

ОКСИДНИЙ Cu-Co-Fe КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ СО НА НОСІЇ ІЗ НАНОВОЛОКОН КАРБІДУ КРЕМНІЮ

О.В. Іщенко¹, П.М. Силенко², Т.М. Шкода¹,
А.В. Яцимирський¹, А.М. Шлапак²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 62, 01601 Київ

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України, вул. Кржижановського 3, 03142 Київ

Вивчені каталітична активність та поверхневі властивості зформованих на нановолокнах карбіду кремнію Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення СО. Показано, що кислотна обробка нановолокон карбіду кремнію сприяє утворенню на поверхні носія кристалічної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яка є каталітично активною в реакції окиснення СО.

Вступ

Вирішення екологічних проблем, а також спеціальні завдання по зниженню рівня гранично допустимої концентрації (ГДК) кількості СО в закритих приміщеннях активізують пошук високоактивних каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю. Суттєвий інтерес викликають змішані оксидні системи, які за каталітичними властивостями успішно конкурують з традиційними платиновими та паладієвими. Крім того, окиснення СО – це одна із модельних реакцій для теоретичного пояснення перебігу гетерогенно-каталітичних процесів окиснення.

Розробка ефективних каталітичних систем шляхом оптимізації складу вже відомих, вдосконалення технології їх приготування та пошук ефективних носіїв для створення оксидних композицій, активних при низьких температур, є перспективним напрямком досліджень.

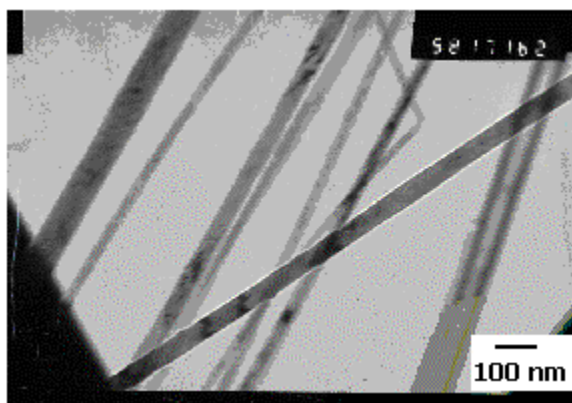
Раніше нами було показано [1], що синтезований в лабораторії хімічного факультету Київського національного університету Cu-Co-Fe оксидний каталізатор з масовим співвідношенням металів: Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 (фазовий склад 85 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та 15 % CuO), є високоефективним каталізатором реакції окиснення СО. В даній роботі в якості носія використовували нановолокна карбіду кремнію (SiC). Представлено дослідження по формуванню оксидних каталізаторів на необроблених нановолокнах SiC (І серія) та на протравлених фтороводновою кислотою (ІІ серія). Нановолокна карбіду кремнію виготовлені в Інституті проблем матеріалознавства методом газофазного хімічного осадження шляхом термічного розкладу метилтрихлорсилану. Синтез нановолокон карбіду кремнію (SiC) проводили при температурі 1300 °С з використанням залізного каталізатору [2 – 4]. Вибір нановолокон карбіду кремнію обумовлений такими міркуваннями: карбід кремнію стійкий до окиснення до температур 900 – 1000 °С та ефективно працює в багатьох агресивних середовищах.

Експериментальна частина

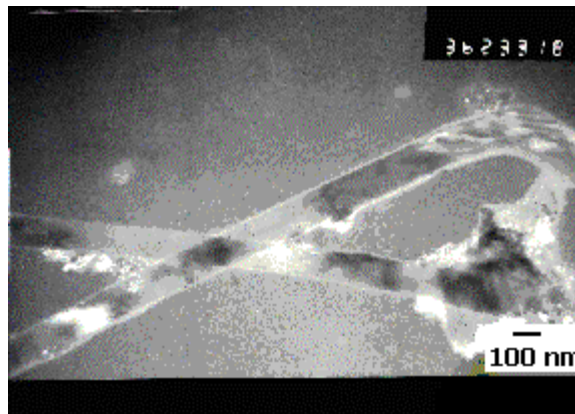
Морфологію вихідних нановолокон SiC та нановолокон SiC із сформованою активною фазою вивчали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ) JEM 100 – CX 11.

Фазовий склад каталізаторів визначали за даними рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-4-07 із використанням фільтрованого Co K_α випромінювання.

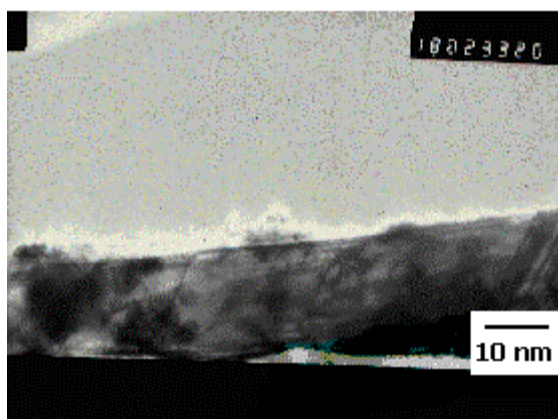
Результати TEM – досліджень представлені на рис. 1, *а*, де видно SiC-нановолокна на прямолінійної та криволінійної форми діаметром 10 – 100 нм та довжиною до декількох десятків мікрометрів. На рис. 1, *в*, *г* наведено TEM зображення SiC-нановолокон із сформованим робочим шаром (85 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та 15 % CuO). TEM – зображення в темному полі (рис. 1, *б*) свідчить, що активна фаза 85 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та 15 % CuO має кристалічну будову.



а



б



в

Рис. 1. TEM зображення нановолокон SiC.

Зразки I серії готували методом просочування нановолокон SiC розчинами солей металів (використовувались нітрати Cu, Co, Fe з розрахованим співвідношенням металів) з наступним упарюванням та висушуванням при 120 °C протягом 8 год. Зразки нановолокон SiC II серії спочатку обробляли фтороводновою кислотою, а потім синтезували за наведеною вище методикою (аналогічно, як і для I серії). Кількість активної маси складала 10, 20, 25 і 30 % мас.

Каталітичну активність вивчали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом газової суміші. Реакційна суміш складала 20 % O_2 , 2 % CO , 78 % He . Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 (t^{100}).

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методом програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра MX 7304A, як детектора частинок, що десорбуються. Значення питомої поверхні визначали за низькотемпературною адсорбцією аргону.

Результати та їх обговорення

Для всіх досліджених зразків на залежності ступеня перетворення від температури спостерігається гістерезис проти годинникової стрілки. Існування температурного

гістерезису для даних каталізаторів можна пояснити присутністю на поверхні слабо хемосорбованих фрагментів, які в своєму складі мають водень. Ці радикали і є ініціаторами проходження реакції окиснення СО в об'ємі газової фази за ланцюговим механізмом, який відповідає гетерогенно-гомогенному механізму реакції окиснення СО [5].

Значення активності для вивчених зразків наведені в таблиці.

Таблиця. Температури 100 %-го перетворення (t^{100}) та температури максимумів десорбційних піків CO_2 (T_m) для Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів, нанесених на карбід кремнію

Кількість активної маси, % мас.	t^{100} , °C	T_m , °C			
		α_1	α_2	α_3	α_4
0	5 % перетв. при 400 °C	-	-	300	510
І серія					
10	260	90	-	210, 280	-
20	230	70	-	260	370, 670
ІІ серія					
25	212	100	190	-	620, 740
30	210	100	180	-	610, 750

На рис. 2 наведені термодесорбційні спектри H_2O , CO_2 та атомарного кисню з поверхні зразків.

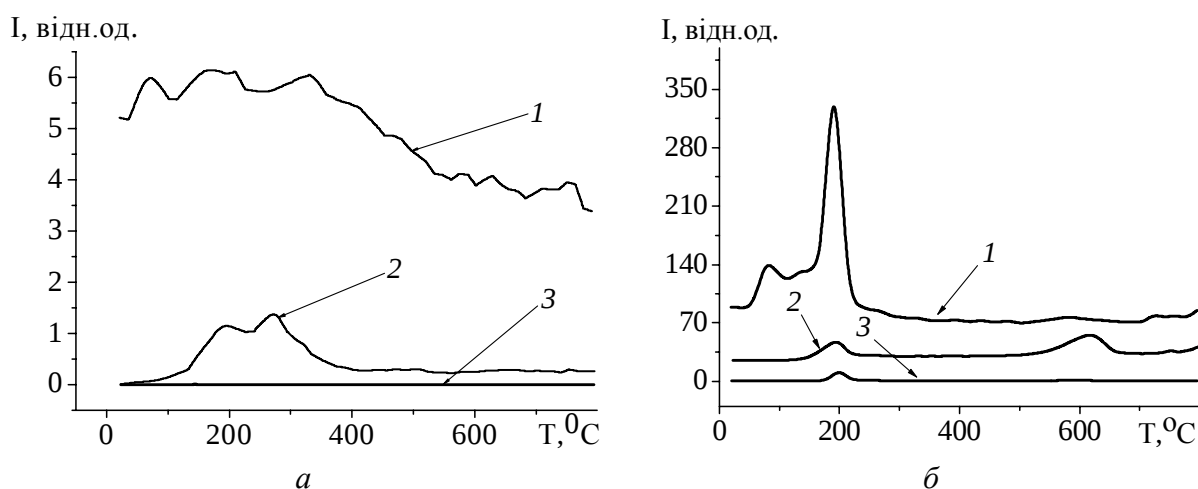


Рис. 2. ТД спектри з поверхні зразків. І серії з 10 % мас (а) та ІІ серії з 25 % мас. (б) активної фази, після роботи в реакції окиснення СО: 1 – H_2O , 2 – CO_2 , 3 – О.

Характерною особливістю для всіх зразків є відсутність десорбції молекулярного кисню з поверхневого шару. ТД спектри зафіксували атомарний кисень у невеликих кількостях на всьому дослідженому інтервалі температур для всіх наведених зразків. Вода десорбується з поверхневого шару необробленого носія та каталізаторів І серії у великій кількості на всьому дослідженому інтервалі температур від 20 до 800 °C (рис. 2, а). Для зразків ІІ серії вода десорбується до 250 °C. За ТД даними з поверхневого шару чистого носія до та після роботи в реакційному середовищі СО десорбується при 280 та 500 °C. Різке підвищення кількості СО на ТД спектрі після 750 °C свідчить про руйнацію зразка.

Піки CO_2 на ТД спектрах асиметричні, що свідчить про молекулярний характер десорбції. В попередніх роботах було показано [5], що процес утворення CO_2 проходить за рахунок стадійного механізму з початковою адсорбцією CO на поверхневих атомах кисню, в результаті якої утворюються достатньо стійкі інтермедіати CO_2 . За значеннями енергії зв'язку їх можна розділити на групи. Розраховані значення енергії активації десорбції (E_d) відповідають таким α -формам CO_2 :

α_1 -форма $\equiv E_d < 110$ кДж/моль, ($T_m < 110$ °C),

α_2 -форма $\equiv E_d = 110 - 150$ кДж/моль, ($T_m = 110 \dots 200$ °C),

α_3 -форма $\equiv E_d = 150 - 210$ кДж/моль, ($T_m = 200 \dots 300$ °C),

α_4 -форма $\equiv E_d > 210$ кДж/моль, ($T_m > 300$ °C).

Пік з найнижчим значенням T_m , позначений як α_1 -форма, відповідає фізично-адсорбованому CO_2 . Інші, більш стійкі інтермедіати CO_2 з $E_d > 110$ кДж/моль, відповідають хемосорбованим формам.

В поверхневому шарі чистого носія спостерігаються тільки α_3 - та α_4 -форми CO_2 . Із даних таблиці видно, що робота в реакційному середовищі призводить до появи α_1 -форми CO_2 , та пік α_3 -форми CO_2 стає більш інтенсивним. Із даних на рис. 2 та таблиці видно, що з поверхневого шару зразків I серії десорбуються α_1, α_3 і α_4 -форми CO_2 . Для зразків II серії зникає α_3 -форма CO_2 та з'являється α_2 -форма.

Як було показано раніше [6], α_2 -форма відповідає хемосорбованому CO на одному хемосорбованому атомі кисню, α_3 -форма CO_2 – це CO , хемосорбований на двох атомах кисню з більшою енергією активації десорбції (двоточкова). α_4 -форма проявляється на ТД спектрах разом з α_3 -формою при високих температурах та, на наш погляд, не приймає участі в каталітичному процесі. Ця форма CO_2 відповідає хемосорбованим лактонним та карбонільним групам на самому носії.

Потрібно відмітити, що для зразків II серії на повному термодесорбційному спектрі спостерігається одночасне знаходження термодесорбційних піків CO_2 , H_2O , та атомарного кисню в районі 190 °C з однаковим значенням енергії активації десорбції. Це достатньо важливий момент для каталізу та спостерігається тільки для зразків даної серії. Можна припустити, що утворення в поверхневому шарі зразків, які оброблялись фтороводновою кислотою, кристалічної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, де іони Cu частково заміщена на іони Co та Fe , пов'язано з утворенням на поверхні активних центрів, які і сприяють підвищенню каталітичної активності. Присутність в зразках II серії кристалічної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, де іони Cu частково заміщена на іони Co та Fe , підтверджено даними рентгенофазового аналізу. За даними рентгенофазового аналізу для зразків I серії зареєстрована фаза CuO , в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe .

Висновки

У поверхневому шарі нановолокон SiC без попередньої обробки фтороводновою кислотою за даними рентгенофазового аналізу утворюється каталітично активна фаза CuO , в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe . Це призводить до того, що CO , адсорбуючись на активних центрах CuO , утворює більш міцно зв'язані комплекси (α_3 -форма CO_2), які десорбуються при високих температурах, наслідком чого є пониження каталітичної активності. При обробці нановолокон SiC фтористоводновою кислотою поверхневий шар нановолокон частково розчиняється, утворюючи поглиблення, на яких, за даними рентгенофазового аналізу, формується каталітично активна фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe . Адсорбуючись на цих активних центрах, CO утворює менш міцно зв'язані з поверхнею комплекси (α_2 -форма CO_2), які десорбуються при менших температурах, що і підвищує каталітичну активність зразків.

Література

1. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Оксидні Fe-Co-Cu каталізатори в реакції окиснення CO // Хімія, фізика і технологія поверхності: Межвед. сб. науч. трудов / Ін-т хімії поверхності НАН України. – К.: Наук. думка, 2004. – Вип. 10. – С. 128 – 131.
2. Синтез нановолокон SiC из метилтрихлорсилана с применением Fe катализатора / П.М. Силенко, А.Н. Шлапак, Т.В. Томила, А.И. Биков, Л.Н. Кузьменко, И.Ю. Окунь, А.В. Рагуля // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 455 – 461.
3. Покропивный В.В., Силенко П.М. Нанотрубки и нанотрубчатые волокна из карбида кремния: синтез, стабильность, структура и классификация // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 3 – 13.
4. Силенко П.М., Шлапак А.Н., Окунь И.Ю. Получение нановолокнистых структур карбида кремния путем термического разложения метилтрихлорсилана // Тезисы докл. Междунар. конф. "Современное материаловедение: достижения и проблемы" (Киев, 26-30 сентября 2005 г.). – Киев. – 2005. – С. 742 – 743.
5. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Температурний гістерезис в реакції окиснення CO на складних оксидних каталізаторах // Теорет. і експерим. хімія. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 323 – 327.
6. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки, в реакции окисления CO / О.В. Іщенко, В.К. Яцимирський, А.Г. Дяченко, Э.В. Прилуцкий, И.В. Конгурова // Хімія, фізика і технологія поверхності: Межвед. сб. науч. трудов / Ін-т хімії поверхності НАН України. – К.: Наук. думка, 2006. – Вип. 11. – С. 340 – 345.

ОКСИДНИЙ Cu-Co-Fe КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ CO НА НОСІЇ ІЗ НАНОВОЛОКОН КАРБІДУ КРЕМНІЮ

О.В. Іщенко¹, П.М. Силенко², Т.М. Шкода¹,
А.В. Яцимирський¹, А.М. Шлапак²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 62, 01601 Київ

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України, вул. Кржижановського 3, 03142 Київ

Catalytic activity and surface properties of the Cu-Co-Fe oxide catalysts of the CO oxidation formed on the nanofibers of silicon carbide has been studied. It is shown, that acidic treatment of silicon carbide nanofibers assists in the formation of Cu₂(OH)₃NO₃ crystalline phase on the carriers surface, which is catalytically active in the CO oxidation.

ОКСИДНЫЙ Cu-Co-Fe КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ СО НА НОСИТЕЛЕ ИЗ НАНОВОЛОКОН КАРБИДА КРЕМНИЯ

Е.В. Ищенко¹, П.М. Силенко², Т.М. Шкода¹,
А.В. Яцимирский¹, А.М. Шлапак²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская 62, 01601 Киев

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича
Национальной академии наук Украины, ул. Кржижановського 3, 03142 Киев

Изучены каталитическая активность и поверхностные свойства сформированных на нановолокнах карбида кремния Cu-Co-Fe оксидных катализаторов реакции окисления СО. Показано, что кислотная обработка нановолокон карбида кремния способствует образованию на поверхности носителя кристаллической фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, которая является каталитически активной в реакции окисления СО.