектрах наблюдаются в образце, синтезированном с использованием аскорбиновой кислоты. Вероятно, температура дегидратации частиц, зависит от используемого восстановителя.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что устойчивость молибденовых синей обеспечивается целым набором факторов: электростатическим, структурным, а также адсорбционным. Вклад каждой из составляющих зависит от используемого восстановителя при синтезе молибденовых синей.

Существенным фактором агрегативной устойчивости гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей является структурный фактор, обусловленной высокой гидратацией частиц.

В пользу этого предположения свидетельствуют данные по устойчивости синей в присутствии электролитов. Коагуляция наблюдается лишь при добавлении электролита, способного разрушить гидратную оболочку, которая окружает поверхность кластера. В том случае, если разрушения структуры сольватного слоя не происходит, гидрозоли агрегативно устойчивы в растворах этих электролитов.

О важной роли структурного фактора устойчивости говорит и самопроизвольное диспергирование ксерогелей, получаемых сушкой молибденовых синей. При этом температура сушки может достигать 100°С. Свойства гидрозолей (средний гидродинамический радиус, концентрация золя), полученных диспергированием ксерогелей, не отличаются от аналогичны свойств исходных гидрозолей.

#### 3.4. Выводы:

1. Разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденовых синей с использованием органических восстановителей: глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты.

**2.** Установлены условия (мольные соотношения [R]/[Mo], [H]/[Mo], значение pH) формирования частиц дисперсной фазы, которые представлены молибденоксидными частицами/кластерами торообразной формы Мо<sub>154-х</sub>.

3. Впервые синтезированы агрегативно устойчивые гидрозоли молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне составов (95 ≥ [Mo]/[W] ≥ 50) с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя.

**4.** Определены интервалы значений pH, в пределах которых гидрозоли молибденовых и молибден-вольфрамовых синей агрегативно устойчивы. Показано, что коагуляцию частиц гидрозолей вызывают электролиты, способные разрушать сольватную оболочку частиц молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. В присутствии других электролитов гидрозоли молибденовых и молибден-вольфрамовых синей устойчивы даже в их насыщенных растворах.

**6.** Установлено, что ксерогели, полученные сушкой гидрозолей, обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием золей требуемой концентрации без ввода дополнительного стабилизатора. Температура сушки не должна превышать 100°C.

7. Гидрозоли молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, синтезированные с использованием аскорбиновой кислоты, представляют собой ньютоновские жидкости, вязкость которых зависит не только от концентрации дисперсной фазы, но и от величины рН дисперсионной среды. Реологическое поведение молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы определяется в основном свойствами дисперсионной среды.

8. Из данных о коллоидно-химических свойствах молибденовых и молибденвольфрамовых синей следует, что агрегативная устойчивость обеспечивается наличием нескольких факторов, одним из которых является структурный фактор, обусловленный высокой степенью гидратации частиц.

#### Глава 4

## РАЗРАБОТКА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> И Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

#### Современные тенденции в области технологии приготовления катализаторов

Большинство промышленных каталитических процессов основаны на гетерогенном катализе. Гетерогенный катализ является достаточно динамично развивающейся областью. В настоящее время можно выделить следующие основные направления его развития [50]:

- Создание теории, которая прогнозировала бы каталитическую активность;

- Создание научных основ технологии катализаторов;

- Развитие научных основ технологии каталитических процессов.

Остановимся более подробно на втором направлении. Основной целью создания научных основ приготовления катализаторов является разработка теоретических основ и экспериментальных подходов к синтезу катализаторов с заданными свойствами. Для достижения этой цели необходимо решить задачу целенаправленного синтеза катализатора с заданным химическим и фазовым составом и требуемой текстурой.

Многие годы состав и рецептура приготовления большинства катализаторов основывались на эмпирическом подходе, что было обусловлено, как многообразием каталитических систем, для которых было сложно выявить общие закономерности, так и общим уровнем развития физико-химических методов анализа их свойств [234, 235]. Однако, в настоящее время, благодаря стремительному развитию науки о катализе, появлению и доступности современных методов исследования, происходит становление новой области – научных основ приготовления катализаторов [50].

В настоящее время наибольшее распространение получили традиционные методы получения катализаторов: осаждения, нанесения, механического смешения и термического разложения солей [50]. Каждый из перечисленных методов обладает рядом преимуществ и ограничений.

Особо актуальной в настоящее время является разработка способов синтеза, позволяющих синтезировать как массивные, так и нанесенные катализаторы. При этом при получении того или иного типа, целесообразно было бы использовать общие

установленные закономерности, действующие на каждом из этапов приготовления катализаторов.

Применительно к золь-гель методу получения различных каталитических систем необходимо еще раз подчеркнуть его многостадийность (см. табл. 1.1, в которой приведены основные стадии золь-гель процесса с указанием варьируемых параметров), которая предоставляет возможность управления свойствами конечного продукта на каждой стадии, что позволяют сделать далеко не все традиционные технологии.

Для реализации золь-гель метода получения катализаторов в первую очередь необходимо установить закономерности формирования фазового состава и текстуры катализатора. Помимо решения основных задач также необходимо рассмотреть особенности систем CeZrO<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-WC и те проблемы, которые стоят перед разработкой способов синтеза катализаторов на основе данных соединений.

#### Особенности каталитических систем Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Бинарные оксиды  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  относятся к наиболее распространенному классу оксидных гетерогенных катализаторов. Они нашли широкое применение в качестве катализаторов различных реакций, среди которых можно отметить реакции дегидратации [236, 237], реакции водяного газа [238-241], восстановления NO<sub>x</sub> [242], парциального окисления и риформинга углеводородов [243 – 248].

Особое место занимают оксиды  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  в реакциях окисления. Они являются эффективными катализаторами окисления CO [249-251], летучих органических веществ и органических загрязнителей сточных вод [252-254], а также серы [250, 251, 255]. Наибольшую практическую значимость и известность данные оксиды получили в составе трехмаршрутных катализаторов [256-260], которые служат для дожига выхлопных газов автомобилей.

Следует отметить, что активность систем  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  в перечисленных реакциях обусловлена уникальными свойствами флюоритной структуры CeO<sub>2</sub>. Отличительной особенностью флюоритной структуры является высокая устойчивость катионной подрешетки при достаточно подвижной кислородной матрице. Атомы кислорода могут покидать решетку, образуя при этом нестехиометричные оксиды с общей формулой CeO<sub>2-x</sub>, при этом изменяется только координационное число отдельных атомов церия [50]. Таким образом, диоксид церия способен в определенных условиях (восстановительная

среда) отдавать часть кислорода с образованием большого числа вакансий, оставаясь во флюоритной структуре, затем окисляться до CeO<sub>2</sub>. Диоксид церия также характеризуется низким окислительно-восстановительным потенциалом пары Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> (+1,72 B) [261, 262].

В литературе неоднократно отмечалось, что каталитические свойства CeO<sub>2</sub>, значительно улучшаются при изменении двух факторов. К первому относится размер частиц СеО2. При переходе к наноразмерным частицам (10 нм и менее) заметно увеличивается количество дефектов кристаллической решетки, повышается кислородная емкость и как следствие, количество активных центров [263-265]. Второй фактор связан  $CeO_2$ с допированием изовалентными ионами, способными встраиваться В кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub> [266-268]. При этом также наблюдается увеличение количества кислородных вакансий, улучшение кислородной проводимости, стабилизация СеО<sub>2</sub> обладает удельной поверхности (индивидуальный низкой термической устойчивостью). Среди различных допирующих ионов наилучшие результаты показал Zr<sup>4+</sup>. И самыми распространёнными на данный момент бинарным системами на основе CeO<sub>2</sub> являются оксиды Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [269].

Внедрение ионов Zr<sup>4+,</sup> имеющих меньший размер, в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub> приводит к образованию дефектов, обуславливающих изменение физикохимических свойств данных систем: кислотно-основных свойств, особенностей кристаллической структуры, морфологии и пористости [270-272].

Необходимо отметить, что в отличие от диоксида церия, диоксид циркония может находиться в 3-х различных модификациях: низкотемпературной моноклинной (*m*-ZrO<sub>2</sub>), тетрагональной (*t*-ZrO<sub>2</sub>) и высокотемпературной кубической (*c*-ZrO<sub>2</sub>). Соответственно твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  могут также иметь различные модификации кристаллической решетки.

В настоящее время известны 5 фаз, образуемых бинарными оксидами  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ : моноклинная (*m*), кубическая (*c*) и тетрагональные фазы (t, t`, t``). Существование той или иной фазы определяется содержанием компонентов и температурой. На рис. 4.1 представлена актуальная на данный момент фазовая диаграмма бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  [134].

Согласно приведенной диаграмме (см. рис. 4.1) моноклинная фаза пространственной группы P21/с, как правило, наблюдается в бинарных оксидах при

высоком содержании ZrO<sub>2</sub> (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где x<0,15). Системы с высоким содержанием CeO<sub>2</sub> (при x>0,85) характеризуются наличием кубической фазы флюоритной структуры  $F_m 3_m$ . Именно они являются термодинамически устойчивыми фазами для данных систем [134].



Рис. 4.1. Фазовая диаграмма Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>[134].

Тетрагональные фазы t, t`, t`` относятся к пространственной группе P4<sub>2</sub>/nmc, и только одна из них, а именно t, является устойчивой, t`, t``- являются метастабильными фазами. Тем не менее в литературе встречаются данные о получении различных фаз, стабильных при комнатной температуре [273].

Особый интерес для катализа представляют твердые  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  кубической и тетрагональной модификации с высоким содержанием диоксида циркония (до 50 % мол.), поскольку такие составы обладают оптимальным сочетанием таких характеристик как высокая удельная поверхность, повышенная кислородная емкость и термостойкость и, как следствие, более высокая каталитическая активность [80, 130, 269]. Структурные отличия данных модификаций показаны на рис. 4.2.



Рис. 4.2. Модификации кристаллической решетки твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: кубическая (а), метастабильная тетрагональная t``(б) [294].

Необходимо отметить, что вышеуказанные интервалы составов, в которых существует та или иная фаза, не являются неизменными. Так, например, в работах [61, 77, 275-277] показано, что образование кубической фазы в твердых растворах  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  возможно и при более высоком содержании диоксида циркония ( $x \ge 0,4$ ). Эти данные были получены при исследовании наноразмерных частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , синтезированных методами «мягкой» химии (соосаждение, гидротермальный синтез, золь-гель метод). Авторы этих исследований объясняют полученные результаты увеличением растворимости диоксида циркония в диоксиде церия кубической модификации при уменьшении размера кристаллитов.

Таким образом для каталитического применения необходимо, чтобы метод синтеза Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> позволял получать наноразмерные частицы различного состава, при сохранении кубической или тетрагональных модификаций при значительном содержании диоксида циркония (до 50 % мол.).

Для целенаправленной и воспроизводимой реализации золь-гель метода необходимо установить закономерности формирования фазового состава, определить

границы существования фаз, а также выявить влияние различных факторов на текстурные характеристики Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

#### Особенности каталитических систем Мо<sub>2</sub>C-WC

Карбиды молибдена и вольфрама являются тугоплавкими соединениями, обладающими высокой тепло и электропроводностью, механической прочностью и термической стабильностью [278]. Данные соединения давно и успешно используются для изготовления режущих инструментов и износостойких деталей.

Рассмотрение карбидов в качестве перспективных катализаторов началось с пионерских работ Levi и Boudart, в которых была показана высокая активность карбидов в реакции изомеризации 2,2-диметилпропана [279]. Было отмечено, что активность карбидов молибдена была сопоставима с активностью платинового катализатора.

Возросший интерес к данным соединениям активизировал исследования карбидов переходных металлов как катализаторов различных реакций. В частности, была отмечена каталитическая активность карбида молибдена в реакциях разложения гидразина [280], конверсии целлюлозы [281] и гидрогенизации [282-288].

Высокая активность карбидов молибдена и вольфрама наблюдалась и в газофазных процессах, большинство из которых являются реакциями с участием водорода: окисление водорода в топливных элементах [289], метанирование [290, 291], риформинг углеводородов [292-297], селективное окисление [298], реакция водяного газа [299-302], обессеривание [303, 304], ароматизация [305], изомеризация [306, 307], селективное восстановление СО<sub>2</sub> [308, 309], а также конверсия биомассы [310, 311].

Такое схожее поведение карбидов молибдена и вольфрама с металлами платиновой группы можно объяснить особенностями строения карбидов [312-316].

Кристаллическая решетка карбидов молибдена и вольфрама может быть представлена кубической гранецентрированной, простой гексагональной или гексагональной с плотной упаковкой [317, 318]. Во всех этих случаях атом углерода находится в междоузлиевом пространстве между атомами металла (см. рис. 4.3). Таким образом в карбидах молибдена и вольфрама присутствуют сразу три типа связи: металлическая (Ме-Ме), ковалентная (Ме-С) и ионная (Ме-С) [319, 320]. Из-за встроенного атома углерода в кристаллическую решетку Ме происходит увеличение расстояния между атомами металлов, что приводит к сокращению d-полосы (орбитали)

212

атома молибдена и увеличению электронной плотности d-полосы. Кроме этого, при образовании карбида происходит взаимодействие s-р орбитали атома C с d-орбитами атома Me, что приводит к более широкому распределению энергии. Именно благодаря таким электронным свойствам карбиды молибдена и вольфрама проявляют каталитическую активность, подобную активности Pt в различных реакциях [321].



Рис. 4.3. Кристаллическая структура карбидов молибдена и вольфрама: кубическая (а), гексагональная с плотной упаковкой (б), гексагональная простая (в). (светлый - атом Мо/W, темный - атом С) [278].

Еще одним немаловажным достоинством карбидов молибдена и вольфрама, о котором сообщается в литературе, является их устойчивость к закоксовыванию и действию многих каталитических ядов [322-324]. Уникальные физико-химические свойства карбидов металлов VI группы, а также их более низкая стоимость, механическая прочность, более высокая электропроводность, позволяют рассматривать данные соединения как альтернативу катализаторам на основе металлов платиновой группы.

Подобные результаты приводят к необходимости разработки способов синтеза как массивных, так и нанесенных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама. Необходимо отметить, что эти карбиды не распространены в природе, и получить их можно только синтетическим путем. Основной задачей синтеза является получение карбидов молибдена и вольфрама с развитой удельной поверхностью.

Первым способом, разработанным для получения карбидов переходных металлов, является металлургический способ, основанный на длительной температурной обработке металла и углерода [325, 326]. Из-за высокой температуры синтеза (1200 - 1500°С) карбиды имеют очень низкую удельную поверхность (менее 10 м<sup>2</sup>/г), что ограничивает их применение в катализе.

Фазовый состав карбидов молибдена, получаемых таким способом, определяется содержанием углерода. Согласно фазовой диаграмме системы Мо-С (см. рис. 4.4,б) равновесными низкотемпературными фазами являются Мо и β-Мо<sub>2</sub>С (при содержании углерода до 33 ат.%) и Мо<sub>2</sub>С и С (при содержании углерода более 33 %). Отмечается существование моно- и нестехиометрических карбидов молибдена – МоС и МоС<sub>1-х</sub>, однако их образование возможно при достаточно высоких температурах спекания.



Рис. 4.4. Фазовые диаграммы систем W-C и Mo-C [279].

Необходимо отметить, что при получении карбида вольфрама основной низкотемпературной фазой является монокарбид WC. При низком содержании углерода равновесной с ним фазой является  $W_2C$ , а при высоком содержании – С. Для вольфрама также характерно образование нестехиометричных карбидов  $WC_{1-x}$  в области высоких температур.

В работах [278, 327] сообщается о применении металлургического способа к синтезу бинарных карбидов WC-MoC. Образование твердых растворов наблюдалось при температурах 1600-2000°С.

Встречаются работы, посвященные механохимическому способу синтеза карбидов молибдена и вольфрама, в основе которого лежат твердофазные реакции [328-330]. Проведение механической активации оксида молибдена и графита в течение 10-150 ч. приводит к образованию Mo<sub>2</sub>C и WC. Использование технического углерода и Zn в качестве восстановителя MoO<sub>3</sub> позволяет сократить время получения карбида молибдена до 15 мин [331]. Удельная поверхность синтезированного Mo<sub>2</sub>C составила всего 3 м<sup>2</sup>/г.

Наибольшее распространение получил способ температурно-программируемого восстановления (температурно-программируемой карбидизации – сокр. ТПК), который основан на реакциях газ-твердое вещество. В качестве источников молибдена и вольфрама как правило используются триоксиды  $MoO_3$  и  $WO_3$  [332-336], реже диоксиды  $MoO_2$  и  $WO_2$  [337], а в качестве источника углерода – смесь углеводородных газов (CH<sub>4</sub>,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ) с  $H_2$  или ароматические соединения [338-342]. В качестве исходных реагентов также могут быть использованы соли – паравольфрамат и гептамолибдат аммония, которые переводятся в соответствующие триоксиды путем термообработки на воздухе, а затем происходит их карбидизация с использованием описанных выше газовых смесей [324, 343].

В работах, посвященных синтезу карбидов молибдена и вольфрама методом ТПК, приводятся различные условия проведения процесса: скорость изменения температуры, конечная температура процесса, источник углерода и соотношение H<sub>2</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Достаточно детальные исследования данного процесса позволили выявить ряд основных закономерностей. Было показано, что выбор газовых смесей влияет на основные характеристики карбидов: удельную поверхность, морфологию и размер частиц, а также на каталитическую активность. Установлено, что размер частиц карбида вольфрама зависит от длины длины углеродной цепи, при ее увеличении наблюдается уменьшение

размера частиц. С увеличением длины цепи углеводорода реакционная способность карбидирующего что ведет к образованию более низших снижается агента. карбидов [344]. Установлены (неустойчивых) два различных механизма И нетопотактический) карбида (топотактический образования при изменении последовательности обработки оксидов газами [340, 341].

В работах, посвященных ТПК, отмечается возможность получения метастабильных фаз MoC<sub>1-х</sub> при достаточно низких температурах синтеза.

Метод ТПК получил широкое распространение благодаря возможности увеличения удельной поверхности карбидов, которые, как правило, являются непористыми и обладают достаточно низким ее значением. Так, например, в работе [345] приведена зависимость удельной поверхности от содержания CH<sub>4</sub> в карбидирующей смеси. Увеличение содержания CH<sub>4</sub> от 20 до 80 % приводит к возрастанию поверхности от 60 до 80 м<sup>2</sup>/г. В работе [346] удалось добиться увеличения удельной поверхности Mo<sub>2</sub>C до 110 м<sup>2</sup>/г за счет изменения конечной температуры процесса карбидирования. Аналогичные зависимости для других смесей углеводородных газов также можно найти в литературе.

Встречаются немногочисленные работы по синтезу бинарных карбидов методом ТПК. Основным подходом к синтезу бинарных карбидов является двухстадийный синтез. На первой стадии синтезируют бинарные триоксиды MoO<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub>, которые затем на второй стадии подвергаются температурно-программируемому карбидированию. Синтез триоксидов может быть осуществлен любым методом, например электрохимическим осаждением [347], химическим осаждением из паровой фазы [219], осаждением из растворов [201], термическим разложением солей [348] или золь-гель методом [199].

Общим недостатком способов, основанных на ТПК, является отложение на поверхности частиц  $Mo_2C$  углерода в виде полимерной пленки (толщина которой может достигать 12 нм), которая не только приводит к снижению удельной поверхности, но и блокирует каталитически активные центры [349]. Также следует отметить необходимость обеспечения повышенных мер безопасности при использовании в синтезе смесей  $H_2/C_nH_{2n+2}$ , что ограничивает использования данного метода в промышленных масштабах.

Менее распространенными являются жидкофазные способы получения карбидов молибдена и вольфрама. Способы синтеза, опубликованные в литературе, можно отнести

216
к реакциям восстановления, в результате которых образуется карбид молибдена, или к жидкофазному синтезу с участием растворимых органических веществ, которые при дальнейшей термообработке служат источником углерода.

В качестве примера использования реакции восстановления можно отметить работу [350], в которой предложен способ синтеза Mo<sub>2</sub>C, основанный на восстановлении металлическим натрием пентахлорида молибдена и тетрабромида углерода. Синтез проводился в бензоле, в результате реакции наблюдалось образование наноразмерных частиц  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C и MoC<sub>1-X</sub>. Карбиды вольфрама с высокоразвитой удельной поверхностью (около 140 м<sup>2</sup>/г) были синтезированы восстановлением пентахлорида вольфрама и тетрабромида углерода с использованием комплексного краун-эфира в условиях вакуума и температуры – 30 °C. Несмотря на возможность получения наноразмерных частиц, данные реакции достаточно сложно рассматривать как масштабируемый процесс.

Следующая группа работ объединена идеей использования водорастворимых органических веществ, как источника углерода. Образование карбида в таком случае происходит на стадии термообработки соединений молибдена или вольфрама и органического соединения (сахара, мочевины, гексаметилентетрамина и т.д.). Такой подход позволяет объединить стадию термообработки и стадию образования карбидов.

В работах [351, 352] в качестве источника углерода использовалась мочевина. Пентахлорид молибдена смешивался с этиловыми спиртом и мочевиной, в результате реакции образовывался гель, термообработка которого в инертной среде приводила к образованию наночастиц α-Mo<sub>2</sub>C. Удельная поверхность продукта составила 22 м<sup>2</sup>/г.

В работе [353] использовался раствор сахарозы (глицина, аланина) который добавлялся при постоянном перемешивании к раствору гептамолибдата аммония, после чего образующийся гель подвергался сушке и термообработке. Было показано, что образование карбидов молибдена происходит при достаточно низких температурах. При этом в зависимости от количества сахарозы наблюдалось образование различных модификаций Мо<sub>2</sub>С.

Аналогичный синтез был осуществлен для получения карбида вольфрама [354]. В качестве исходных реагентов использовали паравольфрамат аммония, азотную кислоту, мочевину и глюкозу. При смешении реагентов образовывался гель, который затем подвергался сушке и термообработке в токе аргона при различных температурах в диапазоне 800-1100°C. При определенных условиях образовывался WC с размером

частиц менее 200 нм. Фазовый состав продуктов синтеза определялся соотношением W/глюкоза, содержание аморфного углерода в продукте составляло менее 9 мас. %.

На основании анализа литературных данных можно заключить, что синтез карбидов молибдена и вольфрама с использованием растворов и углеродсодержащего прекурсора (органических веществ) является наиболее подходящим вариантом, поскольку позволяет в широких пределах варьировать состав частиц, а также проводить процесс при более низких температурах (900°C) без участие взрывоопасных газовых смесей (как в методе ТПК). Немаловажным преимуществом использования органических веществ является возможность регулирования соотношения Ме/орг. вещество, что позволяет избежать образования свободного углерода на поверхности частиц.

Таким образом, в области получения карбидов молибдена и вольфрама актуальной задачей является разработка способа синтеза данных соединений с высокой удельной поверхностью. При этом способ синтеза должен обеспечивать воспроизводимые свойства продукта, быть технологически простым и масштабируемым. В настоящее время карбиды молибдена и вольфрама синтезируют высокотемпературным спеканием или методом температурно-программируемого карбидирования, который не позволяет предотвратить образование пленки полимерного углерода на поверхности частиц. Наиболее гибким вариантом получения карбидов является синтез из растворов с применением органических веществ, которые являются источником углерода.

# Структурированные и мембранные катализаторы как перспективные каталитические системы для высокотемпературных реакций

Одной из основных проблем, решаемых при использовании гетерогенных катализаторов высокотемпературных реакций, является низкая степень использования внутренней каталитической поверхности. Данный параметр является самостоятельным и входит в уравнение для расчета каталитической активности [50]:

$$W = A_{v\pi} \cdot X \cdot S \cdot n \quad , \tag{4.1}$$

где W – каталитическая активность; A<sub>уд</sub> – активность единицы поверхности катализатора; S – площадь поверхности катализатора; X – доля активного компонента; n – степень использования внутренней поверхности катализатора.

Согласно приведенному уравнению очевидным решением повышения каталитической активности является увеличение удельной поверхности катализатора,

например, за счет изменения его дисперсности. Однако, такой подход работает лишь в случае медленных реакций при определенных размерах частиц катализатора. Для быстрых реакций, как правило, увеличение дисперсности приводит к увеличению вклада внутренней диффузии, что приводит к обратному эффекту - уменьшению каталитической активности.

Поэтому для большинства каталитических реакций необходимо осуществлять подбор оптимальной пористой структуры катализатора, которая в свою очередь, будет определяется кинетическими параметрами реакции, а также особенностями тепло- и массопереноса.

Считается, что одним из оптимальных вариантов пористой структуры катализаторов является бидисперсная структура, состоящая из крупных транспортных пор и пор размером менее 100 нм. Крупные транспортные поры могут создаваться за счет определенной упаковки частиц катализатора (см. рис. 4.5). Для этого можно использовать различные технологические решения, например, использовать выгорающие добавки или осуществлять темплатный синтез [50].



Рис. 4.5. Пример бидисперсной пористой структуры катализатора (а) и распределение пор по размерам (б) [50].

Бидисперсную структуру также можно создать и в нанесенных катализаторах. В таком случае можно использовать носитель с крупными порами, на гранулах которого будет нанесен тонкий пористый каталитический слой с меньшими размерами пор. Данному направлению в настоящее время уделяется очень большое внимание.

Еще одним актуальным направлением в интенсификации каталитических реакций является разработка и внедрение мембранных катализаторов. Их использование

обеспечивает требуемый режим транспорта реагентов в пористой структуре, за счет чего происходит значительное увеличение эффективности протекания каталитического процесса. Остановимся более подробно на мембранно-каталитических системах.

## Классификации мембранно-каталитических систем

Понятие «мембранный катализ» было введено несколько десятков лет в работах академика В.М. Грязнова [355, 356], в которых показано преимущество сочетания разделительных и каталитических свойств в одном материале. На примере реакции с участием водорода было продемонстрировано, что при проведении реакции с использованием Рd мембраны достигается значительно больший выход продукта [357].

Обнаруженный эффект – сопряжение разделительных и каталитических свойств положил начало стремительному развитию данной области, лежащей на стыке каталитической химии и мембранных технологий. В настоящее время создание мембранно-каталитических реакторов рассматривается как одно из перспективных направлений развития технологии каталитических процессов.

За последние годы различными исследовательскими группами установлено, что применение мембранных каталитических реакторов приводит к резкому увеличению выхода продуктов реакции по сравнению с обычным каталитическим реактором с катализатором того же состава. Данное преимущество было показано на примере различных процессов: реакций дегидрирования [358-362], парового риформинга спиртов [363-369], парциального окисления углеводородов [370], конверсий метана и легких углеводородов [371, 372], окисления жидких углеводородов [373], жидкофазного гидрирования [374] и различных биокаталитических процессов [375].

Увеличение эффективности в каталитической реакции с использованием мембранных реакторов может быть обусловлено различными причинами: смещением равновесия химической реакции, подавлением протекания побочных реакций или более полным использованием поверхности катализатора.

В настоящее время существует несколько классификаций мембраннокаталитических систем. Одна из них основана на способе размещения катализатора в мембранно-каталитическом реакторе. В простейшем случае используется насыпной слой катализатора, размещенный во внутреннем/внешнем пространстве селективной мембраны. Такой вариант получил название инертный мембранный реактор (ИМР) ввиду простого совмещения двух функций (разделения и катализа) на различных материалах.

Катализатор также может быть нанесен на мембрану (аналог нанесенного катализатора), или мембрана может быть целиком выполнена из каталитического материала. В таком случае речь идет об истинном каталитическом мембранном реакторе (КМР) и мембранных катализаторах, которые обеспечивают сопряжение двух процессов. Именно при использовании таких систем наблюдается максимальный положительный эффект. С различными вариантами морфологий (архитектур) мембранных катализаторов (см. рис. 4.6) можно ознакомиться в работе [376].



Рис. 4.6. Различные архитектуры мембранных катализаторов [396].

Еще одной известной классификацией мембранных реакторов является классификация, основанная на функциях, которую выполняют мембранные катализаторы [377, 378]. Согласно это классификации мембранные реактора подразделяются на экстрактор, дистрибьютор и контактор (см. рис. 4.7).

Наиболее часто используемым вариантом является реактор-экстрактор (рис. 4.7, а), в котором осуществляется избирательный отвод одного их продуктов реакции. Это является особенно актуальным в обратимых реакциях (например, дегидрирование углеводородов, реакция водяного газа, паровой риформинг), где конверсия имеет термодинамические ограничения. Отвод одного из продуктов будет способствовать смещению равновесия и достижению более высоких степеней превращения. Для осуществления режима экстрактора необходимо использовать мембраны с селективным слоем, обеспечивающим требуемую степень разделения компонентов.



Рис. 4.7. Схемы работы различных типов мембранных реакторов: экстрактор (а), дистрибьютор (б), контактор (в) [378].

Использованию реактора-экстрактора посвящена большая часть работ, опубликованных в области мембранного катализа. Наиболее исчерпывающую информацию по применению самого распространенных Pd мембран для реакций с участием водорода можно получить в обзорах и монографиях [379 - 382].

Вторая функция, которая может быть осуществлена в реакторе – экстракторе – удержание, которая широко используется в биокаталитических процессах [378].

Основная идея использования реактора дистрибьютора (см. рис. 4.7, б) заключается в раздельной подаче исходных реагентов. Это позволяет исключить нежелательное взаимодействие образовавшегося продукта с одним из исходных веществ, увеличивая тем самым селективность процесса. Данный тип реактора используется в последовательнопараллельных реакциях селективного окисления углеводородов, в которых контролируемая подача кислорода предотвращает нежелательную реакцию полного окисления. Как правило, для проведения таких реакций используются плотные перовскитоподобные мембраны, обладающие высокой кислородной проводимостью.

Реактор дистрибьютор также может быть использован для контролируемого ввода реагента, что позволяет предотвратить локальный перегрев и протекание побочных реакций. В таком случае мембранный катализатор не должен обладать разделительными свойствами, необходимо подобрать оптимальную пористую структуру для проведения конкретной реакции [378].

Активный контактор может использоваться для мультифазных реакций (газжидкость-твердое), которые эффективны в жидкофазном катализе. А также служит для обеспечения принудительного транспорта исходных реагентов через пористую структуру мембранного катализатора, обеспечивая тем самым полноту использования его поверхности.

Режим, осуществляемый в реакторе контакторе, получил название режим «flow through». Интерес к данному варианту мембранного катализатора обусловлен несколькими причинами.

Во-первых, применение принудительного транспорта реагентов сквозь пористую структуру катализатора позволяет решить одну ИЗ основных проблем высокотемпературных реакций, которая заключается в наличие диффузионного торможения в порах катализатора. Мембрана с катализатором, нанесенным на поверхность пор, обеспечивает реакционное пространство с коротким временем пребывания, принудительный транспорт реагентов снимает диффузионные ограничения, что увеличивает эффективность взаимодействия и приводит к резкому увеличению каталитической активности. На рис. 4.8 схематично изображена схема потока реагентов в реакторе со стационарным слоем катализатора и в реакторе-контакторе. В литературе отмечается 10-кратное увеличение активности катализатора в реакторе, работающим в режиме «flow through» [378].





Вторым немаловажным преимуществом использования реактора-контактора является совсем иные требования к свойствам мембранных катализаторов, в отличие от тех, которые используются в экстракторе и дистрибьюторе. Для осуществления принудительного транспорта реагентов мембранный катализатор не должен обладать разделительными свойствами; необходимо, чтобы он обладал определенной пористой структурой, которая обеспечит необходимый режим транспорта в условиях конкретной реакции.

Для осуществления такой задачи можно использовать композиционный мембранный катализатор, состоящий из пористой подложки, которая обеспечивает механическую прочность и исполняет роль мембраны, и нанесенного катализатора. Отсутствие необходимости изготовлять плотные мембраны или мембраны с бездефектным селективным слоем катализатора значительно упрощает и удешевляет их производство.

# Применение мембранно-каталитических систем в реакции углекислотной конверсии метана

Углекислотная конверсия (сухая конверсия метана, риформинг метана) является одним из трех вариантов конверсии метана, которая представляет собой реакцию взаимодействия метана и углекислого газа:

CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 
$$\leftrightarrow$$
 2CO + 2H<sub>2</sub>,  $\Delta$ H = +261 кДж/моль (4.1)

Данная реакция интересна как с теоретической, так и с практической точки зрения. Углекислотная конверсия метана представляет собой перспективную реакцию получения синтез газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO равным 1. Низкое соотношение H<sub>2</sub>/CO в составе синтез газа позволяет получать углеводороды по методу Фишера-Тропша и многие другие востребованные продукты. К тому же углекислотная конверсия метана позволяет утилизировать два наиболее опасных парниковых газа – метан и диоксид углерода [383].

Переработка метана и других легких углеводородных газов является достаточно важной задачей для России, особенно актуальным это стало после введения ограничений за сверхнормативное сжигание попутного нефтяного газа [384]. К тому же переработкой легких углеводородных газов может быть получено большое количество различных ценных органических соединений, в том числе и синтетическое жидкое топливо.

Необходимо отметить, что углекислотная конверсия пока не получила промышленной реализации, что связано в основном с двумя существующими проблемами. Первая проблема заключается в отсутствии катализатора, который был бы устойчивым в условиях реакции. Катализаторы на основе никеля (традиционно используемые в реакции паровой конверсии метана) быстро дезактивируются за счет зауглероживания поверхности катализатора.

Второй серьезной проблемой углекислотной конверсии метана являются так называемые «кинетические» ограничения, связанные с возникающим диффузионным торможением. В работе [385] было показано, что в углекислотной конверсии метана эффективность использования внутренней поверхности катализатора не превышает 6%.

Таким образом, для реализации углекислотной конверсии необходимо осуществить выбор химического состава катализатора, который будет обладать высокой активностью и стабильностью, а также решить вопрос диффузионного торможения, который неизбежно возникает при высоких температурах проведения реакции.

В последние годы наметился устойчивый рост количества публикаций по применению мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана. В таблице 4.1 и 4.2 представлены основные результаты исследований в данной области за последние годы.

Катализатор	Условия	Результаты	Ссыл
	проведения		ка
	реакции		
	(t, P)		
Катализатор 0,1% Rh/SiO <sub>2</sub>	400-750°C	X <sub>CH4</sub> = 95% (при 750°С на 15	[386]
Мембрана SiO <sub>2</sub>		% выше равн. значения)	
Катализатор 3,31%Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600°C	$X_{CH4} = 83\%$	[387]
Мембрана Pd-Ag		увеличение выхода H <sub>2</sub> на 13%	
Катализатор 7.5 % Ni/CeO <sub>2</sub>	450°C	$X_{CH4} = 60\%$	[388]
Мембрана Pd-Ag	350 кПа		
Катализатор Се <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	550°C	увеличение X <sub>CH4</sub> в 3,5 раза	[389]
Мембрана Pd76Ag19Cu5		увеличение выхода H <sub>2</sub> с 10 до	
		35%, увеличение	
		селективности по H <sub>2</sub> с 47 до	
		53%.	
Катализатор Ru/ZrO2-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450°C	X <sub>CH4</sub> на 34% выше, чем	[390]
Мембрана Pd		равновесная конверсия	

УКМ с использованием инертных мембранных реакторов

где Х – степень превращения.

Исследования, результаты которых представлены в таблице 4.1, были выполнены в мембранном реакторе-экстракторе. При этом используются инертные мембранные катализаторы, в которых реакция проводится на одном материале, а разделение – на другом, выполненном в виде селективной мембраны. Увеличение эффективности конверсии метана авторы связывают с отводом продукта реакции, что приводит к более высокой конверсии.

Вместе с тем, в литературе появляются исследования углекислотной конверсии метана в реакторе-контакторе и дистрибьюторе с использованием пористых мембранных катализаторов, не обладающих селективными свойствами (см. табл. 4.2).

Тип реактора/	Условия	Результаты	Ссыл
Катализатор	проведения		ка
	реакции		
	(t, P)		
[La-Ce]-MgO-TiO <sub>2</sub> /Ni-Al	600°C	Увеличение X <sub>CH4</sub> до 53%	[391]
Pd-Mn-TiO <sub>2</sub> /Ni-Al	600-650 °C	Увеличение X <sub>CH4</sub> до 50%	
Ni (Al)/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	800°C	Удельная	[392]
		производительность выше в	
		2,5 раза по сравнению с	
		гранулированным	
		катализатором	
Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C	Увеличение X <sub>CH4</sub> с 25 до 85	[393]
Реактор-контактор		% по сравнению с обычным	
		реактором	
Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	870°C	Увеличение удельной	[394]
Реактор-контактор		каталитической активности	
		по сравнению с обычным	
		реактором в 12 раз	
WC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	910°C	Увеличение Х <sub>СН4</sub> с 15 до 85	[395]
Реактор-дистрибьютор		% по сравнению с обычным	
		реактором	
Mo <sub>2</sub> C- WC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850°C	Увеличение X <sub>CH4</sub> с 18 до 60	[219]
Реактор-контактор		%, H2/CO с 0,3 до 0,7 по	
		сравнению с обычным	
		реактором	

УКМ с использованием каталитических мембранных реакторов

В исследованиях [371, 394, 396] было показано, что проведение этой реакции в реакторе-контакторе и реакторе-дистрибьюторе позволяет увеличить степень превращения, селективность и скорость процесса. В качестве активного компонента может быть использован ряд соединений (WC, Mo<sub>2</sub>C, (La-Ce)-MgO-TiO<sub>2</sub>/Ni-Al), не содержащих дорогостоящих металлов платиновой группы.

Необходимо увеличение конверсии метана на порядок в мембранном реакторе по сравнению с реактором со стационарным слоем катализатора того же состава. Полученный эффект авторы объясняли принудительным транспортом реагентов и, как следствие, достижение большей доступности пор мембранного катализатора [391, 392].

В работе [397], впервые было высказано предположение о том, что при использовании такого типа катализаторов увеличение активности может быть обусловлено особенностями массопереноса в пористой среде. Известно, что

свободномолекулярный режим транспорта (или кнудсеновская диффузия) может возникать в порах, характерный размер которых сопоставим или меньше длины свободного пробега молекул. В таких условиях возникает эффект, который проявляется в снижении вероятности столкновения молекул друг с другом до крайне низких значений. В таком состоянии столкновения молекул со стенками пор становится преобладающим явлением. Газ утрачивает свойства сплошной среды, и молекулы получают возможность более глубоко проникать в поры, увеличивая тем самым степень использования поверхности пор катализатора.

В работе [398] было использовано данное предположение о возникновении кнудсеновского режима транспорта для объяснения полученных результатов при исследовании активности мембранных катализаторов. Расчет числа Кнудсена по каждому компоненту реакционной смеси (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>) в условиях протекания УКМ показал, что значения числа Кнудсена (K<sub>n</sub>>10) действительно указывают на возникновение кнудсеновской диффузии в порах мембранного катализатора.

Таким образом, на примере реакции углекислотной конверсии метана можно увидеть преимущества использования мембранно-каталитического реактора, с мембранным катализатором без селективного слоя (не обладающим селективными свойствами).

Для проведения каталитических реакций с использованием реактора-контактора или дистрибьютора можно использовать композиционный мембранный катализатор, состоящий из пористой подложки и нанесенного катализатора. Несмотря на отсутствие селективного отвода продукта реакции, использование пористых мембранных катализаторов различного состава позволяет добиться многократного увеличения производительности мембранного аппарата по сравнению с обычным реактором. Одной из причин, объясняющих такой положительный эффект, является возникновение кнудсеновского потока в порах мембранного катализатора, обеспечивающего более эффективное использование катализатора.

#### 4.1. Объекты и методы исследования

#### 4.1.1. Объекты исследования

В данной главе в качестве объектов исследования выступали ксерогели Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и молибден-вольфрамовых синей, а также катализаторы, синтезированные на их основе. Ксерогели получали сушкой соответствующих золей при комнатной температуре.

### 4.1.2. Используемые газы

Азот - N<sub>2</sub> (ОСЧ, 99,999% ГОСТ 9293-74); Ar (ВЧ, 99,99%, ТУ-6-21-12-94), He (марка A, 99,995%, ТУ-0271-135-31323949-2005).

### 4.1.3. Синтез катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

### 4.1.3.1. Методика синтеза порошкообразных катализаторов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Порошкообразные катализаторы Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> получали термообработкой соответствующих ксерогелей. Термообработка осуществлялась при 900°C на воздухе, скорость подъема температуры составляла 5°C/мин.

#### 4.1.3.2. Методика синтеза порошкообразных катализаторов Мо<sub>2</sub>С-W<sub>2</sub>С

Порошкообразные катализаторы Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C получали термообработкой соответствующих ксерогелей. Термообработка осуществлялась при 900°C в инертной среде (N<sub>2</sub>, OCЧ), скорость подъема температуры составляла 5°C/мин.

Для сопоставления полученных данных синтезировали образцы индивидуальных карбидов Mo<sub>2</sub>C и W<sub>2</sub>C. Индивидуальный Mo<sub>2</sub>C получали термообработкой ксерогелей молибденовых синей при 900°C в инертной среде (N<sub>2</sub>, OCЧ), скорость подъема температуры составляла 5°C/мин.

Образец индивидуального WC получали в две стадии, ксерогели WO<sub>3</sub>, полученные сушкой гидрозолей [399], подвергали ТПК [400]. В качестве карбидирующей использовалась смесь CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (60/40 об.%), которая подавалась в реактор с расходом 50 нсм<sup>3</sup>/мин. Нагрев до 400 °C осуществлялся со скоростью 800 °C/час, от 400 до конечной температуры карбидирования (800°C) со скоростью 180 °C/час, затем осуществлялась выдержка в течение 2 часов.

Температурный режим задавался и контролировался с помощью прибора ТермоДат-17Е5 (Россия).

# 4.1.3.3. Методика синтеза нанесенных катализаторов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В качестве носителя катализаторов использовался макропористый носитель на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с фракцией 2-3 мм (S<sub>уд</sub>=1,0 м<sup>2</sup>/г).

Получение нанесенных катализаторов проводили методом пропитки. Пропитка носителя (гранул  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) осуществлялась золями Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (концентрация золя составляла от 1 до 16 % мас., выдержка - 60 мин). Затем образцы подвергались сушке и термообработке на воздухе при температуре 600°C в течение 2 часов. Перед нанесением проводилось вакуумирование носителя для более равномерного распределения активного компонента. Концентрация нанесенного активного компонента регулировалась концентрацией золя, используемого для нанесения.

### 4.1.3.4. Методика синтеза нанесенных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

В качестве носителя катализаторов использовались порошкообразные Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, полученные термообработкой соответствующих ксерогелей при 900°C на воздухе.

Нанесенные катализаторы Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> получали пропиткой порошкообразных Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> молибденовыми синями с последующей сушкой и термообработкой.

Пропитку осуществляли золями молибденовой сини с концентрацией дисперсной фазы от 1 до 5 % мас., выдержка составляла 60 мин. Затем избыток золя удаляли, носитель подвергали сушке и последующему прокаливанию в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>, OCЧ) при температуре 900°C в течение 1 ч.

### 4.1.3.5. Методика синтеза структурированных мембранных катализаторов

Мембранные катализаторы, синтезируемые в данной работе, представляют собой композиционный материал, состоящий из подложки и нанесенного слоя катализатора.

В качестве подложки использовались пористые трубчатые керамические асимметричные микрофильтрационные мембраны, изготовленные из корунда (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в соответствии с ТУ 5754-001-02066492-01.

Были синтезированы образцы мембранных катализаторов, отличающиеся расположением и структурой каталитического слоя. В первых двух случаях использовалась исходная подложка – микрофильтрационная мембрана  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В третьем случае – подложка с дополнительным слоем, далее обозначаемая как x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где x =  $\gamma$ ,  $\delta$  или  $\alpha$ ).

# Методика синтеза мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со слоем катализатора на внешней поверхности носителям

В качестве подложки использовалась исходная микрофильтрационная мембрана. Предварительно подложка была прокалена при температуре 200°С в течение 1 часа для удаления влаги. Затем подложка подвергалась химическому модифицированию - обработке 1% раствором ПЭГ (M=35000), после чего сушилась на воздухе в течение суток при вращении.

Подготовленную подложку закрывали с обоих торцов и погружали в дисперсию молибденовых синей. Концентрация дисперсий и длительность погружения варьировались.

Нанесенный слой в течение суток сушили на воздухе в горизонтальном положении, при вращении. Термообработку мембраны с каталитическим слоем проводили при 900°C в течение часа в токе N<sub>2</sub>. Скорость подъема температуры составляла 5°C/мин.

Образцы, синтезированные по указанной методике, обозначались далее, как ММК.

# Методика синтеза мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с распределением катализатора по объему дополнительного слоя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В качестве подложки использовалась модифицированная микрофильтрационная мембрана с дополнительно нанесенным на внешнюю поверхность слоем x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для создания дополнительного слоя использовали суспензию бемита с массовым содержанием 5 мас. %. Перед нанесением суспензия подвергалась обработке ультразвуком с использованием установки УЗУ-0,25 (АО «УППО», Россия) в течение 5 мин. Для увеличения седиментационной устойчивости в суспензию добавлялся раствор азотной кислоты до значения pH суспензии, равного 4,0.

Предварительно подложка подвергалась сушке при температуре 250°С. Затем проводили нафильтровывание частиц бемита на внешнюю поверхность подложки при фиксированном значении перепада давления 400 мбар в течение 80 секунд. Затем образец подвергали сушке в течение 1 часа на воздухе при вращении в горизонтальном положении, затем 24 чсаа без вращения. После этого образцы прокаливали в течение 1 часа при различных температурах (900 - 1100°С) на воздухе. Скорость нагрева составляла 5°С/мин.

Формирование слоя осуществлялось методом погружения. Образцы носителей мембранных катализаторов, загерметизированные с одной стороны, вертикально помещались в дисперсию молибденовой сини. Время контакта носителя с дисперсией варьировалось от 3 до 60 с, содержание дисперсной фазы в молибденовых синях составляло от 0,1 до 7,2% мас.

Полученные образцы сушили в течение 1 часа в горизонтальном положении при вращении, без вращения – сутки. Термообработку проводили в токе N<sub>2</sub> при температуре 900°C в течение 1 часа. Скорость нагрева составляла 5°C/мин.

Образцы, синтезированные по указанной методике, обозначались далее, как НМК.

# 4.1.4. Методики исследований основных характеристик ксерогелей и катализаторов на их основе

### 4.1.4.1. Термический анализ

Термический анализ ксерогелей проводили на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, CША). Образцы ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  прокаливали на воздухе в интервале температур от 25 до 1000°C, при скорости нагрева 10 °C/мин.

Термический анализ ксерогелей молибденовых проводили в среде Ar в интервале температур от 25 до 1000°C, при скорости нагрева 5 °C/мин.

## 4.1.4.2. Методика проведения рентгенографического анализа

Фазовый состав катализаторов, размер кристаллитов и значения параметров решетки определялись согласно методике, приведенной в Главе 2 (стр. 37).

### 4.1.4.3. Спектроскопия КРС

Исследование образцов ксерогелей и катализаторов с использованием спектроскопии КРС проводилось согласно методике, приведенной в Главе 2 (стр. 38).

### 4.1.4.4. Методика исследования морфологии катализаторов

Морфологическое описание и данные о размерах частиц катализатора, толщине каталитического слоя получены с использованием микрофотографий.

Съемку образцов осуществляли на сканирующих микроскопах: JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой (JEOL, Япония) в ЦКП им. Д.И. Менделеева, CamScan S2 (Cambridge Instruments, Великобритания) и Jeol JSM-6380 в общефакультетской лаборатории электронной

микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова, MIRA с рентгеноспектральным микроанализатором EDX INCA 350 X-Max (Tescan Orsay Holding, Чехия) в ИПМ БАН.

Морфологическое описание составлялось на основании анализа не менее 10 микрофотографий каждого образца (в случае мембранных катализаторов - 5 фотографий внешней поверхности и 5 фотографий скола образца).

Определение размера частиц порошкообразных и нанесенных катализаторов и толщины каталитического слоя мембранных катализаторов осуществляли с использованием программы обработки изображений (Image Tool V.3.0). Калибровка области изображения проводилась с использованием линии известной длины (маркера на микрофотографии). За значение толщины каталитического слоя принимали среднее значение, рассчитанное на основании проведенных 10 измерений.

Распределение элементов по сечению или поверхности образцов катализаторов получали на основе результатов рентгеноспектрального анализа.

### 4.1.4.5. Методика проведения адсорбционных измерений

Определение удельной поверхности и характеристик пористой структуры образцов синтезированных осуществлялось катализаторов на основании данных по низкотемпературной адсорбции азота. Измерения адсорбции проводились на автоматическом анализаторе Gemini VII (Micromeritics, США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Разрешающая способность адсорбционной установки по величине P/Ps составляет менее  $10^{-4}$  в диапазоне относительных давлений от 0 до 1,0. Точность измерений давления составляет ± 0,5 % от абсолютной шкалы. Измерение удельной поверхности образцов от 0,01 м<sup>2</sup>/г, объема пор – от 0,000004 см<sup>3</sup>/г [401].

Предварительно образцы катализаторов подвергались дегазации в вакууме (не менее 20·10<sup>-3</sup> мм. рт. ст.) при 350°С в течение 6 -10 часов с использованием станции пробоподготовки VacPrep 061 (Micromeritics, США).

# 4.1.4.6. Методики расчетов удельной поверхности и характеристик пористой структуры

Расчет удельной поверхности осуществляли методом БЭТ. Данные по адсорбции азота представлялись в координатах линейной формы уравнения БЭТ:

$$\frac{{}^{P}/{}_{P_{S}}}{{}^{A(1-{}^{P}/{}_{P_{S}})}} = \frac{1}{{}^{A_{m}C}} + \frac{{}^{C-1}}{{}^{A_{m}C}} \cdot {}^{P}/{}_{P_{S}},$$
(4.2)

где Р – давление газа; Р<sub>s</sub> – давление его насыщенных паров; А – величина адсорбции; А<sub>m</sub> – емкость монослоя; С – константа уравнения БЭТ.

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,05 до 0,20. Коэффициент корреляции прямой составлял не менее 0,9999. Удельная поверхность рассчитывается по формуле:

$$S = A_m N_A \omega, \tag{4.3}$$

где N<sub>A</sub> – постоянная Авогадро;  $\omega$  – молекулярная площадка азота, равная 0,162 нм<sup>2</sup>.

Суммарный удельный объем пор (ΣV) определялся по значению величины адсорбции при максимальном относительном давлении равном 0,995.

Объем мезопор (V<sub>мезо</sub>) определялся по методу Баррета-Джойнера-Халенда (ВЈН), основанному на использовании уравнения Кельвина и ступенчатом расчете объема мезопор с учетом толщины адсорбционной пленки.

Преобладающий диаметр мезопор определялся по положению максимума на дифференциальной кривой распределения объема пор по размерам, рассчитанной методом ВЈН.

Значение объема микропор (V<sub>0</sub>) определяли согласно уравнению:

$$V_0 = A_0 \cdot V_M, \tag{4.4}$$

где A<sub>0</sub> - величина предельной адсорбции; V<sub>м</sub> – молярный объем адсорбата.

Величину А<sub>0</sub> определяют как отрезок, отсекаемый на оси ординат в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} (\ln \frac{P_s}{P})^2, \qquad (4.5)$$

где Е – характеристическая энергия адсорбции.

Для определения внешней удельной поверхности и объема микропор использовался t-метод Де Бура. Для расчета зависимости толщины адсорбционной пленки использовались уравнения Гаркинса-Юра (в интервале относительных давлений от 0,08 до 0,8) и Броекхофа де-Бура (в интервале относительных давлений от 0,8 до 0,99).

Средний диаметр пор (в предположении их цилиндрической формы) рассчитывался согласно уравнению:

$$d_{\rm cp} = \frac{4\Sigma V}{S_{\rm yg}},\tag{4.6}$$

При расчете характеристик пор (удельная поверхность, объём пор) нанесенного слоя было принято, что суммарная удельная поверхность и суммарный объём пор носителя с мембранным катализатором являются аддитивными по отношению к удельной поверхности и объёму пор слоя носителя и каталитического слоя.

# 4.1.4.7. Хроматографический анализ газов

Анализ газовых смесей проводился с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» (СКБ «ХРОМАТЭК», Россия). Хроматограф снабжен двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками:

- Наполнитель – НауеSep R 80/100, газ-носитель – гелий, расход газа 20 мл/мин. Хроматографическая колонка используется для определения газов: CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

- Наполнитель – цеолит NaX 60/80, газ-носитель – аргон, расход газа – 15 мл/мин. Хроматографическая колонка используется для определения газов: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO.

Анализ проводился при температуре колонок 80°С, детекторов по теплопроводности – 220°С. Скорость нагрева составляла 10°/мин.

# 4.2. Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов на основе

# $Ce_xZr_{1-x}O_2$

# 4.2.1. Особенности формирования фазового состава Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>\*

Исходным материалом для определения условий получения каталитически активной фазы выступали ксерогели Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2.</sub>, полученные сушкой соответствующих гидрозолей. Для получения информации об изменениях, происходящих при термической обработке образцов, был проведен дифференциальный термический анализ ксерогелей различного состава, результаты которого приведены на рис. 4.9

Как видно из представленных данных, для всех образцов ксерогелей характерны большие потери массы в области температур до  $300^{\circ}$ C. Это связано с достаточно сильной гидратацией частиц исходных золей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и наличием на их поверхности развитых гель-слоев. В связи с этим удаление воды происходит в два этапа. При ~100°C удаляется капиллярная и слабосвязанная вода (порядка 10% от общей потери массы), в области 200°C - структурная вода (10-30%, в зависимости от состава ксерогелей), что сопровождается удалением гидроксильных групп и образованием оксо-связей. Эти процессы являются эндотермическими.

В области температур 210-220°С наблюдается экзотермический эффект, вероятно, обусловленный разложением следовых количеств нитрата аммония (одного и продуктов реакции). В этом интервале температур также начинается процесс формирования структуры CeO<sub>2</sub>, который сопровождается эндотермическим эффектом при 220-230°С [75, 84].

Процесс кристаллизации ZrO<sub>2</sub> протекает при температуре 420°С, что отчетливо наблюдается при исследовании систем с высоким содержанием ZrO<sub>2</sub> (рис. 4.9, в, г). Следует отметить, что температура кристаллизации ZrO<sub>2</sub> зависит от используемого прекурсора, а полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе [75, 84].

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Золь–гель синтез и структурные особенности твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. с. 879–887.



Рис. 4.9. Результаты термического анализа ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> различного состава.

Для выяснения фазового состава синтезированных образцов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ксерогели, полученные термообработкой при температурах 260, 350, 450, 600, 900 °C (в течение 1 часа), подвергались рентгенофазовому анализу. Полученные результаты представлены на рис. 4.10. На этом рисунке также приведены данные для индивидуальных оксидов  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ , синтезированных в аналогичных условиях.

На дифрактограммах исходных ксерогелей (рис. 4.10, а) четкие рефлексы присутствуют только у индивидуального CeO<sub>2</sub>, свидетельствующие о наличии кубической модификации. У остальных образцов рефлексы практически отсутствуют. Это связано как со слабой степенью закристаллизованности частиц, так и с малым их размером.

237



Рис. 4.10. Дифрактограммы образцов ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при различных температурах: 25 °C (а), 260 °C (б), 350 °C (в), 450 °C (г), 600 °C (д), 900 °C (е).

Температура, при которой на рентгенограммах бинарных оксидов начинают появляться рефлексы кристаллической фазы, зависит от состава частиц. Для золей с преобладающим содержанием CeO<sub>2</sub> рефлексы, характерные для кубической модификации, появляются уже при температуре 260°C (рис. 4.10, б). Однако они не

обладают достаточной четкостью и высокой интенсивностью. Для состава с преобладанием ZrO<sub>2</sub> все еще характерно наличие рентгеноаморфного состояния.

При увеличении температуры прокаливания до 350°С (рис. 4.10, в) интенсивность рефлексов свидетельствует большей увеличивается, что 0 степени закристаллизованности частиц. В то же время следует отметить, что на дифрактограмме ксерогелей  $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$  только при температуре 450°С начинают появляться слабовыраженные рефлексы, характерные для кристаллической фазы (см. рис. 4.10, г). Для ксерогелей остальных составов  $Ce_x Zr_{1-x}O_2$  (x = 0,9; 0,8 и 0,5) при температуре 450 °C наблюдаются уже достаточно четкие рефлексы, на основании которых можно говорить о формировании кубической модификации Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. При этом на дифрактограмме индивидуального  $ZrO_2$ наблюдаются рефлексы, образца соответствующие тетрагональной модификации.

На дифрактограммах образцов ксерогелей, прокаленных при 600 °С (рис. 4.10, д), наблюдаются уже четкие интенсивные рефлексы. Также, как и при температуре 450°С, в составе образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> фиксируется наличие смеси двух модификаций - тетрагональной и кубической, для остальных – фазовый состав соответствует кубической модификации.

На дифрактограммах образцов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (x = 0,9; 0,8 и 0,5), прокаленных при 900 °C (рис. 4.10, е), отсутствуют какие-либо изменения в положении пиков по сравнению с данными, приведенными для 600 °C, что говорит о стабильности фазового состава этих образцов.

Исключение составляют ксерогели состава Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, у которых изменяется как интенсивность, так и положение основных рефлексов. На рис. 4.11 приведены фрагменты дифрактограмм образцов Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах. Как видно из представленных данных, при температуре 450 °C положение рефлекса (311) кубической фазы соответствует 47,8 град. При увеличении температуры сначала происходит его смещение в область более высоких значений 20 до 48,2 град., а затем он возвращается в прежнее положение. Данные изменения связаны с особенностями формирования фаз. Так при низких температурах в образце Ce<sub>0.2</sub>ZrO<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> наблюдается наличие лишь кубической фазы, затем при увеличении температуры происходит формирование тетрагональной фазы, при происходит этом изменение

(сжатие/расширение) кубической кристаллической решетки, что выражается в смещении положения рефлекса (311).



Рис. 4.11. Дифрактограммы образцов Ce<sub>0,2</sub>ZrO<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 450 °C (1), 600 °C (2), 900 °C (3).

Следует отметить, что при повышении температуры прокалки до 900 °С в образце индивидуального ZrO<sub>2</sub> наблюдается ожидаемый переход тетрагональной модификации в моноклинную (см. рис. 4.10, е).

Как уже отмечалось выше, в интервале температуры от 20 до 900 °C в составе бинарных оксидов возможно наличие нескольких тетрагональных фаз: t и t <sup>°</sup>. Одна из этих фаз - t <sup>°</sup> относится к той же пространственной группе, что и кубическая фаза. Поэтому по данным рентгенофазового анализа кубическую и тетрагональную t <sup>°</sup> фазы достаточно сложно идентифицировать, поскольку они имеют схожие дифрактограммы. Это связано с тем, что положение катионов в данных кристаллических решетках не имеет значительных различий, в отличие от положения атомов кислорода, некоторые из которых смещены в тетрагональной фазе t <sup>°</sup>. Поэтому для идентификации фаз в исследуемых бинарных оксидах помимо РФА используются данные спектроскопии КРС.

На рис. 4.12 приведены спектры КРС образцов ксерогелей, прокаленных при различных температурах. Из данных этого рисунка следует, что для ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (при x = 0,9; 0,8 и 0,5) наблюдается одна широкая полоса поглощения в области 467 - 468 нм. Данная полоса соответствует трижды вырожденному оптическому колебанию  $F_{2g}$ , которое можно рассматривать как низкочастотную моду атомов кислорода,

обусловленную их симметричными колебаниями. Данная мода является активной в спектре КРС для флюоритной структуры [276, 402].

При увеличении содержания  $ZrO_2$ , происходит небольшое смещение максимума в область более высоких значений волнового числа (от 467 до 469 см<sup>-1</sup>) и уменьшение интенсивности пиков, что обусловлено внедрением ионов  $Zr^{4+}$ , имеющих меньший ионный радиус, в кристаллическую решетку CeO<sub>2</sub>.



Рис. 4.12. Спектры КРС ксерогелей, прокаленных при: 450 °С (а), 600 °С (б).

Широкая слабо выраженная полоса в области 610 см<sup>-1</sup> характерна для сдвоенной моды LO, обусловленной продольными оптическими колебаниями. При анализе церийсодержащих материалов, данную полосу принято относить к наличию кислородных вакансий [130].

Для образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, прокаленного при 450°C (рис. 4.12, а), наблюдается также одна широкая полоса, соответствующая кубической фазе. Повышение температуры (рис. 4.12, б) приводит к образованию тетрагональной фазы t, которая относится к пространственной группе P4<sub>2</sub>/nmc. Данная модификация имеет 6 активных полос в спектре KPC – A<sub>1g</sub>, 3E<sub>g</sub>, 2B<sub>1g</sub>, [277], которые и наблюдаются на рис. 4.12, б.

На основании приведенных спектров можно оценить концентрацию кислородных вакансий в образцах твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Оценка произведена с использованием отношения площадей пиков LO/F<sub>2g</sub> [403]. Рассчитанные значения для ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (при x = 0,9; 0,8 и 0,5), прокаленных при температуре 600°С, составили 0,15, 0,16 и 0,27 соответственно. Отсюда следует, что изменение состава твердых растворов в сторону более высокого содержания оксида циркония приводит к увеличению количества дефектов в кристаллической решетке.

На основании дифрактограмм образцов индивидуальных и бинарных оксидов  $Ce_x ZrO_{1-x}O_2$ , прокаленных при 600 °C, был рассчитан параметр *a* ячейки кубической фазы и параметры *a* и *c* для тетрагональной фазы  $ZrO_2$  (см. рис. 4.13,а).



Рис. 4.13. Зависимости параметра ячейки кубической фазы (a) и размера кристаллитов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (б) от содержания  $ZrO_2$  (1 – 450 °C, 2 – 600 °C, 3 – 900 °C).

Как видно из рассчитанных значений, параметр *а* ячейки бинарных оксидов линейно уменьшается с увеличением содержания  $ZrO_2$  в образцах. Это свидетельствует о внедрении ионов  $Zr^{4+}$  в кубическую кристаллическую решетку  $CeO_2$ . Уменьшение параметра связано с тем, что ионный радиус  $Zr^{4+}$  (0,084 нм) существенно меньше такового у  $Ce^{4+}$  (0,097 нм) [130]. Рассматриваемая линейная зависимость наблюдается при содержании  $ZrO_2 \le 50$  % мол., то есть для твердых растворов такого состава выполняется правило Вегарда и это подтверждает однофазность образцов. При более высоком содержании Zr в составе  $Ce_xZrO_{1-x}O_2$  расчётное значение параметра решетки начинает отклоняться от линейной зависимости из-за формирования второй фазы – тетрагональной; твердый раствор перестает быть однофазным.

Для сравнения на рис. 4.13,а приведены значения параметра *a* (пунктирная линия) из картотеки JCPDS для CeO<sub>2</sub> [43-1002], Ce<sub>0,75</sub>ZrO<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> [28-0271] и Ce<sub>0,6</sub>ZrO<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub> [38-1439]. Из данных рисунка следует, что величины параметра *a* решетки твердых растворов Ce<sub>x</sub>ZrO<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, синтезированных в данной работе, несколько превышают значения, приведенные в картотеке (расхождения составляют от 0,1 % для CeO<sub>2</sub> до 1,25 % для Ce<sub>0,5</sub>ZrO<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>). Подобные расхождения неоднократно отмечались в литературе [61, 82, 277]. Они обусловлены изменением стехиометрии диоксида. Известно, что катионы Ce<sup>4+</sup> способны обратимо восстанавливаться до Ce<sup>3+</sup>, при этом происходит образование

кислородных вакансий. Поскольку размеры ионных радиусов Ce<sup>3+</sup> (0,114 нм) и Ce<sup>4+</sup> (0,097 нм) отличаются, то такие переходы вызывают изменения размеров элементарной ячейки кристаллической решетки. Наиболее значительные изменения наблюдаются при размерах кристаллитов менее 15 нм [40 4]. При столь малых размерах увеличивается доля поверхностного слоя в наночастицах, приводящая к возрастанию роли поверхностной энергии. Увеличение доли ионов Ce<sup>3+</sup> и концентрации дефектов в поверхностном слое приводит, в свою очередь, к значительным изменениям свойств материала.

Оценка размеров кристаллитов осуществлялась на основе дифракционных данных с использованием уравнения Селякова-Шеррера. Данные о размере кристаллитов в образцах  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при различных температурах (кривая 1 - 450 °C, 2 - 600 °C, 3 - 900 °C), приведены на рис. 4.13, б. Как видно из приведенных данных, размер кристаллитов зависит от состава; при увеличении содержания Zr в образцах наблюдается его уменьшение. Повышение температуры приводит к закономерному увеличению размеров кристаллитов. Наибольшей термической нестабильностью обладает CeO<sub>2</sub>, у которого в исследуемом интервале температур наблюдается увеличение размеров кристаллитов от 13 до 42 нм. Твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  обладают большей термической стабильностью, здесь размеры кристаллитов увеличиваются не более, чем в 1,4 раза.

Увеличение размера кристаллитов в системе состава  $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$  связано с продолжающимся процессом формирования фаз в исследуемом интервале температур. Незначительное изменение размеров кристаллитов в образце  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  свидетельствует о высокой термической стабильности твердого раствора данного состава. Следует также отметить, что в образцах твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при высоких температурах, не фиксируется переход в моноклинную модификацию, как это наблюдается у индивидуального  $ZrO_2$ , что свидетельствует об эффективной стабилизации фаз.

Аналогичным образом были проанализированы ксерогели, полученные сушкой гидрозолей CeZrO<sub>2</sub>, синтезированных пептизацией при повышенной температуре. Ниже представлены результаты исследования фазового состава образующихся при термообработке соединений. Анализу подвергались ксерогели, полученные сушкой золей

со временем термообработки 6 часов. Дифрактограммы ксерогелей, прокаленных при различных температурах представлены на рис. 4.14.

Как видно из представленных данных, как и для предыдущей серии образцов, прокаленных при температуре 350°С, на рентгенограммах наблюдается наличие рефлексов для систем с содержанием ZrO<sub>2</sub> до 50 %. CeO<sub>2</sub>. Образец Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> является рентгеноаморфным.



Рис. 4.14. Дифрактограммы ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при температуре  $350^{0}C$  (а),  $450^{0}C$  (б),  $600^{0}C$  (в),  $900^{0}C$  (г).

При увеличении температуры прокаливания до  $450^{\circ}$ С интенсивность рефлексов увеличивается, что свидетельствует об увеличении степени закристаллизованности. При этом на рентгенограмме образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> только начинают проявляться рефлексы, характерные для тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub>. На спектрах KPC (рис. 4.15) образцов с высоким содержанием CeO<sub>2</sub> наблюдается полоса поглощения при 465 см<sup>-1</sup>, соответствующая кубической модификации, для образца Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> интенсивность этой



полосы значительно меньше, что свидетельствует о преобладании аморфной фазы. Спектр образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> не имеет четких рефлексов кристаллической фазы.

Рис. 4.15. Спектры КРС ксерогелей, прокаленных при температуре 450°С (а), 600°С (б), 900°С (в).

Образцы, прокаленные при температуре 600<sup>0</sup>С (рис 4.15, в) представляют собой хорошо закристаллизованные частицы, при этом во всем интервале составов CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> наблюдается только одна фаза. В отличие от предыдущей серии образцов, состав Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> также является монофазным.

На спектрах КРС (рис. 4.15) образцов, содержащих до 50 мол. % ZrO<sub>2</sub>, характерно наличие полосы поглощения при 465 см<sup>-1</sup>, соответствующей кубической модификации. На спектрах также присутствует полоса поглощения при 610 см<sup>-1</sup>, обусловленная наличием кислородных вакансий. Для образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> наблюдается набор полос поглощения, соответствующих тетрагональной модификации. При увеличении температуры прокаливания до 900<sup>0</sup>С не наблюдается дальнейших изменений на

дифрактограммах (рис. 4.14, г) и спектрах КРС (рис. 4.15, в) исследуемых образцов, что свидетельствует о фазовой стабильности образцов.

Зависимость размера кристаллитов CeZrO<sub>2</sub> от состава при различных температурах приведена на рис. 4.16. Как видно из представленных данных, размеры кристаллитов синтезированных образцов, прокаленных при температуре  $450^{\circ}$ C, составляют от 1,2 до 3 нм. При этом наблюдается уменьшение размера кристаллитов при увеличении содержания ZrO<sub>2</sub> в образцах. При увеличении температуры прокаливания наблюдается увеличение размеров кристаллитов. Для составов с содержанием ZrO<sub>2</sub> 50 мол. % и более изменения незначительны, то есть эти системы обладают повышенной термической устойчивостью.



Рис. 4.16. Зависимости параметра ячейки кубической фазы (а) и размера кристаллитов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(б) от содержания ZrO<sub>2</sub>.

Таким образом, термообработка ксерогелей, полученных сушкой золей, синтезированных пептизацией при повышенной температуре, приводит к образованию монофазных образцов во всем интервале составов. Температура получения закристаллизованных частиц составляет порядка 450°C, за исключением образца Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, процессы фазообразования в котором завершаются при температуре 600°C. При этом смешанные оксиды, содержащие до 50 мол. % ZrO<sub>2</sub>, представлены твердым раствором кубической модификации, а образец Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> – твердым раствором тетрагональной модификации.

## 4.2.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Материал, полученный сушкой золей, является классическим примером пористых материалов с корпускулярной структурой, в которой поры являются промежутками между сросшимися/спекшимися частицами. Размер пор в таких материалах определяется размером исходных частиц и степенью их спекания, а форма пор – формой частиц и плотностью их упаковки. Таким образом, агрегативная устойчивость золей, температура их сушки и термообработки являются основными параметрами, которые будут определять морфологию и пористую структуру систем Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Рассмотрим более подробно влияние этих параметров.

Для установления влияния температуры на морфологию и пористую структуру ксерогели, полученные сушкой золей при комнатной температуре, подвергались термообработке при различных температурах (скорость нагрева оставалась во всех экспериментах постоянной и составляла 5°С/мин). Полученные таким образом образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопией и низкотемпературной адсорбции.

### 4.2.2.1. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру CeO<sub>2</sub>

На рис. 4.17. представлены микрофотографии ксерогелей CeO<sub>2</sub>, полученных при различных температурах. Как видно из представленных данных, при невысоких температурах сушки (250 - 450<sup>o</sup>C) материал представляет собой рыхлые агрегаты, состоящие из первичных частиц. Агрегаты достаточно полидисперсны и их размер варьируется от 1 до 20 мкм. При увеличении температуры термообработки до 600<sup>o</sup>C наблюдаются незначительные изменения – грани агрегатов становятся более отчетливо выраженными за счет интенсивного спекания частиц.

Повышение температуры до 900<sup>о</sup>С приводит к формированию более плотных агрегатов с хорошо выраженными гранями. Их форма изменяется и становится близкой к пластинчатой.

Изменение пористой структуры в процессе спекания частиц CeO<sub>2</sub> можно проследить на основании данных низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 4.18 представлены изотермы адсорбции и десорбции на ксерогелях CeO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах.



Рис. 4.17. Микрофотографии образцов ксерогелей CeO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 250 (а), 350 (б), 450 (в), 600 (г) и 900<sup>0</sup>C (д, е)



Рис. 4.18. Изотермы адсорбции N<sub>2</sub> при 77К на образцах ксерогелей CeO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 450 (а), 600 (б) и 900<sup>0</sup>С (в).

Все приведенные изотермы относятся к IV типу по классификации Брунауэра и обусловлены протеканием полимолекулярной адсорбции, которая заканчивается капиллярной конденсацией в мезопорах. На начальном участке изотерм не наблюдается резкого увеличения адсорбции, что свидетельствует об отсутствии микропор в образце. Петля гистерезиса относится к типу H3, которая соответствует конденсации в порах щелевидной формы.

Для подтверждения предположений о преобладании различных видов пор полученные данные были обработаны t-методом де-Бура, пример одной из таких обработок приведен на рис. 4.19. (для остальных образцов – зависимости аналогичны и здесь не приводятся).



Рис. 4.19. Зависимость величины адсорбции от толщины адсорбционной пленки (tграфик Де-Бура) для образца ксерогеля CeO<sub>2</sub>, прокаленного при температуре 450<sup>o</sup>C.

Как видно из представленной на рис. 4.19 зависимости, на рассчитанной t-кривой наблюдается два участка. Первый — начальный участок изотермы (до относительного давления, равного 0,7, что соответствует толщине адсорбционной пленке  $\approx 1$  нм) является линейным, свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции на поверхности непористых частиц. Второй — нелинейный, начинающийся при относительном давлении более 0,7, указывает на протекание капиллярной конденсации в мезопорах. Такой вид кривой говорит об отсутствии микропор в образце.

Таким образом, материал, полученный термообработкой ксерогелей CeO<sub>2</sub>, является мезопористым материалом, поры которого образуются при агрегации и спекании первичных частиц. Распределение пор по размерам для CeO<sub>2</sub> приведено на рис. 4.20, а значения основных параметров пористой структуры – в таблице 4.3. Как видно из представленных данных, ксерогели имеют достаточно широкое распределение пор по размерам.



Рис. 4.20. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для образцов ксерогелей CeO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 450 (а), 600 (б) и 900<sup>0</sup>C (в).

Как видно из данных, приведенных в таблице 4.3, CeO<sub>2</sub>, получаемый из ксерогелей в диапазоне температур 450-600<sup>0</sup>C, обладает величиной удельной поверхности 48 – 50 м<sup>2</sup>/г. Объем пор в материале составляет 0,32-0,36 см<sup>3</sup>/г, основная часть которого приходится на мезопоры. Размер пор (средний диаметр), рассчитанный по формуле 4.9 составляет 30 нм. При увеличении температуры термообработки до 900<sup>о</sup>С происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор практически в два раза за счет активного спекания частиц. Термическая неустойчивость CeO<sub>2</sub> неоднократно отмечалась в литературе [130] и является одной из причин поиска стабилизирующих добавок в Сесодержащие материалы, использование которых планируется при высоких температурах.

Таблица 4.3.

Значения удельной поверхности и объема пор ксерогелей CeO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах.

	Температура, <sup>0</sup> С					
Характеристика	450	600	900			
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г						
суммарная (БЭТ)	47,8	49,9	13,8			
Константа уравнения БЭТ	53	65	73			
Объем пор, см <sup>3</sup> /г						
суммарный (P/Ps = 0,995)	0,368	0,327	0,155			
мезопор (ВЈН - адс)	0,207	0,204	0,150			
мезопор (ВЈН - дес)	0,332	0,317	0,150			
микропор (Д-Р)	-	-	-			
микропор (t-plot)	-	-	-			
Диаметр пор, нм						
Преобладающий (ВЈН - адс)	32	32	58			
Преобладающий (ВЈН - дес)	23	23	31			
Средний	30,8	26,2	44.9			

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура.

Таким поведением при термообработке (присутствует область температур, где удельная поверхность постоянна, а затем начинается резкое уменьшение ее значения) характеризуются рыхлые агрегаты [50], о наличии которых было высказано предположение при анализе микрофотографий (см. рис. 4.18). Образование такого типа агрегатов является следствием низкой агрегативной устойчивости гидрозолей СеО<sub>2</sub>. При концентрировании гидрозолей происходит агрегация частиц с выпадением осадка, сушка которого и приводит к образованию рыхлых агрегатов. Как правило сушка материалов при потере их агрегативной устойчивости приводит к высоко пористым материалам с широким распределением пор по размерам [1].
### 4.2.2.2. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру ZrO<sub>2</sub>

Аналогичные исследования были проведены для ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, полученных сушкой гидрозолей при комнатной температуре. На рис. 4.21 приведены микрофотографии ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, полученных при различных температурах прокаливания.



Рис. 4.21. Микрофотографии образцов ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 250 (а), 350 (б), 450 (в), 600 (г) и 900<sup>0</sup>C (д, е)

Образцы ксерогелей ZrO<sub>2</sub> представляют собой крупные агрегаты с широким распределением частиц по размерам (от 10 до 50 мкм). По форме они представляют собой осколки усеченной формы, агрегаты плотные, напоминают монолитные материалы. Интересно отметить, что несмотря на протекающую кристаллизацию (470<sup>o</sup>C) и фазовый переход, форма агрегатов не претерпевает сильных изменений при увеличении температуры термообработки.

Данная форма агрегатов может быть объяснена особенностями образования ксерогелей ZrO<sub>2</sub>. В отличие от CeO<sub>2</sub>, гидрозоли ZrO<sub>2</sub> при концентрировании не теряют агрегативной устойчивости, при сушке образуется прозрачный стеклообразный ксерогель, в котором размеры частиц остаются неизменными. Образование геля, т.е. трехмерной структуры может быть объяснено с точки зрения появления стесненных условий, при которых частицы золя занимают определенное положение в объеме дисперсной системы.

Следует ожидать, что пористая структура ксерогелей ZrO<sub>2</sub> должна отличаться от структуры CeO<sub>2</sub> в силу различий агрегативной устойчивости данных дисперсных систем. На рис. 4.22 приведены изотермы адсорбции и десорбции азота, измеренные при различных температурах.

Первая изотерма, представленная на рис. 4.22, а, получена на образце, прокаленном при температуре 400  $^{0}$ C, что ниже температуры кристаллизации данного оксида. В интервале температур, в котором диоксид циркония является рентгеноаморфным, он представляет собой материал с достаточно развитой микропористой структурой [405-407]. Как видно из рис. 4.22, а изотерму адсорбции по классификации Брунауэра можно отнести к I типу, которая характеризуется резким скачком адсорбции в области низких давлений (P/P<sub>s</sub> менее 0,1) и дальнейшим плавным изменением адсорбции вплоть до достижения постоянного значения.

Интересно отметить, что для данного образца характерно отсутствие петли гистерезиса в области давлений, в которой наблюдается капиллярная конденсация (0,4 – 0,95). Увеличение температуры термообработки приводит к изменению вида изотерм (см. рис. 4.22.б,в,г), они переходят в IV тип, величина адсорбции становится менее выраженной в области низких относительных давлений, и появляется петля гистерезиса, свидетельствующая о протекании капиллярной конденсации в мезопорах. Форма петли

гистерезиса может быть отнесена к типу H2, которая говорит о преобладании пор бутылкообразной формы.



Рис. 4.22. Изотермы адсорбции  $N_2$  при 77К на образцах ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 400 (а), 450 (б), 600 (в) и 900<sup>o</sup>C (г).

Интересной особенностью полученных изотерм, является десорбционная ветвь, и ее падение при давлениях близких к p/ps = 0,4. При приближении к минимальному значению относительного давления для капиллярной конденсации наблюдается резкое падение значений адсорбции на кривой десорбции (рис. 4.22, б, в и г).

Подобное поведение кривой может быть связано с блокировкой полости поры, которое возможно при очень узком размере горлышка поры. В таком случае при десорбции процесс освобождения поры начинается с образования сферического мениска в горлышке и заканчивается опустошением полости при давлении р/p<sub>s</sub>, соответствующем размерам горлышка поры. В таком случае на кривой десорбции возникает не постепенное уменьшение, а скачкообразное изменение величины адсорбции при относительном давлении, близком к 0,4. Этому давлению (для N<sub>2</sub> при 77К) соответствует некое критическое значение размера горлышка (от 4 до 6 нм), при котором будет наблюдаться подобная блокировка [407, 408].

Более наглядную информацию о наличии того или иного типа пор можно получить с использованием t-метода Де-Бура, результаты расчетов по которому приведены на рис. 4.23. В качестве примеров приведены результаты для образцов, прокаленных при 400 и 900°C.

При анализе образца ксерогеля с ярко выраженной микропористостью (см. рис. 4.23, а), на t-графике наблюдаются два линейных участка и выпуклая кривая в интервале значений t от 0,35 до 0,70, которая может свидетельствовать о наличии широкого распределения микропор по размерам [427].

Образец, прокаленный при 900<sup>о</sup>С характеризуется наличием прямолинейного участка, который соответствует адсорбции в микропорах и затем отклоняющейся вогнутой зависимостью при толщине пленки, соответствующей относительному давлению 0,75, что свидетельствует о начале действия механизма капиллярной конденсации.



Рис. 4.23. Зависимости величины адсорбции от толщины адсорбционной пленки (t-график Де-Бура) для образцов ксерогеля ZrO<sub>2</sub>, прокаленных при температурах 400<sup>o</sup>C (a) и 900<sup>o</sup>C (б).

Распределение мезопор по размерам для образцов ксерогелей ZrO<sub>2</sub> приведено на рис. 4.24. Распределения пор по размерам рассчитаны, как по кривой адсорбции, так и по кривой десорбции, поскольку форма пор является бутылкообразной. Значения основных параметров пористой структуры представлены в таблице 5.4.



Рис. 4.24. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для образцов ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах: 400 (а), 600 (б) и 900<sup>0</sup>С (в).

Как видно из приведенных данных, при температуре 400<sup>0</sup>C на кривых распределения наблюдается восходящая кривая, соответствующая диаметру пор менее 4 нм. При этом распределения, рассчитанные по ветви адсорбции и десорбции совпадают, что свидетельствует о том, что размеры полости и горлышка бутылкообразной поры являются близкими. При увеличении температуры прокаливания наблюдается увеличение преобладающих размеров пор.

	Температура, <sup>0</sup> С						
Характеристика	400	450	600	900			
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г							
суммарная (БЭТ)	167,5	4,1	6,2	4,2			
Константа С уравнения БЭТ	61	40	60	98			
Объем пор, см <sup>3</sup> /г							
суммарный (P/Ps = 0,995)	0,1045	0,0055	0,1638	0,0133			
мезопор (ВЈН - адс)	0,0093	0,0049	0,0107	0,0098			
мезопор (ВЈН - дес)	0,0084	0.0049	0,0133	0,0168			
микропор (Д-Р)	0,0584	0,0016	0,0025	0,0019			
микропор (t-plot)	0,014	-	-	-			
Диаметр пор, нм							
Преобладающий (ВЈН - адс)	менее 4	3	9	23			
Преобладающий (ВЈН - дес)	менее 4	4	6	4			
Средний	2,5	5,4	10,5	12,5			

Значения удельной поверхности и объема пор ксерогелей ZrO<sub>2</sub>, прокаленных при различных температурах.

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура.

Таким образом аморфный ZrO<sub>2</sub>, полученный из ксерогелей, обладает высокой удельной поверхностью и развитой микропористостью. Увеличение температуры прокаливания приводит к кристаллизации ZrO<sub>2</sub>, которая сопровождается значительным снижением величины удельной поверхности И появлением мезопор. Поры, материале в процессе термообработки, формирующиеся В имеют, вероятно, бутылкообразную форму. Увеличение температуры термообработки приводит к увеличению размера полости бутылкообразной поры, при практически неизменном размере горлышка поры.

### 4.2.2.3. Влияние температуры на морфологию и пористую структуру Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Исследования, аналогичные вышеописанным, были проведены с ксерогелями бинарных оксидов. На рис. 4.25 приведены микрофотографии ксерогелей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, прокаленных при температурах 600 и 900<sup>0</sup>C.



Рис. 4.25. Микрофотографии образцов ксерогелей, прокаленных при температуре 600 (а, в, д, ж) и 900<sup>0</sup>C (б, г, е, з):  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (а, б),  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (в, г),  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (д, е),  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  (ж, з),  $ZrO_2$ .

Как видно из приведенных данных (см. рис. 4.25 б и в), ксерогели бинарных оксидов состава  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (б),  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , т.е. системы с высоким содержанием церия в составе частиц, являются более плотными агрегатами по сравнению с  $CeO_2$ . Размеры агрегатов варьируются в достаточно широких пределах. Увеличение температуры термообработки (см. рис. 4.25,б,г) не приводит к значительному изменению морфологии данных образцов, они представляют собой агрегаты с более четко выраженными гранями.

Системы Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> по морфологии очень близки к ZrO<sub>2</sub>. Как можно заметить из рис. 4.25 г,д, ксерогели представляют собой крупные агрегаты, размеры которых достигают до 100 мкм. Форма близка к осколкам, с четкими гранями, агрегаты плотные, напоминающие монолитный материал. Увеличение температуры термообработки не приводит к существенному изменению морфологии ксерогелей данных составов.

Изменение пористых характеристик образцов бинарных оксидов также анализировалось на основании данных по низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции приведены на рисунках 4.26

Все изотермы адсорбции для образов бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> можно отнести к IV типу, для которого характерно протекание полимолекулярной адсорбции, заканчивающейся капиллярной конденсацией в мезопорах. По сравнению с CeO<sub>2</sub> изотермы адсорбции характеризуются более выраженной петлей гистерезиса, а следовательно, более развитой мезопористой структурой.

Изменение состава частиц приводит к изменению формы пор, с увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> преобладающими становятся бутылкообразные поры.

По сравнению с индивидуальным CeO<sub>2</sub> в бинарных оксидах наблюдается уменьшение преобладающего размера пор, а распределение объема пор по размерам становится более узким (см. рис.4.27). Так например, в образце  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  несмотря на незначительное количество ZrO<sub>2</sub> в составе частиц, размер пор (преобладающий диаметр) по сравнению с ксерогелями CeO<sub>2</sub> отличается практически в два раза (при 450<sup>o</sup>C они составляют 15 нм для Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> и 30 нм для CeO<sub>2</sub> соответственно).

Аналогичная ситуация наблюдается и для ксерогелей, полученных при более высоких температурах, например для 900<sup>0</sup>С преобладающие диаметры составляют 15 и 45 нм соответственно.



Рис. 4.26. Изотермы адсорбции для образцов ксерогелей Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, прокаленных при температуре 600 (а, в, д, ж) и 900<sup>0</sup>C (б, г, е, з): Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (а, б), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (в, г), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (д, е), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (ж, з), ZrO<sub>2</sub>.

262

В целом изменение размера преобладающих пор хорошо согласуется с размерами частиц гидрозолей, из которых были получены ксерогели. Гидрозоли с большим содержанием ZrO<sub>2</sub> характеризовались меньшим размером частиц.

Интересно отметить, что на изотермах бинарных оксидов наблюдается двухступенчатая ветвь десорбции (особенно ярко это проявляется для образца  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (рис. 4.26,д,е)), что свидетельствует о протекании равновесной десорбции и десорбции из заблокированных пор. Как уже отмечалось ранее блокировка пор достаточно часто наблюдается при десорбции из бутылкообразных пор при определенном соотношении в размерах полости и горлышка. В таком случае возникновение второй ступени на изотерме десорбции приводит к ошибочному появлению второго максимума на распределении объема пор по размерам при использовании метода ВЈН (рис. 4.27, г, д, е) [408].

Основные характеристики пористой структуры бинарных оксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_{2,}$  рассчитанные на основании адсорбционных данных приведены в таблице 4.5. Зависимости основных характеристик пористой структуры (удельной поверхности, суммарного объема пор и объема мезопор) от состава частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и температуры их получения приведены на рис. 4.28.

Твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  обладают более высокой удельной поверхностью, объемом пор и большей термической стабильностью, по сравнению с индивидуальными оксидами  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ , что можно увидеть из приведенных на рис. 4.28 гистограмм.



Рис. 4.27. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для образцов ксерогелей  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ , прокаленных при различных температурах 450 (а), 600 (б) и 900<sup>0</sup>C (в).

Значения удел	ьной поверхности	и и объема пој	р ксерогелей	ZrO <sub>2</sub> , пр	окаленных і	при
различных температу	ypax.					

Состав частиц	Ce <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub>	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$				
		$O_2$						
Характеристика								
450 <sup>0</sup> C								
$S M^2/\Gamma$	<u> </u>	54.9	68.4	1.8				
Oбъем пор см <sup>3</sup> /г								
Суммарный	0.2118	0.0936	0.0615	0.0075				
Мезопор (ВЈН-алс)	0.1826	0.0628	0.027	0.0062				
Мезопор (лес)	0.1813	0.0831	0.0318	0.0076				
	Лиамет	р пор. нм	0,0010	0,0070				
Срелний	13.1	6.8	3	16.4				
Преобл. (ВЈН-адс)	17.7	3.1	3.1	15.8+6.8				
Преобл. (ВЈН-дес)	3.3	3.5	3,1	17.8+7				
600°C								
$S_{y_{π}}, M^2/\Gamma$	47,9	41	62,3	4,7				
	Объем і	пор, см <sup>3</sup> /г						
Суммарный	0,1965	0,0789	0,089	0,0066				
Мезопор (ВЈН-адс)	0,1786	0,0717	0,0702	0,0053				
Мезопор (ВЈН-дес)	0,1937	0,0		0,0065				
Диаметр пор, нм								
Средний	16,4	7,6	5,7	5,6				
Преобл. (ВЈН-адс)	18,4	4,3	4,7	5,1				
Преобл. (ВЈН-дес)	3,3	3,2	3,3	3,5				
900°C								
S <sub>уд</sub> (БЭТ),м²/г	24,2	23,7	15,4	2,6				
Объем пор, см <sup>3</sup> /г								
Суммарный	0,1177	0,0958	0,0734	0,0109				
Мезопор. (ВЈН-адс)	0,0097	0,0744	0,0713	0,0103				
Мезопор (ВЈН-дес)	0,1152	0,0877	0,0723	0,0112				
Диаметр пор, нм								
Средний	19,4	16,1	19,1	16,7				
Преобл. (ВЈН-адс)	11,0	10,7	15,1	5,7				
Преобл. (ВЈН-дес)	2,6	3,7	8,1	3,7				

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда/



Рис. 4.28. Зависимости удельной поверхности (а), суммарного объема пор (б), объема мезопор (в) от состава частиц Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и температуры их прокалки.

Как видно из представленных гистограмм, т вердые растворы Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> обладают более высокой удельной поверхностью, объемом пор и большей термической стабильностью, по сравнению с индивидуальными оксидами CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2.</sub>

# 4.2.2.4. Влияние агрегативной устойчивости гидрозолей на морфологию и пористую структуру Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

При получения корпускулярных пористых структур золь-гель методом еще одним фактором, влияющим на морфологию и пористые характеристики, является степень агрегации частиц. Ниже приведены данные для ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученных сушкой золей с агрегированными частицами (золи с pH >3,5, в которых агрегация происходит за счет нейтрализационной коагуляции).

На рис. 4.29 в качестве примера приведены фотографии частиц ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , полученных прокаливанием при 600<sup>0</sup>C. Как видно из этих данных, образцы представляют собой рыхлые агрегаты.



Рис. 4.29. Микрофотографии образцов ксерогелей, прокаленных при температуре  $600^{\circ}$ C: Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (г). Ксерогели получены из агрегативно неустойчивых систем.

Распределение мезопор по размерах при использовании агрегативно неустойчивых систем становится более широким (см. рис. 4.30).



Рис. 4.30. Распределение мезопор по размерам для ксерогелей, прокаленных при температуре 600<sup>0</sup>C: Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (a), Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (б), Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (в), Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> (г). Ксерогели получены из агрегативно неустойчивых систем.

Таким образом ксерогели бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> относятся к материалам с корпускулярной пористой структурой. Размер пор, а также их форма зависит от состава частиц, степени их агрегирования и температуры получения образцов.

#### 4.2.3. Получение нанесенных катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Наиболее распространенным методом получения нанесенных катализаторов является метод пропитки. Его сущность заключается в пропитке пористого носителя определенным объемом раствора, содержащего прекурсор активного компонента. Затем следует удаление избытка раствора, сушка и термообработка носителя. Количество нанесенного катализатора определяется объемом пор носителя и концентрацией раствора.

К существенным недостаткам данного метода следует отнести ограничения по количеству нанесенного компонента (из-за ограничений по растворимости солей), а также сокращение доступной удельной поверхности носителя. Также существует проблема нанесения компонентов на макропористые носители, не обладающие развитой удельной поверхностью и объемом пор. Создание катализаторов на основе макропористых носителей (например, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) является востребованным для проведения высокотемпературных реакций.

Альтернативным вариантом получения нанесенных катализаторов может служить пропитка золями – дисперсиями с уже сформированными частицами. В таком случае стадия термообработки требуется только для закрепления частиц катализатора на носителе, а не для получения нужного соединения (как в случае термического разложения солей). В результате такого нанесения возможно получение бидисперсной пористой структуры с транспортными порами носителя и порами каталитического слоя меньшего размера.

За основу получения нанесенных катализаторов на основе золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  был взят пропиточный метод. В качестве носителя использовался макропористый  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с фракцией 2-3 мм. Обработку носителя активным компонентом (золем) проводили в избытке жидкой фазы<sup>\*</sup>.

В качестве варьируемых параметров рассматривались как свойства гидрозолей Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (величина pH дисперсионной среды, концентрация золя), так и условия нанесения (время нанесения). В качестве контролируемого параметра выступал прирост

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Либерман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 49-55.

массы образцов после сушки и термообработки (массовое содержание нанесенного компонента).

Поскольку нанесение происходит из жидкой фазы, прежде всего стоит рассмотреть влияние pH дисперсионной среды. Пропитка носителя осуществлялась золями состава Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> с различным значением pH дисперсионной среды (pH=0,5; 1,5; 2,5). Концентрация золя (4 мас. %), время пропитки (1 час), условия сушки и дальнейшей термообработки были одинаковыми. Оценка прироста массы образцов показала, что величина pH не оказывает существенного влияния на содержание нанесенного активного компонента. Аналогичные результаты были получены с использованием золей с другим составом частиц Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

Полученные результаты можно объяснить достаточно высокой ионной силой, которая оценивается значением от 4,5 до 350 моль/м<sup>3</sup> в рассматриваемом интервале pH. При таких значениях ионной силы наблюдается сжатие диффузной части ДЭС. И, вероятно, электростатическим взаимодействием частиц  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с поверхностью  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе нанесения можно пренебречь.

Для определения необходимого времени пропитки носитель погружали в золь и выдерживали различное время (от 10 мин до 4 часов), затем удаляли избыток золя, носитель подвергали сушке и последующему прокаливанию при температуре  $600^{\circ}$ С в течение 2 часов. На рис. 4.31,а в качестве примера представлена зависимость содержания Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> на носителе (выражено в процентном содержании массы нанесенного катализатора по отношению к массе носителя) от времени контакта. На основании представленных данных установлено, что время пропитки, равное одному часу, является достаточным для достижения «адсорбционного» равновесия в данной системе и получения воспроизводимых данных.



Рис. 4.31. Зависимость содержания  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  от времени нанесения (концентрация золя - 4 масс. %) (а) и от концентрации золя (б) (время нанесения - 1 час). Температура - 20°С.

Требуемое содержание  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  можно обеспечить использованием золей с различной концентрацией дисперсной фазы. На рис. 4.31,6 приведена зависимость содержания  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  от концентрации золя (время достижения равновесия составляло 1 ч.).

Из приведенных данных видно, что содержание нанесенного катализатора в исследуемом диапазоне концентраций линейно зависит от концентрации дисперсной фазы золя, который используется для пропитки. Таким образом, создавать требуемое содержание катализатора возможно за одну операцию пропитки, изменяя концентрацию используемого золя, что позволяет существенно сократить затраты на получение катализатора и не осуществлять многократно цикл пропитка-сушка-прокаливание.

Линейная зависимость прироста массы от концентрации дисперсной фазы также свидетельствует о преобладании «пленочного» механизма получения слоя на поверхности носителя. В отсутствие или при незначительном действии капиллярных сил формирование слоя на поверхности носителя происходит при извлечении подложки. Толщина получаемого «влажного» слоя зависит от концентрации дисперсной фазы, вязкости золей, а также скорости извлечения подложки.

Для оценки влияния концентрации золя на морфологию получаемых катализаторов серия образцов с различным содержанием нанесенного Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 4.40 приведены фотографии микроструктуры синтезированных образцов.

При рассмотрении структуры катализаторов видно, что при содержании нанесенного компонента 1,8 мас.% и менее (рис. 4.32,a,б) наблюдается равномерный, без видимых дефектов, слой  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  на поверхности гранул  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение концентрации золя приводит к увеличению толщины каталитического слоя. При содержании 6,7 мас.% толщина каталитического слоя составляет порядка 1 мкм. При такой толщине начинают образовываться трещины в каталитическом слое (рис. 4.32, г).



Рис. 4.32. Микрофотографии образцов нанесенных катализаторов  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием активного компонента: 1,4 мас. % (а), 1,8 мас. % (б), 5,9 мас. % (в), 6,7 мас. % (г).

Аналогичные исследования были выполнены для нанесенных катализаторов различного состава  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Во всех случаях было отмечено, что при содержании нанесенного компонента, не превышающего 1 – 2 мас. % наблюдается образование равномерного каталитического слоя на гранулах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 4.33 приведены микрофотографии нанесенных катализаторов различного состава Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием нанесенного компонента 1,2-1,4 мас. %.



Рис. 4.33. Микрофотографии нанесенных катализаторов  $Ce_xZr_{1-x}O_2/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного состава: x=0,9 (a), x = 0,8 (б), x = 0,5(в), x=0,2 (г).

На нескольких участках образцов катализаторов был проведен рентгеноспектральный анализ, который позволяет получить информацию об элементном составе исследуемой поверхности. В качестве примера на рис. 4.34 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа образца Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 4.34. Результаты микрорентгеноспектрального анализа катализатора  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как видно из представленных данных, в спектре присутствуют характерные линии, соответствующие следующим элементам: Ce, O, Zr, Al, C и Au (присутствие последних элементов связано с нанесением золотого и углеродным напыления перед исследованием). Такой анализ проводился на различных участках поверхности каждого образца. По постоянству отношений отношений интенсивности линий Ce, Zr и Al судили о равномерности нанесения материала. Необходимо отметить, что наличие на спектрах линий Al может быть обусловлено не только присутствием в нем трещин и небольших дефектов, но и достаточно небольшой толщиной нанесенного слоя катализатора.

Для оценки пористой структуры нанесенного слоя синтезированные образцы исследовались методом низкотемпературной адсорбции азота. В качестве примера на рис. 4.35 приведены изотерма адсорбции и дифференциальная кривая распределения мезопор по размерам для образца Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

274



Рис. 4.35. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а) и дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам (б) для образца нанесенного катализатора Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура получения - 900<sup>0</sup>C.

Приведенные зависимости для нанесенного катализатора близки к таковым для образца ксерогеля  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , полученного в аналогичных условиях (T= 900<sup>o</sup>C, 5<sup>o</sup>C/мин). Преобладающие размеры пор составляют 7 и 17 нм (см. рис. 4.27, г). Это свидетельствует о том, что после нанесения частиц из золя при сушке влажного слоя на поверхности носителя формируется структура, аналогичная структуре ксерогелей  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . А, следовательно, закономерности и результаты, полученные в разделе 4.1.2, можно использовать и при синтезе нанесенных катализаторов.

Таким образом, при использовании золей вместо растворов солей можно получить нанесенные катализаторы в виде тонкого каталитического слоя на поверхности гранул макропористого носителя, в качестве примера которого в данной работе использовался α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Показано, что нанесение 1-2 мас.% активного компонента позволяет получить тонкий (толщиной менее 1 мкм), бездефектный каталитической слой с высокой удельной поверхностью. Полученные закономерности можно использовать для получения нанесенных катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

## 4.3. Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

### 4.3.1. Особенности формирования фазового состава Мо<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

Для получения бинарных каталитических систем Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C в данной работе использованы молибден-вольфрамовые сини. В качестве источника углерода выступают органические соединения – восстановители, которые использовались для синтеза дисперсий; дополнительные компоненты в дисперсии не вводились.

Для определения условий получения каталитически активных фаз Mo<sub>2</sub>C и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C необходимо определить температуру образования карбидов молибдена и вольфрама, а также необходимое и достаточное содержание восстановителя.

Рассмотрим влияние перечисленных параметров вначале на образование карбида молибдена из молибденовых синей, полученных с использованием различных восстановителей, а затем и бинарных систем.

### 4.3.1.1. Образование Mo<sub>2</sub>C из молибденовых синей. Влияние типа восстановителя и температуры на фазовый состав Mo<sub>2</sub>C

Молибденовые сини, в отличие от бинарных систем молибден-вольфрамовых синей, могут быть получены с использованием широкого круга восстановителей. В главе III был рассмотрен процесс образования частиц молибденовых синей при использовании глюкозы, аскорбиновой кислоты и гидрохинона в качестве восстановителя. Выбор оптимальных соотношений [R]/[Mo] был обусловлен созданием условий для образования частиц молибденовых синей и обеспечения их химической и агрегативной устойчивости.

В данном разделе содержание восстановителя рассматривается как параметр, обеспечивающий требуемое количество углерода для образования фазы карбида молибдена<sup>\*</sup>. Поэтому будет рассмотрен более широкий диапазон мольных соотношений [R]/[Mo], не ограничивающийся оптимальным значением, определенным в главе III.

Для определения температуры, необходимой для получения карбидов молибдена был проведен термогравиметрический анализ ксерогелей молибденовых синей,

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках проекта РФФИ № 12-03-90030 на тему: «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе Мо<sub>х</sub>С<sub>у</sub> для конверсии углеводородов». Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В., Витязь П.А., Судник Л.В. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня. 2014. №1. С.4-10.

синтезированных с использованием глюкозы, аскорбиновой кислоты и гидрохинона. Мольное соотношение [R]/[Mo] во всех случаях составляло 7.

Рассмотрим изменения, происходящие при термическом разложении ксерогелей молибденовых, синтезированных с использованием глюкозы. Основные зависимости термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) исследуемого образца приведены на рис. 4.36.



Рис. 4.36. Результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы при [R]/[Mo] = 7. (Инертная среда - Ar, 5 °C/мин.).

Как видно из представленных данных потеря массы образца происходит ступенчато в несколько этапов. Первые этапы потери массы происходят при температурах 100°C и 180°C, они связаны с удалением свободной и связанной воды. При этом на кривой ДТА регистрируется несколько эндотермических эффектов. При температуре выше 250°C начинается разложение органических веществ (глюкозы и продукта ее окисления - глюконовой кислоты), а также хлорида аммония. В этой области наблюдается размытый экзотермический эффект с максимумом при ~ 350°C.

Последний этап изменения массы начинается при 680-700<sup>о</sup>С. Данные изменения могут свидетельствовать об образовании карбида из углерода и оксидов молибдена, что сопровождается небольшим эндотермическим эффектом.

Для идентификации происходящих изменений был проведен хроматографический анализ газообразных продуктов разложения ксерогелей, а также рентгенофазовый анализ порошков, полученных при различных температурах прокалки.

На рис. 4.37 приведена зависимость концентрации компонентов газообразных продуктов, выделяющихся при термообработке ксерогелей молибденовых синей, от температуры.



Рис. 4.37. Зависимости концентрации газообразных продуктов разложения ксерогелей молибденовых синей от температуры прокаливания. (Инертная среда - N<sub>2</sub>, 5 °C/мин.).

Среди газообразных продуктов присутствуют CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (пары воды не анализировались в данном эксперименте). Диоксид углерода начинает выделяться при низких температурах, что обусловлено деструкцией глюкозы, пиролиз которой по литературным данным начинается при температурах  $275 - 350^{\circ}$ C. Водород и метан начинают появляться при температуре выше  $500^{\circ}$ C, при этом концентрация метана затем уменьшается, а водорода продолжает расти. Подобные изменения характерны для «сухой» перегонки многих органических веществ (лигнина, древесины и проч.). Таким образом состав газообразных продуктов полностью определяется процессом пиролиза глюкозы, входящей в состав ксерогелей.

Для анализа изменений, протекающих в твердом продукте разложения ксерогелей, были приготовлены образцы, прокаленные при различных температурах и подвергнуты рентгенофазовому анализу, результаты которого приведены на рис. 4.46. Для сравнения были приготовлены две серии образцов, отличающиеся содержанием восстановителя с мольным соотношением [R]/[Mo], равным 7 (рис. 4.38, а) и 4 (рис. 4.38, б).



Рис. 4.38. Дифрактограммы ксерогелей молибденовых синей, прокаленные при различных температурах. Мольное соотношение [R]/[Mo] = 7 (a), [R]/[Mo] = 4 (б).

Как видно из приведенных дифрактограмм, для ксерогелей, прокаленных при температурах 600°С и ниже, наблюдаются два размытых рефлекса, соответствующих

аморфному углероду. Рефлексы другой фазы (соединения молибдена) начинают появляться при температурах выше 600°С. Данные рефлексы (26,0; 37,0; 53,1; 60,2) соответствуют диоксиду молибдена  $MoO_2$  [32-0671] с моноклинной кристаллической решеткой. Фазы углерода и диоксида молибдена присутствуют на дифрактограммах вплоть до температур 800-830°С. При температуре прокаливания 900°С появляются рефлексы, характерные для гексагонального β-Mo<sub>2</sub>C [35-0787]. При этом рефлексов  $MoO_2$  не наблюдается, в отличие от аморфного углерода, который присутствует в некотором избытке в исследуемых образцах.

В образце, полученном из ксерогелей с высоким содержанием восстановителя ([R]/[Mo] = 7) помимо β-Mo<sub>2</sub>C присутствует еще одна фаза – η-MoC [08-0384] с гексагональной кристаллической решеткой.

Для выяснения характера влияния содержания восстановителя на фазовый состав карбидов молибдена, получаемых из молибденовых синей, была приготовлена серия образцов с мольным соотношением [R]/[Mo] = 4 – 9. Температура прокаливания образцов составила 900<sup>o</sup>C. Полученные результаты приведены на рис. 4.39

Как можно увидеть из приведенных дифрактограмм, образцы с невысоким содержанием восстановителя ([R]/[Mo] = 4÷5) характеризуются наличием одной фазы карбида молибдена -  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. При этом образец с ([R]/[Mo] =5 характеризуется максимальной интенсивностью рефлексов фазы  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C и наименьшей интенсивностью рефлексов свободного углерода (см. рис. 4.39,б). Что свидетельствует о полноте протекания реакции образования карбида из его прекурсоров - углерода и диоксида молибдена. Увеличение содержания восстановителя приводит к появлению η-МоС и увеличению свободного аморфного углерода. Полученные результаты хорошо согласуются с фазовой диаграммой (см. рис. 4.4), согласно которой η-МоС образуется при большом избытке углерода [345].

Следует также отметить, что размытые рефлексы на дифрактограмме свидетельствуют о высокой дисперсности материала, что в данном случае может быть обеспечено равномерным распределение частиц карбида молибдена по углеродной матрице.

Таким образом с точки зрения получения карбида молибдена из молибденовых синей оптимальным мольным соотношением при синтезе с использованием глюкозы

следует считать [R]/[Mo] = 5, которое позволяет синтезировать монофазный карбид молибдена с наименьшим содержанием аморфного углерода.

Полученные результаты хорошо согласуются с оптимальными условиями синтеза устойчивых дисперсий молибденовых синей, где мольное соотношение для получения агрегативно устойчивых дисперсий также составило [R]/[Mo] = 5 (см. раздел 3.2).



Рис. 4.39. Дифрактограммы образцов, полученных термообработкой ксерогелей с различным мольным соотношением [R]/[Mo].

Рассмотрим особенности образования карбидов молибдена при использовании гидрохинона в качестве восстановителя. На рис. 4.40 приведены зависимости ТГ, ДТГ и ДТА для ксерогеля, полученного из молибденовых синей, синтезированных с использованием гидрохинона ([R]/[Mo] = 4).



Рис. 4.40. Результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденовых синей, синтезированных с использованием гидрохинона при [R]/[Mo] = 4. (Инертная среда - Ar, 5 °C/мин.)

Для образца молибденовых синей, синтезированного с использованием гидрохинона, также характерна ступенчатая потеря массы образца. Значительная потеря массы происходит в интервале температур 150 – 250°С (60% от начальной массы образца). В данном интервале происходит потеря воды, возгонка остаточного содержания гидрохинона, термическое разложение хлорида аммония, сопровождаемое эндотермическим эффектом.

Последний этап изменения массы начинается при 750<sup>о</sup>С. Данные изменения могут свидетельствовать об образовании карбида из углерода и оксидов молибдена, что сопровождается небольшим эндотермическим эффектом.

Для получения информации о фазовом составе материала были получены рентгенограммы образцов, подвергшихся термообработке в среде N<sub>2</sub> при различных температурах. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4.41.



Рис. 4.41. Дифрактограммы молибденовых синей, полученных с использованием гидрохинона в качестве восстановителя, прокаленных при различной температуре.

В отличие от серии образцов, синтезированных с глюкозой, в рассматриваемой серии на дифрактограммах практически отсутствует аморфный углерод, т.к. избыток восстановителя (гидрохинона), присутствующий в ксерогелях, возгоняется. Поэтому достаточно четко видны рефлексы соединений молибдена. В интервале температур 500 – 700°С присутствует одна фаза диоксида молибдена MoO<sub>2</sub> [32-0671]. Увеличение температуры до 800°С приводит к формированию карбида молибдена α-Mo<sub>2</sub>C [35-0787]. Для образцов, полученных прокаливанием при 900°С наблюдается наличие нескольких фаз α -Mo<sub>2</sub>C и γ-MoC [45-1015].

Для установления влияния содержания восстановителя на фазовый состав карбидов молибдена, получаемых из молибденовых синей, была приготовлена серия образцов с мольным соотношением [R]/[Mo] = 4 – 10. Температура прокаливания образцов составила 900<sup>0</sup>С. Полученные результаты приведены на рис. 4.42.



Рис. 4.42. Дифрактограммы ксерогелей молибденовых синей, полученных с использованием гидрохинона в качестве восстановителя при различных мольных соотношениях [R]/[Mo].

Как видно из представленных результатов, фазовый состав образцов в исследуемом диапазоне мольных соотношений представлен двумя соединениями:  $\alpha$  -Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и  $\gamma$ -MoC [45-1015]. При наименьшем содержании восстановителя ([R]/[Mo] = 4) преобладающей фазой является  $\alpha$  -Mo<sub>2</sub>C, увеличение соотношения [R]/[Mo] приводит к росту содержания  $\gamma$ -MoC.

Таким образом для получения карбида молибдена из молибденовых синей, синтезированных с использованием гидрохинона, можно использовать соотношение R/Mo ot 4 и выше, при этом образуется смесь α -Mo<sub>2</sub>C и γ-MoC.

Рассмотрим особенности образования карбидов молибдена при использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя<sup>\*</sup>. На рис. 4.43 приведены зависимости

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Mo<sub>2</sub>C by Thermal Decomposition of Molybdenum Blue Nanoparticles // Nanomaterials 2020, 10, 2053.

ТГ, ДТГ и ДТА для ксерогеля, полученного из молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты ([R]/[Mo] = 1).



Рис. 4.43. Результаты термогравиметрического анализа молибденовых синей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при [R]/[Mo] = 1. (Инертная среда - Ar, 5 град. С/мин.).

молибденовой Для образца сини. синтезированного использованием с аскорбиновой кислоты, также характерна ступенчатая потеря массы. Значительная потеря массы происходит в интервале температур 150 - 200°С (30% от начальной массы В образца). данном интервале происходит потеря воды, сопровождаемое эндотермическим эффектом.

При температуре 350 – 400°С наблюдается размытый экзотермический эффект, обусловленный разложением хлорида аммония, который также сопровождается изменением массы образца.

Как и при использовании других восстановителей, последний этап изменения массы начинается при 700°С, сопровождаемый небольшим эндотермическим эффектом. Данные изменения свидетельствуют об образовании карбида молибдена из углерода и оксидов молибдена.

Для получения информации о фазовом составе материала были получены рентгенограммы образцов, подвергшихся термообработке в среде N<sub>2</sub> при температуре 900<sup>0</sup>С. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4.44.

Как можно увидеть из приведенных дифрактограмм, образцы с невысоким содержанием восстановителя ([R]/[Mo] = 0,6 и 0,8) характеризуются наличием одной фазы карбида молибдена -  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C [08-0387]. При этом образец R/Mo = 0,8 характеризуется максимальной интенсивностью рефлексов фазы и отсутствием рефлексов свободного углерода. Это свидетельствует о полноте протекания реакции образования карбида молибдена. Увеличение содержания восстановителя приводит к появлению η-MoC [08-0384] и увеличению свободного аморфного углерода, особенно заметно это становится при соотношениях [R]/[Mo]  $\geq 2$ .



Рис. 4.44. Дифрактограммы молибденовых синей, полученных с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя при различных мольных соотношениях [R]/[Mo].

В целом фазовый состав образцов, полученных с использованием аскорбиновой кислоты близок к фазовому составу частиц, синтезированных с использованием глюкозы. В обоих случаях помимо основной фазы β-Mo<sub>2</sub>C наблюдается появление монокарбида η-MoC.

Помимо фаз карбидов молибдена представляет интерес охарактеризовать структуру углерода, присутствующего в образцах. Для установления структуры свободного углерода использовали спектры КРС, которые приведены на рис. 4.45.



Рис. 4.45. Спектры КРС образца ксерогелей молибденовых синей, полученных с использованием глюкозы (а) и гидрохинона (б), прокаленных при 900<sup>0</sup>С в среде азота.

Как видно из представленных данных, на спектре в области 500 – 2500 см<sup>-1</sup> присутствует два пика: 1591 и 1336 см<sup>-1</sup>, характерные для неупорядоченной структуры углеродных материалов. Узкий и четкий пик при 1582 см<sup>-1</sup> характерен для монокристалла графита (G-линия). Для неупорядоченных структур эта линия размывается и появляется еще одна при более низких значениях сдвига (D-линия) [409]. Отношение интенсивностей этих линий I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> позволяет рассчитать степень упорядоченности в углеродном материале. В исследуемых образцах данное отношение составляет 1,15 и 1,20 для глюкозы и гидрохинона соответственно, что свидетельствует об очень низкой упорядоченности в исследуемом углеродном материале. Таким образом в составе карбидов молибдена присутствует аморфный углерод, что подтверждается данными РФА и спектроскопией КРС.

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно заключить, что молибденовые сини, полученные восстановлением органическими соединениями, могут быть использованы для получения карбидов молибдена. При этом не требуется введения

дополнительных реагентов или дополнительная стадия активации (стадия температурно-программируемого карбидирования).

Установлено, что независимо от используемого восстановителя, температура, при которой из молибденовых синей образуется карбид молибдена, составляет 870°С. Образование карбида происходит за счет взаимодействия диоксида молибдена и углерода, которые образуются в результате термического воздействия на ксерогели молибденовых синей.

Фазовый состав карбидов молибдена зависит от типа и содержания восстановителя. При использовании глюкозы и аскорбиновой кислоты образуются α -Mo<sub>2</sub>C и γ-MoC, β-Mo<sub>2</sub>C и γ-MoC. Соотношение между ними определяется количеством восстановителя, при его минимальном содержании образуются монофазные образцы Mo<sub>2</sub>C, с увеличением содержания восстановителя наблюдается рост содержания η-MoC.

При использовании в качестве восстановителя гидрохинона во всем исследованном интервале соотношения [R]/[Mo] наблюдалось наличие двух фаз:α-Mo<sub>2</sub>C и γ-MoC.

В образцах также присутствует некоторое количество свободного углерода с низкой степенью упорядоченности, его содержание определяется количеством восстановителя в исходных образцах молибденовых синей.

#### 4.3.1.2. Особенности формирования фазового состава бинарных систем Мо<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C\*

Для определения температуры формирования карбидов молибдена и вольфрама из дисперсий молибден-вольфрамовых синей был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены на рис. 4.46.

Как видно из приведенных зависимостей, потеря массы образцов ксерогелей происходит ступенчато при характерных температурах, аналогично молибденовым синям. Значительная потеря массы происходит в интервале температур 150 – 200°С (до 30% от начальной массы образца). В данном интервале происходит потеря свободной и связанной воды, сопровождаемая эндотермическим эффектом.

<sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» на тему: «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического воздействия и переработки попутных нефтяных газов». Соглашение 14.583.21.0064 от 23.10.2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0024.

Результаты исследований частично опубликованы в статье Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials 2020, V. 10, Iss. 12, 2428.
При температуре 350 – 400°С наблюдается размытый экзотермический эффект, обусловленный разложением хлорида аммония, который также сопровождается изменением массы образца.

Последний этап изменения массы начинается при 710-800°С, сопровождаемый небольшим эндотермическим эффектом. Данные изменения свидетельствуют об образовании карбидов молибдена и вольфрама. С увеличением содержания вольфрама наблюдается смещение эффекта в область более высоких температур.



Рис. 4.46. Результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденвольфрамовых синей: кривые ТГ (а), ДТА (б). (Инертная среда - Аг, 5 град. С/мин.).

Изменения, происходящие с фазовым составом образцов в зависимости от температуры, проиллюстрированы на рис. 4.47, где в качестве примера приведены результаты для системы [Mo]/[W] = 50/50 (Восстановитель – аскорбиновая кислота,  $[R]/[\Sigma Me] = 1,0$ ).



Рис. 4.47. Дифрактограммы ксерогелей молибден-вольфрамовых синей [Mo]/[W] = 50/50, прокаленные в инертной среде при различных температурах. (Восстановитель – аскорбиновая кислота, [R]/[ΣMe] = 1,0).

Как можно увидеть из приведенных данных, рефлексы кристаллических фаз появляются при температуре 600°С, фазовый состав представлен диоксидами молибдена и вольфрама. Появление рефлексов карбидов происходит при температуре 900°С. Данный образец характеризуется наличием карбида молибдена β-Mo<sub>2</sub>C и нескольких соединений вольфрама.

Как было показано ранее, одним из основных факторов, влияющих на фазовый состав карбидов, является мольное соотношение [R]/[ΣMe]. Далее будет рассмотрено влияние этого параметра на фазовый состав карбидов молибдена и вольфрама, полученных из молибден-вольфрамовых синей состава [Mo]/[W] = 50/50 (см. рис. 4.48).



Рис. 4.48. Дифрактограммы бинарных карбидов  $Mo_2C-W_2C$  ([Mo]/[W] = 50/50), полученных термообработкой ксерогелей, синтезированных с различным мольным соотношением [R]/[ $\Sigma$ Me].

На приведенных дифрактограммах (рис. 4.48) присутствуют интенсивные рефлексы карбидов β-Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и α-W<sub>2</sub>C [35-0776] с гексагональной кристаллической решеткой. Близость рефлексов этих фаз не позволяет их различить. Факт отсутствия расщепления рефлексов может свидетельствовать об образовании твердых растворов.

Помимо высших карбидов на дифрактограммах присутствуют рефлексы монокарбидов η-MoC [08-0384] и WC [25-1047], что характерно для систем, полученных при мольных соотношениях [R]/[ΣMe] = 0,8 – 1,0. При увеличении содержания восстановителя фаза WC [25-1047] перестает наблюдаться.

Таким образом, мольное соотношение [R]/[ΣМе] как и в случае получения Mo<sub>2</sub>C является наиболее значимым параметром, определяющим фазовый состав частиц бинарных систем.

### Влияние соотношения [Mo]/[W] в прекурсоре на фазовый состав бинарных систем Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

На рис. 4.49 приведены дифрактограммы бинарных систем различного состава, полученных при мольным соотношением [R]/[ $\Sigma$ Me]= 1. На дифрактограмме карбида молибдена (приведена для сравнения) при данных условиях синтеза присутствуют рефлексы двух фаз -  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и η-MoC [08-0384]. При увеличении содержания вольфрама в исследуемых системах наблюдается уширение и смешение рефлексов указанных фаз. При этом появление рефлексов WC [25-1047] наблюдается только у системы [Mo]/[W] = 50/50.

Такие изменения в системах [Mo]/[W] = 95/5, 90/10 и 80/20 могут быть объяснены встраиванием вольфрама в кристаллическую решетку карбидов молибдена, образованием твердых растворов и явлением уширения дифракционных линий, связанных с уменьшением размера частиц.



Рис. 4.49. Дифрактограммы бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C различного состава, полученные термообработкой ксерогелей при температуре 900°С. (мольное соотношение [R]/[ΣMe]=1).

При рассмотрении бинарных систем, полученных при более высоком мольном соотношении [R]/[ $\Sigma$ Me], равном 3 (рис. 4.50), наблюдается схожая закономерность. Образец, полученный из индивидуальной молибденовой сини, характеризуется наличием двух фаз -  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и η-MoC [08-0384]. Введение вольфрама приводит к смещению и уширению основных рефлексов. При этом появления рефлексов WC [25-1047] не наблюдается даже в системе Mo:W = 50:50. Интересно отметить, что в отличие от предыдущей серии образцов ([R]/[ $\Sigma$ Me]=1) в системах [Mo]/[W] = 95/5 и 90/10 преобладающей фазой является η-MoC [08-0384].



Рис. 4.50. Дифрактограммы бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C различного состава, полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900°С. (мольное соотношение [R]/[ΣMe]=3).

Основным отличием дифрактограмм бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, полученных при мольном соотношении [R]/[ $\Sigma$ Me]=5 (см. рис. 4.51) является появление металлических фаз в образцах [Mo]/[W] = 95/5, 90/10, 80/20 и 50/50. Помимо них в системах с высоким содержанием молибдена наблюдается присутствие  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и  $\eta$ -MoC [08-0384]. А также фазы  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C [35-0787] и WC [25-1047] в образце [Mo]/[W] = 50/50.



Рис. 4.51. Дифрактограммы бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C различного состава, полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900°С. (мольное соотношение [R]/[ΣMe]=5).

Таким образом, бинарные системы состава [Mo]/[W] = 95/5, 90/10 и 80/20, синтезированные при [R]/[ $\Sigma$ Me] = 1 и 3 представляют собой смесь высшего карбида Mo<sub>2</sub>C и MoC. Увеличение содержания восстановителя приводит к увеличению концентрации фазы MoC. Получение такого фазового состава для частиц [Mo]/[W] = 50/5 0 возможно только при [R]/[ $\Sigma$ Me] = 3. В образцах бинарных систем, полученных при высоком содержании восстановителя ([R]/[ $\Sigma$ Me] = 5), присутствует металлическая фаза. Вероятно, это обусловлено большим избытком H<sub>2</sub> в газовой фазе, образующейся в процессе пиролиза аскорбиновой кислоты и продуктов ее окисления.

Таким образом, молибден-вольфрамовые сини, полученные восстановлением аскорбиновой кислотой могут быть использованы для получения бинарных карбидных систем без проведения дополнительной стадии активации.

### 4.3.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C 4.3.2.1. Образование Mo<sub>2</sub>C из молибденовых синей. Влияние восстановителя на морфологию и характеристики пористой структуры \*

Исследование морфологии синтезированных образцов осуществлялось с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рис. 4.61 представлены микрофотографии частиц Mo<sub>2</sub>C, полученных термообработкой молибденовых синей в инертной среде при температуре 900<sup>0</sup>C (восстановитель – глюкоза, [R]/[Mo] = 5).

На снимках видны частицы двух типов. В образце присутствуют агрегаты из частиц карбида молибдена (рис. 4.52, а). и частицы осколочной формы с четкими гранями значительно большего размера.

На поверхности осколков наблюдаются более мелкие частицы неправильной формы. Для установления их природы использовалась сьемка в режиме вторичных электронов. На рис. 4.52, в и 4.52, г представлены фотографии одного и того же участка поверхности образца, сделанного в обычном режиме съемки (рис. 4.52,в) и в режиме фазового контраста (рис. 4.52, г). Из представленных данных видно, что образец состоит из двух фаз, светлые области представляют собой частицы Мо<sub>2</sub>С, темная область – аморфный углерод. Таким образом, высокодисперсные частицы карбида молибдена оказываются распределенными В углеродной матрице. Именно поэтому на дифрактограммах образцов, синтезированных с использованием глюкозы, наблюдались широкие рефлексы карбида молибдена.

Преобладающий размер первичных частиц (среднечисл. диаметр) карбида молибдена, заключенного в углеродной матрице, составляет 400 нм.

Для определения характеристик пористой структуры данный образец исследовался методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, изотермы адсорбции и десорбции которого приведены на рис. 4.53,а.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 12-03-90030 на тему «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе Мо<sub>х</sub>С<sub>у</sub> для конверсии углеводородов». Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В., Витязь П.А., Судник Л.В. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня. 2014. №1. С.4-10.





Рис. 4.52. Микрофотографии  $Mo_2C$ , полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием глюкозы ([R]/[Mo] = 5, t = 900 °C).

Изотерма адсорбции относится к IV типу по классификации Брунауэра, который характерен для полимолекулярной адсорбции, заканчивающейся капиллярной конденсацией в мезопорах. Форма петли гистерезиса относится к типу H3, что соответствует наличию щелевидных пор. На начальном участке изотермы наблюдается резкий рост величины адсорбции, что свидетельствует о наличии микропор. Изотерма

296

адсорбции, представленная в координатах t-метода имеет три характерных участка, отвечающим адсорбции в микро-, мезо- и макропорах.



Рис. 4.53. Изотермы адсорбции и десорбции  $N_2$  при 77К (а) и t-кривая (б) для образца  $Mo_2C$ , полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием глюкозы ([R]/[Mo] = 5, t = 900 °C).

Удельная поверхность, определенная методом БЭТ составила 130,9 м<sup>2</sup>/г, при этом 63,1 м<sup>2</sup>/г по результатам расчета t-методом приходится на поверхность микропор.

Распределение пор по размерам, рассчитанное методом ВЈН (для мезопор) и методом Хорвата-Кавазое (для микропор) приведено на рис. 4.54. Как видно из представленных данных, образец имеет достаточно узкое распределение пор по размерам, преобладающие диаметры (ширина щелевой поры) составляют 3,8 и 1,0 нм.



Рис. 4.54. Распределение объема пор по размерам для мезо (а), и микропор (б) для образца карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием глюкозы ([R]/[Mo] = 5, t = 900 °C).

Аналогичным образом были исследованы образцы карбида молибдена, полученные термообработкой ксерогелей, синтезированных с использованием глюкозы при различном соотношении [R]/[Mo]. Результаты расчетов характеристик пористой структуры приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6.

Образец	Мольное соотношение [R]/[Mo]:						
	4	5	7				
Характеристика							
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г							
суммарная (БЭТ)	7,1	130,9	174,9				
внешняя (t-plot)	4,3	67,8	64,2				
внутренняя (t-plot)	2,8	63,1	110,7				
Объем пор, см <sup>3</sup> /г							
суммарный (P/Ps = 0,995)	0,0107	0,0966	0,0793				
мезопор (ВЈН-дес)	0,0072	0,0355	0,0008				
микропор (Д-Р)	0,0030	0,0515	0,0714				
микропор (t-plot)	0,0011	0,0259	0,0464				
Преобладающий диаметр пор (ширина щелевой поры), нм							
мезопор (ВЈН-дес)	3,8	3,8	4,2				
микропор (НК)	1.0	1.0	1.0				

Характеристики пористой структуры образцов Mo<sub>2</sub>C, синтезированных с использованием глюкозы при различных соотношениях [R]/[Mo].

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура.

Как видно из представленных результатов, удельная поверхность (суммарная и внутренняя) и объем пор микропор увеличиваются с ростом содержания восстановителя. Т.е. основной вклад в данные характеристики вносит аморфный углерод.

Таким образом синтезированные образцы обладают бимодальной пористой структурой. Микропористость обусловлена наличием аморфного углерода, мезопористость с преобладающим диаметром в области 4 нм соответствует структуре карбида молибдена, в котором поры образуются за счет спекания первичных частиц.

На рис. 4.55 приведены микрофотографии карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием гидрохинона. Большая часть объектов в поле зрения представляют собой агрегаты из первичных частиц карбида молибдена. Частицы имеют неправильную форму, их диаметр не превышает 1 мкм. В отличие от образцов, полученных с большим избытком глюкозы, в рассматриваемом

образце содержится небольшое количество осколкоподобных частиц аморфного углерода.



Рис. 4.55 Микрофотографии карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием гидрохинона ([R]/[Mo] = 7, t =  $900^{0}$ C).

Изотерма адсорбции, измеренная на этом образце, (см. рис. 4.56) относится к IV типу по классификации Брунауэра. На начальном участке изотермы наблюдается резкий рост величины адсорбции, что свидетельствует о наличии микропор. Форма петли гистерезиса (Н3) соответствует преобладанию щелевой формы пор. Изотерма адсорбции, представленная в координатах t-метода имеет три характерных участка, отвечающих адсорбции в микро-, мезо- и макропорах.

Удельная поверхность, определенная методом БЭТ составила 203 м<sup>2</sup>/г, из которых 106 м<sup>2</sup>/г приходится на поверхность микропор.



Рис. 4.56. Изотермы адсорбции и десорбции  $N_2$  при 77К (а) и t-кривая (б) для образца  $Mo_2C_{,,}$  полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием гидрохинона ([R]/[Mo] = 7, t = 900 °C).

Распределение пор по размерам, рассчитанное методом ВЈН (для мезопор) и методом Хорвата-Кавазое (для микропор) приведено на рис. 4.57. Как видно из представленных данных, образец имеет достаточно узкое распределение пор по размерам, преобладающие диаметры (ширина щелевой поры) составляют 3,8 и 0,9 нм. Объем пор составляет 0,1504 см<sup>3</sup>/г (суммарная величина), из которых 0,0822 см<sup>3</sup>/г приходится на объем микропор.



Рис. 4.57. Распределение объема пор по размерам для мезо (а), и микропор (б) для образца карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием гидрохинона ([R]/[Mo]= 7, t =  $900^{0}$ C).

На рис. 4.58 – 4.59 приведены микрофотографии образцов карбида молибдена, полученных термообработкой ксерогелей, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты

300



Рис. 4.58. Микрофотографии образцов карбида молибдена, полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900 <sup>о</sup>С и синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при [R]/[Mo]: 0,6 (a, б), 0,8 (в, г) и 1,0 (д, е).

Системы, синтезированные с невысоким содержанием восстановителя ([R]/[Mo] = 0,6 – 1,0), представляют собой агрегаты из первичных кристаллических частиц. Агрегаты имеют размеры до 200 мкм, их форма напоминает обломки с четкими гранями и сколами.

Других типов частиц в образцах не наблюдается. Средний размер (среднечисл. диаметр) первичных частиц составляет 400 нм<sup>\*</sup>.



Рис. 4.59. Микрофотографии образцов  $Mo_2C$ , полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900 <sup>0</sup>C и синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при [R]/[Mo]: 1 (a, б), 3 (в, г) и 4 (д, е).

<sup>\*</sup> Материалы данного исследования получены совместно при выполнении выпускной квалификационной работы Михалюк В.А. (научный руководитель – Гаврилова Н.Н.) и частично опубликованы в работе Михалюк В.А. «Синтез катализаторов Мо<sub>2</sub>С с использованием молибденовых синей и аскорбиновой кислоты», М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019, 59 с.

Увеличение содержания восстановителя ([R]/[Mo] ≥ 2) приводит к появлению частиц углерода, в матрице которых присутствуют частицы карбида молибдена. Размер частиц карбида молибдена не изменяется при увеличении [R]/[Mo] и составляет порядка 400 нм.

Поскольку при использовании аскорбиновой кислоты молибденовые сини могут быть получены в достаточно широком интервале мольных соотношений (от недостаточного содержания углерода для получения карбида молибдена до его избытка), то представляет интерес проследить как изменяется пористая структура синтезированных образцов Мо<sub>2</sub>С. На рис. 4.60 приведены изотермы адсорбции.



Рис. 4.60. Изотермы адсорбции и десорбции азота (77К) для образцов карбида молибдена, полученных термообработкой ксерогелей при 900  $^{0}$ С, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при различном [R]/[Mo]: 0,6 (1), 0,8 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6).

Как видно из приведенных адсорбционных данных, увеличение [R]/[Mo] приводит к изменению вида изотерм. По классификации Брунауэра все изотермы относятся к IV типу. Однако, рост соотношения [R]/[Mo] приводит к резкому увеличению адсорбции. В области низких давлений появляется резкий скачек, свидетельствующий о наличии микропор. Особенно ярко это проявляется для образцов, синтезированных при [R]/[Mo]  $\geq 2,0.$  В

Для подтверждения наличия микропор в образцах был использован t-метод Де Бура (см. рис. 4.61).



Рис. 4.61. t-кривые для образцов карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля при 900  $^{0}$ C, синтезированного с использованием аскорбиновой кислоты при различном [R]/[Mo]: 0,6 (1), 0,8 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5), 5,0 (6).

Согласно приведенным на рис. 4.61 данным, образцы, синтезированные при  $[R]/[Mo] \le 1,0$ , представляют собой мезопористые материалы. С увеличением содержания аскорбиновой кислоты в образцах наблюдается наличие микропор (рис. 4.61,б). Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, согласно которым синтез карбида молибдена при соотношении [R]/[Mo] ≥2 ,0 приводит к образованию в материале второй фазы – свободного который вносит основной углерода, вклад В микропористость синтезированных образцов.

Распределение мезо- и микропор по размерам является достаточно узким (см. рис. 4.62), преобладающие диаметры (ширина щелевой поры) Мо<sub>2</sub>С и аморфного С составляют 3,8 и 1,0 нм соответственно.



Рис. 4.62. Распределение объема мезо (а) и микропор (б) по размерам для образца карбида молибдена, полученного термообработкой ксерогеля, синтезированного с использованием аскорбиновой кислоты ([R]/[Mo] = 2, t = 900 °C).

304

Изменения пористых характеристик образцов данной серии можно проследить в таблице 4.7.

Таблица 4.7.

Характеристики пористой структуры образцов Mo<sub>2</sub>C, полученных термообработкой ксерогелей при 900 <sup>0</sup>C, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при различном [R]/[Mo]

Образец	Мольное соотношение [R]/[Mo]:						
	0,6	0,8	0,9	1,0	2,0	3,0	5,0
Характеристика							
	Уде	льная по	верхност	ь, м <sup>2</sup> /г			
суммарная (БЭТ)	1,4	1,4	1,4	3,2	12,4	31,5	63,0
внешняя (t-plot)	1,4	1,4	1,4	3,2	7,1	14,8	27,7
внутренняя (t-plot)	-	-	-	-	5,3	16,7	35,3
Объем пор, см <sup>3</sup> /г							
суммарный	0,0033	0,0039	0,0043	0,0099	0,0105	0,0227	0,0391
(P/Ps=0,995)							
мезопор (ВЈН - дес)	0,0023	0,0031	0,0032	0,0062	0,0067	0,0061	0,0046
микропор (Д-Р)	0,0006	0,0008	0,0007	0,0020	0,0051	0,0130	0,0253
микропор (t-plot)	-	-	-	-	0,0022	0,0070	0,0137
Преобладающий диаметр пор (ширина щелевой поры), нм							
мезопор (ВЈН-дес)	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
микропор (НК)	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура.

Из анализа результатов проведенных исследований следует, что карбиды молибдена, полученные из молибденовых синей, представляют собой материал с бимодальной пористой структурой. Мезопористая структура формируется в процессе спекания первичных частиц карбида молибдена. Мезопоры имеют узкое распределение по размерам с преобладающим диаметром порядка 4 нм. Микропористость обусловлена наличием аморфного углерода, содержание которого определяется мольным соотношением [R]/[Mo].

## 4.3.2.2. Особенности формирования морфологии и пористой структуры бинарных систем Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C. Влияние мольного соотношения [R]/[Mo]<sup>\*</sup>

Рассмотрим влияние содержания восстановителя на морфологию частиц бинарных карбидов  $Mo_2C$ -WC на примере системы [Mo]/[W] = 50/50. На рис. 4.63 – 4.64 приведены фотографии микроструктуры порошков, полученных термообработкой при 900 °C.

Как видно из приведенных на рис. 4.63 снимков, образцы, полученные при [R]/[ΣMe] ≤1 представляют собой агрегаты из первичных частиц карбидов молибдена и вольфрама. Средний размер (среденечисл. диаметр) первичных частиц составляет 100 нм. Т.е. в бинарных системах наблюдается уменьшение размеров частиц по сравнению с индивидуальным карбидом молибдена, синтезированного в аналогичных условиях.

Эффект уменьшение размеров частиц наблюдается в различных бинарных соединениях молибдена и вольфрама (оксидах, карбидах), что обусловлено образованием твердых растворов с более высокой дисперсностью [430-432].

Увеличение содержания восстановителя ([R]/[ $\Sigma$ Me]  $\geq 2$ ) приводит к появлению отдельной фазы — углерода, которая представлена в образцах частицами, напоминающими остроконечные осколки (см. рис. 4.64). Эти осколки имеют плотную структуру, характерную для аморфного углерода. Частицы карбида находятся не отдельно в виде агрегатов, но встроены в углеродную матрицу.

Наблюдаемые закономерности изменения морфологии образцов бинарных систем схожи с таковыми для морфологии образцов карбида молибдена, синтезированного из молибденовых синей (см. рис. 4.58 и 4.59). Отличие заключается в размере образующихся частиц, для бинарной системы состава [Mo]/[W] = 50/50 средний размер частиц составляет 100 нм, в отличие от Mo<sub>2</sub>C, для которого он составляет 400 нм.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования частично получены при выполнении магистерской диссертации Зырянова М.С. (научный консультант – Гаврилова Н.Н.) и частично опубликованы в работе Зырянов М.С. «Получение мембранных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С, допированного WC». РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020, 122 с.

Результаты исследований частично опубликованы в статье Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous Mo2C-W2C Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials 2020, V. 10, Iss. 12, 2428.



1000 Д

00103

e

Рис. 4.63. Микрофотографии частиц бинарных карбидов [Mo]/[W] = 50/50, полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900 °C, синтезированных с различным мольным соотношением [R]/[ΣMe]: 0,8 (a, б), 0,9 (в, г) и 1,0 (д, е).



Рис. 4.64. Микрофотографии частиц бинарных карбидов [Mo]/[W] = 50/50, полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900 <sup>0</sup>C, синтезированных с различным соотношением [R]/[ $\Sigma$ Me]: 2,0 (a, б), 3,0 (в, г) и 5,0 (д, е).

#### Влияние состава частиц на морфологию и пористую структуру Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C\*

На рис. 4.65 приведены микрофотографии образцов бинарных систем Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C различного состава, синтезированных при [R]/[ΣMe]= 1.



Рис. 4.65. Микрофотографии частиц бинарных карбидов  $Mo_2C-W_2C$ , полученных термообработкой ксерогелей при температуре 900 °C, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при [R]/[ $\Sigma$ Me] = 1. [Mo]/[W] = 95/5 (a), 90/10 (б), 80/20 (в), 50/50 (г).

Уменьшение размеров частиц наблюдается во всей серии образцов бинарных карбидов. Образцы представляют собой агрегаты из первичных частиц. Размеры

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования получены совместно при выполнении магистерской диссертации Зырянова М.С. (научный консультант – Гаврилова Н.Н.) и частично опубликованы в работе Зырянов М.С. «Получение мембранных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С, допированного WC». РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020, 122 с.

Результаты исследований частично опубликованы в статье Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous Mo2C-W2C Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials 2020, V. 10, Iss. 12, 2428.

первичных частиц составляют 100 нм. При данном содержании восстановителя в образцах не наблюдается частиц свободного аморфного углерода.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа (см. рис. 4.66, на которых наблюдается достаточно сильное уширение дифракционных линий за счет уменьшения размера частиц).

Изменения в морфологии частиц нашло отражение в результатах адсорбционных измерений исследуемых образцов. На рис. 4.75 приведены изотермы адсорбции азота и t-кривые на бинарных карбидах  $Mo_2C-W_2C$  различного состава ([R]/[ $\Sigma Me$ ] = 1,0).



Рис. 4.66. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77К (а) и t-кривые для образцов  $Mo_2C-W_2C$ , полученных термообработкой ксерогелей при 900 <sup>0</sup>C, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты ([R]/[ $\Sigma$ Me] = 1) при различном [Mo]/[W] = 100 (1), 95/5 (2), 90/10 (3), 80/20 (4), 50/50 (5).

По сравнению с индивидуальным карбидом молибдена, изотермы адсорбции на бинарных карбидах Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C существенно отличаются. Наблюдается резкий рост величины адсорбции при малых давлениях, соответствующих области заполнения микропор. Форма изотермы становится похожа на I тип. Петля гистерезиса становится менее выражена, и ее можно отнести к типу H4, что характерно для очень узких щелевых пор близкого размера при одновременном наличии в образцах микропор.

Наличие микропор подтверждается t-кривыми (см. рис. 4.66,б), которые имеют характерный вид для микропористых образцов.

Интересно отметить, что рост адсорбции и объема микропор наблюдается при увеличении содержания молибдена в составе бинарных карбидов. Исключение составляет образец [Mo]/[W] = 50/50, который не является монофазным образцом, его адсорбционные характеристики близки к характеристикам индивидуального карбида молибдена.

Основные характеристики пористой структуры бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, рассчитанные на основе экспериментальных данных, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8.

Характеристики пористой структуры образцов  $Mo_2C-W_2C$ , синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты при соотношении  $[R]/[\Sigma Me] = 1$ . Температура - 900°С.

Образец	Мольное соотношение [Mo]/[W]						
	95/5	90/10	80/20	50/50			
Характеристика							
Удел	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г						
суммарная (БЭТ)	163,2	157,0	134,8	1,2			
внешняя (t-plot)	51,1	47,7	30,3	1,2			
внутренняя (t-plot)	112,1	109,3	104,5	-			
Объем пор, см <sup>3</sup> /г							
суммарный (P/Ps = 0,995)	0,0723	0,0691	0,0583	0,0034			
мезопор (ВЈН - дес)	0,0031	0,0026	0,0018	0,0016			
микропор (Д-Р)	0,0632	0,0608	0,0531	0,0008			
микропор (t-plot)	0,0443	0,0432	0,0415	-			
Преобладающий диаметр пор (ширина щелевой поры), нм							
мезопор (ВЈН-дес)	4,0	4,0	4,0	4,0			
микропор (НК)	0,7	0,7	0,7	_			

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура. Синтезированные образцы обладают высокой удельной поверхностью, большая часть которой обусловлена поверхностью микропор. Интересно отметить, что максимальная удельная поверхность карбида молибдена, синтезированного с использованием аскорбиновой кислоты при [R]/[Mo] = 5,0, составляет 63 м<sup>2</sup>/г. В то время, как для бинарных систем, обладающих монофазностью, она достигает 134 – 163 м<sup>2</sup>/г. Такое увеличение нельзя отнести к вкладу свободного углерода, поскольку исследуемые образцы синтезированы при соотношении ([R]/[ $\Sigma$ Me] = 1,0), при котором наблюдается минимальный избыток восстановителя. К тому же отдельная фаза углерода не была зафиксирована по данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Размер микропор в образцах бинарных карбидов, оцененный методом Хорвата-Кавазое, составил 0,7 нм. Для углерода размер микропор немного выше и составляет 1,0 нм.

Таким образом, можно предположить, что формирование твердых растворов в бинарных системах Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C приводит к существенному уменьшению размера частиц (кристаллитов), а также к возникновению микропористости.

#### 4.3.3. Получение мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C

Поскольку мембранный катализатор является разновидностью гетерогенного нанесенного катализатора, то для его синтез можно использовать в качестве носителя макро-, мезо- и микропористые материалы.

Носитель мембранного катализатора должен обеспечивать две основные функции: обеспечение механической прочности и возможности нанесения активного компонента, с созданием условий для принудительного транспорта реагентов через пористую структуру. Более предпочтительно использовать в качестве носителя мембраны, обладающие наименьшим гидравлическим сопротивлением, т.е. высокой пористостью и достаточно большим размером пор. Для этих целей подходят микрофильтрационные мембраны, которые производятся в России в полупромышленных масштабах. Среди выпускаемого ассортимента микрофильтрационных мембран (оксидная керамика, металлокерамика, углерод) для высокотемпературных каталитических процессов пригодна только оксидная керамика, поскольку углеродные и металлические мембраны оказываются неустойчивыми в условиях реакции. Поскольку еще недостаточно полно сформулированы требования к структуре пористых мембранных катализаторов для проведения превращений углеводородов, в том числе и углекислотной конверсии, представляет интерес синтезировать мембранные катализаторы различной архитектуры.

Были синтезированы образцы мембранных катализаторов, отличающихся расположением и структурой каталитического слоя. В первых двух случаях использовалась исходная подложка – микрофильтрационная мембрана  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во третьем случае – подложка с дополнительным слоем, далее обозначаемая как x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где x =  $\gamma$ ,  $\delta$  или  $\alpha$ ).

### 4.3.3.1 Синтез мембранного катализатора Mo<sub>2</sub>C/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со слоем катализатора на внешней поверхности носителя

Данный тип мембранного катализатора является «аналогом» мембраны с селективным слоем. Катализатор расположен в виде самостоятельного слоя на внешней поверхности мембраны – подложки. Основной задачей является получение бездефектного слоя на внешней поверхности<sup>\*</sup>.

Исходными материалами для получения подобного типа катализатора служат подложка и гидрозоль, содержащий частицы прекурсора катализатора. В данной работе в качестве подложки использовали микрофильтрационные мембраны на основе корунда (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Длина мембран составляла 20 см, наружный диаметр 10 мм, толщина стенок - 1 мм при общей пористости порядка 40%.

На рис. 4.67 представлены микрофотографии внешней поверхности и поперечного сечения данной микрофильтрационной мембраны. Как видно из представленных данных, мембрана состоит из двух слоев, верхний слой является микрофильтрационным и изготавливается из частиц меньшего размера, его толщина составляет порядка 60 мкм. По данным низкотемпературной адсорбции мембрана обладает незначительной удельной поверхностью (0,2 м<sup>2</sup>/г).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 10-03-01002 на тему «Фундаментальные основы формирования каталитически активных газоразделительных мембран». Материалы данного исследования опубликованы в статьях: Бухаркина Т.В., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе-контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора // Химическая промышленность сегодня. 2013. №11. С.4-11; Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. с. 679–689.

При рассмотрении свойств гидрозолей – молибденовых и молибден-вольфрамовых синей (см. главу III) было отмечено, что преобладающий диаметр частиц дисперсной фазы составляет не более 2 нм. При столь значительной разнице в размерах частиц и размерах пор неизбежно будет возникать инфильтрация частиц вглубь пористой структуры подложки. Увеличение вязкости золей, как правило, приводит к утолщению слоя, в котором проявляются значительные деформации, приводящие к появлению трещин при дальнейшей сушке и термообработке.



Рис. 4.67. Микрофотографии исходной подложки: внешняя поверхность (a), поперечный скол (б).

Одним из вариантов решения данной проблемы является химическая модификация подложки, которую как правило осуществляют с использованием растворов полимеров [1]. В таком случае полимер выполняет сразу две функции: частично закрывает поры подложки, и специфически/химически взаимодействует с частицами золей, что предотвращает их проникновение вглубь подложки.

Выбор модификатора осуществлялся на основании данных о химических свойствах соединений молибдена, поскольку в литературе неоднократно отмечалось специфическое взаимодействие соединений молибдена с некоторыми полимерами [211].

Предварительные эксперименты по химическому модифицированию поверхности показали, что для подобных целей могут быть использованы производные целлюлозы, полиэтиленгликоли (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), полиакриламид, полиэтиленимин.

На рис. 4.68 приведены фотографии образцов мембран после нанесения молибденовых синей (без термообработки), на которых отчетливо виден слой на внешней поверхности мембраны.



Рис. 4.68. Фотография скола мембраны с нанесенным слоем молибденовой сини, предварительно модифицированной растворами различных полимеров: полиакриламидом (а); полиэтилимином (б); поливиниловым спиртом (в); гидроксипропилцеллюлозой (г); гидроксиэтилцеллюлозой (д); полиэтиленгликолем (е).

Наименьшая глубина проникновения молибденовой сини в подложку наблюдалась при использовании ПЭГ. Оценка глубины проникновения осуществлялась на основании рентгеноспектрального анализа скола образцов мембранных катализаторов после стадии термообработки.

Для дальнейших экспериментов модификацию подложки проводили с использованием 1 мас. % раствора ПЭГ (Мм = 35 000), после выдержки в растворе полимера мембрана подвергалась сушке на воздухе.

Нанесение молибденовых синей проводилось методом погружения. Погружение осуществлялось на несколько секунд, затем мембрана медленно извлекалась из дисперсии. При этом на внешней поверхности подложки формировался «влажный» слой, который при сушке переходил в гель-слой. Термообработка сформированного гель-слоя молибденовых синей приводила к образованию слоя катализатора Мо<sub>2</sub>С. Условия

термообработки (900°C в токе N<sub>2</sub>) были определены ранее на стадии изучения образования фазы Mo<sub>2</sub>C из молибденовых синей (см. раздел 4.3.1).

Одной из основных характеристик катализаторов является содержание активного компонента. При получении мембранных катализаторов методом погружения ряд параметров может оказывать влияние на данную характеристику, к которым можно отнести время контакта и концентрацию дисперсной фазы.

Для установления влияния данных параметров был проведен ряд экспериментов. Для нанесения использовались дисперсии с различной концентрацией дисперсной фазы, время контакта варьировалось от 3 до 60 с. В качестве контролируемого параметра выступало содержание карбида молибдена в образце после термообработки. Полученные результаты приведены на рис. 4.69.

Как видно из представленных зависимостей, увеличение времени контакта приводит к повышению содержания нанесенного карбида молибдена. При увеличении времени контакта до 60 с наблюдалось проникновение частиц вглубь подложки, что, вероятно, обусловлено растворением нанесенного на подложку полимера.

Полученные зависимости указывает на независимость величины адсорбции от концентрации частиц, что свидетельствует о специфической адсорбции частиц молибденовых синей на поверхности модифицированных подложек.



Рис. 4.69. Зависимость содержания нанесенного Mo<sub>2</sub>C от времени контакта и концентрации молибденовой сини.

Микрофотографии поверхности образцов этой серии мембранных катализаторов приведены на рис. 4.79. Как видно из приведенных микрофотографий, при кратковременном погружении подложки (3 с) на поверхности образуются островки, закрывающие часть поверхности. Увеличение времени контакта, а, следовательно, и количества нанесенного материала, приводит к закрытию большей части поверхности. Однако в полученном слое все еще присутствуют незакрытые участки, которые рассматриваются как дефекты слоя. Т. е. одного нанесения недостаточно для формирования сплошного каталитического слоя на внешней поверхности мембраны.

На рис. 4.70 в,г приведены микрофотографии поверхности мембран после повторения цикла нанесение-сушка-термообработка. При этом использовались дисперсии с различной концентрацией дисперсной фазы.



Рис. 4.70. Микрофотографии поверхности мембранных катализаторов: 1 слой, C = 3,5 мас. %, время контакта 3 с (а); 1 слой, C = 3,5 мас. %, время контакта 30 с (б); 2 слоя, C = 4,5 мас. %, время контакта 3 с (в); 2 слоя, C = 6,0 мас. %. время контакта 3 с. (г).

При использовании молибденовых синей с более высокой концентрацией дисперсной фазы (6 мас. %) происходит образование плотного бездефектного каталитического слоя. Таким образом, на основании проведенных исследований, можно зключить, что для получения мембранного катализатора подобного типа необходимо проводить двукратное повторение цикла нанесение-сушка-термообработка.

Микрофотографии скола образца мембранного катализатора при различном увеличении приведены на рис. 4.71, из которых видно, что каталитический слой равномерный и повторяет рельеф поверхности подложки. Толщина каталитического слоя составляет порядка 2 мкм. При этом не наблюдается проникновения частиц катализатора в пористую структуру подложки.



Рис. 4.71. Микрофотография скола образца мембранного катализатора при различном увеличении.

На основании полученных результатов для дальнейших исследований был синтезирован образец мембранного катализатора с каталитическим слоем на внешней поверхности микрофильтрационной мембраны (далее образец обозначен как MMK).

Основные характеристики пористой структуры этого образца представлены в таблице 4.9. Каталитический слой, полученный золь-гель методом, обладает высокой удельной поверхностью (175 м<sup>2</sup>/г) и удельным объемом мезопор (0,047 см<sup>3</sup>/г).

Таблица 4.9.

Характеристики пористой структуры мембранного катализатора ММК состава  $Mo_2C/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Содержание  $Mo_2C - 0.85$  % мас.)

	Исходная	ММК	В пересчете				
	подложка		на Kt слой				
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г							
суммарная (БЭТ)	0,44	1,93	175,0				
внешняя (t-plot)	0,41	0,84	35,7				
внутренняя (t-plot)	0,03	1,09	124,7				
Объем пор, см <sup>3</sup> /г							
Суммарный (при P/Ps = 0,995)	0,0015	0,0019	0,0471				
Мезопор (ВЈН – дес.)	0,0009	0,0013	0,0470				
Микропор (Д-Р)	-	0,0008	0,0008				
Преобладающий размер пор, нм							
мезопор (ВЈН-дес)	-	3,9					
микропор (ХК)		0,7					

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича, t-plot – t-метод Де-Бура.

Необходимо отметить, что характеристики пористого каталитического слоя близки к таковым для образцов ксерогелей (без подложки), полученных в аналогичных условиях. Каталитический слой имеет высокое значение удельной поверхности (175 м2/г) и объема пор (0,047 см3/г). При этом, как и в случае ксерогелей молибденовых синей, наблюдается развитая мезо- и микропористость. Это свидетельствует о том, что при сушке влажного слоя на поверхности носителя формируется структура, аналогичная структуре ксерогелей. А, следовательно, закономерности и результаты, полученные в разделе 4.2.2 можно использовать при синтезе мембранных катализаторов с каталитическим слоем.

Таким образом, золь-гель метод с использованием в качестве дисперсной системы молибденовых синей позволяет получать мембранный катализатор Mo<sub>2</sub>C/ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без

дополнительной стадии карбидирования. При этом формируется слой катализатора с высокой удельной поверхностью и значительным объемом пор. Содержание активного компонента и толщина его слоя регулируются числом нанесенных слоев и концентрацией молибденовых синей.

# 4.3.3.2. Синтез мембранного катализаторов Mo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с распределением катализатора по объему дополнительного слоя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

#### Синтез модифицированной подложки<sup>†</sup>

Следующий тип мембранных катализаторов (далее НМК) представлял собой композиционную мембрану, состоящую из модифицированной подложки с дополнительным слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с развитой поверхностью, и нанесенного катализатора.

На микрофильтрационные мембраны методом фильтрования наносили суспензию бемита, который после термообработки представлял собой слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающий высокой удельной поверхностью и развитой мезопористой структурой.

Известно, что бемит часто используется как прекурсор для получения оксидов алюминия. Температурные интервалы существования фаз оксидов алюминия в значительной мере определяются предысторией получения бемита. Поэтому было проведено исследование влияния температуры на фазовый состав и характеристики пористой структуры образцов, полученных прокаливанием бемита при различных температурах. На рисунке 4.72 представлены дифрактограммы образцов.

Анализ дифрактограмм показал, что фазовый состав образцов, прокаленных при температурах до 700 °C представлен одной фазой -  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В диапазоне температур 800 – 900°C помимо  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляется вторая фаза –  $\delta$ -оксид алюминия. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к формированию  $\theta$ , а затем и  $\alpha$ -фазы (рис. 4.72,6).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 12-03-90030 на тему «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе Мо<sub>х</sub>С<sub>у</sub> для конверсии углеводородов». Материалы данного исследования опубликованы в статьях: Гаврилова Н.Н., Круглая Т.И., Мячина М.А., Назаров В.В., Скудин В.В. Структурированный носитель на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. №1. с. 29 – 35; Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов Мо<sub>2</sub>С/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. № 2018. Т. 59, № 5, с. 612–621.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Работа проводилась в рамках выполнения ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, проект № П1001 на тему «Получение каталитически активных мембран для дегидрирования пропана».



Рис. 4.72. Дифрактограммы образцов, полученных прокаливанием бемита при различных температурах: 1000-1100°С (а), 500-900°С (б).

Изменения фазового состава оксида алюминия неизбежно приводит и к изменению его пористой структуры, что подтверждают данные в таблице 4.10. Образцы, где преобладающей фазой является γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают развитой мезопористой структурой. Увеличение температуры выше 900°C прокаливания приводит у снижению удельной поверхности образцов и уменьшению объема пор.

321

Влияние температуры прокаливания бемита на величину удельной поверхности и объем пор получаемого оксида алюминия.

	Температура прокаливания, °С						
Характеристика	500	600	700	800	900	1000	1100
Фазовый состав	γ-	γ-	γ-	γ+δ-	γ+δ-	δ+θ-	α-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$
Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	68,9	63,4	56,5	56,8	52,1	34,4	18,8
Объём мезопор (ВЈН), см <sup>3</sup> /г	0,301	0,295	0,298	0,313	0,320	0,308	0,223
Объём микропор (Д-Р), см <sup>3</sup> /г	0,027	0,024	0,020	0,021	0,021	0,013	0,007

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича

Влияние температуры на распределение мезопор по размерам приведено на рис. 4.73. Образцы, прокаленные до 900°С, обладает узким распределением пор по размерам с наивероятнейшим диаметром менее 12 нм. Увеличение температуры приводит к более широкому распределению пор и увеличению наивероятнейшего диаметра. При 1200 °С, в области существования α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наивероятнейший диаметр составляет 35 нм, распределение пор по размерам становится очень широким.

Таким образом, материал, образующийся при термообработке бемита, обладает развитой пористой структурой и может быть использован для получения слоя носителя катализатора.



Рис. 4.73. Распределение мезопор по размерам для образцов, полученных прокаливанием бемита при различных температурах.

Нанесение слоя бемита осуществлялось фильтрованием 5% суспензии. Условия фильтрования были выбраны на основании данных, приведенных в работе [433].

После нафильтровывания мембрана со слоем бемита подвергалась сушке и термообработке. На рис. 4.74 а,б в качестве примера приведены микрофотографии внешней поверхности и поперечного сечения мембраны с дополнительным слоем (t = 900°C). Основу дополнительного слоя составляют сферические агрегаты, состоящие из первичных частиц пластинчатой формы.

Такая структура слоя является очень благоприятной для катализа, поскольку обладает как транспортными крупными порами, образованными сферическими агрегатами, так и более мелкими порами, обеспечивающими высокую поверхность для нанесения катализатора.



Рис. 4.74. Микрофотографии подложки γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: внешняя поверхность (а), поперечный скол (б).

Пористые характеристики модифицированных мембран практически полностью определяются пористой структурой дополнительного слоя. На рис. 4.75 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота, а также дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам для исходной микрофильтрационной и модифицированной мембран.

При нанесении дополнительного слоя (содержание 4 мас. %) величина адсорбции увеличивается в 10 раз, а объем пор в 20. При этом формируется мезопористая структура с широким распределением пор по размерам и наивероятнейшим диаметром 12 нм. Для получения модифицированных мембран с другим значением преобладающего размера пор следует изменить конечную температуру термообработки, влияние которой на характеристики пор приведено на рис. 4.75.


Рис. 4.75. Изотермы адсорбции и десорбции  $N_2$  при 77 К (а,б) и дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам (в, г) для исходной (а, в) и модифицированной (б, г) мембран.

#### Нанесение частиц молибденовых синей на модифицированную подложку

В качестве подложки в данном эксперименте выступает модифицированная микрофильтрационная мембрана с дополнительным высокопористым слоем γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 мас. %, толщина слоя – 60 мкм). Нанесение активного компонента осуществлялось методом пропитки.

Поскольку в данном случае используется пропитка высокопористого материала, то основными силами, отвечающими за нанесение катализатора, являются капиллярные силы. Были установлено влияние концентрации молибденовых синей, величины pH дисперсионной среды и времени контакта на характеристики мембранного катализатора (содержание и характер распределения катализатора по толщине мембраны).

325

#### Влияние величины рН и времени нанесения\*

Как отмечалось в главе III, гидрозоли молибденовых синей агрегативно устойчивы в интервале pH от 0,5 до 3,5. При этом в данном интервале pH находится ИЭТ молибденовых синей (pH = 0,8) и знак  $\zeta$  – потенциала частиц может принимать как положительное, так и отрицательное значение. Поскольку нанесение происходит из жидкой фазы, то необходимо учитывать также электроповерхностные характеристики оксидов алюминия. На рис. 4.76 приведены экспериментально полученные зависимости  $\zeta$  – потенциала частиц молибденовых синей и оксидов алюминия ( $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от величины pH дисперсионной среды.



Рис. 4.76. Зависимости ζ – потенциала частиц молибденовых синей (1) и оксидов алюминия (α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3) от величины pH дисперсионной среды.

Как видно из приведенных зависимостей, можно выделить области, где частицы молибденовых синей и оксидов алюминия имеют одинаковые (pH = 0,5) и разные (pH  $\geq 0.8$ ) знаки  $\zeta$  – потенциала частиц.

Для установления влияния различных условий синтеза на характеристики мембранных катализаторов были синтезированы образцы при различных значениях pH дисперсионной среды молибденовых синей и времени нанесения (время контакта). Концентрация дисперсии (2 мас. %) была постоянна во всех экспериментах.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статьях: Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. № 2018. Т. 59, № 5, с. 612–621; М.А. Мячина, Н. Н. Гаврилова. Влияние коллоидно-химических свойств молибденовых синей на характеристики мембранных катализаторов, полученных на их основе // Успехи в химии и химической технологии. Т.ХХVIII. №2 (151). – М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева. 2014. с. 123-126.



На рис. 4.77 приведены микрофотографии катализаторов, полученных с использованием молибденовых синей со значением pH дисперсионной среды, равной 3,0.

Рис. 4.77. Микрофотографии внешней поверхности и скола мембранных катализаторов, полученных при нанесении молибденовых синей при pH =3,0. Время нанесения: 3 с (а, б), 10 с (в,г), 30 с (д,е) и 60 с (ж, з).

Как видно из представленных микрофотографий при небольшом времени нанесения (3 с и 10 с) на поверхности отчетливо видны частицы γ-оксида алюминия, представленные сферическими агрегатами (как и на рисунке 4.74). При увеличении времени контакта происходит заполнение межчастичного пространства в слое носителя, и уже при 60 с на поверхности наблюдается образование сплошной пленки из нанесенного карбида молибдена.

Далее представлены результаты нанесения дисперсий молибденовых синей при значении pH дисперсионной среды, равной 2,0 (см. рис. 4.78).



Рис. 4.78. Микрофотографии внешней поверхности и скола мембранных катализаторов, полученных при нанесении молибденовых синей при pH =2,0. Время нанесения: 10 с (а, б) и 60 с (в, г).

При нанесении молибденовых при pH = 2,0, наблюдается аналогичная зависимость. Кратковременный контакт с подложкой позволяет добиться равномерного нанесения частиц молибденовых синей по объему носителя. Увеличение времени контакта более 30 с приводит к заполнению межчастичного пространства с образованием пленки катализатора н внешней поверхности носителя.

Для эффективного использования данного вида мембранного катализатора необходимо, чтобы при нанесении крупные поры, выполняющие роль транспортных пор, оставались незаполненными нанесенным компонентом. Для этого, согласно проведенным экспериментам, время нанесения не должно превышать 10 с.

На рис. 4.79 и 4.80 приведены микрофотографии образцов, полученных при нанесении молибденовых синей со значением pH дисперсионной среды, равной 0,8 и 0,5. Время нанесения не превышало 10 с.



Рис. 4.79. Микрофотографии внешней поверхности и скола мембранных катализаторов, полученных при нанесении молибденовых синей при pH =0,8. Время нанесения: 3c (a, б) и 10 c (в, г).



Рис. 4.80. Микрофотографии внешней поверхности и скола мембранных катализаторов, полученных при нанесении молибденовых синей при pH =0,5. Время нанесения: 3c (a, б) и 10 c (в, г).

Как можно увидеть из представленных микрофотографий, нанесение молибденовых синей со значением pH 0,5 – 0,8 приводит к образованию каталитической пленки даже при малом значении времени контакта. При этом проникновение частиц в поры подложки не происходит, большая часть частиц осаждается на внешней поверхности.

Важной характеристикой нанесенных катализаторов является распределение катализатора по носителю. Для определения к какому типу относятся синтезированные образцы были проанализированы данные рентгеноспектрального анализа поперечного скола мембранных катализаторов (см. рис. 4.81).



Рис. 4.81. Микрофотографии скола и линейное распределение элементов (Мо – красная линия, С - голубая) образцов мембранных катализаторов. Время нанесения 10 с. Значение рН молибденовых синей: 3,0 (а), 2,0 (б), 1,0 (в) и 0,5 (г).

Согласно полученным результатам, нанесение при pH 2,0 и 3,0 позволяет получать катализаторы с равномерным распределение компонента по слою носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Использование молибденовых синей с pH дисперсионной среды 1,0 и менее приводит к формированию корочкового типа нанесенного катализатора.

Образование пленки на поверхности при определенных значениях рН даже при малых временах контакта не может быть объяснено действием только капиллярных сил,

действующих при пропитке. Для объяснения полученных результатов необходимо привлекать данные о коллоидно-химических свойствах молибденовых синей и особенностях их взаимодействия с поверхностью оксидов алюминия.

Как было показано в главе III наибольшей агрегативной устойчивостью гидрозоли обладают в интервале pH от 0,8 до 3,5. Это область, где наблюдается отрицательное значение ζ – потенциала частиц.

При значениях менее 0,8 происходит смена потенциалопределяющих ионов и частицы становятся положительно заряженными. Величина ζ – потенциала частиц в этой области pH невелика и составляет менее 5 мВ. Очевидно, что в таких условиях молибденовые сини обладают наименьшей агрегативной устойчивостью. При нанесении такой системы возможно протекание коагуляции частиц и гетероадагуляции их на поверхности оксидов алюминия. Это предположение подтверждается образованием пленки на поверхности подложки.

При использовании агрегативно устойчивых систем ( $0,8 \ge pH \ge 3,5$ ) коагуляции частиц не наблюдается. При этом в данной области pH частицы дисперсии и частицы подложки имеют разные знаки  $\zeta$  – потенциала частиц, что должно способствовать электростатическому взаимодействию при нанесении. В таком случае можно предположить образование монослоя частиц молибденовых синей на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

К аналогичным выводам пришли авторы работы [434], в которой проводились эксперименты по определению адсорбции молибденоксидных кластеров на поверхности частиц α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Было показано, что изотермы адсорбции при всех значениях pH можно отнести к изотермам ленгмюровского типа. Максимальное значение адсорбции наблюдалось при значении pH = 0,5, а минимальное – при pH = 2,0. Полученные изотермы были использованы для определения констант уравнения Ленгмюра (емкости монослоя и константы K). Согласно полученным результатам, авторы подтвердили предположение о монослойной адсорбции/гетероадагуляции молибденоксидных кластеров при значении pH = 2,0. Значения констант уравнения для дисперсий с pH = 0,5 отличались на порядок. Что говорит об образовании полимолекулярного слоя частиц на поверхности оксидов алюминия.

Таким образом, управляя агрегативной устойчивостью дисперсий молибденовых синей, можно синтезировать нанесенные катализаторы с различным типом распределения активного компонента.

#### Влияние концентрации дисперсной фазы\*

Для создания нанесенного катализатора крайне важным является нанесение требуемого количества активного компонента за один цикл нанесение-сушкатермообработка, что значительно упрощает технологический процесс получения катализатора.

При использовании агрегативно устойчивых дисперсий разное содержание катализатора на носителе можно создавать, изменяя концентрацию дисперсной фазы. В качестве примера на рис. 4.82 приведена зависимость прироста массы образца от концентрации молибденовой сини.



Рис. 4.82. Зависимость прироста массы образца от концентрации молибденовой сини. (pH = 2,0, время нанесения – 10 с).

Как видно из приведенных данных, использование молибденовых синей позволяет получать мембранный катализаторы с содержанием карбида молибдена до 2,2 мас. %. Полученная зависимость не является линейной, что связано с реологическими свойствами молибденовых синей (более подробно рассмотрено в главе 3).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материал данного раздела был получен при выполнении работ по проекту РФФИ 12-03-90030-Бел\_а «Разработка научных основ и технологических принципов получения мембранных катализаторов на основе МохОу для конверсии углеводородов» и частично опубликован в работе Мячина М.А. «Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С золь-гель методом»...Дис. канд.хим.наук. М.: 2019. 154 с.

По мере увеличения концентрации наблюдается резкий рост вязкости, что в свою очередь сказывается на процессе нанесения, проникновение частиц в пористую структуру γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> затрудняется. Использование дисперсий с концентрацией более 6 мас.% нежелательно, поскольку происходит образование плотного слоя на поверхности частиц за счет структурообразования.

Таким образом использование молибденовых синей и модифицированной подложки позволяет синтезировать мембранные катализаторы с различным типом распределения активного компонента.

На основании установленных закономерностей были синтезированы мембранные катализаторы, отличающиеся распределением активного компонента и структурой дополнительного слоя (далее данная серия образцов обозначена как НМК). Их основные характеристики и результаты испытаний приведены в Главе 5.

#### 4.4. Выводы

1. Установлены закономерности формирования твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  при термическом разложении ксерогелей. Показано, что образование твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  происходит при относительно низких температурах (450 - 600°C в зависимости от состава). При этом при x  $\ge 0,5$  образцы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  представляют собой твердый раствор кубической модификации, а при x = 0,2 – тетрагональной модификации. Установлено, что в образцах твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , прокаленных при высоких температурах, не фиксируется переход в моноклинную модификацию, как это наблюдается у индивидуального ZrO<sub>2</sub>, что свидетельствует об эффективной стабилизации фаз.

**2.** Определены основные характеристики пористой структуры твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Показано, что термическое разложение ксерогелей приводит к формированию развитой мезопористой структуры, основные характеристики которой (удельная поверхность, объем и размер пор) зависят от температуры и состава частиц.

**3.** Определены условия синтеза карбидов молибдена и бинарных карбидов молибдена и вольфрама путем термического разложения ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Установлено, что карбидные системы образуются при относительно низкой температуре 710-750°C в инертной среде. Фазовый состав карбидов зависит от содержания углеродсодержащего прекурсора – восстановителя, используемого при синтезе молибден и молибден-вольфрамовых синей. Установлены условия образования метастабильных монокарбидов МоС и WC.

**4.** Определены основные характеристики пористой структуры бинарных карбидов Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C. Показано, что термическое разложение ксерогелей приводит к формированию бидисперсной пористой структуры с развитой микро- и мезопористостью. Установлена зависимость основных характеристик пористой структуры (удельная поверхность, объем и размер пор) от условий синтеза и состава частиц.

**5.** Установлены коллоидно-химические закономерности получения мембранных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С с различной морфологией каталитического слоя.

#### ГЛАВА 5

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ И МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C

#### 5.1 Объекты и методы исследования

#### 5.1.1. Объекты исследования

В реакции окисления СО были исследованы нанесенные катализаторы на основе твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. В качестве носителя катализаторов использовался макропористый носитель на основе α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с фракцией 2-3 мм (S<sub>yд</sub>=1,0 м<sup>2</sup>/г).

В реакции углекислотной конверсии метана были исследованы порошкообразные, нанесенные и мембранные катализаторы на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C.

В качестве носителя мембранного катализатора использовали пористые трубчатые керамические асимметричные микрофильтрационные мембраны, изготовленные из корунда (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в соответствии с ТУ 5754-001-02066492-01. Их длина составляла 20 см, наружный диаметр 10 мм и толщина стенок 1 мм при общей пористости порядка 40%.

#### 5.1.2. Используемые реагенты

При проведении реакции окисления СО использовалась газовая смесь состава (об. %.): CO – 4,1; O<sub>2</sub> – 9,6; N<sub>2</sub> – 86,3.

При проведении реакции углекислотной конверсии метана использовались следующие газы: N<sub>2</sub> (ОСЧ, 99,999% ГОСТ 9293-74); Ar (ВЧ, 99,99%, ТУ-6-21-12-94), He (марка A, 99,995%, ТУ-0271-135-31323949-2005), CO<sub>2</sub> (высший сорт, 99,9%, ГОСТ 8050-85), CH<sub>4</sub> (марка A, 99,9%, ГОСТ 5542-87).

#### 5.1.3. Методы исследования

#### 5.1.3.1. Методика определения каталитической активности в реакции окисления СО

Каталитическую активность образцов в реакции окисления СО исследовали в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 20-450°С при атмосферном давлении на газовой смеси состава (об. %.): СО – 4,1; О<sub>2</sub> – 9,6; N<sub>2</sub> – 86,3. Анализ исходных компонентов газовых смесей и продуктов реакции проводили на хроматографе Chrom 5, снабженным детектором по теплопроводности и хроматографическими колонками (длина колонок – 1,5 м, внутренний диаметр 4 мм), заполненными сорбентом (цеолит 13Х).

Константу скорости реакции окисления СО рассчитывали по уравнению [435]:

$$k = \frac{F}{V_{Kt}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-x}\right),\tag{5.1}$$

где F – объемный расход газовой смеси;  $V_{kt}$  – объем катализатора; x – степень превращения СО.

Удельную каталитическую активность, выраженную константами, отнесенными к единице массы или поверхности катализатора, рассчитывали следующим образом:

$$k_m = \frac{k}{m_{Kt}} , \qquad (5.2)$$

$$k_s = \frac{k}{m_{Kt} S_{Kt}} , \qquad (5.3)$$

где  $m_{Kt}$  – масса катализатора;  $S_{Kt}$  – удельная поверхность катализатора.

# 5.1.3.2. Методика определения каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана в реакторе со стационарным слоем

Исследование каталитической активности порошкообразных образцов проводилось в реакторе со стационарным слоем катализатора, схема которого представлена на рис. 5.1.

Объемная скорость газовой смеси (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1) варьировалась в интервале от 30 до 320 мл/мин. Реакция проводилась в интервале температур 500 - 900°С. Контроль температуры осуществлялся с использованием хромель-алюмелевых термопар.



Рис. 5.1. Схема реактора со стационарным слоем катализатора: 1 - кварцевый реактор, 2 – термопарный чехол, 3 – кварцевая сетка для слоя катализатора

## 5.1.3.3. Определение каталитической активности мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе

Исследование каталитической активности мембранных катализаторов проводилось в мембранном реакторе, работающем в режиме контактора (см. рис. 5.2). В зону реакции помещали мембранный катализатор. Время контакта тконт (в секундах) рассчитывалось по формуле:

$$\tau_{\text{KOHT}} = \frac{V_{kat} \cdot 273}{F(t_{\text{peak}} + 273)} \cdot 60, \qquad (5.4)$$

где  $V_{kat}$  – объем мембранного катализатора; F – объемный расход реакционной смеси;  $t_{peak}$  – температура реакции.

Объем мембранного катализатора V<sub>kt</sub> определялся по формуле:

$$V_{Kt} = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} \cdot h, \qquad (5.5)$$

где D – внешний диаметр мембранного катализатора; d – внутренний диаметр мембранного катализатора; h – длина трубчатого мембранного катализатора (см. рис. 5.2).

Основные показатели процесса углекислотной конверсии метана определялись по следующим формулам:

$$X(CH_4) = \frac{F(CH_4)_0 - F(CH_4)}{F(CH_4)_0} \cdot 100\%$$
(5.6)  
$$X(CO_2) = \frac{F(CO_2)_0 - F(CO_2)}{F(CO_2)_0} \cdot 100\%$$
(5.7)

где X (CH<sub>4</sub>) и X (CO<sub>2</sub>) – степени превращения метана и углекислого газа (%);  $F(CH_4)_0$  и  $F(CH_4)$  – объёмные расходы метана на входе в реактор и на выходе из него;  $F(CO_2)_0$  и  $F(CO_2)$  – объёмные расходы углекислого газа на входе в реактор и на выходе из него.



Рис. 5.2. Схема мембранно-каталитического реактора: 1 – стальной реактор, 2 – мембранный катализатор (трубчатый), 3 – термопарный чехол, 4 – канал пермеата, 5 – канал ретентанта, 6 – входной канал.

Схема мембранно-каталитической установки приведен на рисунке 5.3. Расход и состав исходной смеси (метан и углекислота) устанавливался и поддерживался с использованием регуляторов расхода РРГ–12 («Элточприбор», Россия) и EL-Flow («Bronkhorst High-Tech», Нидерланды). Температурный режим проведения реакции задавался регулятором температуры ТЕРМОДАТ-17Е6 (ПП «Системы контроля», Россия). Расход смеси продуктов реакции измерялся расходомером ADM G6691A (Agilent Tech., США).



Рис. 5.3. Общая схема мембранно-каталитической установки: 1 – газовые баллоны, 2 – регуляторы расхода газа, 3 – манометр, 4- печь сопротивления, 5 – мембранно – каталитический реактор, 6 – регулятор температуры, 7 – кран, 8 – измеритель расхода газа, 9 – газовый хроматограф.

Для сопоставления каталитической активности образцов порошкообразных, нанесенных и мембранных катализаторов были рассчитаны константы скорости диссоциации метана (*k*), которая была принята в качестве лимитирующей стадии углекислотной конверсии метана [416].

Удельная константа скорости, приведенная к единице массы активного компонента, была рассчитана делением константы k на массу активного компонента (5.2.).

Удельная константа скорости, приведенная к единице поверхности, была рассчитана делением константы k на площадь поверхности каталитического слоя (5.3).

340

Число Кнудсена (*Кn*) рассчитывалось для компонентов углекислотной конверсии по формуле [417]:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{cp}} = \frac{k_{\rm B}T}{4\sqrt{2\pi r^2 P} d_{cp}},\tag{5.8}$$

где λ – длина свободного пробега молекулы; k<sub>b</sub> – константа Больцмана; T – температура газа; *d<sub>cp</sub>* – средний диаметр пор образца; P – давление в реакторе; r – эффективный радиус молекулы.

Расчёт энергии активации реакции проводился согласно уравнению Аррениуса:

$$lnk = -\frac{E_a}{RT} + lnk_0 \tag{5.9}$$

где k – константа скорости реакции; E<sub>a</sub> – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; k<sub>0</sub> – предэкспоненциальный множитель [415]

Анализ газовых смесей в реакции УКМ проводился с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» (СКБ «ХРОМАТЭК», Россия), снабженного двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками.

Хроматографическая колонка для определения CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>: наполнитель – HayeSep R 80/100, газ-носитель – гелий, расход газа 20 мл/мин.

Хроматографическая колонка для определения: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO: наполнитель – цеолит NaX 60/80, газ-носитель – аргон, расход газа – 15 мл/мин.

Анализ проводился при температуре колонок 80°С, детекторов – 220°С. Скорость нагрева составляла 10°С/мин.

Из-за отсутствия возможности определять воду хроматографически, количество образующейся воды находили расчетным путем из материального баланса реакций, протекающих в процессе углекислотной конверсии метана.

#### $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3^*$

Для проведения реакции каталитического окисления СО были синтезированы нанесенные катализаторы  $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$  с различным содержанием активного компонента и различным составом твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . В качестве носителя катализаторов использовался макропористый носитель на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для получения нанесенных катализаторов с требуемым содержанием  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  на носителе пользовались закономерности, изложенные в разделе 4.2.

Поскольку при нанесении золей на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и последующей термообработки формируется равномерный тонкий каталитический слой, то представляло интерес определить необходимое и достаточное содержание катализатора для проведения полного окисления СО. Для этого были синтезированы образцы Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием активного компонента от 0,7 до 3,0 мас. %. Основные характеристики серии образцов приведены в таблице 5.1. Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 5.4,а.

Таблица 5.1.

Катализатор	Содержание	Фазовый состав	S <sub>уд</sub> ,
	активной		$M^2/\Gamma$
	фазы, %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (носитель)	-	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
	0,7	куб. тв. раствор	1,4
	0,8	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 + \alpha - Al_2O_3$	1,5
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$	0,85		1,5
	1,1		1,8
	2,1		1,9
	3,0		2,4

Основные характеристики серии нанесенных катализаторов Ce0,5Zr0,5O2/Al2O3

Окисление СО на катализаторах состава Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит в интервале температур 150-400°С. Степень превращения СО возрастает при увеличении количества нанесенного активного компонента. Полная конверсия СО при температуре 400°С

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Либерман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 49-55.

достигается на катализаторах, содержащих более 0,8 мас. % Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (при прочих равных условиях).

По полученным данным была построена зависимость степени превращения CO от содержания активной фазы при нескольких постоянных температурах (рис. 5.4,б). Степень превращения CO возрастает при увеличении содержания активного компонента, но при содержании свыше 1 мас. % она изменяется незначительно. Анализ полученных данных показывает, что целесообразно использовать катализаторы с содержанием  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  не более 1 мас. %.



Рис. 5.4. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторах  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$  с различным содержанием активного компонента (a): 1 - 0.7 %, 2 - 0.8 %, 3 - 0.85 %, 4 - 1.1 %, 5 - 2.1 %, 6 - 3.0 %. Зависимость степени превращения CO от содержания  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  при температурах: 1 – 300°C 2 – 350°C 3 - 370°C (б).

Для оценки влияния состава частиц были синтезированы нанесенные катализаторы Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного состава с использованием соответствующих гидрозолей (см. табл. 5.2). Данные о их каталитической активности приведены на рис. 5.5.

Таблица 5.2.

Катализатор	Содержание	Фазовый состав	S <sub>уд</sub> ,
	активной		$M^2/\Gamma$
	фазы, %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (носитель)	-	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
$Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2/Al_2O_3$	1,2	куб. тв. раствор $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2 + \alpha - Al_2O_3$	1,9
Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	куб. тв. раствор $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2 + \alpha - Al_2O_3$	2,1
Ce0,5Zr0,5O2/Al2O3	1,2	куб. тв. раствор $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2 + \alpha - Al_2O_3$	1,8
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2/Al_2O_3$	1,4	тетр. тв. раствор $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2 + \alpha - Al_2O_3$	1,4

Основные характеристики нанесенных катализаторов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как видно из представленных зависимостей, полное окисление СО наблюдается при температуре 400°С на всех образцах катализатора. При более низких температурах активность полученных катализаторов в значительной мере зависит от состава.



Рис. 5.5. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторах: 1 - Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2- Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 - Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 4 - Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Наибольшей каталитической активностью обладает катализатор состава  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ , для которого температура 50%-ной конверсии CO составляет 260°C. С увеличением содержания  $ZrO_2$  активность снижается и для образца  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  50%-я конверсия наблюдается уже при температуре 320°C. Столь значительное уменьшение активности для образца  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  связано с фазовым составом данного катализатора, который представлен твердым раствором тетрагональной модификации, активность которого значительно ниже активности образцов с кубической модификацией [418-420].

На основании полученных данных был проведен расчет констант скорости реакции. Их дальнейшая обработка в координатах уравнения Аррениуса позволила оценить кажущуюся энергию активации, которая составила от 50 до 60 кДж/моль.

Следует отметить, что температурные интервалы полного окисления СО и характер полученных зависимостей хорошо согласуются с литературными данными о каталитических свойствах бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. При этом сопоставимый уровень активности наблюдается при значительно меньшем содержании нанесенного катализатора по сравнению с образцами, синтезированными другими методами [72, 421 – 426]. Известно [424, 426], что оксидные системы CuO-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO, сопоставимую с Pt-катализаторами. Поэтому для дальнейших исследований были синтезированы образцы CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нанесение CuO осуществлялось пропиткой Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием золей оксида меди, полученных по методике [427]. После нанесения образцы подвергались сушке с последующим прокаливанием при температуре 600°C. Зависимости степени превращения CO от температуры на катализаторах CuO/ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 5.6.



Рис. 5.6. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторах 1 - 0,25% CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - 1% Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 - 1% Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 - 0,25% CuO/1% Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 - 0,25% CuO/1% Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из приведенных результатов следует, что многокомпонентные оксидные катализаторы проявляют значительно большую каталитическую активность, чем индивидуальные оксиды CuO и Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Температура, при которой наблюдается полное окисление CO, для катализатора CuO/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 150°C, а для образца CuO/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 200°C. Согласно литературным данным [420, 428], подобный синергетический эффект обусловлен образованием пары Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+1</sup>, приводящим к увеличению каталитической активности. Сравнение полученных результатов с некоторыми образцами Pt-содержащих катализаторов (литературные данные) приведено в таблице 5.3.

чктивность СиО- Сехгі-хО2 и Ра - содержащих катализаторов в реакции окисления СО.						
	Условия проведения Результаты				Ссылка	
	реакции					
Катализатор	(температурный интервал,	t50,	t99,	$k_{m}^{150}$ ,	$k_{S}^{150}$ ,	
	загрузка катализатора,	$^{0}\mathrm{C}$	$^{0}\mathrm{C}$	с <sup>-1</sup> •г <sup>-1</sup>	с-1.м-2	
	состав смеси)					
0,25%CuO/	25-200°C	125	150	736	4,88	
1%Ce <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> /	m = 0,01 г					Данная
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>V</i> : 120 мл/мин, т <sub>конт</sub> =0,5 с					работа
	4,2 % CO, 9,6 % О <sub>2</sub> в N <sub>2</sub>					-
3% Pd/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	25-350°C	135	270	5615	86	
	m = 0,025 г					
3% Pd/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	<i>V</i> : 40 л/ч, т <sub>конт</sub> =0,06 с	160	270	3032	40,4	[426]
	8 % СО в воздухе					
3% Pd/Ce <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>		225	300	460	7,1	
	25-350°C					
3% Pd/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	m = 0,025 г			1872	15,6	F 4 0 0 1
	<i>V</i> : 40 мл/мин, т <sub>конт</sub> =0,02 с	135	310			[422]
	8 % СО в воздухе					

Активность CuO- Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Pd - содержащих катализаторов в реакции окисления CO

t<sub>50</sub> – температура 50% конверсии СО, t<sub>99</sub> – температура 99 % конверсии СО, *V* – объемный расход газовой смеси,

k<sub>m</sub>, k<sub>s</sub> – константы скорости, отнесенные на единицу массы и поверхности катализатора.

Из сравнения данных (табл. 5.3) следует, что на катализаторах 0,25% CuO/1% Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полное окисление CO достигается при более низких температурах, чем на Pd-содержащих катализаторах. При сравнении удельных величин ( $k_S$  и  $k_m$ ) исследованные образцы несколько уступают Pd-содержащим катализаторам, однако необходимо отметить, что условия проведения реакции были неодинаковы (состав газовой смеси, объемный расход и время контакта).

#### 5.3. Углекислотная конверсия метана с использованием катализаторов на основе Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>C

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным процессом в химической технологии. Он позволяет получать синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO, близким к 1, что является востребованным для получения многих органических соединений в синтезе Фишера-Тропша [429].

Для углекислотной конверсии метана используются металлические катализаторы (Pt, Pd, Ni). Катализаторы на основе никеля более предпочтительны относительно благородных металлов из-за низкой стоимости и широкой доступности. Однако никель также является катализатором коксообразования и реакции получения полиароматических ненасыщенных углеводородов путем разложения метана и диспропорционирования оксида углерода [430, 431]. Высокая температура УКМ также приводит к спеканию активных центров катализатора, что приводит к его быстрой дезактивации.

Поиск альтернативных катализаторов с высокой каталитической активностью, стабильностью во времени и устойчивостью к образованию кокса является достаточно актуальной задачей. В настоящее время как перспективные каталитические системы для высокотемпературных реакций углеводородов рассматриваются карбиды переходных металлов. В частности, карбид молибдена Мо<sub>2</sub>С обладает высокой каталитической активностью, отличается термической стабильностью и устойчивостью к некоторым каталитическим ядам (например, сере и меркаптанам) [432].

Данная реакция представляет интерес еще и потому, что является хорошим примером высокотемпературной реакции, имеющей кинетические и термодинамические ограничения, что требует определенных решений при разработке каталитических систем, в частности применения мембранного катализа (более подробно рассматривалось в Главе 4).

Для разработки эффективных каталитических систем на основе Mo<sub>2</sub>C необходимо рассмотреть его собственные каталитические свойства в данной реакции, возможности его промотирования, а также исследовать активность мембранных каталитических систем, созданных на его основе.

#### 5.3.1 Исследование активности порошкообразного катализатора Mo<sub>2</sub>C

Рассмотрим более подробно особенности реакции углекислотной конверсии метана, а также каталитические свойства основного компонента - карбида молибдена, синтезированного по разработанному способу (см. Главу 4). Синтез осуществлялся с использованием молибденовых синей (восстановитель – глюкоза, [R]/[Mo] = 5).

Углекислотная конверсия метана представляет собой эндотермическую реакцию взаимодействия метана и углекислого газа:

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrows 2CO + 2H_2 \tag{5.10}$$

При проведении углекислотной конверсии метана наблюдается протекание серии параллельных реакций, которые могут включать:

$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$ (обратная реакция водяного газа);	(5.11)
$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrows CH_4 + H_2O$ (реакция метанирования);	(5.12)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2$ (паровой риформинг);	(5.13)
$CH_4 \cong 2H_2 + C$ (разложение метана);	(5.14)
2 $CO \leftrightarrows CO_2 + C$ (реакция Будуара);	(5.15)
$C + H_2 O \leftrightarrows CO + H_2$ (газификация угля).	(5.16)

На рис. 5.7 приведена зависимость равновесных выходов H<sub>2</sub> и CO от температуры и давления [415]. Из приведенных данных видно, что 100 % конверсия наблюдается при температуре 900°C. Установлено, что при температурах ниже 640°C равновесие реакции сдвинуто в сторону образования  $CH_4 + CO_2$ .



Рис. 5.7. Зависимость равновесных выходов  $H_2$  и CO от температуры (P=0,1 МПа) и давления (t=800°C); в исходной смеси CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1 [415].

Для получения порошкообразных катализаторов ксерогели молибденовых синей (восстановитель – глюкоза, [R]/[Mo] = 5) подвергались термообработке в инертной среде (условия выбраны на основании результатов, приведенных в разделе 4.3.1). Полученные порошкообразные материалы исследовались в обычном реакторе со стационарным слоем

катализатора. Исходная газовая смесь представляла собой смесь CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> в эквимолярном соотношении.

Для определения интервала температур, в котором синтезированный в данной работе карбид молибдена проявляет каталитическую активность, была получена зависимость концентрации исходных веществ и продуктов реакции от температуры на выходе из реактора, которая представлена на рис. 5.8.

Как видно из представленных зависимостей, превращение исходных реагентов начинается при температуре 720-750°С. С увеличением температуры наблюдается уменьшение концентрации исходных веществ. Основными продуктами реакции являются: СО, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Температурный интервал и состав продуктов реакции хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными о свойствах карбида молибдена в отношении рассматриваемой реакции [432].



Рис. 5.8. Зависимость концентрации веществ от температуры (расход смеси – 50 см<sup>3</sup>/мин) на катализаторе Mo<sub>2</sub>C.

Степень превращения исходных реагентов зависит как от температуры, так и от времени контакта (см. рис. 5.8, 5.9). С увеличением времени контакта происходит ожидаемое увеличение концентрации продуктов и степеней превращения исходных веществ.



Рис. 5.9. Зависимость концентрации веществ (а) и степени превращения (б) от времени контакта ( $t = 900^{\circ}$ C) на катализаторе Mo<sub>2</sub>C.

В настоящее время рассматривается два возможных механизма протекания углекислотной конверсии на карбидных катализаторах [433]. Согласно первому механизму, превращение CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> происходит через ряд окислительновосстановительных реакций (окислительно-восстановительный механизм) [297].

В результате диссоциативной адсорбции молекулы CO<sub>2</sub> образуется вакансия, заполненная кислородом, которая взаимодействует с углеродом карбида. Затем образующаяся вакансия заполняется углеродом, образуя вновь карбид.

$$CO_{2} + * \leftrightarrows CO + O^{*}$$

$$CH_{4} + * \leftrightarrows 2H_{2} + C^{*}$$

$$WC + O^{*} \leftrightarrows W^{\Box} + CO$$

$$W^{\Box} + C^{*} \leftrightarrows WC$$

$$W^{\Box} + O^{*} \leftrightarrows WO$$

где \* - адсорбционный центр, ⊡ - вакансия.

Вторым возможным механизмом углекислотной конверсии метана является механизм Или-Ридиля [434], согласно которому образование молекулы СО происходит за счет взаимодействия двух вакансий, заполненных атомами О и С, которые образуются за счет диссоциации молекул СО<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>:

$$CH_4 + * \leftrightarrows 2H_2 + C^*$$
$$CO_2 + * \leftrightarrows CO + O^*$$
$$O^* + C^* \leftrightarrows CO$$

В работах [416, 435] было показано, что лимитирующей стадией реакции углекислотной конверсии метана является диссоциация метана (которая присутствует в обоих возможных механизмах), поэтому для сопоставления полученных результатов в качестве параметра, характеризующего каталитическую активность, была выбрана константа скорости диссоциации метана.

Предварительными экспериментами было установлено, что данная реакция (диссоциация метана) является реакцией 1-го порядка. В таком случае зависимость концентрации метана от времени контакта, построенная в полулогарифмических координатах, описывается линейной функцией. На рис. 5.10 приведена такая зависимость для 900°С. Как видно из представленных данных, полученные данные достаточно хорошо описываются линейной зависимостью. Данный факт позволяет перейти к расчетам удельной каталитической активности, значения которой для исследуемого катализатора приведены в таблице 5.4.



Рис. 5.10. Зависимость концентрации метана в продуктах реакции от времени контакта при температуре 900°С в полулогарифмических координатах на катализаторе Mo<sub>2</sub>C.

Температурные зависимости константы скорости были обработаны в координатах уравнения Аррениуса (см. рис. 5.11). Величина энергии активации (для лимитирующей стадии реакции) на исследованном образце катализатора Mo<sub>2</sub>C составила 310±10 кДж/ моль, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе значениями [436]. Значение энергии активации свидетельствует о том, что каталитический процесс протекает в кинетической области.



Рис. 5.11. Зависимость константы скорости диссоциации от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

### 5.3.2. Исследование активности и стабильности катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>\*

Известно, что в определенных условиях проведения реакции УКМ Mo<sub>2</sub>C имеет тенденцию окисляться до каталитически неактивного диоксида молибдена. [343]. Одним из вариантов решения данной проблемы является поиск носителя, который предотвращал бы окисление катализатора. Нанесение карбидов на соответствующий носитель может увеличить срок службы и термическую стабильность катализаторов Mo<sub>2</sub>C.

В нескольких работах изучалась активность нанесенного Mo<sub>2</sub>C в реакции УКМ. В работе [437] было показано, что стабильность нанесенных катализаторов снижается в ряду: Mo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Mo<sub>2</sub>C/ZrO<sub>2</sub>>Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>>Mo<sub>2</sub>C/TiO<sub>2</sub>. Катализаторы Mo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mo<sub>2</sub>C/ZrO<sub>2</sub> не проявляли признаков дезактивации в течение 40 часов, что делает эти системы достаточно перспективными для УКМ.

Похожие результаты были получены в работе [438], в которой  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы в качестве носителей для карбида молибдена. Сообщается, что ZrO<sub>2</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяют катализатору оставаться активным в течение длительного

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования получены совместно при выполнении магистерских диссертаций Балянова Г.А (научный руководитель – Гаврилова Н.Н.), и Осипенко Н.Н. (научный руководитель – Гаврилова Н.Н.) и частично опубликованы в работах Балянов Г.А. «Углекислотная конверсия метана с использованием катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, 77 с; Осипенко Н.Н. «Синтез, каталитическая активность и стабильность порошкообразных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1 - x</sub>O<sub>2</sub> в углекислотной конверсии метана», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019, 128 с.

периода времени. Более подробно влияние  $ZrO_2$  как носителя на активность  $Mo_2C$  в реакции УКМ было изучено в работе [439]. Кинетический анализ реакции УКМ и реакции обмена между  $CH_4$  и  $CD_4$  показал, что лимитирующей стадией реакции на катализаторе  $Mo_2C/ZrO_2$  является диссоциация метана, которая замедляет образование полимерных углеродных форм на поверхности катализатора, уменьшая тем самым его дезактивацию из-за коксования.

Известно, что в отличие от оксидов ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> твердые растворы Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> характеризуются более высокой подвижностью кислорода и кислородной емкостью, механической прочностью и термостабильностью [420]. Следовательно, можно ожидать более эффективной стабилизации фазы карбида молибдена.

В качестве носителя Mo<sub>2</sub>C использовались твердые растворы различного состава Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>. Оксиды церия и циркония получали термической обработкой ксерогелей при 900°C, полученных сушкой соответствующих гидрозолей.

Для получения нанесенных катализаторов  $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2$  использовали дисперсию молибденовой сини, синтезированную путем восстановления раствора молибдата в кислой среде с использованием глюкозы в качестве восстановителя. Молибденовые сини наносили на  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  методом пропитки. Определенное количество молибденовой сини помещали в емкость с порошкообразными твердыми растворами  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и выдерживали в течение 1 часа (время достижения адсорбционного равновесия). Затем избыток дисперсии удаляли, а катализаторы сушили и подвергали термообработке в инертной атмосфере. В результате были получены образцы катализаторов с содержанием карбида молибдена порядка 1 мас. %.

Микрофотографии полученных образцов  $Mo_2C/Ce_xZr_{1-x}O_2$  приведены на рис. 5.12. Как видно, образцы представлены частицами осколкоподобной формы, которые формируются при сушке и термообработке ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . На их поверхности присутствуют частицы карбида молибдена (см. рис. 5.8,г,д,е). Частицы  $Mo_2C$  имеют форму, близкую к кубической, и их размер не превышает 1 мкм. Следует отметить, что на поверхности  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  наблюдается равномерное распределение частиц карбида молибдена. Наличие на поверхности частиц  $Mo_2C$  подтверждается данными рентгеновской спектроскопии.



Микрофотографии образцов катализаторов 5.12. Рис. различного состава: Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (а, г), Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (б, д), Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> (в, е).

Основные характеристики пористой структуры нанесенных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> приведены в таблице 5.4. Как видно, нанесение Mo<sub>2</sub>C на поверхность твердых растворов оказывает влияние на пористую структуру катализаторов. Наблюдается увеличение объема пор и появление микропор, что связано с присутствием незначительного количества свободного углерода, появляющегося при образовании карбида молибдена.

Таблица 5.4.

основные характеристики пористои структуры нанесенных катализаторов Mo <sub>2</sub> C/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>							
Образец	Mo <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/			
Характеристики		$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$			
Мо <sub>2</sub> С, мас. %	-	1,7	0,7	1,5			
Удельная поверхность (БЭТ),	125,0	15,5	17,3	9,4			
$M^2/\Gamma$							
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,033	0,123	0,094	0,022			
Объем мезопор (BJH), см <sup>3</sup> /г	0,023	0,113	0,087	0,022			
Объем микропор (Д-Р), см <sup>3</sup> /г	0,051	0,006	0,007	0,003			
Преобл. диаметр пор, нм	3,8	3,8	3,8	3,8			

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича.

Поскольку наименьшей утстойчивостью в окислительных условиях карбид молибдена обладает при максимальной температуре реакции 900°С (в условиях

проведения данного эксперимента), то дальнейшие исследования стабильности проводились именно в этих условиях (900°С, скорость потока смеси - 50 см<sup>3</sup>/мин).

На рис. 5.13 показана зависимость степени превращения исходных реагентов от времени при максимальной температуре (900°С). Как видно из представленных данных, после первых часов испытаний конверсия исходных реагентов резко снижается ( $X_{CO2}$  с 94% до 60%,  $X_{CH4}$  с 87% до 40%). Это связывают с окислением Mo<sub>2</sub>C до каталитически неактивного оксида молибдена MoO<sub>2</sub> [343].



Рис. 5.13. Зависимость конверсии  $CO_2$  и  $CH_4$  от времени проведения эксперимента при 900°С (б) на порошкообразном катализаторе  $Mo_2C$ . Скорость потока смеси - 50 см<sup>3</sup>/мин.

Чтобы подтвердить образование диоксида молибдена, был проведен рентгеноструктурный анализ использованного катализатора, результаты которого показаны на рисунке 5.14. Как видно из представленных данных, в условиях реакции карбид действительно окисляется до диоксида молибдена.



Рис. 5.14. Рентгенограммы порошкообразного катализатора Mo<sub>2</sub>C до (а) и после (б) реакции УКМ.

Ниже приведены данные о каталитической активности серии образцов карбида молибдена, нанесенного на Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, в реакции углекислотной конверсии метана.

Стабильность нанесенных катализаторов оценивали на основании зависимости степени превращения от времени проведения реакции (при максимальной температуре 900°С). На рис. 5.15 показаны полученные результаты. Как видно из представленных данных, в отличие от Mo<sub>2</sub>C, снижение каталитической активности Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> не наблюдается в течение всего времени проведения эксперимента.



Рис. 5.15. Зависимость концентрации веществ от времени реакции на образцах нанесенных катализаторов:  $Mo_2C/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (a),  $Mo_2C/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (б),  $Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  (в). (t = 900°C, расход смеси – 50 см<sup>3</sup>/мин.).

На основании проведенных каталитических экспериментов также были определены основные показатели реакции – степени превращения исходных веществ, соотношение H<sub>2</sub>/CO и константа скорости диссоциации метана. Полученные результаты

приведены в таблице 5.5. Для сопоставления полученных результатов в таблицу внесены данные о собственной каталитической активности твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в данной реакции.

Твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  также проявляют активность в реакции УКМ, при этом наибольшая активность наблюдается у твердых растворов кубической модификации -  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  и  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . Нанесение карбида молибдена на  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  приводит не только к увеличению устойчивости карбида в окислительных условиях, но и к возрастанию активности, что можно увидеть при сопоставлении степеней превращения исходных реагентов. Также необходимо отметить увеличение H<sub>2</sub> в составе продуктов реакции, а, следовательно и увеличение соотношения H<sub>2</sub>/CO.

Таблица 5.5.

Показатели УКМ	900 °С, 50 см <sup>3</sup> /мин.			k900	k <sub>m</sub>	$k_s 1/c \cdot m^2$		
				1/c	1/ <b>с</b> ·г			
Образец	X <sub>CH4</sub> , %	X <sub>CO2</sub> , %	H <sub>2</sub> /CO					
Mo <sub>2</sub> C	31,5	41,2	0,26	1,25	2,76	0,05		
$Mo_2C/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$	56,9	69,5	0,41	1,24	1,67	0,53		
Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	52,3	63,7	0,37	1,00	1,27	0,15		
Mo <sub>2</sub> C/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	75,0	75,6	0,40	2,63	1,19	0,16		
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	65,3	75,4	0,39	1,94	1,14	0,13		
$Mo_2C/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	20,8	42,1	0,29	0,52	0,43	0,16		
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$	16,8	35,3	0,14	0,36	0,15	0,02		

Каталитическая активность катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в реакции УКМ

#### 5.3.3. Исследование активности бинарных карбидов Мо<sub>2</sub>С – W<sub>2</sub>C\*

В литературе, посвященной синтезу и исследованию катализаторов на основе карбидов металлов VI группы, отмечается улучшение текстурных и каталитических свойств бинарных систем Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C по сравнению с индивидуальными карбидами [433, 440], в том числе отмечается и увеличение активности в реакции углекислотной конверсии метана [219]. В этом плане представляет интерес определить каталитическую

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» на тему: «Проведение исследований в области повышения эффективности добычи нефти за счет циклической закачки пара с дымовыми газами, термогазохимического воздействия и переработки попутных нефтяных газов». Соглашение 14.583.21.0064 от 23.10.2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0024.

активность бинарных карбидных систем Mo<sub>2</sub>C-WC, синтезированных с использованием молибден-вольфрамовых синей.

Ниже, в качестве примера, приведены данные о каталитической активности порошкообразных катализаторов, синтезированных с использованием молибденвольфрамовых синей (восстановитель – аскорбиновая кислота, [R]/[Mo] = 5/1) путем термической обработки в инертной среде. Некоторые их свойства приведены таблице 5.6. В качестве объектов исследования были выбраны составы 90%Mo<sub>2</sub>C-10%W<sub>2</sub>C и 80%Mo<sub>2</sub>C-20%W<sub>2</sub>C (далее образцы обозначены как MoW90 и MoW80).

Таблица 5.6.

1 1	T	1 1	r , ,	-
Образец Характеристики	Mo <sub>2</sub> C	MoW90	MoW80	WC
Фазовый состав	β-Mo <sub>2</sub> C,	Mo <sub>2</sub> C,	Mo <sub>2</sub> C,	WC, W,
	η-MoC	W <sub>2</sub> C, η-	W <sub>2</sub> C, η-	WO <sub>2</sub> , C
		MoC	MoC	
Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	19,6	8,1	8,3	20,6
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,032	0,021	0,016	0,021
Объем мезопор (BJH), см <sup>3</sup> /г	0,029	0,021	0,015	0,019
Объем микропор (ДР), см <sup>3</sup> /г	0,008	0,003	0,003	0,003
Преоблал лиаметр нм	38	38	3.8	4 0

### Некоторые характеристики бинарных карбидов Мо<sub>2</sub>С-W<sub>2</sub>С

Преоблад. диаметр, нм 3,8 3,8 4,0 БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда, Д-Р – уравнение Дубинина-Радушкевича.

Предварительными экспериментами было показано, что состав образующихся продуктов (H<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O) идентичен составу, получаемому на индивидуальных карбидах. Для исследуемых условий проведения эксперимента наибольшую активность проявляет карбид молибдена Mo<sub>2</sub>C, карбид вольфрама также обладает активностью, но его активность наблюдается при более высоких температурах (920 – 970°C).

Введение W в состав катализаторов увеличивает температуру, при которой катализаторы начинают проявлять активность. Среди бинарных составов более высокая степень превращения наблюдается для состава MoW80, она сопоставима с образцом Mo<sub>2</sub>C. При этом наблюдается более высокое соотношение H<sub>2</sub>/CO.

На основе полученных данных были рассчитаны константы скорости диссоциации метана и значения удельной каталитической активности. Из таблицы 5.7 следует, что константы скорости на образцах бинарных карбидов выше, чем у индивидуальных карбидов молибдена и вольфрама.

Показатели	900 °С, 50 см <sup>3</sup> /мин.		k900,	k <sub>m,</sub>	k <sub>s,</sub>	Ea,	
УКМ	X <sub>CH4</sub> , %	Xco2, %	H <sub>2</sub> /CO	1/c	1/с·г	1/с•м²	кДж/моль
Образец							
Mo <sub>2</sub> C	13	22	0,23	0,18	0,49	0,025	390±10
MoW90	10,8	12,0	0,41	1,23	4,55	0,56	200±10
MoW80	12,6	19,7	0,46	1,11	4,62	0,56	260±10
WC	6	8	0,26	0,16	0,16	0,008	300±10

Каталитическая активность катализаторов Mo<sub>2</sub>C-WC в реакции УКМ

Таблица 5.7

На рис. 5.16. приведены зависимости отношения  $H_2/CO$  от времени контакта для исследуемых образцов. Для индивидуальных карбидов при данных условиях проведения эксперимента отношение  $H_2/CO$  не превышает 0,3. Для бинарных карбидов соотношение выше и составляет от 0,38 до 0,55, что обусловлено преимущественным протеканием целевой реакции, а не реакции водяного газа, которая сильно влияет на состав синтез-газа.



Рис. 5.16. Зависимости состава синтез-газа от времени контакта для карбидных катализаторов.

Таким образом, в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана могут быть использованы бинарные карбиды Mo<sub>2</sub>C-W<sub>2</sub>C, полученные на основе молибденвольфрамовых синей, введение карбида вольфрама приводит к увеличению константы скорости и удельной каталитической активности катализаторов.

## 5.3.4.1. Мембранный катализатор Mo<sub>2</sub>C/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со слоем катализатора на внешней поверхности носителям<sup>\*</sup>

Исследуемый образец мембранного собой катализатора представляет микрофильтрационную мембрану с каталитическим слоем на ее внешней поверхности (ММК, условия его получения представлены в разделе 4.1.3.5.). Структура катализатора представлена на рис. 5.17а, б. Катализатор расположен в виде тонкого слоя на внешней мембраны. Толщина слоя, поверхности определенная на основании данных рентгеновской спектроскопии, составляет порядка 8 мкм.

При анализе полученных результатов в качестве образцов сравнения использовались данные об активности порошкообразного Mo<sub>2</sub>C и образца нанесенного катализатора, полученного пропиткой подложки – исходной микрофильтрационной мембраны (далее - ПМК), структура которого приведена на рис. 5.12в,г. Для получения катализаторов использовалась дисперсия молибденовой сини (восстановитель – глюкоза, [R]/[Mo] = 7).

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 15-03-08183 на тему «Экспериментальные и кинетические исследования, математическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе с мембранным катализатором». Материалы данного исследования частично опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. с. 679–689.


Рис. 5.17. Микрофотографии образца мембранного катализатора ММК (а, б) и нанесенного катализатора ПМК (в, г): внешняя поверхность (а, в), поперечное сечение (б, г).

Основное отличие исследуемых образцов заключается в пористой структуре катализатора. В первом случае (ММК) пористая структура определяется структурой каталитического слоя. Во втором случае катализатор в виде отдельных частиц расположен на гранулах носителя, пористая структура катализатора определяется пористой структурой подложки. Основные характеристики исследуемых каталитических систем приведены в таблице 5.8.

Vanautanuatium ofination	Исследуемые образцы		
характеристики ооразцов	Mo <sub>2</sub> C	ПМК	ММК
Фарарый аратар	MarC	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/
Фазовый состав	WI0 <sub>2</sub> C	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание Мо <sub>2</sub> С, % (рассчитанное на		0.02	0.85
суммарную массу катализатора)	-	0,95	0,85
Magaa of pagua / vagaa vara suparana p	0,45/	4,4/	4,4/
Масса образца/масса катализатора, г	0,45	0,04	0,04
Толщина каталитического слоя, мкм	-	-	8,0
Удельная поверхность (БЭТ)			
(суммарная/нанесенный катализатор),	56	0,38 / 22	0,53/10,5
M <sup>2</sup> /Γ			
Суммарный объем пор,			
(суммарный/нанесенный катализатор),	0,001	0,003 /0,20	0,013/ 0,02
см <sup>3</sup> /г			
Преобл. диаметр пор, нм	3,8	600	3,8
k[1/c]	0,37	0,55	0,71
$k_m[1/c*r]$	0,82	13,7	17,7
k <sub>s</sub> [1/c*m <sup>2</sup> ]	0,015	0,62	1,70
Еа, [кДж/моль]	310±10	270±10	190±10

Основные характеристики порошкообразного Mo<sub>2</sub>C, нанесенного и мембранного катализаторов.

Синтезированные образцы исследовались по аналогичной программе – были получены зависимости концентрации веществ от времени контакта при различных температурах, что позволило рассчитать степени превращения исходных реагентов, определить константы скорости и оценить энергию активации. На рис. 5.18 в качестве примера приведены зависимости степени превращения метана от времени контакта при температуре 850°C.

Как видно из приведенных данных, активность мембранного катализатора выше нанесенного. При максимальном времени контакта (2,2 с) разница в степенях превращения составляет более 20 %. Активность порошкообразного близка к активности мембранного катализатора, однако необходимо отметить, что разница в массах отличается на порядок (см. таблицу 5.5). Мембранный катализатор, содержащий 0,04 г Мо<sub>2</sub>С, обладает такой же активностью, как и порошкообразный катализатор Мо<sub>2</sub>С с массой 0,4 г.



Рис. 5.18. Зависимость степени превращения метана от времени контакта для образцов порошкообразного  $Mo_2C$ , нанесенного (ПМК) и мембранного катализаторов (ММК) при  $T = 850^{\circ}C$ .

На основании полученных данных были рассчитаны значения констант скорости реакции и удельной каталитической активности, которые приведены в таблице 5.8.

Константы скорости диссоциации метана на всех образцах исследуемой серии имеют одинаковый порядок. Их значение увеличивается в ряду порошкообразный катализатор < нанесенный катализатор < мембранный катализатор.

При сопоставлении значений удельных скоростей k<sub>m</sub> разница между порошкообразным и нанесенными катализаторами становится более значительной, поскольку масса нанесенного Mo<sub>2</sub>C составляет порядка 1 % или около 0,04 г.

Удельная константа скорости, отнесенная к единице поверхности, имеет максимальное значение у мембранного катализатора (1,70 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>), она превосходит значение для порошкообразного на два порядка (0,015 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>).

Полученные результаты подтверждают эффективность применения мембранных пористых катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана, которая активно изучается в последние 10-15 лет [391, 392, 393].

Интересно отметить, что для исследуемых катализаторов наблюдается изменение энергии активации. Для порошкообразного и нанесенного катализаторов энергия активации имеет близкие значения (310±10 и 270±10 кДж/моль соответственно). Энергия активации для мембранного катализатора составляет 190±10 кДж/моль. Снижение данного параметра свидетельствует о появлении вклада внутренней диффузии в каталитический процесс.

Помимо значений удельной каталитической активности важным параметром катализатора в реакции углекислотной конверсии метана является состав продукта – синтез-газа, которое выражается мольным отношением  $H_2/CO$ . На рис. 5.19 приведены составы синтез газа для исследуемой серии катализаторов при температуре t = 850°C.



Рис. 5.19. Зависимость состава синтез-газа от времени контакта для порошкообразного Mo<sub>2</sub>C, нанесенного (ПМК) и мембранного катализаторов (ММК) при t = 850°C.

Из приведенных данных видно, что при малых временах контакта отношение H<sub>2</sub>/CO составляет 0,2 - 0,3 для всех исследуемых образцов. Увеличение времени контакта приводит к возрастанию данного параметра, более значительно это происходит для мембранного катализатора. Увеличение отношения H<sub>2</sub>/CO происходит до величины 0,7 (в выбранных условиях), что близко к требуемому значению.

Низкие значения соотношения H<sub>2</sub>/CO наблюдаются при исследовании многих порошкообразных и нанесенных катализаторов, в том числе на основе Ni и благородных

металлов [436]. Это связано с тем, что в определенном диапазоне температур достигается равновесная конверсия продуктов. При этом одновременно с целевой реакцией взаимодействия метана и углекислого газа начинает интенсивно протекать реакция взаимодействия монооксида углерода с водяным паром. Это приводит к тому, что конверсия CO<sub>2</sub> становится больше конверсии CH<sub>4</sub>, а отношение H<sub>2</sub>/CO становится меньше единицы. Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности протекания побочной реакции, и увеличению отношения H<sub>2</sub>/CO.

В исследуемых системах существенное увеличение H<sub>2</sub>/CO наблюдается только для случая мембранного катализатора ММК при прочих равных условиях проведения реакции (одинаковый температурный интервал и время контакта). Это можно объяснить созданием условий для преимущественного протекания целевой реакции, а не реакции водяного газа.

В работе [441] было проведено аналогичное сравнение порошкообразного, нанесенного и мембранного катализаторов на основе WC<sup>\*</sup>. Было отмечено увеличение каталитической активности ( $k_s$ ) для мембранного катализатора на два порядка. Для подтверждения того, что на порошкообразном и мембранном катализаторе реакция протекает по одному и тому же механизму, был использован следующий подход. Экспериментально полученные данные при различных температурах представлялись в виде концентрации реагентов и продуктов реакции в зависимости от израсходованного в реакции метана. Т. е. полученная зависимость показывает изменение селективности образования продуктов реакции.

Основываясь на таком подходе, кинетические данные, полученные с использованием порошкообразного и мембранного катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C были обработаны в таких координатах. Результаты приведены на рис. 5.20.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статьях: Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез золей гидратированного оксида вольфрама (VI) методом пептизации // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. с. 115–123; Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозоля гидратированного триоксида вольфрама // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 3. С. 245-251; Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 374 P. 983-991. DOI 10.1016/j.cej.2019.05.168.



Рис. 5.20. Зависимость концентраций CO<sub>2</sub> (1), CO (2), H<sub>2</sub> (3) и H<sub>2</sub>O (4) от количества прореагировавшего метана во всем интервале изменения расходов исходных веществ и температур для традиционного порошкообразного (а) и мембранного (б) катализаторов.

Полученная корреляция показывает полную совместимость данных по изменению концентрации реагентов и образованию продуктов реакции независимо от температуры. Такое совпадение свидетельствует, что при изменении температуры не появляются новые реакции.

На графиках (рис. 5.20, а и б) видно, что, для различных видов катализатора наблюдается соответствие одним и тем же линиям тренда исходных веществ и продуктов. Из этого соответствия следует вывод о том, что на обоих катализаторах процессы протекают идентично и могут быть представлены одинаковыми уравнениями, т.е. механизм реакции не изменяется при переходе от порошкообразного катализатора к мембранному.

В таком случае интенсификацию каталитической реакции на мембранном катализаторе можно объяснить изменением режима транспорта реагентов, которое приводит к увеличению доступности внутренней каталитической поверхности для исходных веществ<sup>\*</sup>.

Для оценки возможности возникновения кнудсеновского режима транспорта необходимо рассчитать значение числа Кнудсена (*Kn*), которое определяется как отношение длины свободного пробега молекулы к характерному размеру пор (как правило, среднему диаметру).

В зависимости от значения числа Кнудсена различают следующие возможные режимы [442]: вязкое течение (Kn < 0,1), переходный режим (0,1 < Kn < 10), кнудсеновская диффузия или свободно-молекулярный режим (Kn > 10).

Для оценки режима течения в условиях углекислотной конверсии метана были рассчитаны числа Кнудсена по каждому компоненту реакционной смеси при различных температурах (см. табл. 5.9). При расчетах использовалось среднее значение диаметра пор каталитического слоя.

Как видно из таблицы 5.9, рассчитанные для условий углекислотной конверсии метана значения Kn > 10, что указывает на возникновение кнудсеновской диффузии в порах мембранного катализатора.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа проводилась в рамках выполнения проекта РФФИ № 15-03-08183 на тему «Экспериментальные и кинетические исследования, математическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе с мембранным катализатором».

Данный режим для каталитической химии интересен тем, что в его условиях возникает эффект, который может быть достигнут за счет понижения давления при неизменном размере пор (появление разреженного газа) и который приводит к уменьшению вероятности столкновения молекул друг с другом. В таких условиях столкновения молекул со стенками пор становятся преобладающими, газ перестает рассматриваться как сплошная среда, а молекулы получают возможность проникнуть в поры на большую глубину, увеличивая степень использования внутренней поверхности.

Такие предположения были впервые высказаны в работе [397], а затем были использованы для объяснения эффективности пористых неселективных мембранных катализаторов в реакции углекислотной конверсии [398].

Таблица 5.9.

	Длина свободного пробега молекулы, нм		Чис	сло Кнудс	ена	
	Температура, °С			Тем	пература	,°C
Компонент	760	800	850	760	800	850
CH <sub>4</sub>	358	377	400	47	50	53
CO <sub>2</sub>	317	334	356	41	44	47
СО	395	415	440	52	55	58
H <sub>2</sub>	760	798	846	100	105	111

Значения чисел Кнудсена по компонентам реакционной смеси углекислотной конверсии метана при различных температурах для мембранного катализатора ММК (d<sub>cp</sub> = 7,6 нм).

Таким образом, для обеспечения высокой эффективности реакции углекислотной конверсии метана необходимо использовать мембранные катализаторы с определенной пористой структурой и размерами пор. Для уточнения требований к пористой структуре мембранных катализаторов для реакции углекислотной конверсии метана была исследована следующая серия образцов, отличающихся размером пор.

# 5.3.4.3. Мембранный катализатор Mo<sub>2</sub>C/x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с распределением катализатора по объему дополнительного слоя x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

Следующая серия образцов представляла собой мембранные катализаторы, полученные на основе модифицированной подложки. На внешней поверхности микрофильтрационной мембраны был сформирован дополнительный слой с развитой поверхностью на основе оксидов алюминия, на который и наносился катализатор.

На основании установленных закономерностей (см. раздел 4.3.3.2) были получены модифицированные подложки с различным значением преобладающего размера пор в слое носителя. Пример структуры полученного катализатора приведен на рис. 5.21. Характеристики и обозначения полученных образцов приведены в таблице 5.10.



Рис. 5.21. Микрофотографии мембранного катализатора серии НМК: внешняя поверхность (а,б), поперечный скол (в)

Образцы в рассматриваемой серии мембранных катализаторов, представляют собой композиционную мембрану, состоящую из подложки и дополнительного слоя из x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где x = γ, δ или α) с нанесенным Mo<sub>2</sub>C. Содержание x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (дополнительный слой) составляло 3 мас. %, что соответствовало толщине слоя ~ 60 мкм.

Для нанесения использовалась дисперсия молибденовой сини (восстановитель – глюкоза, [R]/[Mo] = 7). Содержание катализатора в образцах составляло порядка 1 мас. %. Во всех случаях наблюдалось равномерное распределение катализатора по объему

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования опубликованы в статье Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. № 2018. Т. 59, № 5, с. 612–621.

дополнительного слоя x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тип распределения устанавливался на основании данных рентгеноспектрального анализа (см. рис. 5.22в).

Основным отличием образцов данной серии являлась разница в преобладающем размере пор носителя, значения которых составили от 10 до 44 нм.

Таблица 5.10

Основные характеристики мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Varannar	Исследуемые образцы			
Характеристики ооразцов	НМК-1	НМК-2	НМК-3	
Фазовый состав	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	
(указаны преобладающие	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ∕	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /	
фазы)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$/\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Содержание Мо <sub>2</sub> С, %				
(рассчитанное на суммарную	0,8	1,0	1,3	
массу катализатора)				
Содержание х-Аl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	2.2	2.0	2.0	
(дополнительный слой)	5,2	5,0	3,0	
Толщина слоя х-Аl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мкм		60		
Удельная поверхность (БЭТ)				
(суммарная/нанесенный	1,3/22,5	1,1/17,0	0,6/4,8	
слой), м <sup>2</sup> /г				
Суммарный объем пор,				
(суммарный/нанесенный	0,005/0,13	0,006/0,13	0,004/0,10	
слой), см <sup>3</sup> /г				
Объем мезопор (ВЈН)				
(суммарный/нанесенный	0,003/0,08	0,004/0,11	0,001/0,01	
слой), см <sup>3</sup> /г				
Преобладающий диаметр				
пор каталитического слоя,	3,0	4,0	5,5	
НМ				
Средний диаметр	23	31	83	
каталитического слоя, нм	23	51	05	
k[1/c]	1,65	0,31	0,27	
$k_m[1/c*\Gamma]$	41,3	7,8	6,3	
k <sub>s</sub> [1/c*m <sup>2</sup> ]	1,8	0,5	1,3	
Еа, [кДж/моль]	210±10	265±10	300±10	

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда.

На рис. 5.22 представлены зависимости степени превращения метана от времени контакта для образцов серии НМК. Из приведенных данных видно, что наибольшей активностью обладает образец НМК-1, который характеризуется наибольшей удельной поверхностью и наименьшим диаметром пор.



Рис. 5.22. Зависимость степени превращения от времени контакта для образцов мембранных катализаторов  $Mo_2C/x$ - $Al_2O_3/\alpha$ - $Al_2O_3$  (серия HMK) при t = 850°C.

Интенсификация процесса на образце МНК-1 проявляется не только в значительном увеличении конверсии метана, но и в повышении содержания водорода в составе продуктов (рис. 5.23).



Рис. 5.23. Зависимости состава синтез-газа от времени контакта для образцов мембранных катализаторов  $Mo_2C/x$ - $Al_2O_3/\alpha$ - $Al_2O_3$  (серия HMK) при t = 850°C.

Для исследованных образцов мембранных катализаторов серии НМК в описанных условиях были рассчитаны значения числа Кнудсена. В таблице 5.11 приведены полученные значения для t = 850°C.

Таблица 5.11.

Значения числа Кнудсена по компонентам реакционной смеси углекислотной конверсии метана для образцов мембранных катализаторов  $Mo_2C/x-Al_2O_3/\alpha-Al_2O_3$  (серия HMK) при t = 850°C.

Vaparmanuariuru afinanuan	Исследуемые образцы			
ларактеристики образцов	НМК-1	НМК-2	НМК-3	
Средний диаметр	23 31	31	83	
каталитического слоя, нм	25	51		
Число Кнудсена СН4	17	12	5	
Число Кнудсена СО2	15	11	4	

Как видно из данных, приведенных в таблице 5.7, значения числа Кнудсена по CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> для мембранного катализатора HMK-3 не превышают 5, что свидетельствует о переходном режиме транспорта реагентов в пористой структуре.

Уменьшение размера пор до 30 нм (образец НМК-2) приводит к переходу в режим кнудсеновской диффузии. Максимальные значения чисел Кнудсена наблюдаются для образца НМК-1, который и обладает наивысшей каталитической активностью.

Таким образом, проведение углекислотной конверсии метана с использованием мембранных пористых катализаторов, не обладающих селективными свойствами, позволяет значительно интенсифицировать рассматриваемую химическую рекцию. Размер пор (средний диаметр) мембранного катализатора должен составлять менее 30 нм.

# 5.4.3.3. Мембранный катализатор с использованием структурированного носителя, модифицированного твердым раствором Ce<sub>1</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> \*

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материалы данного исследования получены совместно при выполнении магистерской диссертации Урбанова А.В. (научный консультант – Гаврилова Н.Н и частично опубликованы в работах Урбанов А.В. «Получение мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, 90 с; Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А. Получение мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, 90 с; Урбанов А.В., Гаврилова Н.Н., Макаров Н.А. Получение мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> золь-гель методом // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXXIII. 2019. № 4. с. 133 – 135.

Поскольку в разделе 5.3.2 было показано положительное влияние твердых растворов на активность и стабильность карбида молибдена в реакции УКМ, то представляло интерес синтезировать образцы таких составов в виде мембранных катализаторов.

На исходной подложке из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> создавался тонкий каталитический мезопористый слой CeZrO<sub>2</sub>, путем нанесения соответствующих золей с последующей сушкой и термообработкой. Затем на полученные образцы наносился карбид молибдена.

Некоторые характеристики полученных образцов приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12

Vanaktanuatuku ofinanan	Исследуемые образцы			
ларактеристики образцов	MKM-1	МКМ-2	МКМ-3	
	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	
Фазовый состав	Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> /	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> /	$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_{2.}/$	
	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	
Содержание Мо <sub>2</sub> С, % (рассчитанное на	1.2	1.0	0.6	
суммарную массу катализатора)	1,2	1,0	0,0	
Содержание $Ce_xZr_{1-x}O_{2,}$ % (рассчитанное	1.2	1.2	1.2	
на суммарную массу катализатора)	1,2	1,2	1,2	
Удельная поверхность (БЭТ)	1 9/59 2	4 0/204 5	1 1/28 8	
(суммарная/нанесенный катализатор), м <sup>2</sup> /г	1,0/30,3	4,9/204,5	1,1/30,0	
Суммарный объем пор				
(суммарный/нанесенный	0,003/0,08	0,005/0,17	0,003/0,10	
катализатор),см <sup>3</sup> /г				
Объем мезопор (ВЈН)	0.003/0.08	0.005/0.17	0.003/0.10	
(суммарный/нанесенный слой), см <sup>3</sup> /г	0,003/0,08	0,003/0,17	0,003/0,10	
Преобладающий диаметр	3.8	3.8	3.8	
каталитического слоя, нм	5,0	5,0	5,0	
Средний диаметр	5 5	33	10.3	
каталитического слоя, нм	5,5	5,5	10,5	
H <sub>2</sub> /CO	0,20	0,45	0,35	
k[1/c]	0,49	0,45	0,38	
$k_m[1/c*r]$	5,5	7,3	4,7	
k <sub>s</sub> [1/c*m <sup>2</sup> ]	16,2	10,8	8,8	
Еа, [кДж/моль]	320±10	360±10	340±10	

Основные характеристики мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/ Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> /α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

БЭТ- метод БЭТ, ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Халенда.

На основании полученных зависимостей изменения концентрации исходных реагентов и продуктов реакции УКМ с использованием мембранных катализаторов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были рассчитаны константы скорости, удельная каталитическая

активность, а также оценена энергия активации. Результаты расчетов приведены в таблице 5.12.

Как видно из представленных данных, в серии образцов Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается высокое значение энергии активации. Это означает, что модификация подложки из макропористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мезопористыми твердыми растворами создает условия для возникновения кнудсеновской диффузии. Значения числа Кнудсена (Kn), рассчитанное на основании средних размер пор образцов модифицированных носителей и мембранных катализаторов, подтверждают данное предположение (см. таблицу 5.13). Для всех образцов число Кнудсена больше 10.

Таблица 5.13.

Значения числа Кнудсена по метану для образцов мембранных катализаторов  $Mo_2C/CeZrO_2/\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при t = 850°C.

	Исследуемые образцы			
Характеристики образцов	MorC/	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	
	$\begin{array}{c} \text{Aapakrepuctuku oopasijos} \\ \text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \end{array}$	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O$	$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_{2.}/Al_{2}O$	
		3	3	
Средний диаметр	5 5	3.3	10.3	
каталитического слоя, нм	5,5	5,5	10,5	
Число Кнудсена (СН4)	10	10 18	22	
подложка CeZrO <sub>2</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	10	23	
Число Кнудсена (СН4)	10	23	13	
$Mo_2C/CeZrO_2/\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19			

Изменение состава твердого раствора приводит к изменению константы скорости реакции, и удельной каталитической активности. Наименьшей активностью обладает образец с тетрагональным твердым раствором состава Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, что хорошо согласуется с результатами каталитических испытаний порошкообразных катализаторов этой серии (см. раздел 5.3.2).

Наибольшее значение удельной каталитической активности наблюдается у образца с кубическим твердым раствором Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, на примере углекислотной конверсии метана показана высокая эффективность применения пористых структурированных мембранных катализаторов. Сопоставление образцов, проявивших наибольшую каталитическую активность, приведено в таблице 5.14.

В серии образцов композиционных мембран с дополнительным мезопористым слоем из оксидов алюминия набольшей активностью обладает образец  $Mo_2C/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температуре реакции 850°C удельная каталитическая активность составила 1,8 1/с·м<sup>2</sup>. Состав продуктов (мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO) составило 0,9, что близко к требуемому составу синтез газа (H<sub>2</sub>/CO = 1/1).

Таблица 5.14.

	Исследуемые образцы			
Vanaktonuotuku ofinanion	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	Mo <sub>2</sub> C/	
ларактеристики образцов	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /	$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2/Al_2O$	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O$	
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	
$H_2/CO^*$	0,9	0,20	0,45	
k <sub>s</sub> [1/с*м <sup>2</sup> ]	1,8	16,2	10,8	
Средний диаметр	23	5 5	3.3	
каталитического слоя, нм	23	5,5	5,5	
Число Кнудсена (СН4)	15	19	23	
* 05000				

Результаты каталитической активности мембранных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С.

\* при t = 850°С

В серии образцов Mo<sub>2</sub>C/CeZrO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее активными катализаторами являются образцы Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющие в составе кубический твердый раствор Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Удельная каталитическая активность для этих образцов составила 16,2 и 10,8 1/с·м<sup>2</sup>. Что значительно превышает данный показатель для образца, модифицированного оксидом алюминия Mo<sub>2</sub>C/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако состав продуктов значительно отличается от требуемого, для Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соотношение H<sub>2</sub>/CO = 0,2, для Mo<sub>2</sub>C/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,45.

Следует отметить, что данные показатели не являются максимальными, а соответствуют условиям проведения кинетических экспериментов. При увеличении температуры и времени контакта реагентов, можно достигнуть большей конверсии и требуемого соотношения H<sub>2</sub>/CO.

#### 5.4. Выводы

1. На основе синтезированных золей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  получены образцы нанесенных катализаторов для окисления СО. Показано, что полное окисление СО в интервале температур 150-400°C достигается при более низком содержании (порядка 1 %)  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  по сравнению с образцами, полученными другими методами. Многокомпонентный катализатор CuO/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный золь-гель методом, проявляет каталитическую активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы.

**2.** Впервые исследована каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана порошкообразных и нанесенных катализаторов на основе твердых растворов Се<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Показано, что нанесение карбида молибдена на твердые растворы оксидов церия и циркония кубической модификации значительно увеличивает стабильность катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

**3.** Впервые исследована каталитическая активность порошкообразных, нанесенных и мембранных катализаторов на основе Mo<sub>2</sub>C, полученных с использованием молибденовых синей, в отношении реакции углекислотной конверсии метана. На основе сопоставления удельной каталитической активности синтезированных образцов установлено, что для мембранных катализаторов удельная каталитическая активность выше на порядок, по сравнению с порошкообразным и нанесенным катализаторами.

**4.** Проведено сопоставление активности мембранных катализаторов с различной архитектурой. Установлено, что значительная интенсификация углекислотной конверсии метана наблюдается на мембранных катализаторах со средним диаметром пор менее 30 нм. Пористая структура мембранных катализаторов обеспечивает возникновение Кнудсеновского режима транспорта реагентов в порах, что значительно увеличивает эффективность использования поверхности катализатора.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате проведенного комплекса исследований разработаны коллоиднохимические основы золь-гель метода получения перспективных каталитических систем с использованием гидрозолей бинарных оксидов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, молибденовых и молибденвольфрамовых синей.

1. Разработаны два новых способа синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены твердыми растворами  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и базирующиеся на пептизации осадков, полученных гидролизом неорганических солей. Показано, что, изменяя условия, можно синтезировать гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  в широком диапазоне составов ( $90 \ge x \ge 20$ ) как с рентгеноаморфными, так и частично закристаллизованными частицами, размер которых не превышает 8 нм.

2. На основе данных исследования агрегативной устойчивости гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (в сопоставлении с гидрозолями  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ ) установлено, что коагуляцию золей вызывают анионы, специфически адсорбирующиеся на поверхности частиц (сульфатионы); в присутствии индифферентных электролитов синтезированные золи сохраняют агрегативную устойчивость.

Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых заряженных гидратированных гель-слоев на поверхности частиц. Показано, что коллоиднохимические свойства гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  близки к свойствам гидрозолей  $ZrO_2$ , и синтезированные гидрозоли по своим свойствам приближаются к лиофильным дисперсным системам.

**3.** Разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденовых синей с использованием органических восстановителей: глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты. Установлены условия (мольные соотношения [R]/[Mo], [H]/[Mo], значение pH) и закономерности формирования частиц дисперсной фазы, которые представлены молибденоксидными наноразмерными кластерами торообразной формы Mo<sub>154-x</sub>.

**4.** Впервые синтезированы агрегативно устойчивые гидрозоли молибденвольфрамовых синей в широком диапазоне составов (95 ≥ [Mo]/[W] ≥ 50) с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. 5. На основе полученных данных об агрегативной устойчивости гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей установлено, что коагуляцию частиц гидрозолей вызывают электролиты, способные разрушать сольватную оболочку частиц. В присутствии других электролитов гидрозоли устойчивы даже в их насыщенных растворах.

Показано, что основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (интервалы pH агрегативной устойчивости, электроповерхностные и реологические свойства) молибден-вольфрамовых синей близки к свойствам гидрозолей молибденовых синей, и исследуемые гидрозоли приближаются по своим свойствам к лиофильным дисперсным системам.

**6.** Установлено, что ксерогели, полученные сушкой гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием золей требуемой концентрации без ввода дополнительного стабилизатора. Температура сушки может достигать 260°C для ксерогелей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и 100°C для ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

7. Отработаны основные стадии золь-гель синтеза нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ,  $Mo_2C$  и  $Mo_2C-W_2C$ ; установлены закономерности формирования фазового состава и пористой структуры катализаторов.

8. Синтезированы и испытаны перспективные каталитические системы (нанесенные и мембранные катализаторы) на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ,  $Mo_2C$  и  $Mo_2C-W_2C$ , проявляющие высокую активность в реакциях окисления CO и углекислотной конверсии метана.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. S. Sakka Handbook of sol-gel science and technology. Processing, Characterization and Applications. Vol. 1. Sol-Gel Processing. Kluwer academic publishers. 2005. 680 p.
- Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. - 309 с.
- 3. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Science. 1987 V. 238. p. 1664 1669.
- 4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
- Brinker C. J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. — Academic Press, 1990. - 908 p.
- 6. Pierre A.C. Introduction to Sol-Gel Processing. Springer Science, Business media, LLC. 2002.
   394 p.
- Matijevic E. Production of monodispersed colloidal particles // Annu. Rev. Mater. Sci. V. 15.
   Palo Alto: Calif. 1985. p. 483 516.
- 8. Ebelmen J.J. Memoire sur les temperatures de la Mediterranee // Ann. Chim. Phys. 1845. V. 15. p. 319.
- Ebelmen J.-J.. Researches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers // Ann. Chim. Phys. 1846. V. 16. p. 129 - 166.
- Ebelmen J.J. Sur une production artificielle de silice diaphane // C.R. Acad. Sci. 1847. V.21. p. 502-503.
- Della M., Roy R., Osborn E.F. Fluoride Model Systems: III, The System NaF–BeF<sub>2</sub> and the Polymorphism of Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> and BeF<sub>2</sub> // J. Amer. Cer. Soc. 1953. V. 36. p. 145 – 146.
- Geffeken W., Berger G. Verfahren zur Anderung des Reflexionsverogens optischer Glaser. Germ. Patent. 736 411. 1939.
- 13. Deslich H., Hinz P. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings // J. Non-Cryst. Solid. 1982. V. 48. №1. p. 11 -16.
- 14. Roy D.M., Roy R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals // Am. mineralogist. 1954. V. 39. p. 957 975.
- 15. Roy R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies// J. Amer. Ceram. Soc. 1956. V. 39. p. 145 – 146.
- 16. Brown M., Mazdiyansi K.S. Cold-pressing and low temperature sintering of alkoxy-derived PLZT // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 11. p. 541-544.

- 17. Айлер Р.К. Химия кремнезема / Пер. с англ. Т. 1,2. М.: Мир. 1982. с. 712.
- Gitzen W.H. Alumina as a Ceramic Material. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio. 1970. - 253 p.
- 19. Livage J. The gel route to transition metal oxides // Solid State Chem. 1986. V. 64. № 3. p. 322 330.
- 20. Clearfield A. Structural aspects of zirconium chemistry // Rev. Pure Appl. Chem. 1964. V. 14. № 1. p. 91-108.
- Clearfield A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 1. p. 161 – 162.
- 22. Yoldas B.E. Technological Significance of Sol–Gel Process-Induces Variation in Sol–Gel Materials and Coatings // J. Sol-Gel Sci. and Tech. 1993. V.1. p. 65-77.
- Matijevic E. Production of monodispersed colloidal particles // Annu. Rev. Mater. Sci. V. 15.
   Palo Alto: alif., 1985. p. 483 516.
- 24. Matijevic E., Budnik M., Meites L. Precipitation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution // Coll. Int. Sci. 1977. V. 61. № 2. p. 302 311.
- Flory P.J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation// I. Am. Ceram. Soc. 1941. V. p. 3083- 3100.
- Hammersley J.M. Percolation processes. II. The connective constant // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. p. 642-645.
- Mandelbrot B.B. Fractals: Form, Chances and Dimensions. W.H.Freeman & Company San Francisco. 1977. – 365 p.
- Carturan G., Francchin G., Gottardi V., Guglielmi M., Navazio G. Phenylacetylene halfhydrogenation with Pd supported on vitreous materials having different chemical compositions// J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 48. p. 219 – 226.
- 29. Carturan G., Francchin G., Gottardi V., Navazio G. Preparation of supports for catalysis by the "gel route"// J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 63. p. 273 281.
- Cauqui M.A., Rodriguez Izquierdo J.M. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation // J. of Non-Cryst. Solids. 1992. V. 147 – 148. p. 724 – 738.
- 31. Pajonk G.M. Aerogel catalysts // Appl. Catalysis. 1991. V. 72. p. 217 266.
- 32. Kistler S.S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies // Nature. 1931.V.127. p. 741.
- Pillai S. C., Hehir S. Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications. 2017. 315 p.

- 34. Schmidt H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials // J. Non-Crystal solids. 1985. V. 73. p. 681 – 691.
- 35. Wen J., Wilkes G.L. Organic/Inorganic hybrid network materials by sol-gel approach // Chem. Mater. 1996. V.8. p. 1667 – 1681.
- 36. Phillip H., Schmidt J.// J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 63. P. 283.
- Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // Chem. Rev. 1997. V. 97. p. 2373-2419.
- 38. http://www.solgel.com/biz/comframe.htm
- 39. Klein L. C. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. Noyes Publications. 1998. 407 p.
- 40. Pierre. A.C. Introduction to Sol-Gel Processes. 1998. 394 p.
- 41. Osada Y., Nakagawa T. Membrane Science and Technology. Marcel Dekker Publishers, NY, 1992. - 467 p.
- 42. Rahaman M.N. Ceramic processing and Sintering. CRC Press, 2003. 875 p.
- Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham. 2017. – 3789 p.
- 44. Burggraaf A.J., Cot L. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science 1996. - 689 p.
- 45. Kumar M.A. Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications. Springer International Publishingю 2017. - 297 p.
- 46. Ильиных Л.В. Мировое производство катализаторов для нефтепереработки: корпоративные стратегии и кластерный подход // Вестник Химической промышленности. 2016. http://vestkhimprom.ru/posts/mirovoe-proizvodstvo-katalizatorovdlya-neftepererabotki-korporativnye-strategii-i-klasternyj-podkhod.
- 47. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия. Ч.1. Основы катализа Электронное издание на сайте Химического факультета МГУ http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/oil-kadry/kulakova-lisichkin-catalysis-p1-2014.pdf, 2014. — 113 с.
- Ueno A. Processing of high performance catalysts. Chapter 22 in Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham. 2018. p. 809-833.

- 49. Бухтияров В.И. Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура–активность для гетерогенных катализаторов // Успехи химии. 2007. Т. 76. с. 596 – 627.
- 50. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. Введение в практику. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2011. — 262 с.
- Tadros T. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013. – 1449 p.
- 52. Enzo S., Delogu F., Frattini R., Primavera A., Trovarelli A. Structural characterization of ceria– zirconia powder catalysts prepared by high-energy mechanical milling // J. Mater. Res., Vol. 15, No. 7, Jul 2000. 1538 – 1545.
- Selson A.E., Yip J., Schulz K.H. Effect of SO<sub>2</sub> redox exposure on the microstructure of cerium–zirconium mixed metal oxides // Appl. Catal. B. Environmental. – 2001. – V. 30. – P. 375–387.
- 54. Cutrufello M.G., Ferino I., Solinas V., Primavera A., Trovarelli A., Auroux, A. Picciau C. Acid-Base Properties and Catalytic Activity of Nanophase Ceria-Zirconia Catalysts for 4-Methylpentan-2-Ol Dehydration // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1 (14). p. 3369–3375.
- 55. Stark W.J., Maciejewski M., Madler L. et al. Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: Effect of carrier liquid // Chem. Comm. 2003. V. 50. P. 588-589.
- Takatori K., Tani T., Watanabe N., Kamiya N. Preparation and characterization of nano– structured ceramic powders synthesized by emulsion combustion method // J. Nanoparticle Res. 1999. V. 1. p. 197–204.
- Chen W., Li F., Yu J., Liu L., Gao H. Rapid Synthesis of Mesoporous Ceria-Zirconia Solid Solutions via a Novel Salt-Assisted Combustion Process // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41(12). p. 2318–2324.
- Reddy B.M., Reddy G.K., Reddy L.H., Ganesh I. Synthesis of Nanosized Ceria-Zirconia Solid Solutions by a Rapid Microwave-Assisted Combustion Method // Open Phys. Chem. J. 2009.
   V. 3. p. 24–29.
- Seddy G.K., Thrimurthulu G., Reddy B.M. A Rapid Microwave-Induced Solution Combustion Synthesis of Ceria-Based Mixed Oxides for Catalytic Applications // Catal. Surv. Asia. 2009.
   V. 13(4). p. 237–255.

- Potdar H.S., Deshpande S.B., Khollam Y.B., Deshpande A.S., Date S.K. Synthesis of Nanosized Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> Porous Powders via an Autoignition: Glycine Nitrate Process // Mater. Lett. 2003. V. 57(5–6). p. 1066–1071.
- 61. Hirano M., Hirai K. Effect of hydrolysis conditions on the direct formation of nanoparticles of ceria–zirconia solid solutions from acidic aqueous solutions // J. Nanoparticle Res. 2003. V.
  5. p. 147-154.
- 62. Yu J.C., Zhang L., Lin J. Direct sonochemical preparation of high–surface–area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions // J. Coll. and Int. Sci. 2003. V. 260. p. 240-246.
- Escribano V.S., Lopez E.F, Ponizza M, Resini C., Gallardo Amores J.M., Busca G. Characterization of cubic ceria–zirconia powders by X–ray diffraction and vibrational and spectroscopy // Solid State Sci. 2003. V. 5. p. 1369–1376.
- 64. Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T., Bunyakiat K. Catalytic oxidation of methane over CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis // Appl. Catal. A: General. 2002. V. 234. p. 221–233.
- 65. Rossignol S., Gerard F., Duprez D. Effect of the preparation method on the properties of zirconia–ceria materials // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. p. 1615–1620.
- 66. Potdar H.S., Deshpande S.B., Deshpande A.S., Gokhale S.P., Date S.K., Khollam Y.B., Patil A.J.. Preparation of ceria–zirconia (Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>) powders by microwave–hydrothermal route // Mat. Chem. and Phys. 2002. V. 74. p. 306–312.
- 67. Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakoff M. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near–critical water reactor; the one–step synthesis of nano–particulate Ce<sub>x</sub> Zr<sub>1–x</sub> O<sub>2</sub> solid solutions // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. p. 561–568.
- Wright C.S., Walton R.I., Thompsett D., Fisher J., Ashbrook S.E. One-Step Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Ceria-Zirconia Mixed Oxides: The Beneficial Effect of Sodium Inclusion on Redox Properties // Adv. Mater. 2007. V. 19(24). p. 4500–4504.
- Kim J.-R., Myeong W.-J., Ihm S.-K. Characteristics in Oxygen Storage Capacity of Ceria-Zirconia Mixed Oxides Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water //Appl. Catal. B: Environ. 2007. V.71(1–2). p. 57–63.
- 70. Suda A., Yamamura K., Morikawa A., Nagai Y., Sobukawa H., Ukyo Y., Shinjo H. Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Ceria-Zirconia Solid Solutions and Their Large Oxygen Storage Capacity // J. Mater. Sci. 2008. V. 43(7). p. 2258–2262.

- Devaraju M.K., Liu X., Yusuke K., Yin S., Sato T. Solvothermal Synthesis and Characterization of Ceria-Zirconia Mixed Oxides for Catalytic Applications // Nanotechnology. 2009. V. 20(40). p. 405606.
- Thammachart M., Meeyoo V., Riskomboon T., Osuwan S.Catalytic activity of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts via sol–gel technique: CO oxidation // Cat. Today. 2001. V. 68. p. 53–61.
- 73. Binet C., Datury M.Method as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed oxides // Cat. Today. 2001. V. 70. p. 155–167.
- 74. Rogemond E., Essaymen E., Frety R., Perrichon V., Primet M., Mathis F. Characterization of model three way catalysis.I. Determination of the assible metallic area by cyclohexane aromatization activity measurements // J.Catal. 1997. V. 166. № 1. p. 229–235.
- Chen Y., Liu W. Preparation and Tribological Properties of Sol-Gel Zirconia Thin Films Stabilized with Ceria // Mater. Lett. 2002. V.55(6). p. 407–413.
- 76. Bujor O.C., Célérier S., Brunet S. New Synthesis of Pure  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  Mixed Oxides ( $0 \le X \le 1$ ) by an Epoxide Sol–Gel Method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 54(2). p. 220–231.
- 77. Rossignol S., Madier Y., Duprez D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry // Cat. Today. 1999. V. 50. p. 261 – 270.
- 78. Hartridge A., Bhattacharya A.K. Preparation and analysis of zirconia doped ceria nanocrystal disperions // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63. p. 441 – 448.
- 79. Trusova E.A., Khrushcheva A.A., Vokhmintcev K.V. Sol-gel synthesis and phase compositions of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics // J. of Eur. Cer. Soc. 2012. V.32. p. 1977 – 1981.
- 80. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A. et.al Ceria–zirconia nanostructured materials for catalytic applications: textural characteristics and redox properties // J. Sol–gel Sci. and Tech. 2003. V. 28. p. 119–132.
- Solinas V., Rombi E., Ferrino I., Cutrufello M.G., Colon G., Navio J.A. Preparation, characterization and activity of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for alcohol dehydrotation // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2003. V. 204–205. p. 629–635.
- 82. Rumruangwong M., Wongkasemjit S. Synthesis of ceria-zirconia mixed oxide from cerium and zirconium glycolates via sol-gel process and its reduction properties // Appl. Organometal. Chem. 2006. V. 20. p. 615 – 625.

- 83. Kaspar J., Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Hickey N., Sergo V. Effect of ZrO<sub>2</sub> content on textural and structural properties of CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> solid solutions made by citrate complexation route // Inorg.Chim.Acta. 2003. V. 349. p. 217 – 226.
- 84. Zhang F., Chen C.–H., Hanson J.C. Phases in ceria-zirconia binary oxide (1-x)CeO<sub>2</sub> xZrO<sub>2</sub> nanoparticles: the effect of particles size // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 3. p. 1028–1036.
- 85. Hori C.E., Permana H., Ng K.Y., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D.// Appl.Catal. B. 1998. V. 16. p. 105 – 111.
- 86. Letichevskya S., Tellezb C.A., de Avillez R.R., Isabel Da Silva P.M., Fraga M.A., Appel L.G.
  // Appl. Catal. B. 2005. V. 58. p. 203 207.
- Luo X., Zhu B., Xia C., Niklasson G.A., Granqvist C.G. Transparent ion-conducting ceriazirconia films made by sol-gel technology // Solar Energy Materials & Solar Cells. 1998. V. 53. p. 341 – 347.
- Жилина О.В., Никольская О.С., Киенская К.И., Назаров В.В., Гаврилова Н.Н., Яровая О.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида церия, стабилизированных поликатионными формами циркония // Коллоидный журнал. 2008. Т.70. №3. с. 305–309.
- 89. Юань, Доу Шен. Синтез и исследование коллоидно-химических свойств гидрозоля диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 16.05. 1991 / Доу Шен Юань. М., 1991. С. 196.
- 90. Назаров В.В. Доу Шен Юань, Фролов Ю.Г.Пептизирующая способность азотной и уксусной кислот в отношении гидрозоля диоксида циркония // Колл. Журн. 1991. Т. 53. № 5. С. 880-886.
- 91. Shulka S. Bandyopadhyay S., Seal S. Effect of HPC and water concentration on the evolutions of size, aggregation and crystallization of sol–gel nano zirconia // J. Nanoparticle Res. 2002. V. 4. p. 553.
- 92. Горохова Е.В. Золь-гель процесс получения ультрафильтрационных мембран на основе диоксида циркония: дис....канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 24.04. 1994 / Е.В. Горохова. – М., 1994. – С. 111.
- 93. Пат. 4784794 США, МПК C01G25/02. High-dispersion sol or gel of monoclinic zirconia supermicrocrystals and production of the same/ Kato E. - US 07/003,279; заявл. 14.01.1988; опубл. 15.11.1988.

- 94. Figusch V., Balint L., Uhrik M. Application of the sol-gel method in the preparation of tetragonal ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders for plasma spraying // Silikaty. 1989. № 33. p. 123.
- 95. Chen K.L., Chiang A.S.T., Tsao H.K. Preparation of zirconia nanocrystals from concentrated zirconium aqueous solution // J. Nanoparticle Res. 2001. V. 3. p. 119-122.
- 96. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Пер с англ. 3.3. Высоцкого/ Под ред. Линсена Б.Г. М.: Мир, 1973. 655 с.
- 97. Clearfield A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions/ // J. Mater.
   Res. 1990. V. 5. № 1. p. 161-165.
- Tulock J.J., Blanchard G.J.Investigating hydrolytic polymerization of aqueous zirconium ions using the fluorescent probe pyrenecarboxylic acid // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. p. 3568-3572.
- 99. Hu M.Z., Zielke J.–T., Lin J.–S., Byers C.H. Small–angle x–ray scattering studies of near– stage colloid formation by thermohydrolytic polymerization of aqueous zirconyl salt solutions // J. Mater.Res. 1999. V. 14. № 1. p. 103-106.
- 100. Kolen`ko Yu.V., Maksimov V.D., Garshev A.V., Muchanov V.A., Oleynikov N.N., Churagulov B.R. Physicochemical properties of nanocrystalline zirconia hydrothermally synthesized from zirconyl chloride and zirconyl nitrate aqueous solutions // Inorg. Chem. 2004. V. 49. p. 1133.
- 101. Hakuta Y., Ohashi T., Hayashi H. Hydrothermal synthesis of zirconia nanocrystals in supercritical water // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 8. p. 2230.
- 102. Marcovic J.P., Milonjic S.K. Synthesis of zirconia colloidal dispersions by forced hydrolysis // J. Serb. Chem. Soc. 2006. V. 71. № 6. p. 613.
- 103. Юань Д.Ш., Назаров В.В., Фролов Ю.Г. Электрофоретическая подвижность частиц гидрозоля диоксида циркония // Коллоидный журнал. 1991. Т.53. с. 464 465.
- 104. Назаров В.В. докт.дисс.
- 105. Горохова Е.В., Назаров В.В., Медведкова Н.Г., Каграманов Г.Г., Фролов Ю.Г. Синтез и свойства гидрозоля диоксида циркония, полученного гидролизои его оксихлорида // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. №1. с. 30 – 34.
- 106. Дуда Л.В., Голикова Е.В., Григорьев В.С., Чернобережский Ю.М. Агрегативная устойчивость бинарных дисперсных систем FeOOH–алмаз и ZrO<sub>2</sub>–алмаз // Коллоид. Журн. 1999. Т. 61. № 4. с. 487–494.

- 107. Golikova E.V., Burdina N.M., Vysokovskaya N.A. Aggregation stability of SiO<sub>2</sub>, FeOOH, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and natural diamond sols and their binary mixtures: 1. The photometric study of sols in KCl and BaCl<sub>2</sub> solutions // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 2. с. 155-162.
- 108. Golikova E.V., Rogoza O.M., Shelkunov D.M., Chernoberezhskij Y.M. Electrical surface properties and aggregation stability of aqueous dispersions of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 1. с. 25-29.
- 109. Rane N, Sol–gel synthesis and characterization of mesoporous ceria membranes / N. Rane // PhD Thesis. – Cincinnati, – 2002. – p. 84.
- 110. Фанасюткина И.Е. Синтез и исследование коллоидно-химических свойств гидрозолей кислородсодержащих соединений церия и лантана. Дисс. канд.хим.наук. РХТУ им.Д.И. Менделеева. 2007.
- 111. Антонова А.А., Жилина О.В., Каграманов Г.Г., Киенская К.И., Назаров В.А., Петропавловский И.А., Фанасюткина И.Е. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида церия // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. №6. с. 728 – 734.
- 112. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. – Томск. Изд-во Том.ун-та. 2013. – 284 с.
- 113. Barany S., Bohacs K., Chepurna I., Meszaros R. Elecrokinetical properties and stability of cerium dioxide suspension // RSC Advanced. 2016. V.6 (73). p. 69343-69351.
- 114. Gulicovski J.J., Bracko I., Milonjic S.K. Morphology and isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols // Mater.Chem. and Phys. 2014. V. 148. p. 868 873.
- 115. Necula, B.S. Stability of nano/microsized particles in deionized water and electroless nickel solutions / B.S. Necula, I. Apachitei, L.E. Fratila–Apachitei, C. Teodosiu, J. Duszczyk // J. Coll. and Int. Sci. 2007. V. 314. p. 514–522.
- 116. Vincent A., Inerbaev T.M., Babu S., Karakoti A.S., Self W.T., Masunov A.E., Seal S. Tuning Hydrated Nanoceria Surfaces: Experimental/Theoretical Investigations of Ion Exchange and Implications in Organic and Inorganic Interactions // Langmuir. 2010. Vol. 26. p. 7188–7198.
- 117. Cabane B., Nabavi M. Патент США. №6033677. Опубл. 28.11.2006.
- 118. Tsai Y.Y., Oca-Cossio J., Agering K. Novel synthesis of cerium oxide nanoparticles for free radical scavenging // Nanomed. 2007. V. 2. p. 325 332.
- 119. Perez J.M., Asati A., Nath S., Kaittanis C. Synthesis of biocompatible dextran-coated nanoceria with pH-depended antioxidant properties // Small. 2008. V. 4. p. 552 556.

- 120. Щербаков А.Б., Иванов В.К., Жолобак Н.М. и др. Способ получения покрытого стабилизирующей оболочкой нанокристаллического диоксида церия. Заявка на патент РФ № 2012112921 от 04.04.2012.
- 121. Izu N., Mng orderedatsubara I., Itoh T. Controlled synthesis of monodispersed cerium oxide nanoparticle sols applicable to preparing ordered self-assemblies // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2008. V. 81. p. 761 – 766.
- 122. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. –М.: Издательство МГУ, 1991. 256с.
- 123. Henry D.C., Lapworth A. The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis // Proceedings of the Royal Society: A. V. 1931. V. 133. p. 106-129.
- 124. Oshima H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles // J. Coll. Int. Sci. 1994. V. 168. № 1. p. 269-271.
- 125. Назаров В.В., Валесян Е.К., Медведкова Н.Г. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита // Коллоид. журн. 1999. Т. 60. № 3. с. 395–400.
- 126. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 374 с.
- 127. В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- 128. Щекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность золей диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т.4 (1). с. 83-89.
- 129. А.И. Вопилов, А. Сарсенов, О.А. Синегрибова, Г.А. Ягодин Образование устойчивых многоядерных соединений циркония с церием (IV) в азотнокислых растворах / // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 1. с. 842–846.
- 130. Hirano A., Boardo M., Rocchini E. et.al. Some recent developments in the characterizations of ceria–based catalysts // J. Alloys and Compounds. 2001. V. 323–324. p. 584–591.

- 131. Жилина, О.В. Синтез гидрозоля диоксида церия и исследование его коллоиднохимических свойств: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 26.06.2003 / О.В. Жилина. – М., 2003. – с. 128.
- 132. Woodhead J.L. 1970. British patent. 1.181.794.
- 133. Southon, P. Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels
   / P. Southon // PhD Thesis. Sydney.– 2000. p. 451.
- 134. Yashima M., Arashi H., Kakihana M. et. al. Raman–scattering study of cubic–tetragonal phase transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution // J. Am. Cer. Soc. 1994. V. 77. № 4. p. 1067–1074.
- 135. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 1997. 480 с.
- 136. Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. V. 152. p. 14–25.
- 137. Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем Москва: Техносфера, 2016. – 384с.
- 138. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н., Новоселова Н.В., Матвеенко В.Н. Реология дисперсных систем с заряженными частицами // Вестн.Моск.Унив. Серия 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. с. 387 – 393.
- 139. Усьяров О.Г. Малоугловое рентгеновское рассеяние в растворах додецилсульфата натрия и кластеризация мицелл // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 5. с. 634 641.
- 140. Medvedkova N.G., Grishchenko L.I., Gorokhova E.V., Nazarov V.V., Frolov Yu.G. Rheological properties and hydrophilicity of sols // Colloid Journal. 1994. V. 56. № 6. c. 813-816.
- 141. Buettner K.M., Rinciog C. I., Mylon S.E. Aggregation kinetics of cerium oxide nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 366. p. 74–79.
- 142. Muller A., Serain C. Soluble molybdenum blues «Des Pudels Kern» // Acc. Chem. Res.
  2000. V. 33. p. 2 -10.
- 143. Koyun O., Gorduk S., Besir Arvas M., Sahin Yu. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemicalmethod, and characterization studies // Synthetic metals. 2017. V. 233. p. 111-118.

- 144. Miras H.N., Wilson E.F., Cronin L. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self–assembly in solution with electrospray and criospray mass spectroscopy // Chemical Communications. 2009. p. 1297-1311.
- 145. Cotton F.A., Wilkinson G. Advnced Inorganic Chemisrty. 3-d edition. Whiley-Interscience. NY. 1972.
- 146. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. Учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов. Издание 3-е (переработанное). – М.: Издательство «Химия», 1970. 472 с.
- 147. Bijelic A., Aureliano M., Rompel A. Polyoxometalates as Potential Next-Generation Metallodrugs in the Combat Against Cancer // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. p. 2980 – 2999.
- 148. Samaniyan M., Mirzaei M., Khajavian R., Eshtiagh-Hosseini H., Streb C. Heterogeneous Catalysis by Polyoxometalates in Metal–Organic Frameworks // ACS Catal. 2019. № 9. V. 11. p. 10174-10191.
- 149. Wang S.-S., Yang G.-Yu. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 11. p. 4893-4962.
- 150. Berzelius J.J. // Pogend. Ann. Phys. Chem. 1826. № 6. P. 369 392.
- 151. Liu T., Diemann E., Muller A. Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical "Blue waters"// Journal of Chemical Education. 2007. V. 84. №. 3. p. 526-532.
- 152. Müller A., Roy S. En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science// Coord. Chem. Rev. 2003. V. 245. p. 153-166.
- 153. Müller A., Krickemeyer E., Dillinger S., Bögge H., Plass W., Proust A., Dloczik L., Menke C., Meyer J., Rohlfing R. New perspectives in polyoxometalate chemistry by isolation of compounds containing very large moieties as transferable building blocks:  $(NMe_4)_5[As_2Mo_8V_4AsO_{40}] \cdot 3H_2O_{40}$  $(NH_4)_{21}[H_3MO_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}] \cdot 65H_2O$ ,  $(NH_2Me_2)_{18}(NH_4)_6[MO_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}] \cdot 14H_2O$ and (NH4)12[Mo36(NO)4O108(H2O)16]·33 H2O // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1994. V. 620. p. 599-619.

- 154. McCleverty J. A., Meyer T.J. Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology. Elsevier Science. 2003. p. 8400.
- 155. Muller, A.; Beugholt, C.; Koop, M.; Das, S. K.; Schmidtmann, M.; Bo¨gge, H. Facile and Optimized Syntheses and Structures of Crystalline Molybdenum Blue Compounds Including one with an Interesting High Degree of Defects: Na<sub>26</sub>[Mo<sub>142</sub>O<sub>432</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>58</sub>H<sub>14</sub>] 300H<sub>2</sub>O and Na<sub>16</sub>[(MoO<sub>3</sub>)<sub>176</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>63</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>17</sub>H<sub>16</sub>] 600 H<sub>2</sub>O 6 CH<sub>3</sub>OH // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. p. 1960-1962.
- 156. Muller, A.; Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Bogge, H.; Peters, F.; Plass, W.; Diemann, E.; Dillinger, S.; Nonnenbruch, F.; Randerath, M.; Menke, C. Mo<sub>154</sub>(NO)<sub>14</sub>O<sub>420</sub>(OH)<sub>28</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]<sup>5-</sup>: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000 // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. p. 2122-2123.
- 157. Muller, A., Das, S. K., Fedin, V. P., Krickemeyer, E., Beugholt, C., Bogge, H., Schmidtmann, M., Hauptfleisch, B. Rapid and Simple Isolation of the Crystalline Molybdenum-Blue Compounds with Discrete and Linked Nanosized Ring-Shaped Anions: Na<sub>15</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>126</sub>-Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>462</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]0.5[Mo<sup>VI</sup><sub>124</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>457</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>68</sub>]0.5400 H<sub>2</sub>O and Na<sub>22</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>118</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>442</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>58</sub>]250 H<sub>2</sub>O // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. p. 1187-1192.
- 158. Beugholt, C., Kogerler P., Lu, C. Formation of a Ring-Shaped Reduced "Metal Oxide" with the Simple Composition [(MoO<sub>3</sub>)<sub>176</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>80</sub>H<sub>32</sub>] // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. p. 1220-1223.
- 159. Muller, A., Koop, M., Bogge, H., Schmidtmann, M., Beugholt, C. Exchanged ligands on the surface of a giant cluster: [(MoO<sub>3</sub>)<sub>176</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>63</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>17</sub>H<sub>n</sub>](<sup>32-n)-</sup> // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998. p. 1501-1502.
- 160. Muller A., Krickemeyer E., Bogge H., Schmidtmann M., Beugholt C., Das S. K., Peters F. Giant Ring-Shaped Building Blocks Linked to Form a layered Cluster Network with Nanosized Channels: [Mo<sup>VI</sup><sub>124</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>429</sub>(i3-O)<sub>28</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>66.5</sub>]<sup>16-</sup>. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. p. 1496-1502.
- 161. Muller A., Krickemeyer E., Bogge H., Schmidtmann M., Peters F., Menke C., Meyer J. An Unusual Polyoxomolybdate: Giant Wheels Linked to Chains // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. p. 484-486.
- 162. Muller A., Das S. K., Bogge H., Beugholt C., Schmidtmann M. Assembling nanosized ringshaped synthons to an anionic layer structure based on the synergetically induced functional

complementarity of their surface-sites: Na<sub>21</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>126</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>462</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>54</sub>(H<sub>2</sub>- PO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>] H<sub>2</sub>O (x \_ 300) // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1999. p. 1035-1036.

- 163. Cronin L. High nuclearity clusters: iso and heteropolyoxoanions and relatives. Compehensive coordination chemistry II. Vol. 7. p. 1- 56.
- 164. Мохосоев М.В., Шевцова Н. А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах . Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 С.
- 165. Miras H.N., Richmond C.J., Long D., Cronin L. Solution-Phase Monitoring of the Structural Evolution of a Molybdenum Blue Nanoring // Journal of American Chemical Society. 2012. V. 134. p. 3816-3824.
- 166. Botar B., Ellern A., Kogerler P. Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopy study // Dalton Transactoions. 2012. V. 41. P. 8951 – 8959.
- 167. Shishido S., Ozeki T. The pH dependent nuclearity variation of [Mo<sub>154-x</sub>] type polyoxomolybdates and tecktonic effect on their aggregations // J. Amer. Ceram .Soc. 2008. V. 130. p. 10588-10595.
- 168. Nakamura I., Miras. H. Investigating the formation of "Molybdenum Blues" with gel electrophoresis and mass spectrometry // J. of Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. p. 6524-6530.
- 169. Pope M. T., Müller A. Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. 1991. V. 30. № 1. P. 34-48.
- 170. Бугаев А.А., Никитин С.Е. Насыщенные полосы поглощения в ближней ИК-области спектра молибденовой сини // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. № 14. с. 91 96.
- 171. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtmann M., Peters F.// Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and Keplerate based on molybdenum oxide // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 24. p. 3359-3363.
- 172. Müller A., Sarkar S., Shah S. Q. N., Bögge H., Schmidtmann M., Sarkar S., Kögerler P., Hauptfleisch B., Trautwein A. X., Schünemann V. Archimedean Synthesis and Magic Numbers: "Sizing" Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 21. p. 3238-3241.
- 173. Müller A. Maiti R., Schmidtmann M., Bögge H., Das S. K., Zhang W. Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster // Chem. Comm. 2001. № 20. p. 2126-2127.
- 174. Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., F., Nonnenbruch, Randerath M., Menke C. [Mo<sub>154</sub>(NO)<sub>14</sub>O<sub>420</sub>(OH)<sub>28</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]<sup>(25±5)-</sup>: A

Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000 // Angew. Chem. Int. Ed. (English). 1995. V. 34. № 19. p. 2122-2124.

- 175. Miras H. N., Cooper G. J., Long D. L., Bögge H., Müller A., Streb C., Cronin L. Unveiling the transient template in the self-assembly of a molecular oxide nanowheel // Science. 2010. V. 327. № 5961. p. 72-74.
- 176. Cronin L., Beugholt C., Müller A. Towards the construction of mesoscopic species with emergent and functional properties via the derivatisation of molybdenum-oxide 'Giant-Wheel'clusters // Comp. Theor. Chem. 2000. V. 500. № 1. p. 181-193
- 177. Гржегоржевский К.В. Физико-химические свойства и функционализация полиоксомолибдата тороидального строения Мо<sub>138</sub> в растворе: создание надмолекулярных структур: Дисс. ... канд. хим. наук: ИХР РАН, 2016.
- 178. Zhong D, Sousa F.L., Müller A., Chi L., Fuchs H. A. Nanosized molybdenum oxide wheel with a unique electronic-necklace structure: STM study with submolecular resolution // Ang.Chem. Int. Ed. 2011. V. 123. I. 31. p. 7156-7159.
- 179. Müller A., Reuter H., Dillinger S. Supramolecular inorganic chemistry: small guests in small and large hosts // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1995. V.34. №. 21. p. 2328-2361.
- 180. Belanski A., Maleska-Lubanska A., Micek-Ilnicka, Muller A., Diemann E. Thermal properties of (NH<sub>4</sub>)<sub>32</sub>[Mo<sub>138</sub>O<sub>416</sub>H<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>58</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>]·approximatelly 250H<sub>2</sub>O: on the route to prove the complexity of a nanostructured landscape – espessially with different type of H<sub>2</sub>O ligands – embedded in a "ocean" of water molecules // Inorg. Chim.Acta. 2002. V. 338. p. 7 -12.
- 181. Остроушко А. А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. Особенности фотохимических реакций в полимерно-солевых композициях, содержащих гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. №7. с. 1138–1142.
- 182. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. Полиоксометаллат молибдена со структурой букибола, содержащий монохлорацетатные группы, и полимерсодержащие композиции на его основ // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №8. с. 1336–1341.
- 183. Руденко В.К. О природе «молибденовых синей» // Коорд. химия. 1979. Т. 5. №. 3. с. 307-319.
- 184. Остроушко А.А., Тонкушина М.О. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. №3. с. 440-443.

- 185. Moussawi M.A., Haouas M., Floquet S., Shepard W.E., Abramov P.A., Sokolov M.N., Fedin V.P., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Marrot J., Cadot E., Nonconventional three-component hierarchical host–guest assembly based on Mo-blue ring-shaped giant anion, γ-cyclodextrin, and Dawson-type polyoxometalate // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139, № 41. p. 14376-14379.
- 186. Fan D., Hao J.Phase stability of Keplerate-type polyoxomolybdates controlled by added cationic surfactant // Journal Colloid Interface Sci. 2009. V. 333. № 2. p. 757-763.
- 187. Kistler M.L., Patel K.G., Liu T.Accurately Tuning the Charge on Giant Polyoxometalate Type Keplerates through Stoichiometric Interaction with Cationic Surfactants // Langmuir. 2009. V. 25. № 13. p. 7328-7334
- 188. Спицын В.И, Казанский Л.П., Торченкова Е.А. Структурные принципы в химии гетерополисоединений // Успехи химии. 1974. Т.43. № 7. с.1137-1159.
- 189. Иванов А.И. Октаэдрические металлокластерные комплексы с циклодекстринами от взаимодействия до комбинирования с полиоксометаллатами ...Дис. канд.наук. 2019. Новосибирск. с. 234.
- 190. Tytko K., Glemser O.Isopolymolybdates and isopolytungstates // Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. New York. 1976. V.19. № 1. p.239-315.
- 191. Borrás-Almenar J.J., Coronado E., Pope M.T., Müller A.Polyoxometalate molecular science
   // Springer Science & Business Media. Nato Science Series II. 2003. V.98. p.475.
- 192. Cruywagen J. J. Protonation, Oligomerization, and Condensation Reactions of Vanadate(V), Molybdate(VI), and Tungstate(VI). Advances in Inorganic Chemistry. 1999. p. 127–182.
- 193. Lunk H. J., Ziemer B., Salmen M., Heidemann D. Solid-state 1H NMR studies of different tungsten blue oxides and related substances // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V.12. p. 17-26.
- 194. Knobl S., Zenkovets G.A., Kryukova G. N., Maksimovskaya R.I., Larina T.V., Vasenin N.T., Anufrienko V.F., Niemeyer D., Schlogl R. Nanoclusters as precursors to (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> : In situ and chemical characterisation of the systems of a single phase oxidation catalyst // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. p. 5343–5348.
- 195. Боргояков С.А. Исследование смешанных вольфрамванадиевых гетерополикислот фосфора и кремния: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 Ленинград., 1984. 191 с.
- 196. Andersson I., Hastings J. J., Howarth O.W., Pettersson L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. p.1061.

- 197. Maksimovskaya, R.; Maksimov, S. M.; Blokhin, A. A.; Taushkanov, V. P. // J. Neorg. Chem. 1991. V. 36. p. 575.
- 198. Galatsis K., Li Y.X..Sol- gel prepared MoO<sub>3</sub> WO<sub>3</sub> thin films for O<sub>2</sub> gas sensing // Sensors and Actuators B. 2001. № 77. p. 478 483.
- 199. Galatsis K., Li Y. MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> single and binary oxide prepared by sol-gel method for gas sensing applications // J. Sol- Gel Sc. Tech. 2003. № 26. p. 1097 1101.
- 200. Gesheva K., Ivanova T. Technologies for deposition of transition metal oxide thin films: application as functional in «Smart windows» and photocatalytic systems // Journal of Physics: Conference Series. 2016. № 682. p. 1 - 13.
- 201. Степанова Л.И., Бодрых Т.И. и др. Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена: синтез, фазовый состав, гранулометрические характеристики // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск. 2008. с. 53 – 68.
- 202. http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/tables.html#n
- 203. Eigen M., Matzhies P. Uber Kinetik und Mechanismus der Primarreaktionen der Zersetzung von Chinon in alkalischer Losung //Chem. Ber. 1961.V.94. № 12. p.3309-3317.
- 204. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке в 3т. М.: Мир, 1980. Т.1. 231 с.
- 205. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У, Джонс К. Справочник биохимика. -М.: Мир, 1991. 544 с.
- 206. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: «Пищевая промышленность» 1973. 439 С.
- 207. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 202 с.
- 208. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 488 С.
- 209. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Издательство АН СССР, 1962. 304 с.
- 210. Nagul EA. The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 890. p. 60-82.
- 211. Остроушко А. А., Тонкушина М. О. Особенности деструкции сферического пористого нанокластерного полиоксометаллата Мо<sub>132</sub> кеплератного типа в водных растворах // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. №2. с. 256 263.

- 212. Остроушко А. А., Тонкушина М. О. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах.// Журнал физической химии. 2015. Т. 89. №3. с. 440.
- 213. Liu T. An unusually slow self-assembly of inorganic ions in dilute aqueous solution // Am. Chem. Soc. 2003. V.125. p.312-313.
- 214. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. М.:Мир, 1999. 176 с.
- 215. Mushran S.P., Agrawal M.C. Mechanistic studies the oxidation of ascorbic acid //J. Scient. Res., 1977. V. 36. p.274-283.
- 216. Moss R.W. Free radical: Albert Szent-Gyorgyi and Battle over vitamin C. New York: Paragon House, 1988. p. 316.
- 217. Müller A., Koop M., Bögge H., Schmidtmann M., Beugholt C. Exchanged ligands on the surface of a giant cluster: [(MoO<sub>3</sub>)<sub>176</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>63</sub> (CH<sub>3</sub>OH)<sub>17</sub>Hn]<sup>(32-n)-</sup>/// Chem.Commun. 1998. № 15. p. 1501-1502.
- 218. Müller A., Shah S. Q., Bögge H., Schmidtmann M.. Molecular growth from a Mo<sub>176</sub> to a Mo<sub>248</sub> cluster // Nature. 1999. V. 397. № 6714. p. 48-50.
- 219. Кислов В.Р., Скудин В.В., Адаму А., Новые биметаллические Mo<sub>2</sub>C-WC/Al<sub>2</sub>O3 мембранные катализаторы в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2017. Т.158. № 1. с. 78–85.
- 220. Chala T. F., Wu C.-M., Chou M.-H., Bahiru Gebeyehu M., Cheng K.-B. Highly Efficient Near Infrared Photothermal Conversion Properties of Reduced Tungsten Oxide/Polyurethane Nanocomposites // Nanomaterials 2017 V. 7, 191.
- 221. Lavinia G., Boda F., Gas Florea AS., Curticapean A., Muntean Daniela Lucia. The UV and IR comparative spectrophotometric study of some saturated and lacunary polyoxometalates // Acta Medica Marisiensis. 2014. V. 60. № 3. p. 84 88.
- 222. Noro S.I., Tsunashima R., Kamiya Y., Uemura K, Kita H., Cronin L., Akutagawa T., Nakamura T. Adsorbtion and catalytic properties of the inner nanospace of a gigantic ringshaped polyoxometalate cluster // Angew.Chem. 2009. V. 121. № 46. p. 8859-8862.
- 223. Guzman G. et al. Lithium intercalation studies in hydrated molybdenum oxides //Solid State Ionics. 1996. V. 86. p. 407-413.
- 224. Остроушко А.А., Коротаев В.Ю., Тонкушина М.О., Гржегоржевский К.В., Важенин В.А., Кутяшев И.Б., Мартынова Н.А., Меньшиков С.Ю., Селезнева Н.В. Электротранспортные, сорбционные и фотохимические свойства нанокластерных
полиоксомолибдатов с тороидальной структурой // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. с. 1383.

- 225. Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю. Морфология и состав поверхности нанокристаллического MoO<sub>2</sub> продукта термического разложения комплекса MoO<sub>2</sub>(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NHO)<sub>2</sub> // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 6. с. 614 625.
- 226. Ju F., VanderVelde D., Nikolla E. Molybdenum-based polyoxometalates as highly active and selective catalysts for the epimerization of aldoses // ACS Catal. 2014. V. 4. p. 1358–1364.
- 227. Conte M., Liu X., Murphy D.M., Taylor S.H., Whiston K., Hutchings G.J. Insights into the reaction mechanism of cyclohexane oxidation catalyzed by molybdenum blue nanorings // Catal. Lett. 2016. V.146. p. 126–135.
- 228. Koyun O., Gorduk S., Besir Arvas M., Sahin Y. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies // Synthetic Metals. V. 233. 2017. p. 111–118.
- 229. Kosmulski M. Surface Charging and Points of Zero Charge. 2009. CRC Press. p. 1092.
- 230. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц серебра при восстановлении глюкозой в водных растворах // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. V. 1. p. 48-55.
- 231. Panacek A,, Kvı'tek L., Prucek R., Kola'r M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V.K., Nevecna T., Zboril R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity//Journal of American Chemical Society. 2006. Vol. 26, №16. p.37 43
- 232. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. -М.: Мир. 1972.406 с.
- 233. Grzhegorzhevskii K.V., Zelenovskiy P.S., Koryakova O.V., Ostroushko A.A. Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclasters: a vibrational spectroscopy study // Inorganica Chemica Acta. 2019. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.016.
- 234. Дзисько В.А., Карнаузов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб.отд. 1978. 380 с.
- 235. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб.отд. – 1983. 262 с.

- 236. Vasconcelos S.J.S., Lima C.L., Filho J.M., Oliveira A.C., Barros E.B., De Sousa F.F., Rocha M.G.C., Bargiela P., Oliveira A.C. Activity of Nanocasted Oxides for Gas- Phase Dehydration of Glycerol // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. № 2. p. 656–664.
- 237. Reddy, B. M.; Lakshmanan, P.; Bharali, P.; Saikia, P. Dehydration of 4-Methylpentan-2-Ol over Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nano-Composite Catalyst. J. Mol. Catal A: Chem. 2006. V. 258 (1–2). p. 355–360.
- 238. Gayen A., Boaro M., De Leitenburg C., Llorca, J., Trovarelli A. Activity, Durability and Microstructural Characterization of Ex-Nitrate and Ex-Chloride Pt/Ce<sub>0.56</sub>Zr<sub>0.44</sub>O<sub>2</sub> Catalysts for Low Temperature Water Gas Shift Reaction // J. Catal. 2010. V. 270. № 2. p. 285–298.
- 239. Radhakrishnan, R.; Willigan, R. R.; Dardas, Z.; Vanderspurt, T. H. Water Gas Shift Activity of Noble Metal supported on Ceria-Zirconia Oxides. AIChE J. 2006, 52(5), 1888–1894.
- 240. Watanabe, K.; Miyao, T.; Higashiyama, K.; Yamashita, H.; Watanabe, M. Preparation of a Mesoporous Ceria-Zirconia Supported Ni-Fe Catalyst for the High Temperature Water-Gas Shift Reaction. Catal. Commun. 2011, 12(11), 976–979.
- 241. Vignatti, C. I.; Avila, M. S.; Apesteguía, C. R.; Garetto, T. F. Study of the Water-Gas Shift Reaction over Pt Supported on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. Catal. Today. 2011. V. 171 (1). p. 297–303.
- 242. Zheng, Y.; Hu, Z.; Huang, H.; Ji, W.; Sun, M.; Chen, C. Journal of Nanomaterials. 2011, p. 1–7.
- 243. Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova Y.A., Kuznetsova T.G., Prosvirin I. P., Sadykov V.A., Schuurman Y., Van Veen A.C., Mirodatos C. Water Gas Shift and Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Performance under Transient Conditions // Chem. Eng. J. 2014. V. 257. p. 281–291.
- 244. Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Potdar H.S., Ratnasamy P. Structural studies on NiO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol // App. Catalysis. A: General. 2003. V. 246. p. 323–334.
- 245. Passos F.B., de Oliviera E.R., Mattos L.V., Noronha F.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysis // Cat. Today. 2005. V. 101. p. 23–30.
- 246. Vagia E.C., Lemonidou A.A. Investigations on the Properties of Ceria-Zirconia- Supported Ni and Rh Catalysts and Their Performance in Acetic Acid Steam Reforming // J. Catal. 2010.
   V. 269. № 2. p. 388–396.

- 247. Wang C., Fan W.-B., Liu Z.-T., Lu J., Liu Z.-W., Qin Z.-F., Wang J.-G. The Dehydrogenation of Ethylbenzene with CO<sub>2</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Prepared with Different Methods // J. Mol. Catal A: Chem. 2010. V. 329. № 1–2. p. 64–70.
- 248. De Lima, S. M.; Silva, A. M.; Graham, U. M.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B. Ethanol ecomposition and Steam Reforming of Ethanol over CeZrO<sub>2</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub> Catalyst: Reaction Mechanism and Deactivation. Appl. Catalysis A: Gen. 2009. V. 352(1–2). p. 95–113.
- 249. Laguna O.H., Pérez A., Centeno M.A., Odriozola J.A. Synergy between Gold and Oxygen Vacancies in Gold Supported on Zr-Doped Ceria Catalysts for the CO Oxidation // Appl. Catal. B: Envion. 2015. V. 176–177. p. 385–395.
- 250. Devaiah D., Tsuzuki T., Aniz C.U., Reddy B.M. Enhanced CO and Soot Oxidation Activity over Y-Doped Ceria-Zirconia and Ceria-Lanthania Solid Solutions // Catal. Lett. 2015. V. 145. № 5. p. 1206–1216.
- 251. Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. Investigations into Nanostructured Ceria- Zirconia Catalysts for Soot Combustion // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 180. p. 271–282.
- 252. Pravas M., Haghighi M., Allahyari S. Degradation of Phenol via Wet-Air Oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst Synthesized Employing Ultrasound Energy: Physicochemical Characterization and Catalytic Performance // Environ. Technol. 2014. V. 35. № 9–12. p. 1140–1149.
- 253. Zhang, C.; Lin, J. Visible-Light Induced Oxo-Bridged ZrIV-O-CeIII Redox Centre in Tetragonal ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> Solid Solution for Degradation of Organic Pollutants. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13(9). P. 3896–3905.
- 254. Rajasekhar, C.; Deshpande, P. A.; Madras, G. Effect of Zr4+-Ion Substitution in CeO<sub>2</sub> on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted Degradation of Orange G. // Catal. Commun. 2011. V. 12(11). p. 940–945.
- 255. Reddy, B. M.; Rao, K. N. Copper Promoted Ceria-Zirconia Based Bimetallic Catalysts for Low Temperature Soot Oxidation // Catal. Commun. 2009. V. 10(9). p. 1350–1353.
- 256. Zhang, Z.; Fan, Y.; Xin, Y.; Li, Q.; Li, R.; Anderson, J. A.; Zhang, Z. Improvement of Air/Fuel Ratio Operating Window and Hydrothermal Stability for Pd-Only Three-Way Catalysts through a Pd-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Superstructure Interaction // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49(13).
  p. 7989–7995.

- 257. Ozawaa, M.; Takahashi-Morita, M.; Kobayashi, K.; Haneda, M. Core-Shell Type Ceria Zirconia Support for Platinum and Rhodium Three Way Catalysts // Catal. Today. 2017. V.
  28. p. 482–489.
- 258. Wang, J.; Chen, H.; Hu, Z.; Yao, M.; Li, Y. A. A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst // Catal. Rev. 2015. V. 57(1). p. 79–144.
- 259. Itoh, T.; Hidaka, Y.; Yamaba, M.; Okamoto, K.; Uede, H. Ceria-Zirconia-Based Composite Oxide Oxygen Absorption/Release Material, Exhaust Gas Cleaning Catalyst and Honeycomb Structure for Exhaust Gas Cleaning, WO Patent 2017, 2017130917A1.
- 260. Takeshima, S.; Koyama, A. Exhaust Gas Purifying Catalyst and Production Process Thereof, US Patent 2009, 0090325793A1.
- 261. Wu, Z.; Mann, A. K. P.; Li, M.; Overbury, S. H. Spectroscopic Investigation of Surface-Dependent Acid-Base Property of Ceria Nanoshapes // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. p. 7340–7350.
- 262. Lee, K. J.; Kim, Y.; Lee, J. H.; Cho, S. J.; Kwak, J. H.; Moon, H. R. Facile Synthesis and Characterization of anostructured Transition Metal/Ceria Solid Solutions (TMxCe<sub>1- x</sub>O<sub>2-δ</sub>, TM = Mn, Ni, CO, or Fe) for CO Oxidation. Chem. Mater. 2017. V. 29. p. 2874–2882.
- 263. Kaneko, K.; Inoke, K.; Freitag, B.; Hungria, A. B.; Midgley, P. A.; Hansen, T. W.; Zhang, J.; Ohara, S.; Adschiri, T. Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis // Nano Lett. 2007. V. 7 (2). p. 421–425.
- 264. Liu, X. W.; Zhou, K. B.; Wang, L.; Wang, B.; Li, Y. D. Oxygen Vacancy Clusters Promoting Reducibility and Activity of Ceria Nanorods // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131 (9). p. 3140– 3141.
- 265. Yuan, Q.; Duan, -H.-H.; Li, -L.-L.; Li, Z.-X.; Duan, W.-T.; Zhang, L.-S.; Song, W.-G.; Yan, C.-H. Homogeneously Dispersed Ceria Nanocatalyst Stabilized with Ordered Mesoporous Alumina // Adv. Mater. 2010. V. 22(13). p. 1475–1478.
- 266. Devaiah, D.; Reddy, L. H.; Kuntaiah, K.; Reddy, B. M. Design of Novel Ceria-Based Nano-Oxides for CO Oxidation and Other Catalytic Applications // Indian J. Chem. Sect. 2012. 51A (01–02). p. 186–195.
- 267. Sun, C.; Li, H.; Chen, L. Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthesis, Properties, and Applications // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5(9). p. 8475–8505.

- 268. Devaiah, D.; Tsuzuki, T.; Boningari, T.; Smirniotis, P. G.; Reddy, B. M. Ce<sub>0.80</sub>M<sub>0.12</sub>Sn<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (M = Hf, Zr, Pr, and La) Ternary Oxide Solid Solutions with Superior Properties for CO Oxidation // RSC Adv. 2015. V. 5(38). p. 30275–30285.
- 269. Devaiah D., Reddy L.H., Park S.-E., Reddy B.M. Ceria-Zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications // Catalysis Reviews. 2018. 60:2. p. 177-277.
- 270. López-Haro, M.; Pérez-Omil, J. A.; Hernández-Garrido, J. C.; Trasobares, S.; Hungría, A. B.; Cíes, J. M.; Midgley, P. A.; Bayle-Guillemaud, P.; Martínez-Arias, A.; Bernal, S.; Delgado, J. J.; Calvino, J. J. Advanced Electron Microscopy Investigation of Ceria– Zirconia-Based Catalysts // Chem. Cat Chem. 2011. V. 3(6). p. 1015–1027.
- 271. Epifani, M.; Andreu, T.; Abdollahzadeh-Ghom, S.; Arbiol, J.; Morante, J. R. Synthesis of Ceria-Zirconia anocrystals with Improved Microstructural Homogeneity and Oxygen Storage Capacity by Hydrolytic Sol-Gel Process in Coordinating Environment // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22(13). p. 2867–2875.
- 272. Hari Prasad, D.; Park, S. Y.; Ji, H.-I.; Kim, H.-R.; Son, J.-W.; Kim, B.-K.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H. Structural Characterization and Catalytic Activity of Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.25</sub>Re<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> Nanocrystalline Powders Synthesized by the Glycine-Nitrate Process // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116(5). p. 3467–3476.
- 273. Vlaic, G.; Monte, R. D.; Fornasiero, P.; Fonda, E.; Kašpar, J.; Graziani, M. Redox Property-Local Structure Relationships in the Rh-Loaded CeO2-ZrO2 Mixed Oxides // J. Catal. 1999. V. 182(2). p. 378–389.
- 274. de Leitenburg C., Trovarelli A., Kapar J. A temperature–programmed and transient kinetic study of CO<sub>2</sub> activation and methanation over CeO<sub>2</sub> supported noble metals // J. Catal. 1997.
  V. 166. Iss 1. p. 98–107.
- 275. Zhang F., Chen C.–H., Hanson J.C. Phases in ceria-zirconia binary oxide (1-x)CeO<sub>2</sub> xZrO<sub>2</sub> nanoparticles: the effect of particles size // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 3. p. 1028–1036.
- 276. Li X., Feng J., Fan H., Wang Q., Li W. The dehydrogenation of ethylbenzene with CO<sub>2</sub> over Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions // Catalysis Communication. 2015. V.59. p. 104 107.
- 277. Hirano M., Miwa T., Inagak M. Low temperature direct synthesis of nanoparticles of fluorite– type ceria–zirconia solid solutions by forced hydrolysis at 100 °C // J. Solid State Chem. 2001.
  V. 158. p. 112–117.

- 278. Toth, L.E. Transition Metal Carbides and Nitrides / L.E. Toth. New York: Academic Press, 1971. p. 279.
- 279. Levy R, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis // Science 1973. V. 181. p. 547–549.
- 280. Chen X, Zhang T, Ying P, Zheng M, Wu W, Xia L, Li T, Wang X, Li C. A novel catalyst for hydrazine decomposition: molybdenum carbide supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Chem Commun 2002. p. 288–289.
- 281. Ji N., Zhang T., Zheng M., Wang A., Wang H., Wang X., Shu Y., Stottlemyer A.L., Chen J.G. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts // Catal Today 2009. V. 147. p. 77–85.
- 282. Qin Y, Chen P, Duan J, Han J, Lou H, Zheng X, Hong H. Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils // RSC Adv 2013. 3:17458–91.
- 283. Pat. 5 311 161 USA. Hydrogenation of nitriles by a tungsten carbide catalyst. Vreugdenhil W., Sherif F.G., Burk J.H., Gadberry J.F. 1993.
- 284. Pat. 5646085 USA. Material based on tungsten carbide(s), catalyst and process useful for the hydrogenation of an aromatic nitro or nitroso derivative employing this catalyst. Jacquot R., Mercier c. 1997.
- 285. Maméde A.S., Giraudon J.-M., Löfberg A., Leclercq L., Leclercq G. Hydrogenation of toluene over β-Mo2C in the presence of thiophene. // Appl. Catalysis A: General. 2002. Vol. 227. № 1-2. p. 73.
- 286. Dhandapani B., Clair T.S., Oyama S. Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide // Appl Catal A: Gen 1998. V. 168. p. 219–228.
- 287. Da Costa P., Potvin C., Manoli J.M., Genin B., Djéga-Mariadassou G. Deep hydrodesulphurization and hydrogenation of diesel fuels on alumina-supported and bulk molybdenum carbide catalysts // Fuel 2004. V. 83. p. 1717–1726.
- 288. Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J. Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported Mo2C catalysts. // Appl. Catalysis A: General. 2007. Vol. 324. № 1. p. 9.
- 289. Pat. 3902917 USA. Process for the production of tungsten carbide catalyst adapted for use in fuel cells. Baresel D., Gellert W., Scharner p. 1975.

- 290. Pat. 4219445 USA. Methanation of carbon monoxide over tungsten carbide-containing alumina catalyst for methanation of carbon monoxide. Finch J.N. 1980.
- 291. Pat. 4326992 USA. Process for preparing a supported molybdenum carbide composition. Slaugh L.H., Hoxmeier R.J. 1982.
- 292. Tominaga H., Nagai M. Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide // Appl Catal A: Gen. 2007. V. 328. p. 35–42.
- 293. Christofoletti T., Assaf J., Assaf E. Methane steam reforming on supported and nonsupported molybdenum carbides //Chem Eng J. 2005. V. 106. p. 97–103.
- 294. La Mont D.C., Thomson W.J. Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst // Chem Eng Sci. 2005. V. 60. p. 3553–3559.
- 295. Marin Flores O.G., Ha S. Study of the performance of Mo2C for iso-octane steam reforming // Catalysis Today. 2008. V. 136, № 3-4. p. 235
- 296. York A.P.E., Clarige J.B., Marquez-Alvarez C., Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H. Synthesis of early transition metal carbides and their application for the reforming of methane to synthesis gas // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V.110. p. 711.
- 297. Clarige J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvares C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H. New catalysts for conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide // J.Catal. 1998. V.180. № 1. p. 85.
- 298. Solymosi F., Németh R., Oszkó A. The oxidative dehydrogenation of propane with CO2 over supported Mo2C catalyst // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. p. 339.
- 299. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift // Catal Lett. 2000. V. 65. p. 193–195.
- 300. Liu P., Rodriguez J.A. Water-gas-shift reaction on molybdenum carbide surfaces: essential role of the oxycarbide // J Phys Chem B 2006. V. 110. p. 19418–19425.
- 301. Tominaga H., Nagai M. Density functional theory of water-gas shift reaction on molybdenum carbide // J Phys Chem B. 2005. V. 109. p. 20415–20423.
- 302. Moon D.J., Rue J.W. Molibdenum carbide water-gas shift catalyst for fuel cell- powered vehicles application // Catalysis Letters. 2004. Vol. 92. № 1. p. 17.
- 303. Rodriguez J.A., Liu P., Takahashi Y., Nakamura K., Viñes F., Illas F. Desulfurization reactions on surfaces of metal carbides: photoemission and density–functional studies // Top Catal 2010. V. 53. p., 393–402.

- 304. Liu P., Rodriguez J.A., Muckerman J.T. Desulfurization of SO<sub>2</sub> and thiophene on surfaces and nanoparticles of molybdenum carbide: unexpected ligand and steric effects // J Phys Chem B 2004. V. 108. p. 15662–15670.
- 305. Széchenyi A., Solymosi F. n-Octane aromatization on Mo2C-containing catalysts. // Appl. Catalysis A: General. 2006. Vol. 306. № 1. p. 149.
- 306. Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H. Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils // Green Chem 2011. V. 13. p. 2561–2568.
- 307. Yang W., Haiyan W., Min W., Jun M. Study on the isomerization of n-hexane over betazeolite supported molybdenum carbide catalyst // Pet Process Petrochem 2008. V. 39. P. 16.
- 308. Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO2 to CO // Angew Chem 2014. V. 126. p. 6823–6827.
- 309. Porosoff M.D., Kattel S., Li W., Liu P., Chen J.G. Identifying trends and descriptors for selective CO2 conversion to CO over transition metal carbides // Chem Commun 2015. V. 51. p. 6988–6991.
- 310. Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H. Carbon-supported molybdenum carbide catalysts for the conversion of vegetable oils // Chem.Sus.Chem. 2012. V. 5. p. 727–733.
- 311. Ren H., Yu W., Salciccioli M., Chen Y., Huang Y., Xiong K., Vlachos D.G., Chen J.G. Selective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to unsaturated hydrocarbons using molybdenum carbide catalysts // ChemSusChem. 2013. V. 6. p. 798–801.
- 312. Liu Y., Kelly T.G., Chen J.G., Mustain W.E. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports // ACS Catal. 2013. V. 3. p. 1184–1194.
- 313. Kelly T.G., Chen J.G. Metal overlayer on metal carbide substrate: unique bimetallic properties for catalysis and electrocatalysis // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. p. 8021–8034.
- 314. Kitchin J.R., Nørskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G. Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: a density functional study // Catal Today. 2005. V. 105. p. 66–73.
- 315. Liu P., Rodriguez J.A. Catalytic properties of molybdenum carbide, nitride and phosphide: a theoretical study // Catal. Lett. 2003. V. 91. p. 247–252.
- 316. Chen J.G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 30. p. 1–152.

- 317. Hwu H.H., Chen J.G. Surface chemistry of transition metal carbides // Chem. Rev. 2005. V. 105. p. 185–212.
- 318. Chen J.G. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities // Chem. Rev. 1996. V. 96. p. 1477–1498.
- Calais J.L. Band structure of transition metal compounds // Adv. Phys. 1977. V. 26. p. 847– 885.
- 320. Neckel A. Recent investigations on the electronic structure of the fourth and fifth group transition metal monocarbides, mononitrides, and monoxides // Int J. Quantum Chem. 1983. V. 23. p. 1317–1353.
- 321. Wu M., Lin X., Hagfeldt A., Ma T. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells // Angew Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. p. 3520– 3524.
- 322. Izhar S., Yoshida M., Nagai M.. Characterization of cobalt-tungsten and molybdaenumtungsten carbides an anode catalyst for PEFC// Electrochimica Acta. 2009. V. 54. p. 1255-1262.
- 323. Szymanska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C., Brodzki D., Djega-Mariadassou G. Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrogenitrogeneration of carbazole // Catalysis today. 2007. V. 119. p. 35-38.
- 324. Darujati A.D.S., Thompson W.J.. Kinetic study of a ceria-promoted Mo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in dry-methane reforming// Chemical Engineering science. 2006. V.61. p. 4309-4315.
- 325. Pielazec J., Mierzwa B., Medjahdi G., Mareche J.F., Puricelli S., Celzard A., Furdin G. // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 296. p. 232–237.
- 326. Luković J., Babić B., Bučevaca D., Prekajskia M., Pantić J.,Baščarević Z., Matović B. Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders // Ceramics International. 2015. V. 41. Iss. 1. Part B. p. 1271-1277.
- 327. Patent US4330332 Process for the preparation of molybdenum-tungsten carbides / Applied 09.04.1978, issued 18.05.1982.
- 328. Xia P., Chen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q. Mechanosynthesis of molybdenum carbides by ball milling at room temperature // J. Alloys and Compounds. 2008. Vol. 453. p. 185—190.
- 329. Knabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Araie A., Saghafi M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V. 41. p. 402-407.

- 330. Zhang F.L., Wang C.Y., Zhu M., Nanostructured WC/C composite powder prepared by high energy ball milling // Scr.Mater. 2003. V. 49. p. 1123–1128.
- 331. Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Княжева О.А., Гуляева Т.И., Трехинин М.В., Лихолобов В.А. Синтез и и сследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбидсодержащих катализатороа состава Mo2C/C, полученных методом механической активации // Катализ в промышленности. 2013. №6. с. 21 – 29.
- 332. Vitale G, Frauwallner M, Hernandez E, Scott C, Pereira-Almao P. Low temperature synthesis of cubic molybdenum carbide catalysts via pressure induced rystallographic orientation of MoO<sub>3</sub> precursor // Appl Catal A: Gen. 2011. V. 400. p. 221–229.
- 333. Zhu Q, Chen Q, Yang X, Ke D. A new method for the synthesis of molybdenum carbide. // Mater Lett. 2007. V. 61. p. 5173–5174.
- 334. Pat. 3902917 USA. Process for the production of tungsten carbide catalyst adapted for use in fuel cells. Baresel D., Gellert W., Scharner p. 1975.
- 335. Pat. 2001/0128679 WO. Metal carbide catalysts and process for producing synthesis gas. Gaffney A.M. 2001.
- 336. Pat. 2002/2002198101 USA. Metal carbide catalysts and process for producing synthesis gas. Gaffney A.M. 2002.
- 337. Pat. 6623720 USA. Transition metal carbides, nitrides and borides, and their oxygen containing analogs useful as water gas shift catalysts. Thompson L., Patt J., Moon D.J., Phillips C. 2003.
- 338. Xiao T.C., York A.P., Williams V.C., Al-Megren H., Hanif A., Zhou X.Y., Green M.L.H. Preparation of molybdenum carbides using butane and their catalytic performance // Chem Mater 2000. V. 12. p. 3896–3905.
- 339. Xiao T.C., York A.P., Al-Megren H., Williams C.V., Wang H.T., Green M.L. Preparation and characterisation of bimetallic cobalt and molybdenum carbides // J Catal. 2001. V. 202. p. 100–109.
- 340. Zhang A., Zhu A., Chen B., Zhang S., Au C., Shi C. In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane // Catal. Commun. 2011. V. 12. p. 803–807.
- 341. Zhang S., Shi C., Chen B., Zhang Y., Zhu Y., Qiu J., Au C. Catalytic role of β-Mo<sub>2</sub>C in DRM catalysts that contain Ni and Mo // Catal. Today. 2015. V. 158. p. 254-258.

- 342. Pat. 3902917 USA. Process for the production of tungsten carbide catalyst adapted for use in fuel cells. Baresel D., Gellert W., Scharner p. 1975.
- 343. Darujati A. R.S., LaMont D.C., Thompson W.J.. Oxidation stability of Mo<sub>2</sub>C catalysts under fuel reforming conditions// Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. p. 397-407.
- 344. Mehdad A. Mixed metal carbides: understanding the synthesis, surface properties and catalytic activities, A dissertation submitted to the graduate faculty in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. University of Oklahoma. 2015. P. 180.
- 345. Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. Molybdenum carbide catalysts. I. Synthesis of unsupported powders // J. of Catalysis. 1987. V.106. p. 125-133.
- 346. Hanif A., York A.P.E., Sloan J., Green M.L.H. Study on the structure and formation mechanism of molybdenum carbides // Mater. Chem. 2002. V. 14. p. 1009-1015.
- 347. Kushkhov Kh. B., Kardanov A. L., Adamokova M. N., Electrochemical synthesis of binary molybdenum–tungsten carbides (Mo,W)<sub>2</sub>C from tungstate–molybdate–carbonate melts // Russian Metallurgy (Metally).2013. V. 2013. № 2. p. 79–85.
- 348. Izhar S., Yoshida M., Nagai M.. Characterization of cobalt-tungsten and molybdaenumtungsten carbides an anode catalyst for PEFC// Electrochimica Acta. 2009. V. 54. p. 1255-1262.
- 349. Ma Y., Guan G., Phanthong P., Hao X., Huang W., Tsutsumi A., Kusakabe K., Abudula A. Catalytic activity and stability of nickel-modified molybdenum carbide catalysts for steam reforming of methanol // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. p. 9485–9496.
- 350. Gu Y., Li Z., Chen L., Ying Y., Qian Y. Synthesis of nanocrystalline Mo<sub>2</sub>C via sodium coreduction of MoCl<sub>5</sub> and CBr<sub>4</sub> in benzene // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. p. 1119–1122.
- 351. Giordano C., Erpen C., Yao W., Antonietti M. Synthesis of Mo and W carbide and nitride nanoparticles via a simple "urea glass" route // Nano Lett. 2008. V. 8. p. 4659–4663.
- 352. Giordano C., Antonietti M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry// Nano Today. 2011. V. 6. p. 366–380.
- 353. Kirakosyan H. V., Nazaretyan Kh .T., Kirakosyan Kh.Gh., Tumanyan M.E., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.. Nanosize molybdenum carbide preparation by sol-gel combustion synthesis with subsequent fast heating // Химический журнал Армении. 2017. Т. 70. № 1-2. с. 11– 19.

- 354. Li P., Liu Z., Cui L., Zhai F., Wan Q., Li Z., Fang Z.Z., Volinsky A.A., Qu X. Tungsten carbide synthesized by low-temperature combustion as gas diffusion electrode catalyst// Int. J. Hydr. Chem. 2014. p. 1-10
- 355. Gryaznov V. M. Surface catalytic properties and hydrogen diffusion in palladium alloy membranes // Phys. Chem. 1986. V. 147. p. 123-132.
- 356. Gryaznov V.M., Orekhova N.V. Reactors with metal and metalcontaining membranes // In: Structured catalysts and reactors. Eds.: A.Cybulski and J.A. Moulijn. New York. M.Dekker, 1997. p.256.
- 357. А.С. 274092 СССР, Бюл. изобретений (21), (1970)
- 358. Wood B.J.. J. Catal., 1968. V. 11. p. 30
- 359. Грязнов В.М., Орехова Н.В. Катализ благородными металлами. Динамические особенности. -М.: Наука. 1989. 183 с.
- 360. Грязнов В.М., Мищенко А.П., Полякова В.П., Рошап Н.Р., Савицкий Е.М., Смирнов В.С., Храпова У.В., Шимулис В.И. Доклады АН СССР. 1973. Т.20. с. 624
- 361. Басов Н.Л., Грязнов В.М., Ермилова М.М. Дегидрирование циклогексанола с удалением водорода через мембранный катализатор // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. с. 218 – 219.
- 362. Itoh N., Machida T., Xu W.-C., Kimura H. Amorphous Pd-Si alloys for hydrogen-permeable and catalytically active membranes // Catal. Today. 1995. V.25. p. 241-247.
- 363. Basile A. Hydrogen production using Pd-based membrane reactors for fuel cells// Top. Catal. 2008. V. 51. p.107-122.
- 364. Gallucci F., Basile A., Iulianelli A. et al. CO-free hydrogen production by ethanol steam reforming in a Pd-Ag membranes// Fuel Cells. 2008. V. 8. p. 62-68.
- 365. Buxbaum R.E. // Sep. Sci. Technol. 1999. V. 34. p. 2113.
- 366. B.K.R. Nair, M.P. Harold // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. p. 6616
- 367. Ellert O.G., Tsodikov M.V., Novotortsev V.M. Certain aspects of the formation and identification of nanosized oxide components in heterogeneous catalysts prepared by different methods // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. p. 693-712.
- 368. Basile A., Tosti S., Capanelli G., Vitulli G., Iulianelli A., Gallucci F., Drioli E. Co-current and counter-current modes for methanol steam reforming membrane reactor: experimental study // Catal. Today. 2006. V. 118. p. 237 – 245.

- 369. Basile A., Gallucci F., Iulianelli A., De Falco M., Liguori Hydrogen production by ethanol steam reforming: experimental study of a Pd-Ag membrane reactor // S. Int. J. Chem. React. Eng. 2008. V. 6. A30.
- 370. Wang H., Cong Y., Zhu X., Yang W. Oxidative hydrogenation of propane in a dense tubular membrane reactor // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 79. No. 2. p. 351-356
- 371. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А С., Козицына Н Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Моисеев И.И. Углекислотный риформинг метана на пористых мембраннокаталитических системах // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. сС. 54-61.
- 372. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Шульмин Д.А. Углекислотная конверсия метана в мембранных реакторах – контакторе и дистрибьюторе // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. с. 139-143.
- 373. Zhu W., Xiong G., Han W., Yang W. Catalytic partial oxidation of gasoline to syngas in a dense membrane reactor // Catalysis Today. 2004. V. 93–95. p. 257–261
- 374. Liuzzi D., Perez Alonso F. J., Fierro G. Catalytic membrane reactor for the production of biofuels // Catalysis Today. 2016. V. 268. p. 37-45.
- 375. Giorno L., Drioli E. Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectives // Trends Biotechnol. 2001. V.18. p. 339–349.
- 376. Скудин В. В. Получение композиционных мембран со слоем материала массивного и нанесенного катализатора // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т.2. № 4. с. 303–317.
- 377. Dixon A.G. Innovations in catalytic inorganic membrane reactors, in: J.J. Spivey (Ed.), Catalysis, V. 14 of Specialist Periodical Reports. RSC Publishing. Chapter 2.1999. P. 40–92.
- 378. Westermann T., Melin T. Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications // Chemical Engineering and Processing. 2009. V. 48. p. 17–28.
- 379. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М.М., Шапир Б.Л. Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2003. № 3 (19). с. 2-31.
- Dittmeyer R., Caro J. Catalytic Membrane Reactors. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0117.

- 381. Basov N. L., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Yaroslavtsev A. B., Membrane catalysis in the dehydrogenation and hydrogen production processes // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82 (4). p. 352–368
- Drioli E., Giorno L. G. Encyclopedia of Membranes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2016. p. 2090.
- 383. Arora S., Prasad R. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts // RSC Adv. 2016. V. 6. p. 108668-108688.
- 384. Галиуллина Л.И. Проблемы и перспективы комплексного и эффективного использования попутного нефтяного газа в России // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т16. №22. с. 346-348.
- 385. Tang Song-Bai, Qui Fa-Li, Lu Shao-Jie. Kinetic studies of methane reforming with carbon dioxide // J. Natural gas reforming. 1997. V.6. №1, p.51-56.
- 386. Ioannides T., Verykios X. E. Application of a dense silica membrane reactor in the reactions of dry reforming and partial oxidation of methane // Catalysis Letters. 1996. № 36 p. 165– 169.
- 387. Silva F. S. A., Benachour M., Abreu M. C. A., Evaluating hydrogen production in biogas reforming in a membrane reactor // Brazilian Journal of Chemical Engineering. V. 32, № 1. p. 201–210.
- 388. Jokar S. M. et al. Pure hydrogen production in membrane reactor with mixed reforming reaction by utilizing waste gas: a case study // Processes, 2016, № 4, p. 1–15.
- 389. Sumrunronnasak S., Tantayanon S., Kiatgamolchai S., Sukonket T. Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 4. p. 2621-2630.
- 390. Garcia-Garcia F.R., Soria M.A., Mateos-Pedrero C., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Li K. Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates // Journal of Membrane Science. 2013. V. 435. p. 218-225
- 391. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Козицына Н.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н., Моисеев И.И. Углекислотный риформинг метана на пористых мембраннокаталитических системах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. №1. с. 54 – 61.

- 392. Федотов А.С., Антонов Д.О., Уваров В.И., Кривенцов В.В., Цодиков М.В. Синергетический эффект в процессе углекислотного риформинга метана на пористых керамических Ni-Co – мембранах // Доклады академии наук. 2014. Т. 459. №3. с. 309 – 311.
- 393. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В., Синтез мембранных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. с. 679–689.
- 394. Бухаркина Т. В., Баженова М. Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе-контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора // Химическая промышленность сегодня. 2013. №11. с.4-11.
- 395. Шульмин Д.А. Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов. Автор. дис. канд. наук. Москва, РХТУ. 2011.
- 396. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В., Шульмин Д.А. Углекислотная конверсия метана в мембранных реакторах – контакторе и дистрибьюторе // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 2. с. 139.
- 397. Pina M.P., Menendez M., Santamaria J. The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor<sup>^</sup> an efficient contactor for the combustion of volatite organic compounds // Applied Catalysis B: Environmental. 1996. № 11. p. 19-27.
- 398. Александров А.В., Гаврилова Н.Н. Кислов В.Р., Скудин В.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т.7. № 4. с. 293-302.
- 399. Александров А.В., Гаврилова, Н.Н. Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства гидрозолей триоксида вольфрама // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. № 2 (142) с. 47-55.
- 400. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Назаров В.В., Скудин В.В. Получение WC- катализатора углекислотной конверсии метана золь-гель методом // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики»: сб.тезисов докладов. – М.: Издательская группа «Граница». 2013. с. 44
- 401. www.micromeritics.com. дата обращения 23.03.2020 г.
- 402. Reddy B.M., Saikia P., Bharali P. et.al. Highly dispersed ceria and ceria-zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications // Cat. Today. 2009. V. 141. p. 109 -114.

- 403. Bensaid S., Piumetti M., Novara C. et.al. Catalytic oxidation of CO and soot over Ce-Zr-Pr mixed oxides synthesized in a multi-inlet vortex reactor: effect of structural defects on the catalytic activity // Nanosc. Res. Let. 2016. 11:494.
- 404. Chen L., Fleming P., Morris V. et. al. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. p. 12909–12919.
- 405. Мячина М. А., Полякова Ю. А., Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Колесников В. А. Композиционный адсорбент ZrO<sub>2</sub>–углеродные нанотрубки для очистки водных растворов от бора // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. №. 6. с. 740 745.
- 406. Kluczka J. Boron Removal from Aqueous Solutions using an Amorphous Zirconium Dioxide // Int. J. Environ. Res. 2015. V. 9. p. 711–720.
- 407. Kamimura A, Endo M.. CO<sub>2</sub> adsorbtion-desorbtion performance of mesoporous zirconium hydroxide with robust water durability // Phys.Chem.Chem.Phys. 2016. V.18. p. 2699 2709.
- 408. Thommes M.. Physical Adsorbtion Characterization of Nanoporous Materials // Chemie Ingenieur Technik. 2010. V. 82. № 7. p. 1059 1073.
- 409. Filho de Almeida C., Zarbin A.J.G. Porous carbon obtained by the pyrolysis of TiO<sub>2</sub>/Poly(furfurol alcohol) nanocomposite: preparation, characterization and utilization for adsorbtion of reactive dyes from aqueous solution // J. Braz. Chem. Soc. 2006. V. 17. № 6. p. 1151 – 1157.
- 410. Kushkhov K.B., Kardanov A.L., Adamokova M.N. Electrochemical synthesis of binary molybdenum-tungsten carbides (Mo,W)<sub>2</sub>C from tungstate-molybdate-carbonate melts // Russ. Metall. 2013. p. 79–85.
- 411. Arzola-Rubio A., Camarillo-Cisneros J., Fuentes-Cobas L., Collins-Martinez., De la Torre-Saenz L., Paraguay-Delgado F. Enhanced optical properties of W<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 0,33H<sub>2</sub>O solid solutions with tunable band gaps // Superlattices and Microstructures. 2015. V. 81. p. 175 – 184.
- 412. Morandi S., Paganini M.C., Giamello E., Bini M., Capsoni D., Massarotti V., Ghiotti G. Structural and spectroscopic characterization of Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> mixed oxides // J. of Solid State Chemistry. 2009. V.182. p. 3342 – 3352.
- 413. Гаврилова Н.Н., Круглая Т.И., Мячина М.А., Назаров В.В., Скудин В.В. Структурированный носитель на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. №1. с. 29 – 35.

- 414. Мячина М.А. Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Мо<sub>2</sub>С золь-гель методом. Дисс. канд.наук. 2019. Москва. РХТУ. 151 с.
- 415. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
- 416. Адаму А., Кислов В.Р., Скудин В.В. Материальный баланс углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе-контакторе // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. с.17-20.
- 417. Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows Fundametals and simulation. Applied Mathematics. New York: Springer, 2005. 818 p.
- 418. Rao G.R., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. V. 2 Pp. 122-134.
- 419. Izu N., Kishimoto H., Omata T., Ono K., Otsuka–Yao–Matsuo S. // Sci. and Tech. of Adv. Mat. 2001. V. 2. p. 397.
- 420. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO2-Containing materials// Catal. Review. 1996. V. 38. № 4. p. 439-520.
- 421. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts// J. Alloys and Compounds. 2001. V. 323–324.
  p. 584-591.
- 422. Iglesias Juez A., Martines Arias A., Fernandez Garcia M. Metal promoter interfase in Pd(Ce,Zr)O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effect of thermal aging // J. Catal. 2004. V. 221. p. 148–161.
- 423. Wang J.A., Chen L.F., Valenzuela M.A., Moutoya A., Salmones J., Pas Del Angel // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 230. p. 34.
- 424. Cao J.–L., Wang Y., Zhang T.–Y., Wu S.–H., Yuan Z.–Y. // Apl. Catal. B. 2008. V. 78. p. 120.
- 425. Deshmukh S.S., Zhang M., Koovalchuk V.I., d'Hri J.L. Effect of SO<sub>2</sub> on CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> // App. Catal. B: environmental. 2003. V. 45. p. 135–145.
- 426. Wang J.A., Valenzuela M.A., Castillos J. Salmones M. Moran Rineda. Studies of zirconia doped ceria nanomaterials for CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation // Sol–Gel Sci. and Tech. 2003. V. 26. p. 879–882.
- 427. Яровая О.В. Синтез и основные коллоидно-химические свойства гидрозолей Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CuO. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.

- 428. Moreno M., Bergamini L., Baronetti G.T., Laborde M.A., Marino F.J. Mechanism of CO oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts // Int. J. of Hydrogen energy. 2010. V. 25. p. 5918 – 5924.
- 429. Lavoie J.-M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentallfriendly approach to the increasing natural gas exploitation // Frontiers in Chemistry. Chemical Engineering. 2014. V.2. p. 1 – 17.
- 430. Cheng J. M., Huang W. Effect of Cobalt (Nickel) Content on the Catalytic Performance of Molybdenum Carbides in Dry-Methane Reforming // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. N2. p. 185-193.
- 431. Roohi P., Alizadeh R., Fatehifar E. Dry reforming of methane over nano-Mo2C/Al2O3 catalyst: Effect of carburization conditions on excess carbon deposition // Energy sources, part a: recovery, utilization, and environmental effects. 2016. V. 38.N. 24. p. 3565–3571.
- 432. Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production A review // Renewable ans sustainable energy reviews. 2017. V. 75. p. 1101 1129.
- 433. Lyer M.V., Norcio L.P., Kugler E.L., Dadyburjor D.B. Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. p. 2712 – 2721.
- 434. Tominaga H., Nagai M. Theoretical study of methane reforming on molybdenum carbide // Applied Catalysis A: General. 2007. № 328. p. 35-42.
- 435. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. Т. 74. № 12. 2005. с. 1216-1245.
- 436. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Соросовский журнал. с. 19-33.
- 437. Brungs A. J. et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts // Catalysis Letters. 2000. V. 70. p. 117-122.
- 438. Darujati A. R.S., Thomson W. J. Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 296. P. 139-147.
- 439. Naito S., Tsuji M., Miyao T. Mechanistic difference of the CO2 reforming of CH4 over unsupported and zirconia supported molybdenum carbide catalysts // Catalysis Today. 2002.
  V. 77 p. 161-165.

- 440. Hunt S.T., Nimmanwudipong T., Roman-Leshkov Yu. Engineering non-sintered, metalterminated tungsten carbide nanoparticles fo catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. p. 1-7.
- 441. Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 374 p. 983-991.
- 442. Дытнерский Ю.И., Брыков. В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. – 344 с.