



Рис. 1. Залежність величини сигналу сенсора (мВ) від концентрації Н₂ (ррм). Потужність нагрівача сенсора 0,22 Вт

Чутливість нового сенсору до мікроконцентрації водню (40 ррм) є більшою ніж для сенсору, отриманого за традиційною методикою співосадження із застосуванням аміаку в водному середовищі (табл. 1). Оскільки хімічний склад сенсорів, які порівнюються, є однаковим, то на підвищення чутливості впливає зміна морфології матеріалу, отриманого за новою методикою. Вірогідно, при застосуванні золь-гель методу, утворюються менші за розміром зерна матеріалу чутливого шару сенсора, що призводить до збільшення його активної поверхні, а значить до збільшення чутливості сенсора, що і спостерігається в експерименті [5].

Висновки. Метод золь-гель технології з використанням структуроформуючого реагенту – етандіолу-1,2 є пер-

УДК 541.128.13

спективним шляхом створення чутливого шару напівпровідникових сенсорів газів. У зрівнянні з традиційним, він дозволяє уникнути негативного впливу іонів хлору на властивості сенсорного матеріалу, збільшити чутливість сенсорів за рахунок зменшення розміру зерен матеріалу та значно скоротити час його виготовлення.

Таблиця 1. Порівняння сенсорів на основі матеріалів, отриманих різними методами

| Методи отримання матеріалів | R0, кОм | Rг, кОм | γ |
|-----------------------------|---------|---------|------|
| Золь-гель метод | 24900 | 6310 | 3.95 |
| Метод співосадження | 1175 | 634 | 1.85 |

1. Максимович, Н. П., Каскевич, О. К., Нікітіна, Н. В. та ін. Наніпровідниковий матеріал для адсорбційних сенсорів низькомолекулярних органічних сполук і спосіб його виготовлення // Патент 34593А України. Оп. 15 бер. 2003 року, Бюл. №2. 2. Bond, G., Fuller, M., Molloy, L. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by palladium on tin(IV) oxide: an example of spillover catalysis // Proc. 6th Intern. Congr. Catalysis. London. – 1976. – P. 356-364. 3. Prudenziati, M. Present and future of thick film sensors // Handbook of Sensors and Actuators. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 4. Samson, S., Fonstad, C.G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J.Appl.Phys. – 1973. – Vol.44. – P. 4618-4623. 5. Saraladevi, G., Masthan, S.K., Shakuntalav, M., Rao, J. Correlation between structural properties and gas sensing characteristics of SnO₂ based gas sensors // J. Mater. Sci: Materials in Electronics. – 1999. – Vol.10. – P. 545-549. 6. Tamaki, C. Xu, J., Miura, N., Yamazoe, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements // Sensors and Actuators. – 1991. – Vol.3. – P. 147-155. 7. Yamamoto, O., Sasamoto, T. Inagaki, M. Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution // J. Mater. Res. – 1992. – Vol.7. – P. 2488-2492. 8. Yamazoe, N., Kurokawa, Y., Seiyama, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators. – 1983. – Vol.4. – P. 283-289. 9. Zhang, G., Liu, M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol // J. Mater. Sci. – 1999. – Vol.34. – P. 3213-3219.

Надійшла до редколегії 12.02.08

Л. Олексенко, канд. хім. наук,
Юе Чень, асп., И. Кузьмич, канд. хім. наук

REDOX СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ

Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода 10 %Cu-цеолитных систем, сформированных в разных температурных интервалах ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{форм}}=20-500^{\circ}\text{C}$). Установлено, что активность нанесенных 10 %Cu-цеолитных систем ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$) уменьшается в ряду: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. Показано, что активность цеолитных систем определяется количеством активных центров – катионов Cu^{2+} , которые практически не взаимодействуют с поверхностью носителя, находятся в окружении ионов кислорода с высокой реакционной способностью и легко подвергаются окислительно-восстановительным превращениям ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

The catalytic activity in CO oxidation of 10 %Cu-zeolite systems after their formation in various temperature intervals ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{form}}=20-500^{\circ}\text{C}$) was investigated. It was established that activity of loaded 10 %Cu-zeolite systems ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$) decrease in the order: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. It was shown, that activity of zeolite systems mostly determined by the quantity of active centres – Cu^{2+} cations which practically haven't interaction with carrier surface, surround by oxygen ions with high reaction ability and easy undergo red-ox processes ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

Вступление. В окислении СО достаточно хорошо изучены нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt- и Pd- катализаторы. Перспективным является изучение систем на основе 3d-металлов, в частности меди, оксиды которой являются одними из наиболее активных оксидных катализаторов окисления СО [1; 5; 6]]. Каталитическая активность нанесенных гетерогенных систем, в частности катализаторов окисления СО, может определяться условиями их приготовления и формирования, количеством активной фазы, степенью ее взаимодействия с носителем и размерами образованных частиц [2-4]. Целью данной работы было исследование активности Cu-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления СО, изучение влияния условий формирова-

ния катализаторов на их активность и исследование природы активных центров Cu-содержащих нанесенных систем на основе цеолитов.

Объекты и методы исследования. Нанесенные Cu-содержащие катализаторы с содержанием металла 10мас. % готовили методом пропитки предварительно гранулированных цеолитов (0,5 – 1 мм) раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Катализаторы предварительно формировали при термообработке образцов на воздухе при 350 и 500 °C со скоростью 2,5 °C/мин. В качестве носителей использовали цеолиты NaM, NaA, NaX, Na,K-ERI и NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37, 47$ и 69). Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода изучали в реакционной газовой смеси

(1 %CO+20 %O₂+79 %He) в проточном реакторе. Скорость газового потока – 0,1 л/мин. Навеска образца составляла 0,25 г. Мерой активности служила температура полного превращения СО (T₁₀₀).

Дериватографическое исследование металлсодержащих катализаторов проводили на дериватографе Паулик Ф., Паулик Д. и Эрдей А. Температуру печи увеличивали с линейной скоростью нагрева 2,5°С/мин в интервале температур 25–700°С. Навеска образцов нанесенных катализаторов составляла 0,5 г.

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) нанесенных катализаторов осуществляли хроматографическим методом при использовании газовой смеси 10 %H₂+90 %Ar при линейном нагреве 10 °С/мин.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭС-ДО) Cu-содержащих цеолитных систем регистрировали на спектрометре UV VIS "Specord M-40" в области 200 – 850 нм.

Результаты и их обсуждение. Исследование активности нанесенных 10 %Cu-цеолитных катализаторов показало, что 10 %Cu-цеолитные системы, сформированные в интервале температур T_{форм}=20-350 °С и T_{форм}=20-500 °С проявляют высокую и устойчивую активность – значения T₁₀₀ составляют от 194 до 292 °С и от 220 до 288 °С, соответственно. При этом установлено, что разница между температурами полного пре-

вращения для катализаторов, сформированных в интервале температур T_{форм}=20-350 °С, составляет от 14 до 97 °С – в первом цикле катализа и от 29 до 98 °С – во втором. Поскольку фаза оксида меди CuO присутствует на поверхности всех цеолитов, разница в активности 10 %Cu-катализаторов может определяться природой носителей, особенностями взаимодействия активной фазой с цеолитами, распределением и локализацией активных центров – катионов меди.

Для 10 %Cu-цеолитных систем, сформированных в интервале температур T_{форм}=20-350 °С, установлено, что наибольшую активность в первом и втором цикле окисления СО имеет катализатор Cu-NaZSM-5 (47). Практически для всех исследованных образцов, за исключением Cu-NaM в первом цикле катализа, на зависимостях степени превращения СО от температуры зафиксированы гистерезисы, ширина которых составляет от 12 до 45 °С.

Наличие достаточно широкого гистерезиса (45 °С) на температурных зависимостях степени превращения СО для образца 10 %Cu-NaX в первом цикле катализа свидетельствует о формировании поверхностного слоя катализатора в ходе реакции и может быть причиной наибольшего повышения активности (ΔT₁₀₀ = 40 °С) во втором цикле катализа, которое наблюдается для этого катализатора (табл.1).

Таблица 1. Активность Cu-цеолитных систем (T_{форм}=20-350 °С) в реакции окисления СО

| Катализатор | T ₁₀₀ , °С | | ΔT ₁₀₀ , °С | Ширина гистерезиса, °С | |
|---------------------|-----------------------|---------|------------------------|------------------------|---------|
| | I цикл | II цикл | | I цикл | II цикл |
| 10 %Cu-NaZSM-5 (47) | 198 | 194 | 4 | 21 | 15 |
| 10 %Cu-NaX | 246 | 206 | 40 | 45 | 14 |
| 10 %Cu-NaZSM-5 (69) | 228 | 222 | 6 | 22 | 16 |
| 10 %Cu-Na,K-ERI | 253 | 249 | 4 | 29 | 13 |
| 10 %Cu-NaZSM-5 (37) | 259 | 257 | 2 | 23 | 40 |
| 10 %Cu-NaA | 281 | 263 | 18 | 22 | 16 |
| 10 %Cu-NaM | 295 | 292 | 3 | - | 12 |

Изучение активности катализаторов в окислении СО в двухцикловом режиме работы показало устойчивую активность 10 %Cu-цеолитных систем – в первом и втором циклах катализа для всех катализаторов достигается полное превращение.

При исследовании 10 %Cu-цеолитных систем установлено, что независимо от условий формирования образцов (T_{форм}=20-350 °С и 20-500 °С), наибольшую активность в окислении СО проявляют Cu-NaZSM-5 (47), Cu-NaX и Cu-NaZSM-5 (69). При этом формирование образцов до 350 °С более благоприятно для проявления высокой активности, которую обуславливает наличие фазы CuO в поверхностном слое всех катализаторов. Повышение температуры формирования от T_{форм}=350 °С до T_{форм}=500 °С приводит к повышению активности 10 %Cu-NaA и снижению активности 10 %Cu-NaZSM-5 (47). В случае других исследованных катализаторов температурный интервал их формирования практически не влияет на температуру полного превращения СО (T₁₀₀).

Ряд уменьшения каталитической активности нанесенных 10 %Cu-цеолитных систем (T_{форм}=20-350 °С) можно записать так:

Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM.

Различие в активности 10 %Cu-цеолитных систем могут обуславливаться разным количеством активных центров в поверхностном слое катализатора, разной степенью взаимодействия катионов меди с цеолитами

и, согласно данным ДТА, разными температурными интервалами формирования активной фазы.

Исходя из безструктурного характера поглощения в области 450-750 нм электронных спектров диффузного отражения исследованных 10 %Cu-цеолитных катализаторов, который сохраняется до и после катализа, а также благодаря присутствию в спектрах полос поглощения при 320 и 370 нм, установлено наличие широкого спектра координационных состояний катионов меди Cu²⁺ (Cu²⁺Oh, Cu²⁺D4h, Cu²⁺D2h), которые, по видимому, могут реализовываться как в составе фрагментов цепочечных структур из катионов меди (–O^{2–}–Cu²⁺–O^{2–}–Cu²⁺–O^{2–}–), так и в кластеризованных образованиях кислорода и катионов меди – димерных оксидных кластерах катионов меди [Cu²⁺–O^{2–}–Cu²⁺]²⁺, тетраатомных (Cu⁺–O–Cu²⁺)₂ частицах и плоскоквадратных оксидных кластерных структурах. Существование различных состояний катионов меди Cu²⁺, отличающихся координацией, расположением и количеством лигандов (ионов кислорода), связано с разным распределением, локализацией и степенью взаимодействия активных центров с носителями. Это, в свою очередь, обуславливает отличие в количестве активных центров – катионов меди Cu²⁺ – в поверхностном слое катализаторов.

Для изучения способности к восстановлению ионов меди в медьсодержащих катализаторах и исследованию ее влияния на активность в окислении СО было проведено исследование Cu-катализаторов методом термопрограммированного восстановления.

Согласно данным ТПВ-Н₂ для медьсодержащих образцов, сформированных в интервале температур 20-350 °С, восстановление нанесенного оксида меди в цеолитных катализаторах происходит от 200 до 700 °С. ТПВ-Н₂ спектры исследованных систем отличаются друг от друга температурными интервалами процесса восстановления, температурами максимумов поглощения водорода и количеством пиков – в спектрах содержится от двух до четырех неразделенных максимумов. Следует отметить, что восстановление катионов меди в наиболее активных нанесенных катализаторах Cu-NaZSM(47) и Cu-NaX практически полностью завершается до 450 °С. В случае образца Cu-NaZSM-5 (69) температурный интервал несколько больше – восстановление продолжается до 550 °С. Для медьсодержащих систем на основе Na,K-ERI и NaZSM-5 (47) восстанов-

ление происходит в достаточно широком температурном интервале – до 650 °С. Для наименее активных образцов Cu-NaM и Cu-NaA восстановление продолжается практически до 700-750 °С, что свидетельствует о наличии катионов меди с достаточно низкой способностью к восстановлению.

Методом ТПВ-Н₂ установлено, что активность 10 %Cu-катализаторов (T_{форм}=20-350 °С) определяется наличием катионов Cu²⁺, которые восстанавливаются до 300 °С (таблица 2). Установлена симбатная зависимость между температурами полного превращения СО и значениями температур максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах, тем ниже значения температур полного превращения монооксида углерода.

Таблица 2. Температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-спектрах Cu-цеолитных систем

| Катализатор | T _{max} , °C | | |
|-------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| | 200 – 300 °C | 300 – 400 °C | > 400 °C |
| 10 %Cu-NaZSM (47) | 252, 282 | 326 | |
| 10 %Cu-NaX | 255 | 323 | |
| 10 %Cu-NaZSM (69) | 279 | 325 | |
| 10 %Cu-Na,K-ERI | 293 | | 414, 540 |
| 10 %Cu-NaZSM (37) | | 350 | 440 |
| 10 %Cu-NaA | | 307; 386 | 475; 520; 612 |
| 10 %Cu-NaM | | 372 | 495 |

Выводы. Установлено, что нанесенные 10 %Cu-цеолитные системы, сформированные при T_{форм}=20-350 °С и T_{форм}=20-500 °С проявляют высокую и устойчивую активность – значения T₁₀₀ составляют, соответственно 194-292 °С и 220-288 °С. Найдена корреляция между температурами полного превращения СО и температурами максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектрах 10 %Cu-цеолитных катализаторов – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-Н₂ спектре, тем большую активность проявляет катализатор.

1. Голодец, Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К. – 1978. – 367 с. 2. Alekseev, O. S., Nosova, L. V., Ryndin, Yu. A. Formation and Properties of Dispersed Pd

Particles over Graphite and Diamond // New Frontiers in Catalysis (Guczzi, L. et al. (Editors)): Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary; Amsterdam, Elsevier. – 1992. Part A – P.837-847. 3. Chernavskiy, P. A., Lermontov, A. S., Pankina, G. V. et al. Effect of the ZrO₂ Pore structure on the Reduction of a Supported Cobalt Oxide in Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis // Kinetics and Catalysis. – 2002. – Vol.43. – P.268-274. 4. Goryaschenko, S. S., Slovezkaya, K. I., Slinkin, A. A. The effect of preliminary treatment on the catalytic activity of cobalt-silica gel catalysts in the complete oxidation of methane // Kinetics and Catalysis. – 2001. – Vol.42. – P.525-526. 5. Kim, T. W., Song, M. W., Koh, H. L., Kim, K. L. Surface properties and reactivity of Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for NO reduction by C₃H₆: Influences of calcination temperatures and additives // Applied Catalysis. A. – 2001. – Vol. 210. – P.35-44. 6. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol.239. – P.243–248.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

I. Матейко, асп., М. Шевченко, студ.,
Н. Котова, канд. хім. наук, В. Судавцова, д-р хім. наук

СИСТЕМА Al-Si

Удосконаленням методом ізоперіболічної калориметрії визначено термохімічні властивості розплавів системи Al-Si. Встановлено, що одержані дані корелюють із достовірними літературними парціальними і інтегральними ентальпіями змішування. За власною розробленою методикою змодельовані термодинамічні властивості рідких сплавів з використанням координат лінії ліквідуса діаграми стану системи Al-Si. Показано, що змодельовані і експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

The thermochemical properties of liquid Al-Si alloys are certain by the advanced method of isoperibolic calorimetry. It is established, that obtained data correlate with authentic partial and integral enthalpies of mixing from the literature. Thermodynamic properties of liquid alloys are simulated by own developed procedure with use of liquidus line coordinates of Al-Si system phase diagrams. It is shown, that the simulated and experimental results will well be coordinated among themselves.

Діаграма стану системи Al-Si відноситься до простого евтектичного типу. Координати евтектичної точки: xSi = 0,122 ± 0,001 при 577 ± 10 °С.

Ентальпії змішування і активності компонентів рідких сплавів системи Al-Si вивчалися протягом 70 років. Це обумовлено складністю досліджень такого типу розплавів і важливістю цих даних для удосконалення технологічних процесів, в яких вони використовуються. Перше калориметричне вивчення сплавів системи Al-Si

виконано у 1937 р. [5], де виміряно ентальпію змішування чотирьох сплавів при 1723 K і встановлено, що сплави утворюються з виділенням теплоти (ΔmH = -3,56 кДж/моль при xSi = 0,386). На жаль, автори [5] використали силіцій технічної чистоти.

Інтегральні ентальпії змішування за даними калориметричних досліджень і активності алюмінію рідких сплавів алюмінію з силіцієм різних дослідників наведені на рис. 1.