

УДК 547.535.36

ЭФФЕКТЫ ГАММА – АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ZrO_2 - КАТАЛИЗАТОРОВ

И.Д. Федорец¹, Н.П. Хлапова¹, Н.П. Дикий², Е.П. Медведева², Д.В. Медведев²,
В.Л. Уваров², Д.С. Бакай²

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл.Свободы,4, 61022, г. Харьков, Украина

²Институт физики высоких энергий и ядерной физики ННЦ ХФТИ
Ул. Академическая,1, 61108, г. Харьков, Украина

e-mail: fedorets@univer.kharkov.ua

Received 9 October, accepted 9 November 2012

На примере конверсии метанола исследовано влияние эффектов γ -активации наночастиц ZrO_2 -катализаторов на их функциональные характеристики в процессах гетерогенного катализа. Влияние γ -активации ZrO_2 на направление и выход реакции проверялось на серии опытов при комнатной температуре с номинально чистым ZrO_2 и с ZrO_2 с добавлением нано- Fe_2O_3 (~3%) в их исходном и γ -активированном состоянии. Активация образцов осуществлялась тормозным γ -излучением на сильноточном электронном ускорителе ННЦ ХФТИ при энергии электронов 22 МэВ и токе 500 мкА. Особенности структурных превращений в γ -активированном ZrO_2 контролировались методом рентгеновской дифрактометрии. Показано, что в структуре ZrO_2 не произошло существенных изменений и γ -активированные частицы оксида сохраняют монофазность и кристалличность исходного состояния. Каталитическая активность ZrO_2 и ZrO_2/Fe_2O_3 до и после их γ -активации оценивалась по оптической плотности продуктов конверсионной реакции метанола на спектрофотометре СФ-46. Обнаруженное резкое повышение активности ZrO_2 -катализаторов после их γ -активации приписано синергизму факторов ионизирующего излучения – больших ионизационных потерь Оже-электронов у поверхности наночастиц ZrO_2 от ^{89}Zr - и воздействию высокорекреационных образований гетерогенного катализа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанопорошок ZrO_2 , ускоритель электронов, γ -активация, рентгеновская дифрактометрия, конверсия метанола, активность ZrO_2 -катализаторов

EFFECTS OF GAMMA-ACTIVATION AND FUNCTIONALITY CHARACTERISTICS OF SUPERDISPERSED ZrO_2 -CATALYSTES IN METHANOL CONVERSION

I.D. Fedorets¹, N.P. Khlapova¹, N.P. Dikiy², E.P. Medvedeva², D.V. Medvedev², V.L. Uvarov², D.S. Bakay²

¹N.V.Karasin Kharkiv National University
Svobody sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine

²National Scientific Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology"
Akademicheskaya st. 1, 61108, Kharkiv, Ukraine

On the example of a model system the methanol conversion influence of effects of γ -activation of nano ZrO_2 -catalystes is investigated on their functional characteristics in the processes of heterogeneous catalysis. Influence of γ -activation nanopowder ZrO_2 on direction and reaction yield was controled up on the series of experiments at room temperature with nominally clean ZrO_2 and with ZrO_2 with addition of nano- Fe_2O_3 (~3%) in their initial and the γ -activated state. Activating of samples was carried out by bremsstrahlung on high-current electronic accelerator in NSC KIPT at energy of electrons 22 MeV and a current 500 μ A. The features of structural transformations in γ -activated ZrO_2 were researched the method of X-ray diffractometry. It was shown that in the structure of ZrO_2 no essential changes and γ -activated particles of oxide keep monophase state and crystallinity of the initial state. Catalytic activity of ZrO_2 and ZrO_2/Fe_2O_3 before and after their γ -activated was estimated on the absorbency of products of conversion reaction of methanol on the spectrophotometer of SF-46. The found out the sharp increase of activity of ZrO_2 -catalystes after their γ -activated is ascribed to *synergy* of factors of ionizing radiation - big ionization losses of Auger electrons near a surface ZrO_2 nanoparticles from ^{89}Zr - and influences of high-reactionary formations of heterogeneous catalysis.

KEY WORDS: nanopowder ZrO_2 , electron accelerator, gamma-activation, X-ray diffractometry, methanol conversion, activity of ZrO_2 -catalystes

ЕФЕКТИ ГАММА - АКТИВАЦІЇ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ZrO_2 - КАТАЛІЗАТОРІВ В КАТАЛІТИЧНІЙ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ

І.Д. Федорець¹, Н.П. Хлапова¹, М.П. Дикий², О.П. Медведева², Д.В. Медведев²,
В.Л. Уваров², Д.С. Бакай²

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи, 4, 61022, Харків, Україна

²Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
вул. Академічна,1, 61108, Харків, Україна

На прикладі конверсії метанола досліджений вплив ефектів γ -активації наночастиць ZrO_2 -катализаторів на їх функціональні характеристики в процесах гетерогенного каталізу. Вплив γ -активації ZrO_2 на напрям і вихід реакції перевірявся на серії дослідів при кімнатній температурі з номінально чистим ZrO_2 і з ZrO_2 з додаванням нано- Fe_2O_3 (~3%) в їх початковому і γ -активованому стані. Активация зразків здійснювалася гальмівним γ -випромінюванням на потужнострумівому електронному прискорювачі ННЦ ХФТИ при енергії електронів 22 МеВ і струмі 500 мкА.. Особливості структурних перетворень в γ -активованому ZrO_2 контролювалося методом рентгенівської дифрактометрії. Показано, що в структурі ZrO_2 не сталосся

істотних змін і γ -активовані частки оксиду зберігають монофазність і кристалічність вихідного стану. Каталітична активність ZrO_2 і ZrO_2/Fe_2O_3 до і після їх γ -активації оцінювалася по оптичній щільності продуктів конверсійної реакції метанолу на спектрофотометрі СФ-46. Виявлене різке підвищення активності ZrO_2 -каталізаторів після їх γ -активації приписане синергізму чинників іонізуючого випромінювання – великих іонізаційних втрат Оже-електронів в поверхні наночастинок ZrO_2 від ^{89}Zr і дії високореакційних утворень гетерогенного каталізу.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: наночастинки оксиду цинку, прискорювач електронів, γ -активація, рентгенівська дифрактометрія, конверсія метанолу, активність ZrO_2 -каталізаторів

Диоксид циркония благодаря отличным характеристикам - большой твердости, тугоплавкости, низкой теплопроводности, отличной износостойкости и высокому коэффициенту преломления - относится к числу широко исследуемых и чрезвычайно востребованных материалов. Композиции на основе ZrO_2 широко применяются в качестве конструкционной и функциональной керамики (твердые электролиты и сенсоры), носителей катализаторов, пьезо- и диэлектрической керамики и т.п. [1-5]. Уникальное сочетание механических и электрических характеристик этого широкозонного оксида ($E_g = 6$ эВ) обеспечивают его использование, практически, во всех технологических звеньях оптоэлектронной аппаратуры нового поколения. В принципе, ZrO_2 рассматривают как потенциальную замену SiO_2 в МОП – устройствах и полевых транзисторах [6], схемах пропускания [7] и запоминающих устройствах [8]. Высокая радиационная стойкость в сочетании с высоким показателем преломления позволяет использовать ультрадисперсные порошки ZrO_2 в качестве эффективного пигмента для отражающих покрытий космических аппаратов [9]. Отличная биосовместимость и гипоаллергенность ZrO_2 находят с каждым годом всё большее и большее применение в ортопедии и стоматологии [10]. К числу успешных применений ZrO_2 относится его использование в качестве катализаторов или носителей катализаторов [11-13]. К примеру, значительные достижения в гетерогенном катализе за последние пять лет связаны как раз с применением низкотемпературных катализаторов нового типа на основе наноструктурированного ZrO_2 [14].

Проявляемые ZrO_2 ценные качества, сделали его не только одним из самых востребованных, но и широко изучаемым оксидным соединением. Полиморфизму, амфотерной природе ZrO_2 и исследованию его структурных, электронных и оптических характеристик в термодинамически устойчивой моноклинной (m) и в метастабильных - тетрагональной (t) и кубической (c) фазах, посвящено огромное число работ [15-16]. При этом особое внимание уделяется процессам фазовой трансформации ZrO_2 $m \rightarrow t \rightarrow c$ и стабилизации его высокотемпературных фаз (t- и c-фаз), обладающих наиболее высокими эксплуатационными свойствами. Используя новейшие технологии, с потенциальными элементами управления формой и свойствами синтезируемого наноматериала, исследуются возможности получения разнообразных наночастинок ZrO_2 с заданной функциональностью [17]. Наконец, с привлечением современных квантово-механических методов исследуются возможности создания новых наноматериалов на основе ZrO_2 и детально изучаются свойства и стабильность моделируемых наноструктур [18].

Что касается использования ZrO_2 в качестве катализаторов, то это направление, как и использование других оксидов переходных металлов (ZnO , TiO_2 и др.), является достаточно хорошо освоенным. Традиционно ZrO_2 применяется в таких реакциях, как гидрирование, дегидрогенизация, дегградация и минерализация экологически загрязняющих веществ [19-21]. Особый интерес вызывает возможность использования ZrO_2 в решении одной из важнейших экологических проблем - в элиминировании выбросов метана, определяющего фактора в усилении парникового эффекта. На практике для исключения эмиссии метана (из газовых двигателей, электростанций, в нефтехимической промышленности), как известно, необходимо осуществить процесс его полного окисления, например, путем его конверсионного превращения в этилен (окислительная конденсация метана) или путем прямого каталитического окисления в кислородсодержащие продукты (спирты, формальдегид и др.) [21]. В качестве катализаторов подобных реакций наиболее доступными и экономически выгодными, в отличие от катализаторов из благородных металлов [22], считаются недорогие оксиды металлов или их композиции [23]. К примеру, хорошо известно о высокой активности в окислении метана Mn-, Co-, и Fe-стабилизированных катализаторов ZrO_2 [24], содержащих оксиды La, Mn и перовскиты $LaMnO_3$ [25], а также смешанных (бинарных) катализаторов различного состава, таких как ZrO_2/SiO_2 и др. [26]. Не менее важным, с точки зрения экологии, является использование ZrO_2 в реакциях гетерогенной трансэтерификации растительного сырья - при получении биодизельного топлива [14]. Вообще биотопливо, благодаря положительному влиянию на окружающую среду –сжигание биотоплива, в отличие от природных энергоносителей, не приводит к выбросу парниковых газов (CO_2) и твердых частиц, а также, вследствие экологической безопасности самого процесса трансэтерификации, привлекает к себе в последние годы огромное внимание и является предметом многочисленных исследований. В значительной мере это относится и к проблеме выбора подходящих для этого процесса оксидных катализаторов. Так, многие из твердотельных оксидов, включая оксиды щелочно-земельных металлов, оксиды переходных металлов и смешанные оксиды, с тем, чтобы оценить их потенциальные возможности в этом виде катализа, многократно тестировались при различных режимах реакции и при различных составах ее реагентов. По результатам проводимых экспериментов опубликовано множество работ и уже составлено общее представление о каталитическом поведении, часто используемых в гетерогенной трансэтерификации, оксидов металлов [14]. Согласно этим

данным, во многих случаях использование ZrO_2 , благодаря его высокой кислотности, оказывалось более предпочтительным, чем использование оксидов других переходных металлов. К тому же было установлено, что кислотность и, следовательно, каталитическая активность ZrO_2 , может быть существенно повышена, например, за счет адсорбированных анионов, подобных сульфатам или вольфраматам [14]. Более того, в последнее время во многих сообщениях речь идет о еще более значительном повышении активности ZrO_2 в этой реакции, которого можно добиться, используя, вместо обычных коммерческих порошков ZrO_2 , его нанокристаллические формы [14].

Вообще, исследования последних лет в области гетерогенного катализа с участием оксидов переходных металлов направлены, в основном, на то, как достичь максимальной активности уже существующих катализаторов. Большое внимание уделяется этапу приготовления оксидов - изучаются возможные эффекты морфологии и размеров частиц оксидов, легирующих добавок, смеси оксидов металлов и т.д. [28]. Наряду с этим всесторонне исследуются эффекты предварительной обработки (отжиг, вакуум, радиация и т.д.) и их влияние на структурные и функциональные характеристики оксида [29]. О принципиально новом подходе в решении этой проблемы сообщается в ряде недавних работ [30-33]. По мнению авторов, перспективной альтернативой традиционным методам представляется эффект взаимного усиления различных факторов – *synergia* - новейших развивающихся технологий. К примеру, весьма успешным считается суммарный результат от применяемых совместно таких технологий, как обработка ультразвуком и СВЧ-излучение, с одной стороны, и гетерогенный катализ, с другой стороны. По крайней мере, экспериментальное изучение оптимизации реакции трансэтерификации путем сочетания СВЧ-излучения соевого масла и SrO – катализатора показало, что такое сочетание приводит и к ускорению процесса и сопровождается высокой конверсией [31]. О значительном снижении времени каталитического процесса и о высоком выходе продуктов реакции сообщается и в других публикациях, где речь идет об использовании *in situ* ультразвуковой обработки [32-33].

Не менее перспективным направлением в решении проблемы модификации каталитических свойств оксидов металлов, является, на наш взгляд, использование возможностей ускорительной техники и современных ядерных технологий. Подходящим вариантом в этом отношении может быть гамма-активация оксида металла тормозным γ -излучением электронного ускорителя. Во-первых, при этом возможен выбор оптимальной энергии активационного γ -излучения, а во-вторых, возможно выполнение с большой точностью - методом γ -активационного анализа - идентификации и количественной оценки радионуклидов. До сих пор, в данном направлении каких-либо исследований, как нам известно, не проводилось. Однако можно ожидать, что разнообразные радиационные дефекты (электроны проводимости, междоузельные атомы и вакансии, катионы, анионы и др.), вызванные тормозным γ -излучением и Оже-электронами, испускаемыми в γ -активированном оксиде при распаде радионуклидов ^{89}Zr , приведут к увеличению концентрации активных центров на поверхности оксида и, как следствие, к повышению его каталитической активности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния γ -активации ультрадисперсных ZrO_2 катализаторов на их функциональные характеристики в процессах конверсионного превращения углеводородных соединений.

Для активации образцов ZrO_2 использовалось тормозное γ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ. Данные о фазовом составе и кристаллической структуре ZrO_2 получены с помощью рентгеновской дифрактометрии. Каталитическая активность ZrO_2 определялась по реакции дегградации метанола. Показано, что образцы γ -активированного ZrO_2 сохраняют после воздействия тормозного γ -излучения высокий уровень кристалличности и монофазность и обнаруживают высокую активность в каталитической реакции превращения метанола.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка образцов. В качестве исходного материала для ZrO_2 -катализаторов использовался кристаллический порошок моноклинного диоксида циркония ТУ 95-2782-2001 (Россия) с максимальным размером частиц до 5 мкм. Затем исходный порошок (предварительно охлажденный) измельчался в агатовой ступке до более однородного и тонкодисперсного состояния. Для активации образцов ZrO_2 использовалось тормозное γ -излучение линейного ускорителя электронов ННЦ ХФТИ с энергией электронов 22 МэВ и током 500 мкА. Спектр γ -излучения регистрировался Ge(Li)-детектором с энергетическим разрешением 3,25 кэВ по линии 1333 кэВ. Активация образцов проводилась на воздухе, температура образцов в процессе активации не превышала 35°C. Максимальная поглощенная доза при γ -облучении ($E_\gamma \sim 1,5-2$ МэВ) ZrO_2 составила ~ 20 МГр.

Рентгеновская дифрактометрия. Структурно-фазовый состав порошков ZrO_2 контролировался рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометра ДРОН-2 с медным излучением ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) при напряжении 30 кВ и токе 10 мА. Спектры регистрировались в диапазоне от 20 до 80° со скоростью сканирования 1°/мин. В качестве стандарта при съёмке рентгенограмм использовали дифракционное отражение от плоскости (200) монокристалла NaCl. Полученные рентгенограммы анализировали с использованием базы данных ICDD PDF-2. Размеры кристаллитов (D) вычислялись по уширению максимумов рентгенограмм, кристалличность - по сумме площадей выбранных пиков. Вызванные γ -активацией изменения в фазовом составе, структуре и размерах кристаллитов ZrO_2 , определялись сравнительным анализом рентгенограмм

