

УДК 541.128.13

## Влияние размера кристаллитов оксида хрома(III), полученных термолизом карбоксилатного комплекса, на их каталитические свойства в реакции окисления CO

Г. Р. Космамбетова, К. С. Гавриленко, В. И. Гриценко, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kosmambetova@ukr.net

*Обнаружена немонотонная зависимость активности в реакции окисления CO от размера кристаллитов оксида хрома в диапазоне 10—50 нм в составе катализаторов, приготовленных путем механического смешивания оксида алюминия и продуктов терморазложения карбоксилатного комплекса хрома при 300—700 °С. Показано, что максимальная активность в реакции окисления CO достигается для катализаторов, в которых размер кристаллитов оксида хрома составляет 23 нм.*

**Ключевые слова:** наночастицы, оксид хрома, рентгенофазовый анализ, окисление CO.

Оксиды хрома(III) являются активными компонентами катализаторов гидрирования, окисления, дегидратации органических соединений и парового риформинга CO [1, 2]. Благодаря высокой температуре плавления (2435 °С) и устойчивости к восстановлению добавки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно повышают термическую устойчивость функциональных материалов, включая катализаторы для высокотемпературных процессов [3, 4]. Их эффективность значительно повышается при уменьшении размерных характеристик до нанометрового диапазона [5].

Карбоксилаты хрома являются удобными исходными соединениями для приготовления наноразмерных оксидов заданного состава и структуры [6]. Путем термического разложения гетерометаллических карбоксилатных комплексов переходных металлов можно получать простые и сложные оксиды заданного состава, поскольку структура целевого соединения будет предопределяться уже существующей системой мостиковых лигандов в исходных комплексных соединениях. Кроме того, невысокая температура синтеза (не более 300 °С), а также газообразные продукты, образующиеся в процессе термической деструкции исходных комплексов и препятствующие спеканию оксидов, способствуют формированию частиц размером меньше 10 нм. Полученные данным способом наноразмерные оксидные катализаторы, в том числе и шпинельной структуры, проявляют высокую каталитическую активность в

процессах восстановления оксидов азота и глубокого окисления метана [7—9].

Метод простого механического смешивания наноразмерных оксидов переходных металлов с носителем-разбавителем позволяет получить более активные катализаторы окисления CO, чем катализаторы аналогичного химического состава, но приготовленные методом пропитки [10]. В качестве такого разбавителя в настоящей работе использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Цель настоящей работы — установить влияние размера частиц оксида хрома, приготовленных путем термолиза карбоксилатных комплексов хрома, на их каталитические свойства в модельной реакции окисления CO.

### Экспериментальная часть

Комплекс [Cr<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> синтезировали по методике [11]. Образцы оксида хрома получали путем прокалывания исходного комплекса на воздухе при температуре 300—700 °С в течение 5 ч. Катализаторы готовили путем механического смешивания оксидов хрома (10 % мас.), полученных путем термолиза трехъядерного комплекса, и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90 % мас.) с величиной удельной поверхности 220 м<sup>2</sup>/г. После смешения с разбавителем  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величина удельной поверхности образцов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 236—218 м<sup>2</sup>/г. В зависимости от температуры прокалывания хромсодержащего комплекса получены образцы Cr-300, Cr-400, Cr-500, Cr-600 и Cr-700.

Структурные и текстурные характеристики продуктов разложения трехъядерного комплекса  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  в катализаторах 10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

Образец	Фазовый состав	Размер частиц, $\pm 0,5$ , нм	$S_{\text{уд}} \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{рФА}} \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$ катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание кристал. фазы, %
Cr-300	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	10	240	115	236	47
Cr-400	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	14	144	82	232	57
Cr-500	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	19	108	60	228	55
Cr-600	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	23	47	50	220	100
Cr-700	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	46	25	25	218	100
—	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	220	

Фазовый состав наноразмерных оксидов и катализаторов изучали с использованием дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, отфильтрованное никелем,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Индексацию рентгенограмм и фазовый состав проводили согласно [12]. Размер зерен кристаллитов определяли по уравнению Шеррера [13].

Удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  оксидов хрома и приготовленных на их основе смешанных катализаторов определяли по тепловой десорбции аргона с поверхности образца, используя хроматографический контроль. Для расчета удельной поверхности по рентгеновским данным использовали формулу  $S_{\text{рФА}} = 6000/\rho d$ , где  $\rho$  — истинная плотность, равная для оксида хрома(III)  $5,21 \text{ г/см}^3$  [14, 15];  $d$  — размер зерен кристаллитов, определенный по формуле Шеррера. Содержание кристаллической фазы в оксиде хрома оценивали путем сопоставления величин их удельной поверхности, определенной разными методами:  $S_{\text{рФА}}/S_{\text{уд}} \cdot 100 \%$ .

Каталитическую активность образцов характеризовали конверсией CO в  $\text{CO}_2$ , которую определяли в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и объемной скорости газовой смеси  $6000 \text{ ч}^{-1}$ , содержащей 2 % CO и 1 %  $\text{O}_2$  в гелии. Величину удельной скорости определяли как количество превращений CO в  $\text{CO}_2$ , выраженное в миллимолях и отнесенное к  $1 \text{ м}^2$  поверхности оксида хрома в секунду ( $\text{ммоль/м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ), рассчитанных из значений конверсии CO при  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Анализ реагентов и продуктов реакции ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) проводили хроматографически (детектор по теплопроводности).

### Результаты и обсуждение

Фазовый состав, размер кристаллитов и удельная поверхность оксидов хрома, полученных в процессе термолиты трехъядерного комплекса хрома при различных температурах, представлены в таблице. Дифрактограмма образца, полученного прокалива-

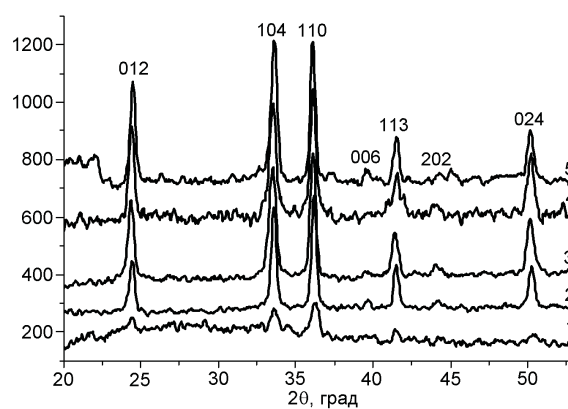


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов хрома — продуктов разложения трехъядерного комплекса  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  при температурах 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4) и 700  $^\circ\text{C}$  (5).

нием комплекса  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  в течение 5 ч при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , свидетельствует о том, что продукт терморазложения представлен в основном рентгеноаморфной фазой, на фоне которой появляются довольно широкие, но отчетливые рефлексы (рис. 1.). Их ширина непосредственно связана с размером частиц образующихся оксидов. Индексация найденных рефлексов позволяет отнести их к ромбоэдрической фазе  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры разложения приводит к увеличению интенсивности всех рефлексов на дифрактограммах, что, по-видимому, связано с укрупнением частиц оксида хрома(III) при повышении температуры разложения. Никаких новых рефлексов, которые можно было бы отнести к другим окисленным фазам хрома, на дифрактограмме не обнаруживается. Следует отметить, что в отличие от наноразмерных оксидов железа, синтезированных по аналогичной методике [9], фазовый состав продуктов разложения трехъядерных комплексов хрома остается неизменным. Следовательно, при разложении трехъядерных комплексов хрома

формируется  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и не наблюдается образования промежуточной метастабильной  $\gamma$ -формы гидроксида хрома.

Средний размер кристаллитов  $\alpha$ -фазы оксида хрома, полученного при 300 °С, составляет 10 нм, при этом образец характеризуется достаточно высокой удельной поверхностью — 240 м<sup>2</sup>/г (таблица). Повышение температуры разложения комплекса до 400, 500 и 600 °С приводит к сужению рефлексов на дифрактограммах, что отражает увеличение размеров зерен кристаллитов до 14, 19 и 23 нм соответственно. Величина удельной поверхности образцов Cr-400 и Cr-500 составляет 144 и 108 м<sup>2</sup>/г соответственно. Следует отметить, что величины удельной поверхности оксидов хрома, измеренные по тепловой десорбции аргона, превосходят аналогичные значения, рассчитанные из рентгеновских данных и составляющие 82 и 60 м<sup>2</sup>/г (таблица). Соответственно, кроме окристаллизованной фазы  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически во всех образцах присутствует рентгеноаморфная фаза оксида хрома, которая и дает вклад в величину удельной поверхности, определенной по низкотемпературной десорбции аргона. Если сделать допущение, что доля рентгеноаморфной и окристаллизованной фаз пропорциональна величине удельной поверхности, определенной разными методами, то из данных, представленных в таблице, следует, что в катализаторе Cr-300 большая часть оксида хрома (53 %) находится в рентгеноаморфном состоянии. В образцах Cr-400 и Cr-500 кристаллическая фаза является преобладающей и составляет 55—57 %. В катализаторе Cr-600 рентгеноаморфная фаза отсутствует. Повышение температуры разложения комплекса хрома до 700 °С приводит к увеличению среднего размера кристаллитов до 46 нм и снижению удельной поверхности до 25 м<sup>2</sup>/г, которая совпадает с величиной удельной поверхности, рассчитанной из рентгеновских данных, и указывает на присутствие только кристаллической фазы.

Полученные результаты демонстрируют, что при одинаковых условиях терморазложения использованный нами метод обеспечивает получение кристаллитов меньшего размера по сравнению с традиционным методом осаждения из неорганических солей. Так, в работе [16] кристаллиты  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены методом осаждения нитрата хрома гидроксидом натрия с последующим прокаливанием образовавшегося осадка при 200—1000 °С с интервалом в 100 °С. После прокаливания при 200—300 °С на рентгенограммах не обнаруживались интенсивные дифракционные максимумы. После прокаливания при 400, 500, 600 и 700 °С размер кристаллитов составлял 25, 33, 36 и 42 нм, а величина удельной поверхности — 51, 45, 41 и 33 м<sup>2</sup>/г соответственно.

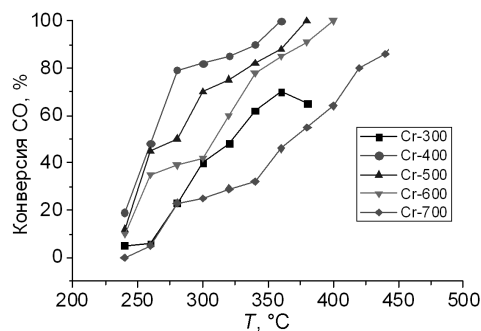


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии СО на катализаторах 10 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Отметим, что приведенные в работе величины удельной поверхности практически полностью совпадают с рассчитанными нами по формуле  $S_{рФА} = 6000/\rho d$  величинами для этих катализаторов: 52, 46, 42 и 33 м<sup>2</sup>/г. Из сравнения размерных характеристик оксидов хрома, синтезированных нами и авторами работы [16], следует, что метод термолитиза карбоксилатного комплекса хрома при 300—600 °С позволяет получить кристаллиты  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером в 1,5 раза меньше, чем в случае простого соосаждения. Однако при повышении температуры прокаливания до 700 °С образец на основе карбоксилатного комплекса спекается так же, как и прокаленный при 700 °С образец, полученный в работе [16], что следует из практически одинаковых размеров кристаллитов 42 и 46 нм.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что наиболее активными являются образцы на основе оксидов хрома, полученных при 400—600 °С. На этих катализаторах, содержащих окристаллизованные наночастицы оксида хрома размером 14, 19 и 23 нм, 10 %-ная конверсия СО достигается при температуре ниже 240 °С, а при 380—400 °С монооксид углерода окисляется полностью. Самые низкие показатели активности демонстрируют катализаторы Cr-300 и Cr-700. Температура достижения 10 % конверсии СО для обоих образцов составляет 270 °С. На образце Cr-700 СО окисляется полностью при 460 °С, а на образце Cr-300 максимальная конверсия достигает 70 % при 360 °С. Таким образом, по активности в реакции окисления СО, характеризуемой температурой достижения 100 % конверсии СО, катализаторы располагаются в следующей последовательности: Cr-400 ≥ Cr-500 > Cr-600 > Cr-700 > Cr-300.

Как известно, реакция окисления СО на оксидах металлов является структурно-чувствительной, что обуславливает зависимость удельной скорости реакции, отнесенной к величине поверхности активной фазы, от размера наночастиц оксида [17]. На рис. 3. приведена зависимость изменения удельной скорости  $v$ , рассчитанной из значений конверсии СО при

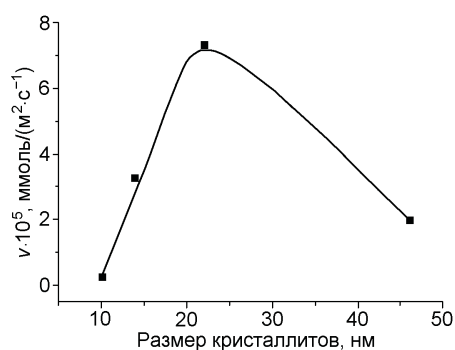


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности от размера кристаллитов оксида хрома в катализаторах 10 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

260 °С, от размера кристаллитов оксида хрома. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, активность хромсодержащих катализаторов немонотонно зависит от размера кристаллитов оксида хрома. Наибольшее количество превращений молекул СО на 1 м<sup>2</sup> оксида хрома приходится на катализатор с размером кристаллитов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 23 нм. Кристаллиты большего или меньшего размера проявляют меньшую активность в реакции окисления СО. Известно, что активность катализаторов с размером частиц активного компонента выше 10 нм определяется главным образом доступностью активной фазы для реагентов, которая, в свою очередь, зависит от комплекса геометрических факторов: размера наночастиц, степени их агломерации и наличия межзеренных границ [18].

Сравнение результатов исследования в реакции окисления СО катализаторов 10 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с аналогичными результатами для системы 10 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9] показывает, что, в отличие от оксидов железа, полученных также термоллизом карбоксилатного комплекса, в процессе терморазложения карбоксилатного комплекса хрома не наблюдается образование метастабильной γ-фазы, поэтому изменения удельной скорости от размера кристаллитов можно отнести только к одной фазе — α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученный результат нельзя объяснить только проявлением эффекта, обусловленного размером кристаллитов. Очевидно, немаловажное влияние на активность катализаторов оказывает наличие неокристаллизованной рентгеноаморфной фазы, присутствующей в образцах, прокаленных при температурах 300—600 °С. В образце Cr-300 рентгеноаморфная фаза является преобладающей, что объясняет его невысокую активность, несмотря на присутствие в нем кристаллитов оксида хрома размером 10 нм. Кроме того, аморфная фаза легче спекается, что может быть причиной резкого снижения активности катализатора Cr-300 при повышении температуры опыта до 360 °С. Повы-

шение доли окристаллизованной фазы от 47 до 57 % при увеличении размера наночастиц от 10 до 14 нм приводит к возрастанию на порядок удельной скорости окисления СО при 260 °С от 0,27·10<sup>5</sup> до 3,24·10<sup>5</sup> ммоль/м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Наиболее высокий показатель удельной скорости 7,3·10<sup>5</sup> ммоль/м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> наблюдается для катализатора Cr-600, в котором активный компонент оксид хрома находится только в кристаллическом состоянии. Несмотря на то что содержание кристаллической фазы оксида хрома в катализаторе Cr-700 составляет 100 %, его активность значительно ниже, чем для образца Cr-600, что, по-видимому, связано с увеличением размера кристаллитов до 46 нм. Известно, что аморфные системы на основе оксида хрома(III), в которых отсутствуют окристаллизованные частицы, характеризуются ограниченной диффузией кислорода, не обладают высокой проводимостью, что ухудшает их функциональные свойства, в том числе каталитические [19—22]. Более низкие показатели активности, наблюдаемые для катализаторов с размером кристаллитов 10—19 нм, по всей видимости, обусловлены не столько их размером, сколько содержанием кристаллитов в активной фазе катализаторов Cr-300 — Cr-500, которое составляет 47—57 %.

Таким образом, показано, что использование метода термоллиза карбоксилатного комплекса хрома позволяет получить кристаллиты оксида хрома меньшего размера по сравнению с кристаллитами, синтезированными методом соосаждения и прокаленными при тех же температурах. Повышение температуры прокаливания таких образцов от 300 до 700 °С приводит к увеличению размера кристаллитов оксида хрома от 10 до 46 нм. При этом каталитическая активность образцов в зависимости от размера наночастиц оксида хрома проходит через максимум. Наибольшую активность проявляет катализатор Cr-600 с размером кристаллитов 23 нм, что, по-видимому, обусловлено отсутствием в нем неактивной рентгеноаморфной фазы.

Авторы выражают благодарность М. Р. Канцеровой за ценные замечания и предложения.

Работа выполнена при поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий».

#### Литература

1. *Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A.* // *Catal. Today.* — 1999. — **51**, N 2. — P. 223—232.
2. *Патент* 2157279 Россия. Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром. — Оpubл. 17.12.99.
3. *Maniecki T. P.* // *Catal. Today.* — 2011. — **176**, N 1. — P. 215—218.

4. Pei Z., Zheng X., Li Z. // J. Nanosci. and Nanotechnol. — 2016. — **16**, N 5. — P. 4655—4671.
5. Ren Y., Ma Z., Qian L. et al. // Catal. Lett. — 2009. — **131**, N 1. — P. 146—154.
6. Ponomarev V. I., Filipenko O. S., Atovmyan L. O. et al. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. — 1982. — **262**. — P. 346—351.
7. Гавриленко К. С., Миронюк Т. В., Ильин В. Г. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — **38**, № 2. — С. 110—115. — [Theor. Exp. Chem. — 2002. — **38**, N 2. — P. 118—124 (Engl. Transl.)].
8. Канцерова М. Р., Гавриленко К. С., Космамбетова Г. Р. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — **39**, № 5. — С. 310—316. — [Theor. Exp. Chem. — 2003. — **39**, N 5. — P. 322—329 (Engl. Transl.)].
9. Космамбетова Г. Р., Стрижак П. Е., Гавриленко К. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2006. — **42**, № 5. — С. 300—305. — [Theor. Exp. Chem. — 2006. — **42**, N 5. — P. 308—313 (Engl. Transl.)].
10. Кальчук Н. С., Стрижак П. Е., Космамбетова Г. Р. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — **44**, № 3. — С. 165—169. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 3. — P. 172—177 (Engl. Transl.)].
11. Fujihara T., Aonahata J., Kumakura S. et al. // Inorg. Chem. — 1998. — **37**. — P. 3779—3784.
12. PCPDFWIN 84-0314
13. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. и др. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. — Новосибирск : Наука, 1978.
14. Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. — Oxford : Oxford univ. press, 1997.
15. Неорганические соединения хрома / Под ред. В. А. Рябина и др. — Л. : Химия, 1981.
16. Makhlof S. A., Bakr Z. H., Al-Attar H. et al. // Mater. Sci. and Eng. B. — 2013. — **178**, N 6. — P. 337—343.
17. Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 1. — С. 1—19. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 1. — P. 2—21 (Engl. Transl.)].
18. Стрижак П. Е., Трипольский А. И., Космамбетова Г. Р. и др. // Кинетика и катализ. — 2011. — **52**, № 1. — С. 131—142.
19. Kawabata A., Yoshinaka M., Hirota K. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — **78**, N 8. — С. 2271—2273.
20. Mahmoud H. R. // J. Mol. Catal. A. — 2004. — **392**. — P. 216—222.
21. Gunnawiek R. F. K., Mendes G. F., KIminami R. H. et al. // Mater. Lett. — 2014. — **129**. — P. 54—56.
22. Jankovsky O., Sedmidubsky D., Sofer Z. et al. // Ceram. Int. — 2015. — **41**, N 3. — P. 4644—4650.

Поступила в редакцию 14 июля 2017 г.

В окончательном варианте 19 июля 2017 г.

## Вплив розміру кристалітів оксиду хрому(III), одержаних термолізом карбоксилатного комплексу, на їх каталітичні властивості в реакції окиснення CO

Г. Р. Космамбетова, К. С. Гавриленко, В. І. Гриценко, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kosmambetova@ukr.net

*Виявлено немонотонну залежність активності в реакції окиснення CO від розміру кристалітів оксиду хрому в діапазоні 10—50 нм у складі катализаторів, приготовлених шляхом механічного змішування оксиду алюмінію і продуктів терморозкладу карбоксилатного комплексу хрому при 300—700 °С. Показано, що максимальна активність у реакції окиснення CO досягається для катализаторів, у яких розмір кристалітів оксиду хрому становить 23 нм.*

**Ключові слова:** наночастинки, оксид хрому, рентгенофазовий аналіз, окиснення CO.

## Influence of the Size of Chromium(III) Oxide Crystallites Obtained by the Carboxylate Complex Thermolysis on Their Catalytic Properties in the CO Oxidation

G. R. Kosmambetova, K. S. Gavrylenko, V. I. Grytsenko, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: kosmambetova@ukr.net

*A nonmonotonic dependence of the activity on the particle size of chromium oxide in the range of 10-50 nm in the catalysts prepared by mechanical mixing of aluminum oxide and the products of thermal decomposition of chromium carboxylate complex at 300-700 °C was observed. It is shown that the maximum activity in the oxidation of CO is achieved for catalysts in which the size of the chromium oxide crystallites is 23 nm.*

**Key words:** nanoparticles, chromium oxide, X-ray diffraction, oxidation of CO.