

УДК 541.128.13

КАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДІВ 3d –МЕТАЛІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

© 2005 Яцимирський В.К.¹, Іщенко О.В.¹, Гайдай С.В.¹, Конгурова І.В.¹

Було вивчено каталітичну активність та стан поверхневого шару нікелевих та кобальтових вуглецевих нанотрубок з нанесеною активною масою - оксидною Cu-Co-Fe системою. Зразок, що складається з нікелевих нанотрубок та 20 % мас. активної каталітичної маси повністю перетворює СО у СО₂ при 47⁰С. Показано, що з поверхні малоактивних зразків Н₂О і СО₂ десорбуються при різних температурах, а з поверхні високоактивних зразків при однакових температурах. Аналогічний результат спостерігався раніше і для активного Cu-Co-Fe масивного каталізатора. Відмітимо також, що при підвищенні каталітичної активності збільшується кількість α₂-форми СО₂.

Синтез алотропних модифікацій вуглецю: фуллеренів та нанотрубок, відкрив нові перспективи розвитку хімії та фізики вуглецю. Використання нанотрубок, як носіїв, визначається їх хімічною стійкістю та розвинутою поверхнею. Каталізатори можна отримати при заповненні внутрішніх порожнин нанотрубок та при їх декоруванні, зокрема, безпосередньо при синтезі самих нанотрубок [1,2]. Роботи, що пов'язані з використанням нанотрубок, як основи для каталізаторів, показують перспективність даного напрямку з реалізацією унікальних властивостей наносистем.

Метою даної роботи є дослідження нанесених на вуглецеві нанотрубки Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів екологічно важливої реакції окиснення СО. Дана реакція є також одним з найбільш вивчених процесів у гетерогенному каталізі, і тому є зручною для моделювання реакцій глибокого окиснення у газовій фазі за участю молекулярного кисню [3].

Вуглецеві нанотрубки діаметром 20-30 нм, довжиною до декількох мікрон були синтезовані на нікелевому та кобальтовому каталізаторах при 520⁰С протягом 6 годин у середовищі, що складалося з 98% СО, 1% СН₄ та 1% Н₂ [4]. Отримані нанотрубки відмивалися розчином азотної кислоти і висушувалися. Раніше нами було показано [5, 6], що синтезований в нашій лабораторії Cu-Co-Fe оксидний каталізатор складу (мас.%): Cu-90,25; Co-4,75; Fe- 5,00 (фазовий склад: 85% Cu₂(ОН)₃NO₃ і 15% CuO) є високоактивним каталізатором реакції окиснення СО. Отримані нанотрубки просочували Cu-Co-Fe нітратним розчином із зазначеним співвідношенням металів. Кількість активної маси змінювали від 10 до 25 мас.%

Каталітична активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем вимірювалась на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Реакційна суміш складалася з 20% О₂, 2% СО та 78% Не. Мірою каталітичної активності була температура 100%-го перетворення СО в СО₂ (t¹⁰⁰).

Стан поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним методом з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що відлітають. Після проведення каталітичного експерименту зразки переносилися у кварцеву кювету і відразу ж знімався термодесорбційний (ТД) спектр.

Каталітична активність всіх вивчених зразків наведена в таблиці.

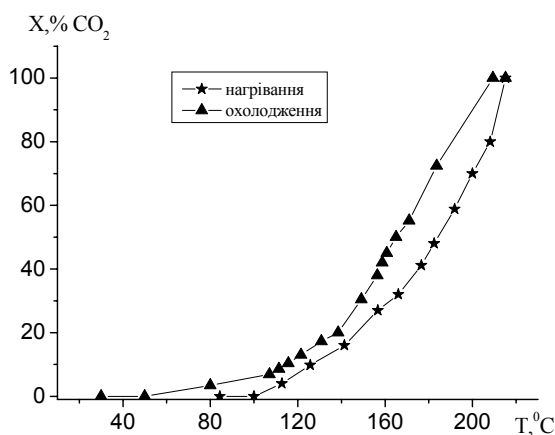
Характерна залежність ступеня перетворення СО в СО₂ від температури наведена на рис.1. Як видно з даних, що представлені на цьому рисунку, на цій залежності спостерігається гістерезис.

Найактивнішим виявився зразок, який складається з нікелевих вуглецевих нанотрубок(тобто вуглецевих нанотрубок, синтезованих на нікелевому каталізаторі) та 20 мас.% каталітично активної фази (t¹⁰⁰=47⁰С). Серед кобальтових вуглецевих нанотрубок найбільшу активність показав зразок, який містить 15 мас.% активної фази (t¹⁰⁰=95⁰С). Раніше в наших роботах [5, 6] було показано, що наявність в зразках фази Cu₂(ОН)₃NO₃ сприяє росту їх каталітичної активності. Ця фаза, однак, існує до температури 180⁰С, вище якої повністю перетворюється у CuO.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна, E-mail: vik-tosha@yandex.ru

Таблиця. Склад каталізаторів та їх каталітична активність (t^{100})

Концентрація каталітично активної маси на нікелевих вуглецевих нанотрубках, % мас.	t^{100} , °C	Концентрація каталітично активної маси на кобальтових вуглецевих нанотрубках, % мас.	t^{100} , °C
10	215	10	98
15	174	15	95
20	47	20	120
25	182	25	180



1

Рис.1. Каталітична активність зразка, що складається з нікелевих вуглецевих нанотрубок та 10 мас.% активної каталітичної маси.

сорбцію з поверхні. За температурами максимумів десорбційних піків можна виділити такі форми CO₂: α_1 -до 110⁰C, α_2 -110-200⁰C, α_3 -200-300⁰C, α_4 -вище 300⁰C. Для малоактивних зразків (рис.2,4) зафіксовані α_1 -, α_3 -, α_4 -форми CO₂. Для високоактивних каталізаторів (рис.3,5) на фоні цих форм CO₂ зареєстрована α_2 -форма CO₂.

З усіх зразків були зняті ТД спектри. На ТД спектрах спостерігалися піки H₂O та CO₂.

Десорбційні піки H₂O мали симетричний вигляд. Це вказує на те, що на поверхні цих зразків існують фрагменти води - OH-групи, з яких при десорбції утворюється молекула H₂O. За значеннями температури десорбції можна виділити такі форми: β_1 - до 100⁰C, β_2 -100-200⁰C, β_3 -200-300⁰C (рис.2-5). Для малоактивних зразків на ТД спектрах зафіксовані тільки β_1 -форми води (рис.2,4). Для високоактивних зразків на фоні β_1 -форми зареєстровані β_2 - та β_3 -форми води (рис.3,5).

Піки CO₂ на ТД-спектрах асиметричні, що свідчить про молекулярну десорбцію.

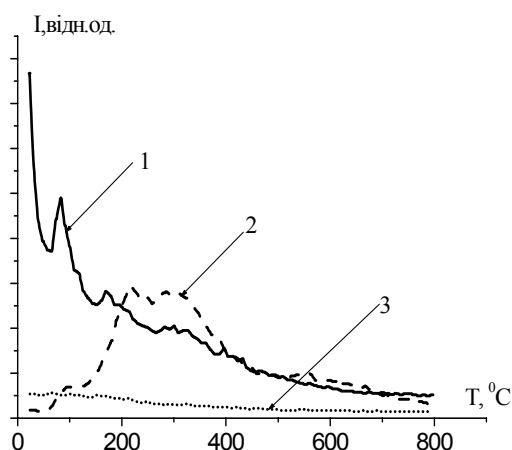


Рис. 2. Термодесорбційний спектр зразка, що складається з нікелевих вуглецевих нанотрубок та 10 мас.% активної каталітичної маси: 1- H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

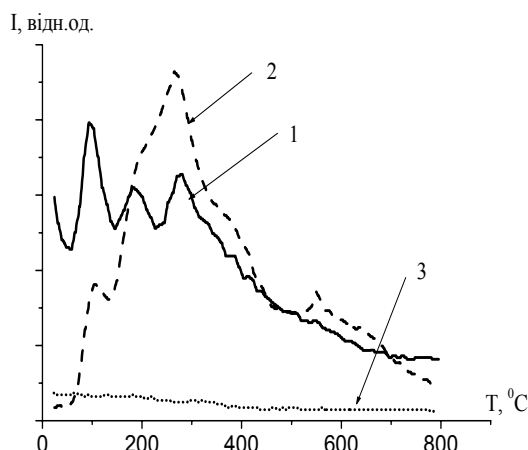


Рис. 3. Термодесорбційний спектр зразка, що складається з нікелевих вуглецевих нанотрубок та 20 мас.% активної каталітичної маси: 1- H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

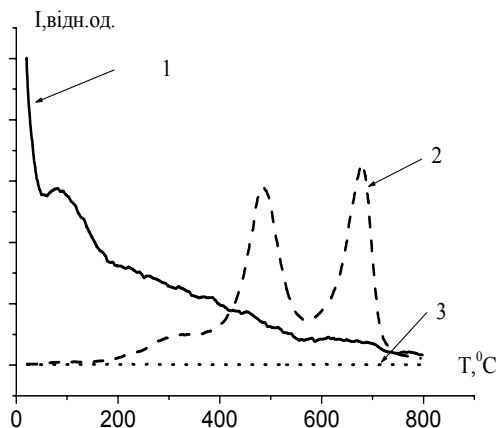


Рис. 4. Термодесорбційний спектр зразка, що складається з кобальтових вуглецевих нанотрубок та 20 мас.% активної каталітичної маси:
1- H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

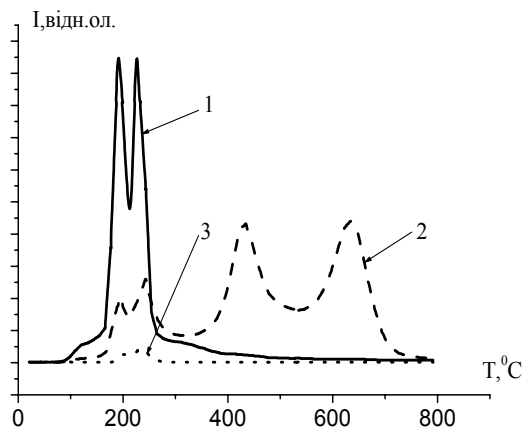


Рис. 5. Термодесорбційний спектр зразка, що складається з кобальтових вуглецевих нанотрубок та 15 мас.% активної каталітичної маси:
1- H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂.

Треба відмітити, що з поверхні малоактивних зразків H₂O і CO₂ десорбуються при різних температурах (рис.2,4). Для високоактивних зразків (рис.3,5) H₂O та CO₂ десорбуються при однакових температурах. Аналогічна картина спостерігалась і для активного Cu-Co-Fe масивного каталізатора [5,6]. Відмітимо також, що при підвищенні каталітичної активності з поверхні десорбується більша кількість α_2 -форми CO₂.

Література

1. Marjolein L. Toebes, Jos A. van Dilen, Krijn P. de Jong. Synthesis of supported palladium catalysts // *Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical.*- 2001.- V.173.- P.75-98
2. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* – 2001.- Т.70, №10.- С. 934-971
3. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.О., Яцимирский В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы // Киев “Наукова думка”.- 2002.- 540с.
4. 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 // *Известия АН СССР.- Металлы.*-1982.-№3.-С.12-17
5. 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 // *Теоретическая и экспериментальная химия.*- 2003.- Т.39, №3.-С.185-189
6. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Fe-Co-Cu оксидні каталізатори в реакції окиснення CO // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2004. – Вип.10. - С.128-131

Поступила в редакцію 23 юня 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Yatsimirsky V.K., Ischenko E.V., Gayday S.V., Kongurova I.V. Catalytic systems based on multicomponent oxides of 3d-metals and carbon nanotubes for CO oxidation.

Catalytic activity and state of surface layer of nickel and cobalt carbon nanotubes with supported oxide Cu-Co-Fe system were investigated. The sample, which consists of nickel nanotubes and 20wt% mas. of active catalytic mass, completely converts CO into CO₂ at 47^oC. H₂O and CO₂ are shown to be desorbed from the surface of low activity at different temperatures and from the surface of high activity at the same temperatures. A similar result was observed for the earlier investigated active Cu-Co-Fe massive catalyst. Also the increase of catalytic activity correlates with the amount of the α_2 - form of CO₂