

Изучение окислительной способности наноразмерных катализаторов на основе CeO_2 в процессе каталитической реакции

И.Г. Альперович¹, Н.Ю. Смоленцев¹, О.В. Сафонова², Д.А. Ван Бокховен^{2,3} и А.В. Солдатов¹

¹НОЦ «Наноразмерная структура вещества», Южный федеральный университет, Россия

²Институт Поля Шеррера, Виллиген, 5232, Швейцария

³Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, 8093, Швейцария

Диоксид церия является уникальным материалом, способным обратимо накапливать внутри себя кислород и впоследствии выделять его в восстанавливающей среде. Каталитические свойства основанных на CeO_2 материалов в значительной степени зависят от поверхностной морфологии и присутствия Се-замещающих легирующих примесей [3,4]. Наноразмерный диоксид церия представляет особый интерес вследствие большой относительной площади поверхности и высокой концентрации ненасыщенных химических связей. Однако зависимость между локальным окружением атомов церия и реактивной способности нанокатализаторов на основе диоксида церия до сих пор остается невыясненной.

В данной работе представлены результаты определения окислительного состояния и ближайшего окружения атомов церия в наночастицах диоксида CeO_2 , измеренные в различных окислительно-восстановительных условиях – в атмосфере CO и O_2 – с помощью методики рентгеновской спектроскопии поглощения *in situ* в режиме флуоресцентного детектирования $\text{Ce}L_1$ линии с высоким разрешением (HERFD XAS). Данная методика позволяет добиться высокого разрешения экспериментальных спектров, решая проблему низкого спектрального уширения, связанного с конечным временем жизни фотоиндуцированной дырки. Полученные спектры сравниваются с результатами теоретических расчетов. Новизна

работы заключается в использовании детектирования эмиссионной линии CeL_1 вместо обычно применяемой линии CeL_3 , что позволило избежать многоэлектронных эффектов и провести теоретические расчеты в рамках одноэлектронного приближения. В целях улучшения экспериментального разрешения, были получены спектры в режиме регистрации HERFD XAS [5,6].

Эксперимент и теория

Наночастицы диоксида церия CeO_2 в форме многогранников среднего размера 9 нм были приготовлены методом гидротермального синтеза согласно работе [7]. Платиновые наночастицы (массовая доля 1,5%) размерами в пределах между 1 и 2 нм были осаждены используя методику начальной влажной пропитки раствором азотистой кислоты платины, с последующим обжигом на воздухе при $T=400^\circ C$ и восстановлением в атмосфере 5% H_2 при $T=350^\circ C$.

Эксперимент по получению традиционных спектров рентгеновского поглощения (XAS) был проведен на лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS Южного Федерального Университета с использованием $Ge(311)$ кристалла-монокроматора. Измерения спектров с высоким разрешением CeL_1 HERFD XAS осуществлялись на станции SuperXAS синхротрона Swiss Light Source (институт Поля Шерера, Швейцария) с использованием двойного $Si(111)$ кристалла-монокроматора и мульти-кристального эмиссионного спектрометра Иогановского типа [8]. Последний спектрометр оснащен тремя кристаллами $Si(111)$ с радиусом изгиба в 1000 мм, настроенными на отражение плоскостью 333 на максимуме линии эмиссии $CeL\gamma_3$, соответствующей внутриатомному электронному переходу между оболочками N_3-L_1 .

Спектр за CeL_1 -краем был рассчитан теоретически в рамках приближения присоединенных плоских волн, реализованного в программе Wien2k [9]. Учет обменно-корреляционных эффектов был проведен с помощью обобщенного градиентного приближения по схеме Пердю-Бюрке-

Эрнцерхофа (GGA-PBE) [10]. В ходе расчетов использовались кристаллические структуры фаз диоксида церия CeO_2 и кислородно-дефицитного соединения Ce_7O_{12} .

Результаты и обсуждение

Естественная ширина атомных уровней $\text{Ce } L_1$ и N_3 составляет 4,2 and 1,6 эВ, соответственно [11,12]. Следовательно, спектры HERFD XAS, измеренные по линии эмиссии $\text{Ce}L\gamma_3$ (переход N_3-L_1), обеспечивают лучшее энергетическое разрешение по сравнению с измерением спектров XAS в режиме «на прохождение». Полное спектральное уширение в режиме регистрации линии $\text{Ce}L\gamma_3$ HERFD оценивается в 2,7 эВ [13], учитывая разрешение кристалла-анализатора (2 эВ) и монохроматора (0,6 эВ).

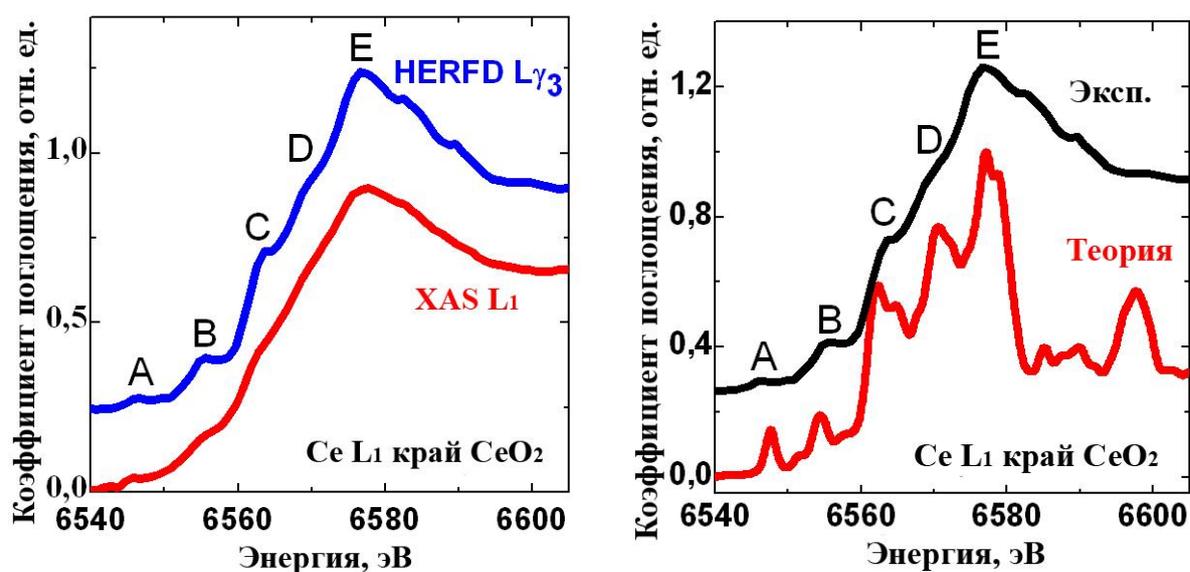


Рис. 1. – (слева) спектры $\text{Ce}L_1$ XAS массивного образца диоксида церия CeO_2 , измеренные в режиме «на прохождение» (красная кривая), и в режиме HERFD по линии эмиссии $\text{Ce}L\gamma_3$; (справа) сравнение экспериментального (черный) и теоретического (красный) спектров диоксида церия.

На рис. 1 (слева) сравниваются спектры HERFD за $\text{Ce}L_1$ -краем со спектрами, измеренными в режиме «на прохождение». Видно, что

особенности В и С становятся более выраженными при использовании режима регистрации флуоресценции линии $L\gamma_3$. Поскольку спектры HERFD за CeL_1 -краем имеют богатую тонкую структуру, данный экспериментальный метод обеспечивает повышенную чувствительность к локальной атомной и электронной структуре атомов церия в присутствии кислородных вакансий. Правая часть рис. 1 содержит теоретический спектр за L_1 -краем Ce соединения CeO_2 . Расчеты проводились как в основном состоянии, так и с учетом т.н. суперячейки и основной дырки на $2s$ -уровне Ce. Второй метод не привел к заметным изменениям теоретических спектров, которые согласуются с экспериментом уже в случае приближения основного состояния.

На рис. 2 показано влияние внедрения кислородных вакансий на HERFD-спектр рентгеновского поглощения за CeL_1 -краем нанокатализатора Pt- CeO_2 в процессе взаимодействия с CO при $T=150^\circ C$. В восстановительной атмосфере степень окисления церия и локальная атомная структура вокруг атомов церия претерпевает изменения. Для сравнения, в качестве модельной для диоксида церия с низким содержанием кислородных вакансий была использована структура соединения Ce_7O_{12} [14]. Две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов церия в Ce_7O_{12} можно рассматривать как центры Ce с одной или двумя вакансиями кислорода в первой координационной сфере. Экспериментально наблюдаемые изменения формы спектров, особенно заметные в области пика С, хорошо воспроизводятся теоретически. При этом более выраженная тонкая структура теоретических спектров по сравнению с экспериментальными данными обусловлена уширением последних вследствие конечного времени жизни дырки и влияния монохроматора. Спектральная особенность, лежащая ниже по энергии, обусловлена атомами остаточного восстановленного церия.

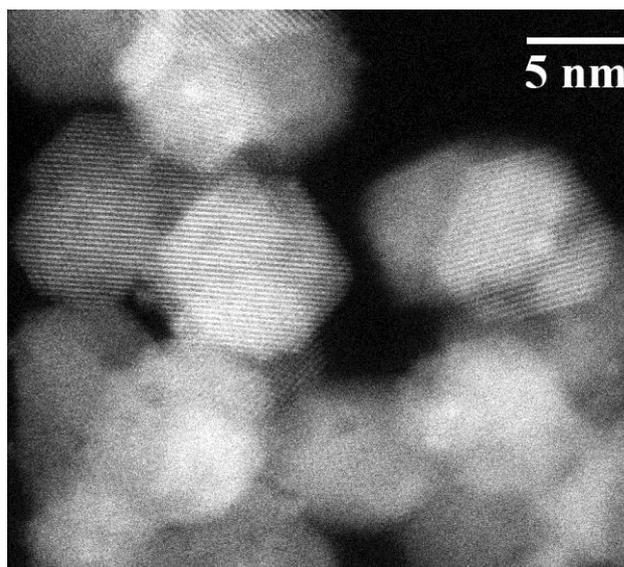
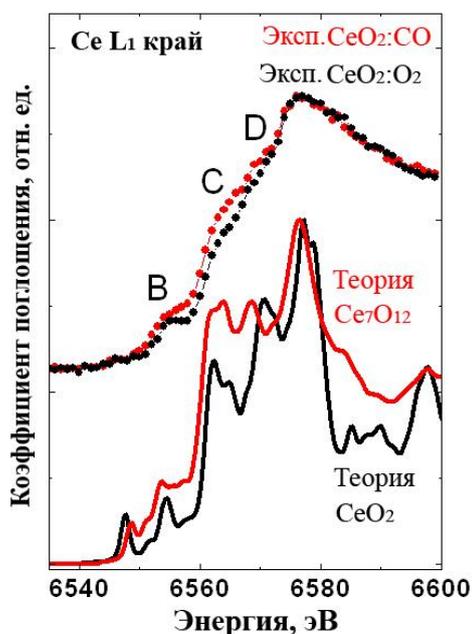


Рис. 2. – (слева) экспериментальные спектры CeL_1 XAS, измеренные в режиме HERFD для наночастиц $1,5\%Pt/CeO_2$ в форме многогранников в атмосфере 4% кислорода (черные кружки) и 5% CO при $T=150^\circ C$ (красные кружки), снизу – теоретические спектры CeO_2 (черная линия) и Ce_7O_{12} (красная линия); (справа) изображение нанокатализатора Pt- CeO_2 с массовой долей платины 1,5% с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии.

Заключение

Спектроскопия XAS за краем CeL_1 с помощью методики HERFD позволила определить окислительное состояние атомов церия наночастицах диоксида церия активированного наночастицами платины. Атомная структура ближнего окружения ионов церия в катализаторе на основе диоксида церия $1,5\%Pt-CeO_2$ была найдена для различных окислительно-восстановительных условий. Обнаружено заметное изменение околосредовой структуры спектров CeL_1 в ходе циклического процесса восстановления в атмосфере 4% O_2 и 5% CO. В отличие от спектров XAS за CeL_3 -краем, спектроскопия HERFD линии L_1 отлично поддается теоретическому моделированию с применением доступных программных средств в рамках одноэлектронного приближения. Экспериментально наблюдаемые

спектральные особенности были успешно воспроизведены в теоретических расчетах структур стехиометрического диоксида церия CeO_2 и обедненного кислородными вакансиями Ce_7O_{12} . Спектроскопия XAS на основе методики HERFD дает уникальную возможность определения структуры кислород-обедненного диоксида церия.

Благодарности

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК №11.519.11.2039. Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам синхротрона SLS за предоставленное экспериментальное время на станции SuperXAS и компьютерному центру ЮГИНФО Южного Федерального Университета за предоставленное компьютерное время для вычислений. Выражаем огромную благодарность к.ф.-м.н. Положенцеву О.Е. за содержательные дискуссии по поводу поднятых в статье вопросов.

Литература:

1. Альперович, И. Г. Сходимость метода теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения XANES за Ru L_{2,3}-краями в рамках теории функционала плотности (DFT) на примере кристаллов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/616> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Положенцев, О.Е., Шаповалов, В.В., Гуда, А.А., Подковырина, Ю.С., Чайников, А.П., Бугаев, А.Л., Сухарина, Г.Б., Поль, А. и Солдатов, А.В. Динамика наноразмерной атомной структуры новых наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}/\text{LiF}$ в цикле зарядка-разрядка [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

3. Trovarelli, A. Catalysis by ceria and related materials, [Текст]: Монография / G J Hutchings ed, Catalytic Science Series, Imperial College Press: London, 2002.
4. Si, R. and Flytzani-Stephanopoulos, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008. – № 47. – C.2884.
5. Hämäläinen, K., Siddons, D.P., Hastings J.B., Berman L.E., 1991, *Phys. Rev. Lett.*, 1991. – №67. – C.2850.
6. Safonova, O.V., Tromp, M., van Bokhoven, J.A., de Groot, F.M.F, Evans, F., Glatzel, P., *J. Phys. Chem B.*, 2006. – №110. – C.16162-16164.
7. Paun, C., Safonova, O.V., Szlachetko, J., Abdala, P., Nachtegaal, M., Kleymenov, E., Cervellino, A., Krumeich, F., van Bokhoven, J.A. *Phys. Chem. C*, 2012. – №116. – C.7312-7317.
8. Kleymenov, E., van Bokhoven, J.A., David, C., Glatzel, P., Janousch, M., Alonso-Mori, R., Studer, M., Willmann, M., Bergamaschi, A., Henrich, B., Nachtegaal, M. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011. – №82, – C.065107.
9. Schwarz, K. and Blaha, P., *Comput. Mater. Sci.*, 2003. – №28, C. 259.
10. Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. – №77. – C.3865.
11. Fuggle, J. C. and Inglesfield, J. E. *Topics in Applied Physics*, 1992. – Vol. 69 (“Unoccupied Electronic States”) edited by J.C. Fuggle, J.E. Inglesfield (Springer, Berlin, 1992).
12. Campbell, J.L., Rapp, T., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2011. – №77. – C.1.
13. Glatzel, P., Weng, T., Kvashnina, K., Swarbrick, J., Sikora, M., Gallo, E., Smolentsev, N., Kvashnin, Y., Kavcic, M., Alonso Mori, R. *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, submitted.
14. Kuemmerle, E.A., Heger G. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999. – №147. – C.485.