

9. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.
10. Shaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
11. Liu Y., Lu Y., Xu M., Zhoun L. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -90, № 6. -P. 1774—1779.
12. Hungrha T., Hungrha A-B., Castro A. // J. Sol. St. Chem. -2004. -177, № 4-5. -P. 1559—1566.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2007

УДК 543.272.2

И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ
СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO₂
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Изучена каталитическая активность сенсорных материалов на базе диоксида олова с добавками кобальта, никеля, железа или меди в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что степень превращения СО проходит через максимум при увеличении количества каждой из добавок. Полученные результаты объясняются влиянием на катализ границы раздела фаз между диоксидом олова и нанесенной добавкой.

Монооксид углерода является токсичным газом. Для контроля его содержания в окружающем воздухе широкое распространение получили адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, основным газочувствительным материалом которых является SnO₂ с примесями различных катализаторов [1, 2]. Газовые сенсоры работают при высоких температурах (573—673 К) [3]. Их чувствительность во многом определяется процессами, протекающими на поверхности газочувствительного слоя, и, в частности, каталитическим окислением анализируемого газа [4, 5].

Цель данной работы — исследование каталитических свойств в реакции окисления СО сенсорных полупроводниковых материалов на основе диоксида олова с добавками 3d-металлов (кобальта, железа, никеля, меди).

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим высушиванием при 363 К и спеканием осадка на воздухе при 973 К. Полученный порошок полупроводникового материала пропитывали затем растворами хлоридов кобальта, железа, никеля или меди разных концентраций (1.6·10⁻²—6·10⁻² моль/л для Со и Fe, 0.025·10⁻²—0.4·10⁻² моль/л для Ni и 0.2·10⁻²—1.5·10⁻² моль/л для Cu) и спекали при 863 К на воздухе. Катализаторы на основе полученных сенсорных материалов готовили таблетированием с последующим измельчением на гранулы размером 0.25—0.5 мм. Содержание переходного металла в образцах определяли мето-

дом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину удельной поверхности образцов (S_{уд}) определяли методом тепловой десорбции аргона. Рентгенофазовый анализ показал наличие только фазы SnO₂. Остальные вещества, которые находятся в образцах в весьма малых количествах, рентгенофазовым анализом не обнаруживаются.

Состояние элементов и их содержание в поверхностном слое сенсорного материала определяли методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (спектрофотометр Kratos-800 XPS с излучением AlK_α, hv=1486.6 эВ). Данные приведены в табл. 1. Установлено, что Sn, Sb, Fe, Co, Ni и Cu находятся в максимальных степенях окисления, что естественно после прокаливания образцов на воздухе при высоких температурах в процессе приготовления. Содержание кислорода, входящего в состав кристаллической решетки оксидов, можно оценить через соответствующие соединения — SnO₂, Sb₂O₅, Co₂O₃, NiO, Fe₂O₃, CuO. Результат приведен в табл. 1 в скобках. Видно, что содержание кислорода в поверхностном слое образцов больше, чем это дает оценка для кислорода решетки в объеме.

Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа при атмосферном давлении при концентрации монооксида углерода 0.1 % об. Анализ СО проводили хроматографическим методом (хроматограф GC-14B, Shimadzu). Навеска каждого из катализаторов была равна 0.25 г, скорость потока реакционной смеси составляла 0.03 л/мин. Мерой каталитической

© И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Е.В. Ищенко, А.П. Рипко, Н.М. Деркаченко, 2008

Т а б л и ц а 1

Энергии связи остовных электронов и содержание элементов в поверхностном слое сенсорных материалов по данным РФЭС

Образец	Элемент (орбиталь)	$E_{св}$, эВ	Содержание элемента в поверхностном слое, % мол.
SnO ₂	Sn (3d)	487.0	28.4
	O (1s)	531.0	71.5 (57.1)
	Sb (3d)	529.6	0.1
SnO ₂ + 0.111 % мас. Co	Sn (3d)	487.0	28.3
	O (1s)	531.1	69.7 (58.7)
	Sb (3d)	530.6	0.1
SnO ₂ + 0.313 % мас. Fe	Sn (3d)	487.0	29.8
	O (1s)	531.0	69.9 (60.1)
	Sb (3d)	531.2	0.1
SnO ₂ + 0.044 % мас. Ni	Sn (3d)	487.1	25.3
	O (1s)	531.2	74.0 (52.5)
	Sb (3d)	531.0	0.2
SnO ₂ + 0.039 % мас. Cu	Sn (3d)	487.2	30.5
	O (1s)	531.1	68.1 (62.3)
	Sb (3d)	529.6	0.1
	Cu (2p)	954.6	1.3

активности служила степень превращения CO при данной температуре. На рис. 1 приведены данные зависимости степени превращения CO от содержания добавок 3d-металлов в образцах при 523 К. Видно, что зависимость степени превращения монооксида углерода от содержания каждой из введенных добавок проходит через максимум. Аналогичные зависимости наблюдались для исследованных катализаторов и при других температурах катализа в диапазоне 503—598 К.

Исследование чувствительности к монооксиду углерода сенсоров, полученных на основе изучаемых сенсорных материалов, показало, что чувствительность данных сенсоров проходит через максимум при изменении содержания каждого из введенных 3d-металлов. Сопоставление чувствительности сенсоров и каталитической активности сенсорных материалов показывает, что положение максимума чувствительности соответствует максимуму каталитической активности.

Поскольку сенсор реагирует на кислород, удаленный из матрицы (SnO₂), то решающую роль в чувствительности сенсоров и в каталитической

активности соответствующих сенсорных материалов должна играть граница раздела фаз между матрицей диоксида олова и частицами нанесенных оксидов переходных металлов. Именно эта граница является наиболее энергетически выгодным местом для хемосорбции кислорода, который вступает в реакцию с CO на поверхности сенсорного материала. Примеры повышенной каталитической активности на границе раздела фаз, а также ребер монокристалла приведены в монографии [6]. Характерно, что такие же экстремальные зависимости наблюдались и для параметров, характеризующих наличие в образцах хемосорбированного кислорода. Можно предположить, что при введении добавок 3d-металла увеличение длины границы раздела фаз вызывает увеличение количества реакционноспособного кислорода и за счет этого возрастает как активность катализаторов, так и чувствительность соответствующих сенсоров. Отметим также, что наличие границы раздела фаз, содержащей много дефектов, облегчает диффузию кислорода.

При увеличении содержания добавки возможна агрегация ее зерен, что уменьшает длину границы, приводит к уменьшению количества реакционноспособного кислорода и, соответственно, к снижению активности катализаторов и чувствительности сенсоров, что и наблюдается в эксперименте.

Факт влияния количества добавок на размеры зерен и, соответственно, на длину границ между ними и зернами SnO₂ был установлен нами на примере образцов с добавками оксидов кобальта при исследовании их микроструктуры (сканирующий электронный микроскоп Superprobe 733, Япония). Было установлено, что сенсорный материал без добавок Co состоял из зерен двух типов: размером 25—30 мкм (большие зерна) и 1—5 мкм (малые зерна). При добавлении Co (0.086 %

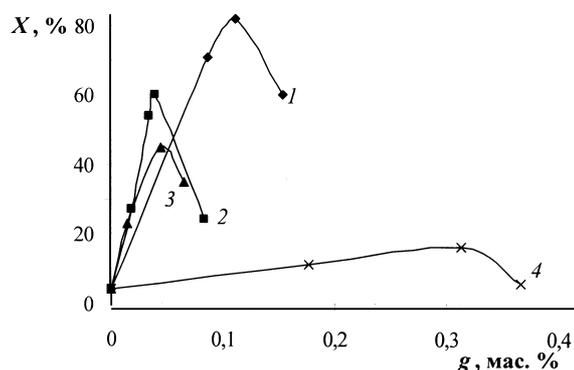


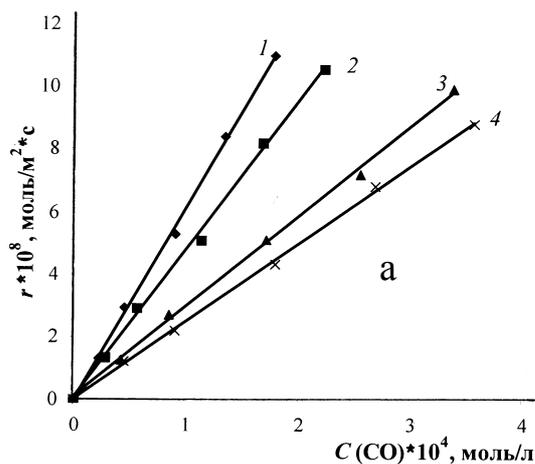
Рис. 1. Зависимость степени превращения (X, %) CO на сенсорных материалах при температуре 523 К от содержания (% мас.) в них Co (1), Cu (2), Ni (3) и Fe (4).

мас.) количество больших зерен уменьшалось, а количество малых — увеличивалось. При дальнейшем добавлении Со в количестве 0.111 % мас. размер самых крупных зерен не превышал 10—15 мкм и их количество по отношению к количеству зерен с диаметром $\leq 1\text{—}5$ мкм значительно уменьшалось. Наконец, при значительном увеличении количества кобальта (≤ 0.225 % мас.) происходило увеличение диаметра крупных зерен и их количества по отношению к зернам малого диаметра.

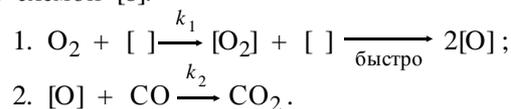
Кинетику реакции окисления монооксида углерода на сенсорных материалах исследовали в безградиентном реакторе проточного типа [7]. Концентрацию СО изменяли от $1.1 \cdot 10^{-4}$ до $8.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянной концентрации кислорода $8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрацию кислорода варьировали в диапазоне $0.9\text{—}8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянной концентрации СО $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Экспериментальные данные по кинетике окисления СО на исследуемых материалах показали, что для всех изученных температур зависимость скорости реакции окисления СО от концентрации монооксида углерода в реакционной смеси имеет вид прямых, проходящих через начало координат, то есть порядок реакции по СО равен единице (рис. 2, а). Независимость скорости окисления СО от концентрации O_2 в реакционной смеси свидетельствует о нулевом порядке реакции по кислороду (рис. 2, б).

В соответствии с этим экспериментальное уравнение скорости реакции имеет вид:

$$r = kC_{CO}^1. \quad (1)$$



Механизм реакции окисления монооксида углерода может быть описан следующей кинетической схемой [8]:



В соответствии с этой схемой скорость реакции описывается следующим уравнением:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{CO}}{k_1 C_{O_2} + v k_2 C_{CO}}. \quad (2)$$

При $k_2 C_{CO} \ll k_1 C_{O_2}$ (избыток кислорода и большие значения k_1 по сравнению с k_2) уравнение (2) переходит в эмпирическое уравнение (1).

Из полученных кинетических данных можно сделать вывод, что в наших условиях скорость реакции определяется взаимодействием монооксида углерода из газовой фазы с кислородом поверхностного слоя сенсорного материала. Соответствующие кинетические параметры приведены в табл. 2. Сравнение значений энергий активации реакции окисления СО на сенсорных материалах с добавками 3d-металлов показывает, что для образца с добавками кобальта она существенно меньше, чем для образца с добавками железа, который малоактивен в катализе и имеет меньшую чувствительность к СО. Энтропия активации (ΔS^*) лимитирующей стадии (2) при условии, что активный комплекс локализован на активном центре, равна взятой с обратным знаком энтропии газообразного монооксида углерода $S^0(CO)$ при

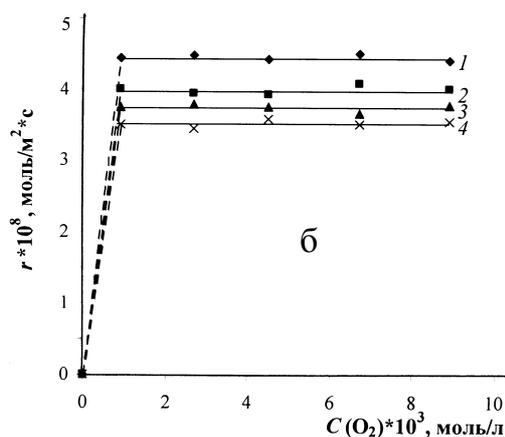


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (r) СО на сенсорных материалах с добавками Со (1), Си (2), Ni (3) или Fe (4) при 573 К от: а — концентрации СО в реакционной смеси при постоянной концентрации O_2 ($8.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л); б — концентрации O_2 в реакционной смеси при постоянной концентрации СО ($4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 — 0.111 % мас. Со; 2 — 0.039 % мас. Си; 3 — 0.044 % мас. Ni; 4 — 0.313 % мас. Fe.

Т а б л и ц а 2

Значения констант скоростей реакции окисления СО, энергии активации (E_a) и число активных центров (N)

Образец	T , К	$k \cdot 10^4$, л/с·м ²	E_a , кДж/моль	$N \cdot 10^{-15}$
SnO ₂ + 0.111 % мас. Со	523	9.8 ± 0.1	38 ± 1	4.0
	548	14.1 ± 0.2		4.3
	598	29.5 ± 0.1		5.6
SnO ₂ + 0.039 % мас. Сu	523	7.2 ± 0.1	42 ± 1	7.4
	548	11 ± 0.3		8.2
	598	24.9 ± 0.3		10.6
SnO ₂ + 0.044 % мас. Ni	523	5 ± 0.1	46 ± 1	12.9
	548	8.5 ± 0.1		15.1
	598	19.5 ± 0.3		18.5
SnO ₂ + 0.313 % мас. Fe	523	3.4 ± 0.1	53 ± 2	43.8
	548	7.2 ± 0.2		59.6
	598	18.3 ± 0.3		71.1

заданной температуре. Отметим, что это — минимальное значение энтропии активации. При делокализации активного комплекса ΔS^* возрастает. Используя значение $\Delta S^*_{\min} \cong -S^0(\text{CO})$, можно оценить максимально возможное число активных центров (N) на единицу поверхности катализатора. С использованием приведенных в табл. 2 значений констант скорости получаем для верхнего предела $N \cong 10^{15}—10^{16} \text{ м}^{-2}$. Отметим, что если работает вся поверхность катализатора, то $N \cong 10^{19} \text{ м}^{-2}$, что на 3–4 порядка превышает полученное нами значение. Таким образом, в наших материалах каталитически активна лишь небольшая часть поверхности катализатора, что хорошо согласуется с предложенной выше концепцией о том, что основную роль в катализе окисления монооксида углерода и в чувствительности сенсоров играют границы раздела фаз между SnO₂ и нанесенной добавкой, на долю которых приходится относительно небольшая часть поверхностных атомов.

Роль добавок 3d-металлов не сводится только к созданию дефектной границы раздела фаз между SnO₂ и нанесенными частицами. Наличие частично заполненных d -орбиталей у атомов переходных металлов дает возможность им активировать молекулы СО, что ускоряет лимитирующую стадию (2). Отметим, что координационные возможности d -металлов возрастают при их расположении в дефектной границе раздела фаз по сравнению с идеальной решеткой.

Исследование образцов после катализа методом термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц показало, что по хемосорбированному кислороду поверхности катализаторов неоднородна, десорбция кислорода наблюдается в широком интервале температур с падением интенсивности в интервале 573—1073 К.

Среди десорбирующихся частиц СО не обнаружен, а регистрируется только СО₂, который образуется вследствие реакции СО с хемосорбированным кислородом. При этом интенсивность пика СО₂ для промотированных 3d-металлами образцов SnO₂ намного выше, чем для малоактивного катализатора на основе SnO₂ без добавки.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова з добавками кобальту, нікелю, заліза або міді в реакції окиснення карбон монооксиду. Показано, що ступінь перетворення СО проходить через максимум при збільшенні кількості вмісту з добавок. Отримані результати пояснюються впливом на катализ межі розділу фаз між діоксидом олова і нанесеною добавкою.

SUMMARY. Catalytic activity in CO oxidation of SnO₂-based sensor materials doped with Co, Ni, Fe or Cu was investigated. It was shown that the rate of CO conversion passed through the maximum with increasing of the concentration of each doped elements. The results were explained taking into account the influence on catalysis of interfaces between SnO₂ and oxides of 3d-elements.

- 1 Haeng Y.J., Man C.G. // Sensors and Actuators B. -2001. -75. -P. 56—64.
- 2 Gaidi M., Chenevier B., Labeau M. // Ibid. -2000. -60. -P. 43—48.
- 3 Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Ibid. -2005. -108. -P. 134—142.
- 4 Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L. et al. // Ibid. -1996. -35—36. -P. 333—337.
- 5 Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, вып. 5. -С. 302—306.
- 6 Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
- 7 Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А. // Катализ и катализаторы. -1984. -Вып. 22. -С. 77—79.
- 8 Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977.