

ОКСИДНЫЕ Cu-Co-Fe КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Е.В. Ищенко¹, В.К. Яцимирский¹, А.Г. Дяченко²,
И.В. Конгурова¹, Э.В. Прилуцкий³

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 62, 01033, Киев-33

²Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03680, Киев-164

³Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины
ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев-142

Изучена каталитическая активность, адсорбционные свойства и состояние хемосорбированных частиц на поверхности углеродных нанотрубок, полученных на оксидах никеля, кобальта и железа, с нанесенной активной фазой - оксидной Cu-Co-Fe системой. Катализатор на основе нанотрубок, полученных на оксиде никеля, с 20% каталитически активной оксидной фазой дает полное превращение СО в СО₂ при 47°С. Для этого образца характерны высокие значения удельной поверхности и объема мезопор. Показано, что с поверхности малоактивных образцов Н₂О и СО₂ десорбируются при разных температурах, а с поверхности высокоактивных образцов при одинаковой температуре. Отмечено, что при повышении каталитической активности увеличивается количество α₂-формы СО₂.

Catalytic activity, adsorption properties, and state of surface-chemisorbed particles of carbon nanotubes synthesized on oxides of nickel, cobalt, and iron, with supported oxide Cu-Co-Fe system were studied. The sample consisting of nanotubes synthesized on nickel oxide, with 20 % mass. of active catalytic phase, completely converts CO into CO₂ at 47°С. The high values of surface area and volume of mesopores were obtained for this active sample. It is shown that H₂O and CO₂ are desorbed from surface of low-active samples at different temperatures whereas those from the surface of high-active samples at identical temperatures. The increase in catalytic activity correlates with the quantity of α₂-form of CO₂.

Введение

В последнее время большой интерес исследователей в области катализа вызывают углеродные носители. Это связано с синтезом новых аллотропных модификаций углерода, фуллеренов и нанотрубок, которые открывают широкие перспективы развития химии и физики углерода. Использование нанотрубок в качестве носителей для катализаторов в окислительных реакциях определяется их химической стойкостью к агрессивным средам и развитой поверхностью. В работах [1-3] была показана перспективность использования нанотрубок как основы для катализаторов. Реакция окисления СО – это, с одной стороны, экологически важная реакция, а с другой - удобная реакция для изучения закономерностей гетерогенного катализа [4]. В работах [5,6] было показано, что в оксидной Cu-Co-Fe системе образуется активная в реакции окисления СО фаза Cu₂(OH)₃NO₃. Целью данной работы было исследование физико-химических свойств

оксидных Cu-Co-Fe катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакции окисления CO.

Экспериментальная часть

Углеродные нанотрубки диаметром 20-30 нм, длиной несколько микрон синтезировались на оксидах никеля, кобальта и железа в температурном интервале 460-520 °С в течение 6 часов в реакционной среде: 98% CO, 1% CH₄, 1% H₂ [7]. Нанесение активной каталитической массы проводили в две стадии. На первой стадии полученные нанотрубки отмывались раствором азотной кислоты и высушивались. Следующим шагом было нанесение активной массы. Рассчитанное количество меди, кобальта и железа растворяли в азотной кислоте и полученным раствором пропитывали углеродные нанотрубки. Количество активной каталитической фазы изменялось от 5 до 45 % масс.

Каталитическая активность образцов в реакции окисления CO измерялась на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Состав реакционной смеси был следующим: 20 % O₂, 2 % CO и 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100%-го превращения CO в CO₂ (t^{100}).

Удельная поверхность ($S_{уд.}$) всех образцов измерялась по низкотемпературной адсорбции аргона. Размер пор был получен из адсорбционно-десорбционных данных по азоту (носитель- гелий) на установке KELVIN 1042 (Costech Microanalytical).

Состояние хемосорбированных частиц в поверхностном слое катализаторов изучалось термодесорбционным (ТД) методом с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц. После каталитических исследований образцы сразу переносились в кварцевую кювету масс-спектрометра. ТД спектры снимались на масс-спектрометре MX7304А с линейным нагревом образца со скоростью 10 К/с.

Результаты и их обсуждение

Сначала была исследована каталитическая активность отмытых азотной кислотой нанотрубок без активной каталитической массы. Для углеродных нанотрубок, полученных на катализаторе NiO, $t^{100}=280$ °С, а для углеродных нанотрубок на Co₂O₃ - $t^{100}=230$ °С. Необходимо отметить нетипичное поведение углеродных нанотрубок, полученных на оксиде железа. Получить температуру 100 %-го превращения CO в CO₂ не удалось. При достижении образцами 70 % -го превращения CO при 370-380 °С наблюдается резкое возрастание количества CO, что превышает заданное в реакционной среде более, чем на 10 %. Также в этих условиях фиксируется мгновенное увеличение температуры на 100 °С при выключенном внешнем нагревании. Аналогичное явление наблюдается на втором и третьем подъемах температуры. После окончания эксперимента внутри изучаемого образца зафиксировано красное пятно. Можно предположить, что в углеродных нанотрубках во время реакции синтеза - образуются карбонилы железа разного состава, которые во время каталитического эксперимента разлагаются с большим выделением CO при скачкообразном повышении температуры. На это указывают ТД спектры, снятые после первого и второго подъемов температуры. На ТД спектре четко зафиксированы CO ($m/e =28$) и Fe ($m/e =56$) в интервале 60-120 °С (рис. 1).

Характерная зависимость степени превращения CO в CO₂ от температуры для углеродных нанотрубок с нанесенной активной фазой представлена на рис. 2. На этой зависимости наблюдается гистерезис «против часовой стрелки», который можно объяснить присутствием на поверхности образцов слабо связанного водорода [8]. Активности (t^{100}) всех изученных катализаторов представлены в табл. 1.

Самую высокую активность показал образец, состоящий из углеродных нанотрубок, полученных на оксиде никеля, с 20 % масс. активной фазы ($t^{100}=47$ °С). Также вы-

сокую активность показали образцы, состоящие из углеродных нанотрубок, полученных на оксиде кобальта, и, соответственно, с 15 % масс. ($t^{100}=95\text{ }^{\circ}\text{C}$) и 10 % масс. ($t^{100}=98\text{ }^{\circ}\text{C}$) активной фазы. Ранее в работах [5, 6] было показано, что в оксидной Cu-Co-Fe системе при строго определенных соотношениях металлов образуется фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, которая оказывается благоприятной для увеличения каталитической активности образцов. Эта фаза является устойчивой до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше этой температуры она полностью превращается в CuO .

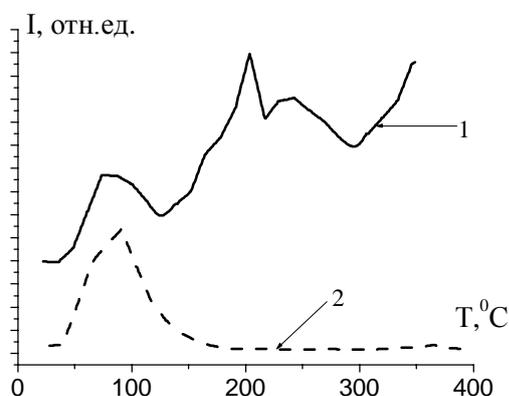


Рис. 1. ТД спектр углеродных нанотрубок, синтезированных на Fe_2O_3 : 1 - CO ($m/e=28$), 2 – Fe ($m/e=56$)

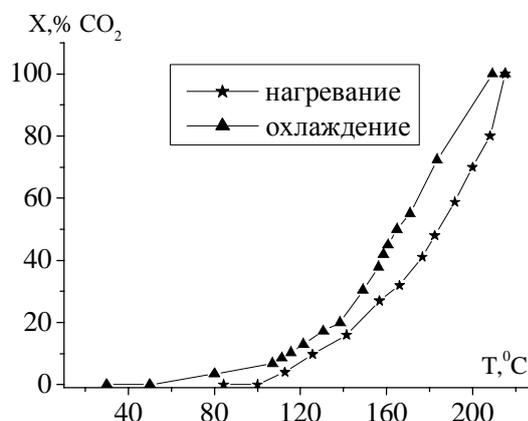


Рис. 2. Каталитическая активность образца, состоящего из углеродных нанотрубок, полученных на оксиде железа, и 10% масс. активной фазы

Таблица 1. Состав катализаторов, их (t^{100}) и удельная поверхность ($S_{уд}$)

Количество нанесенной каталитически активной фазы на углеродные нанотрубки, синтезированные на разных оксидах, % масс			$t^{100},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$S_{уд},\text{ м}^2/\text{Г}$	
NiO	Co_2O_3	Fe_2O_3		До реакции	После реакции
5	-	-	207	3,4	27,6
10	-	-	215	80,0	112,0
15	-	-	174	1,8	80,0
20	-	-	47	20,2	102,3
25	-	-	182	12,5	113,0
45	-	-	188	18,3	24,7
-	5	-	198	31,8	35,6
-	10	-	98	8,3	37,4
-	15	-	95	11,4	20,8
-	20	-	120	21,5	44,6
-	25	-	180	14,1	36,6
-	45	-	160	10,9	33,5
-	-	5	194	15,0	36,9
-	-	10	183	14,4	46,6
-	-	15	128	21,8	44,7
-	-	20	175	3,3	40,5
-	-	25	168	8,9	35,4
-	-	45	145	35,4	39,4

Данные удельной поверхности образцов представлены в табл. 1. У образцов, состоящих из нанотрубок, полученных на оксиде никеля, удельная поверхность после работы в реакционной среде резко возрастает. У самого активного образца $S_{уд.}=102,3$ м²/г. Для нанотрубок, полученных на оксидах кобальта и железа, значения удельной поверхности также увеличиваются после работы в реакционной среде, но не так резко. Для этих образцов значения удельной поверхности не превышают 47,0 м²/г.

Таблица 2. Структурно-адсорбционные характеристики нанотрубок, синтезированных на оксидах никеля и кобальта.

Образец	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Микропоры		Мезопоры	
		$V, \text{ мм}^3/\text{г}$	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ мм}^3/\text{г}$	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$
Углеродные нанотрубки, полученные на оксиде никеля					
Необработанный	41,0	-	-	96,2	41,0
Обработанный HNO ₃	66,2	2,5	7,1	166,8	59,1
Малоактивный	85,2	7,0	19,9	142,4	65,3
Активный	102,3	7,7	21,9	230,0	80,4
Углеродные нанотрубки, полученные на оксиде кобальта					
Необработанный	39,4	1,2	3,4	55,5	36,0
Обработанный HNO ₃	56,3	3,5	10,0	67,7	46,3
Малоактивный	31,3	1,2	3,4	43,3	27,9
Активный	20,8	1,4	4,0	33,1	16,8

В табл. 2 представлены значения удельной поверхности и объема пор, полученные из адсорбционно-десорбционных данных по БЭТ. Как видно из полученных значений обработка нанотрубок азотной кислотой приводит к их раскрытию [9]. У нанотрубок, полученных на оксиде никеля, микропоры появляются только после обработки азотной кислотой, а объем мезопор увеличивается в два раза. Нанесение активной фазы на нанотрубки приводит к дальнейшему увеличению значений как объема, так и удельной поверхности и микропор, и мезопор. Причем для самого активного образца (20 % масс. активной фазы) объем мезопор составляет 230,0 мм³/г, а удельная поверхность мезопор – 80,4 м²/г. Обработка азотной кислотой нанотрубок, полученных на оксиде кобальта, увеличивает объем микропор в два раза, а мезопор всего на 12,2 мм³/г. Нанесение активной фазы на эти нанотрубки приводит к уменьшению как объема, так и удельной поверхности и микропор, и мезопор. Таким образом, увеличение значений объема и удельной поверхности для активного образца наблюдается только для нанотрубок, полученных на оксиде никеля. Значения удельной поверхности и объема пор нанотрубок, полученных на оксиде кобальта в 2-3 раза меньше, чем на оксиде никеля.

Со всех изученных образцов были сняты ТД спектры. На ТД спектрах зафиксированы пики H₂O и CO₂. Характерные ТД спектры представлены на рис. 3 та 4. Десорбционные пики H₂O имеют симметричный вид. Это указывает на то, что на поверхности этих образцов существуют ОН-группы, из которых при десорбции образуется молекула H₂O [8]. По значениям температуры десорбции можно выделить такие формы: β_1 - до 100°C, β_2 - 100-200°C, β_3 - 200-300°C (рис. 3, 4). Для малоактивных образцов на ТД спектрах зафиксированы только формы воды с температурой максимумов десорбции до 200°C (рис. 4). Для высокоактивных образцов зарегистрированы β_1 -, β_2 - и β_3 -формы воды (рис. 3). Пики CO₂ на ТД спектрах асимметричные, что свидетельствует о молекулярной десорбции с поверхности. В табл. 2 представлены данные ТД исследований для

наиболее характерных образцов каждой серии. По температурам максимумов десорбционных пиков (T_m) можно выделить такие формы CO_2 : α_1 - до $110^\circ C$, α_2 - $110-200^\circ C$, α_3 - $200-300^\circ C$, α_4 - выше $300^\circ C$. Для малоактивных образцов (рис. 4) зафиксированы α_1 -, α_3 -, α_4 -формы CO_2 . Для высокоактивных катализаторов (рис. 3) на фоне этих форм CO_2 зарегистрирована α_2 -форма CO_2 .

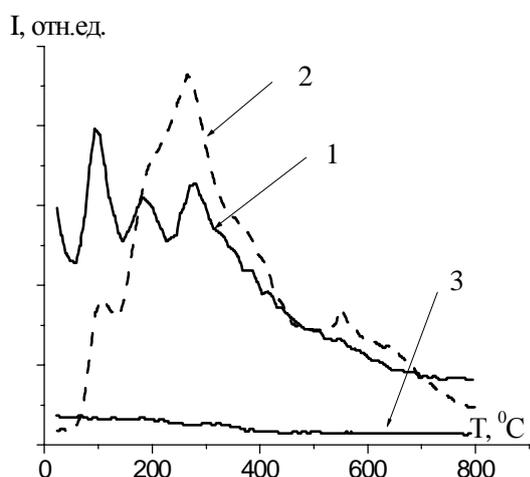


Рис. 3. ТД спектр образца, состоящего из углеродных нанотрубок, полученных на оксиде никеля, и 20% масс. активной каталитической фазы: 1- H_2O ; 2 - CO_2 ; 3 - O_2 .

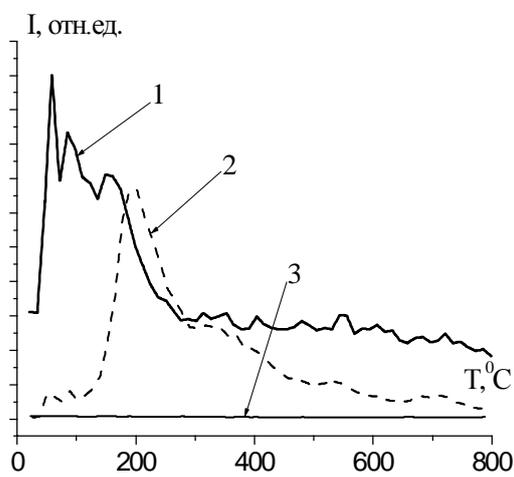


Рис. 4. ТД спектр образца, состоящего из углеродных нанотрубок, полученных на оксиде железа, и 15% масс. активной каталитической фазы: 1- H_2O ; 2 - CO_2 ; 3 - O_2 .

Таблица 3. Состав катализаторов, их каталитическая активность (t^{100}) и температуры максимумов десорбции CO_2 (T_m) с поверхности образцов.

Количество нанесенной каталитически активной фазы на углеродные нанотрубки, синтезированные на разных оксидах, % масс			t^{100} , °C	T_m , °C			
NiO	Co_2O_3	Fe_2O_3		α_1	α_2	α_3	α_4
10	-	-	215	100	-	220	320
20	-	-	47	100	180	270,	400,570
-	15	-	95	100	190	250	450,640
-	20	-	120	100	-	290	-
-	-	15	128	90	-	215	360,600,700
-	-	20	175	90	-	225	360,560,735

С поверхности малоактивных образцов H_2O и CO_2 десорбируются при разных температурах (рис. 4), а для высокоактивных образцов (рис. 3) - при одинаковых. Аналогичная картина наблюдалась и для активного Cu-Co-Fe массивного катализатора [4, 5]. При повышении каталитической активности с поверхности десорбируется большее количество α_2 -формы CO_2 .

Выводы

При изучении углеродных нанотрубок, синтезированных на Fe_2O_3 , было зафиксировано резкое спонтанное нагревание образцов с выделением достаточно большого

количества CO, что можно объяснить деструкцией карбониллов железа во время проведения реакции окисления CO. Также проведенные исследования показали, что образец, состоящий из нанотрубок, полученных на оксиде никеля, и 20 % масс. активной каталитической фазы полностью превращает CO в CO₂ при 47 °С. У этого образца также зафиксированы высокие значения удельной поверхности и объема мезопор. Показано, что с поверхности малоактивных образцов H₂O и CO₂ десорбируются при разных температурах, а с поверхности высокоактивных образцов - при одинаковой температуре. Аналогичный результат был получен раньше и для активного Cu-Co-Fe массивного катализатора. Отметим также, что при повышении каталитической активности увеличивается количество α₂-формы CO₂.

Полученные данные показывают перспективность использования в качестве носителей оксидных Cu-Co-Fe катализаторов реакции окисления CO углеродных нанотрубок, синтезированных на NiO и Co₂O₃. На этих носителях получены каталитические системы, которые 100 % превращают CO в CO₂ при температурах ниже 100 °С.

Литература

1. Downs W.B. and Baker R.T.K. Novel carbon fiber - carbon filament structures // Carbon. - 1991. - V. 29, N 8. - P.1173-1179.
2. Marjolein L. Toebes, Jos A. van Dilen, Krijn P. de Jong. Synthesis of supported palladium catalysts// J. Mol. Catal. A: Chemical. - 2001. - V. 173. - P.75.-98.
3. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Усп. химии. - 2001. - Т. 70, № 10. - С.934-971.
4. Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre R., Genestre P., Bernier P., Ajayan P.M. Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis // J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - P.7935-7936.
5. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.О., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы – Киев: Наук. думка, 2002. - 540 с.
6. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Ищенко Е.В., Захаренко Н.В., Гайдай С.В. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO // Теорет. и эксперим. химия. - 2003. - Т. 39, № 3. - С.185-189.
7. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Fe-Co-Cu оксидні каталізатори в реакції окиснення СО // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2004. - Вип.10. - С.128-131.
8. Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В. Особенности фазового состава и структуры продуктов взаимодействия NiO и Fe₂O₃ с окисью углерода // Изв. АН СССР. Металлы. - 1982. - № 3. - С.12-17.
9. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления CO на сложных оксидных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия. - 2005. - Т. 41, № 5. - С.323-327.
10. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Усп. физ. наук. - 2002. - Т. 172, № 4. - С.401-438.