

- ничі науки. -2005. -Вип. 1. -С. 279—283.
5. Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Яблочкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2007. -73, -№ 7. -С. 6—9.
 6. Качанов Н.Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов) / Под ред. Н.Н. Качанова, Л.И. Миркина. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1960.
 7. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: Изд-во МГУ, 1976.
 8. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
 9. Get'man E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V. et al. // Functional materials. -2005. -№ 1. -P. 6—10.
 10. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Игнатов А.В. и др. // Доп. НАН України. -2006. -№ 2. -С. 130—134.
 11. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. -М.: Наука, 1977.

Донецкий национальный университет

Поступила 11.12.2009

УДК 544.47:544.344

А.Ю. Капран

ПАРЦІАЛЬНЕ ОКИСНЕННЯ І РОЗКЛАД МЕТАНОЛУ НА СТРУКТУРОВАНІХ МЕТАЛООКСИДНИХ Cu-Zn-Ce-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ *

Показано, що металооксидні каталізатори Cu-ZnO і Cu-ZnO-CeO₂ на структурованих монолітних носіях Al₂O₃/кордієрит забезпечують утворення водню з селективністю і виходом близько 90 % і вище в процесах парціального окиснення і, відповідно, розкладу метанолу. Роль ключового каталітичного компоненту (бінарних Cu-ZnO композицій) щодо парціального окиснення субстрату відіграє оксид цинку, який забезпечує високі показники селективності і виходу по водню. Стосовно розкладу метанолу оксиди міді та цинку (в складі CuO-ZnO-CeO₂/Al₂O₃/кордієрит) виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення побічного продукту метану. Натомість роль ключового компоненту відіграє діоксид церію, що стабілізує роботу каталізатора — перешкоджає відкладенню вуглецю на поверхні, сприяючи утворенню водню з виходом 85—96 %. Виявлено неадитивний ефект зниження селективності по СО (побічного продукту парціального окиснення метанолу) в присутності каталізатора Cu-ZnO/Al₂O₃/кордієрит у зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів — міді і оксиду цинку.

ВСТУП. Інтерес до водню як високоефективного і екологічно чистого джерела енергії зумовлює необхідність пошуку зручних і безпечних засобів його зберігання. Зважаючи на те, що задача розроблення абсорбентів, зворотньо поглинаючих і десорбуючих водень без зміни своїх фізико-хімічних характеристик, на сьогодні не вирішена, оптимальною практикою вважається використання водневого палива, яке отримують шляхом риформінгу *in situ* [1]. До найперспективніших носіїв водню відноситься метанол, що характеризується високою енергетичною густиною (H:C=4:1), відносно простотою отримання (з природного газу, вугілля, біомас), низькою вартістю та ін.

Риформінг метанолу здійснюють шляхом роз-

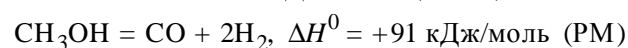
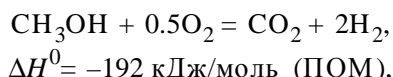
кладу (РМ), парової конверсії (ПКМ), парціального окиснення (ПОМ) і комбінації ПКМ та ПОМ за умов автотермічного режиму (КАТР) [2].

Перший із зазначених процесів (РМ) є альтернативним способом застосування метанолу в якості палива двигунів внутрішнього згоряння — використання синтез-газу (продукту реакції) як такого або його добавки до горючої суміші на основі бензину [1]. Реакція розкладу, внаслідок ендотермічності, може бути застосована при утилізації тепла в промисловості, а також як джерело водню для високотемпературних твердооксидних паливних елементів [3]. Стосовно ж низькотемпературних паливних комірок на основі протонобмінних мембран, якими обладнують електромобі-

* Роботу виконано в рамках проекту "Розвиток наукових засад отримання водневого палива шляхом риформінгу нижчих вуглеводнів і оксигенатів на структурованих каталізаторах" цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики".

лі, риформінг доцільно здійснювати шляхом реакцій окиснювальної конверсії — ПКМ, ПОМ, КАТР. Розклад метанолу в цьому випадку не ефективний внаслідок утворення монооксиду вуглецю, що дезактивує платинові електроди паливних комірок.

У даній роботі представлено результати досліджень парціального окиснення і розкладу метанолу:



на металооксидних каталізаторах Cu–ZnO/Al₂O₃ і, відповідно, CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃, нанесених на керамічні монолітні матриці стільникової структури. В центрі уваги — характер впливу складових компонентів (Cu, ZnO, CeO₂) на селективність і вихід по цільовому продукту водню.

Інтерес до вказаних структурованих носіїв, що спостерігається в галузі гетерогенного каталізу протягом останніх десятиріч, обумовлено їх високими експлуатаційними характеристиками (низький газодинамічний опір, механічна міцність, термостабільність та ін.) [4]. Варто також зазначити, що вибір Cu–ZnO-систем стосовно реакції ПОМ у даній роботі зумовлено їх високою активністю і тенденцією до зниження селективності по СО [5]. В контексті розкладу метанолу Cu–ZnO-вмісні композиції також у фокусі уваги [6]. Окрім того, з метою гальмування відкладення вуглецю на поверхні — головної проблеми РМ — одним з найефективніших підходів є введення діоксиду церію в склад каталізаторів [3].

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА. В якості каркасу каталізаторів використано керамічні блокові матриці із синтетичного кордієриту 2MgO–2Al₂O₃–5SiO₂ з питомою поверхнею 0.4 м²/г, яку визначали методом теплової десорбції аргону. Характеристики блоків наведено в роботах [7–9]. Зазначені моноліти просочували розчином оксинітрату алюмінію Al(OH)₂·NO₃·H₂O, сушили і прожарювали (550 °С) для формування шару підложки у вигляді дрібнодисперсного Al₂O₃. Питома поверхня зразків [кордієрит + Al₂O₃] складала 6.0 м²/г. Активні компоненти наносили з водних розчинів солей (ZnSO₄·7H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆) з наступними сушкою, прожарюванням (800 °С — ZnSO₄·7H₂O; 350 °С — Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O; 550 °С — (NH₄)₂Ce(NO₃)₆) або відновленням (в потоці Ar — 4 % об. Н₂ (300 °С) для приготуван-

ня зразка Cu–ZnO/Al₂O₃/кордієрит).

Тестування каталітичних властивостей структурованих композицій щодо цільових процесів РМ і ПОМ проводили при атмосферному тиску, пропускаючи потік Ar–CH₃OH або, відповідно, Ar–O₂–CH₃OH (4 % об. CH₃OH, 30 см³/хв, об'ємна швидкість $W = 2500 \text{ год}^{-1}$) через мікрореактор з монолітним зразком (0.4–0.5 г). Реагенти і продукти риформінгу метанолу аналізували газохроматографічно, використовуючи детектори по теплопровідності і аргон як газ-носії.

Цільові реакції характеризували показниками конверсії метанолу, селективності і виходу по водню, селективності утворення побічних продуктів СО (ПОМ), CH₄ (РМ) при відповідних температурах. Розрахунки здійснювали на основі наведених нижче визначень:

– конверсія метанолу (α , %) — відношення кількості субстрату, що прореагував, до його загальної кількості (концентрації на вході в реактор):

$$\alpha = (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)})100/C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

– селективність (S , %) — відношення кількості утвореного продукту до його теоретично можливої (з урахуванням конверсії метанолу) кількості:

$$S_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2(T)}100/2(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

$$S_{\text{CO}} = C_{\text{CO}(T)}100/(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

$$S_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4(T)}100/(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)});$$

– вихід водню (Y , %) — відношення кількості утвореного водню до його теоретично можливої (із загальної концентрації метанолу) кількості:

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = C_{\text{H}_2(T)}100/2C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}},$$

де $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}}$ — загальна (на вході в реактор) концентрація метанолу; $C_{\text{CH}_3\text{OH}(T)}$, $C_{\text{H}_2(T)}$, $C_{\text{CO}(T)}$, $C_{\text{CH}_4(T)}$ — концентрація метанолу і відповідних продуктів на виході з реактору при температурі T .

Дослідження температурно-програмованого відновлення (ТПВ) окремих каталітичних композицій воднем (10 % об. Н₂–Ar) здійснювали в інтервалі температур 20–800 °С зі швидкістю нагріву 10 град/хв. Морфологію поверхні каталізаторів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі JEOL JSM-6490 LV (Tokyo Boeki Ltd.).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані результати засвідчують високу активність і селективність структурованих композицій щодо цільових реакцій.

У ході парціального окиснення метанолу утворення водню з виходом близько 90 % спостерігається за умов стехіометрії в присутності бінарного мідь-цинкмісного каталізатора і зразка $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (табл. 1). (Надлишок кисню

Т а б л и ц я 1

Показники селективності, максимального виходу по водню і селективності утворення побічного продукту CO (%) в ході парціального окиснення метанолу на монолітних каталізаторах $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (% об.)/ C_{O_2} (% об.) = 4/2, $W = 2500 \text{ год}^{-1}$)

Вміст компонентів, % ваг.	Конверсія CH_3OH , %/ $T, ^\circ\text{C}$	H_2		CO
		Селективність	Вихід	Селективність
10 % Cu	88/525	34	30	39
5 % ZnO ; 8 % Cu	→ 100/505	88	88	5
6 % ZnO	→ 100/495	89	89	13

приводив переважно до повного окиснення.) За відсутності оксиду цинка ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$), як впливає з табличних даних, показники реакції знижуються, істотно поступаючись відповідним величинам як для бінарного ($\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$), так і зразка на основі ZnO . Отже, отримані результати засвідчують каталітичну "самодостатність" ZnO як складової структурованих композицій, його ключову роль в утворенні цільового продукту водню. Слід зазначити, що в літературі активною щодо ПОМ розглядається, переважно, мідь [10, 11], натомість оксид цинку, здебільшого, не вважають "самодостатнім" каталітичним компонентом і його вплив пов'язують, насамперед, із підвищенням дисперсності частинок міді та іншими чинниками, в тому числі ефектами спіловеру [12].

При аналізі представлених у табл. 1 показників звертає на себе увагу ефект неадитивного зниження селективності утворення монооксиду вуглецю в присутності бінарного каталізатора в зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів. Отже, наявність у складі каталітичної композиції, окрім ZnO , також і міді, сприяє загалом підвищенню вибіркості стосовно реакції ПОМ.

Утворення водню в ході ПОМ у даній роботі реєстрували також в присутності зразка на основі оксидної форми міді ($\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$).

При цьому, однак, спостерігалось відновлення реакційним середовищем: при температурах приблизно до 400°C після інтенсивного утворення цільового продукту мало місце поступове "затухання" реакції, спричинене його витратою на відновлення CuO до металічної міді, активної за більш високих температур, при яких каталізатор демонстрував типову для зразка $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ поведінку — з такими ж показниками S_{H_2} і Y_{H_2} . (По завершенні досліду каталізатор мав характерний мідний колір відновленого зразка, а його маса не змінювалась після додаткової процедури термообробки в потоці суміші 4 % об. H_2 — Ar .) Слід зазначити, що здатність міді до відновлення в складі бінарних каталітичних композицій поліпшує оксид цинку [12], про це в даній роботі свідчить характер кривих ТПВ (рис. 1), зокрема зіставлення температурних інтервалів і максимумів поглинання водню поверхнею зразків:

$\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($220\text{--}365^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=305^\circ\text{C}$) і $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ ($190\text{--}430^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=340^\circ\text{C}$).

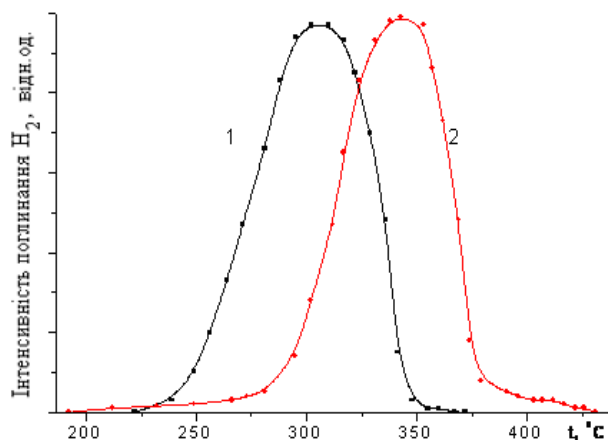


Рис. 1. Криві ТПВ-зразків каталізаторів $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (1) і $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (2).

На відміну від кисневої конверсії бінарні мідь-цинк оксидні системи щодо розкладу метанолу характеризуються нестабільною роботою з невисокими показниками селективності і виходу по водню (табл. 2). При температурах $\geq 500^\circ\text{C}$ Cu-ZnO -зразки дезактивуються внаслідок завуглецювання, що проявляється в монотонному зниженні концентрації продуктів при $T=\text{const}$. (Про відкладення вуглецю на поверхні зазначених бінарних каталізаторів свідчило виділення CO_2 при їх прогріві ($350\text{--}600^\circ\text{C}$) в окиснювальній атмосфері (1 %

Т а б л и ц я 2

Показники селективності, максимального виходу по водню і селективності утворення побічного продукту метану (%) в ході розкладу метанолу на монолітних каталізаторах $\text{CuO}(\text{Cu})\text{-ZnO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (4 % об. CH_3OH , $W=2500 \text{ год}^{-1}$)

Вміст компонентів, % ваг.	Конверсія CH_3OH , %/T, °C	H_2		CH_4
		Селективність	Вихід	Селективність
5 % ZnO; 8 % Cu	87/490	54	46	3
6 % ZnO; 6 % CeO_2 ; 9 % CuO	→ 100/470	91	91	2
* 6 % ZnO; 4 % CeO_2 ; 10 % CuO	→ 100/460	94	94	2
6 % CeO_2 ; 10 % CuO	→ 100/475	89	89	2
* 7 % CeO_2 ; 8 % CuO	→ 100/465	96	96	1
7 % ZnO; 7 % CeO_2	→ 100/515	89	89	2
7 % CeO_2	→ 100/625	85	85	5
* 7 % CeO_2	→ 100/580	90	90	3

* В якості прекурсору CeO_2 використано $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, для інших CeO_2 -вмісних зразків — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

об. $\text{O}_2\text{-Ar}$) після цільової реакції).

Введення діоксиду церію в склад монолітних каталізаторів стабілізує їх роботу, перешкоджаючи завуглецюванню і, в результаті, підвищенню селективності і виходу по водню до 85–96 % (табл. 2).

Для зразка $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ показники S_{H_2} і Y_{H_2} досягають 85 %, що є аргументом на користь діоксиду церію як ключового компонента в складі каталізаторів розкладу метанолу. Оксиди міді і цинку виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення метану (продукт побічної реакції метанування $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) і, як наслідок, сприяють деякому зростанню виходу водню. Для CuO -вмісних зразків у ході РМ, так само як і у випадку ПОМ, мало місце відновлення міді.

За умов максимального виходу водню (при повній конверсії метанолу) серед С-продуктів реакції в присутності каталізаторів на основі CeO_2 реєстрували переважно монооксид вуглецю ($S_{\text{CO}} \geq 90\%$), в той час як селективність по CO_2 не перевищувала 7–10 %.

З наведених у табл. 2 даних випливає, що найкращі показники розкладу метанолу на CeO_2 -вмісних каталізаторах досягаються на зразках, отриманих з використанням прекурсору $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, в якому церій знаходиться в ступені окис-

нення +4 (на відміну від $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В цьому контексті привертає увагу також і той факт, що криві ТПВ $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ -каталізаторів, синтезованих із застосуванням $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, зміщені в менш високотемпературну область порівняно з кривими ТПВ аналогічних зразків, приготованих з використанням прекурсору $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Наведене вище дає підґрунтя для висновку щодо більш рухливого (реакційноздатного) кисню гратки для перших з вказаних $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ -композицій, що, ймовірно, сприяє поліпшенню показників цільової реакції.

Активність діоксиду церію стосовно РМ зумовлена його низьким редокс-потенціалом [13], високою концентрацією рухливих кисневих вакансій. На поверхні CeO_2 перебігають реакції, що перешкоджають утворенню частинок вуглецю [3].

Окрім завуглецювання, серед причин втрати активності бінарних Cu-ZnO -каталізаторів — також спікання і формування сплаву CuZn [14]. У даному випадку така можливість впливає з аналізу СЕМ-мікрофотографій зразків до і після каталізу (рис. 3). На поверхні Cu-ZnO -композиції до цільової реакції і CuO-ZnO-CeO_2 -зразка після каталізу (рис. 3, а, в) видно частинки чітко окресленої форми, поверхня ж зразка Cu-ZnO після розкладу метанолу виглядає

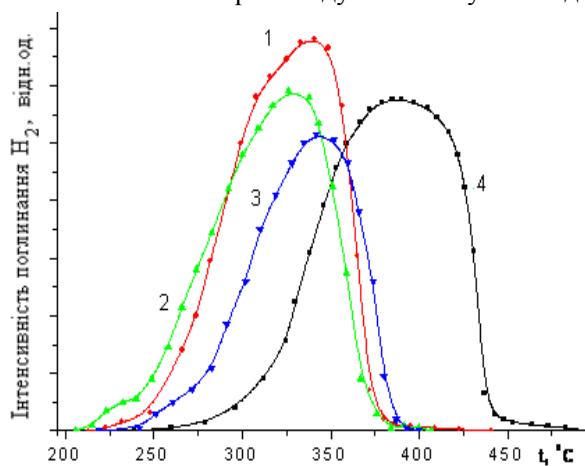


Рис. 2. Криві ТПВ-зразків каталізаторів $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (1, 4) і $\text{ZnO-CeO}_2\text{-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (2, 3), одержаних з використанням прекурсорів: 1, 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$; 3, 4 — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

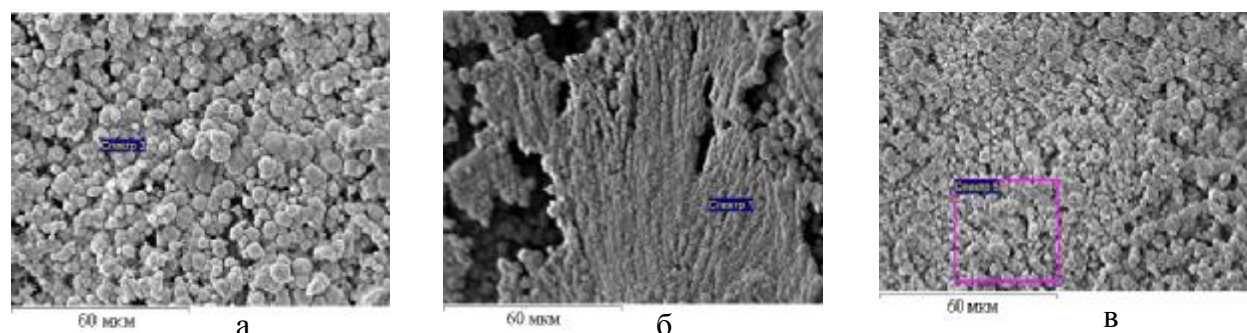


Рис. 3. СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків: ZnO–Cu/Al₂O₃/кордієрит (а); ZnO–Cu/Al₂O₃/кордієрит після каталізу (розклад метанолу) (б); ZnO–CeO₂–CuO/Al₂O₃/кордієрит після каталізу (розклад метанолу) (в).

як суцільний, подібний до сплаву, конгломерат частинок без чітких границь (рис. 3, б).

Зменшення температури досягнення максимальних показників процесу в присутності Zn–Ce–Cu–O-вмісних каталізаторів може бути пов'язано із зниженням активаційного бар'єру реакції, імовірно, внаслідок полегшення редокс-переходів у результаті взаємодії між Ce 4*f*-, O 2*p*- і Cu 3*d*-орбітальми [15]. Натомість, зниження селективності по CH₄, вірогідно, пояснюється перебігом реакцій вуглекислотної і парової конверсії метану, що продукують сингаз: CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂, CH₄ + H₂O = CO + 3H₂.

Отже, на основі проведених досліджень показано, що металооксидні каталізатори Cu–ZnO і Cu–ZnO–CeO₂ на структурованих монолітних носіях Al₂O₃/кордієрит забезпечують утворення водню з селективністю і виходом близько 90 % і вище в процесах парціального окиснення і, відповідно, розкладу метанолу.

Роль ключового каталітичного компоненту (бінарних Cu–ZnO композицій) щодо парціального окиснення субстрату відіграє оксид цинку, який забезпечує високі показники селективності і виходу по водню. Стосовно розкладу метанолу оксиди міді і цинку (в складі CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/кордієрит) виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення побічного продукту метану. В той же час роль ключового компоненту відіграє діоксид церію, який стабілізує роботу каталізатора — перешкоджає відкладенню вуглецю на поверхні, сприяючи утворенню водню з виходом 85–96 % (бінарний Cu–ZnO-вмісний зразок в ході РМ дезактивується внаслідок завуглецювання і спікання).

Виявлено неадитивний ефект зниження селективності по СО як побічного продукту реакції

ПОМ у присутності каталізатора Cu–ZnO/Al₂O₃/кордієрит у зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів — міді і оксиду цинку.

Автор вдячний В.О. Тінькову (Tokyo Voeiki Ltd.) за СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків.

РЕЗЮМЕ. Показано, что металлооксидные катализаторы Cu–ZnO и Cu–ZnO–CeO₂ на структурированных монолитных носителях Al₂O₃/кордиерит обеспечивают образование водорода с селективностью и выходом около 90 % и выше в процессах парциального окисления и, соответственно, разложения метанола. Роль ключевого каталитического компонента (бинарных Cu–ZnO композиций) в отношении парциального окисления субстрата играет оксид цинка, который обеспечивает высокие показатели селективности и выхода по водороду. Относительно разложения метанола оксиды меди и цинка (в составе CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/кордиерит) выполняют функцию промотирующих добавок, снижающих температуру полной конверсии субстрата, минимизирующих образование побочного продукта метана. В то же время роль ключевого компонента играет диоксид церия, который стабилизирует работу катализатора — препятствует отложению углерода на поверхности, способствуя образованию водорода с выходом 85–96 %. Обнаружен неаддитивный эффект снижения селективности по СО (побочного продукта парциального окисления метанола) в присутствии катализатора Cu–ZnO/Al₂O₃/кордиерит в сопоставлении с образцами на основе индивидуальных активных компонентов — меди и оксида цинка.

SUMMARY. It is shown that metal oxide catalysts Cu–ZnO and Cu–ZnO–CeO₂ on structured monolithic carriers Al₂O₃/cordierite provide production of hydrogen with selectivity and a yield about 90 % and above in processes of partial oxidation and, accordingly, decomposition of methanol. Concerning partial oxidation of methanol, zinc oxide (as a constituent of binary Cu–ZnO compositions) plays a role of a key catalytic component — provides high indices of selectivity and a yield with respect to

hydrogen. With respect to methanol decomposition, copper and zinc oxides (in CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/cordierite) carry out function of promoting additives reducing temperature of full conversion of the substrate, minimizing formation of methane as a by-product. At the same time, ceria plays a role of a key component which stabilizes catalyst work — prevents deposition of carbon on a surface, providing production of hydrogen with a yield of 85–96 %. A non-additive effect of decrease in selectivity concerning CO (by-product in partial oxidation of methanol) on binary Cu–ZnO-composition, as compared with the samples based on individual components Cu and ZnO, is found.

1. Клабуновский Е.И., Мордвин В.П., Крылов О.В. // Катализ в промышленности. -2004. -№ 6. -С. 3–9.
2. Geissler K., Newson E., Vogel F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2001. -3. -P. 289–293.
3. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. -2006. -61. -P. 2540–2549.
4. Heck R.M., Gulati S., Farrauto R.J. // Chem. Eng. J. -2001. -82. -P. 149–156.

5. Schuyten S., Wolf E.E. // Catal. Lett. -2006. -106. -P. 7–14.
6. Lin S.D., Hsiao T.C., Chen L.-C. // Appl. Catal. A: General. -2009. -360. -P. 226–231.
7. Соловьев С.А., Жигайло Б.Д., Курилец Я.П. и др. // Хим. промышленность. -2002. -№ 4. -С. 48–52.
8. Mokhnachuk O.V., Soloviev S.O., Kapran A.Yu. // Catalysis Today. -2007. -119. -P. 145–151.
9. Kapran A. // 6th World Congress on Oxidation Catalysis (6WCOC), Lille–France, July 5–10, 2009. -3C-286. -P. 240–241.
10. Alejo L., Lago R., Pena M.A., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A: General. -1997. -162. -P. 281–297.
11. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M. et al. // J. Catal. -2003. -219. -P. 389–403.
12. Matter P.H., Braden D.J., Ozkan U.S. // Ibid. -2004. -223. -P. 340–351.
13. Miki T., Ogawa T., Haneda M. et al. // J. Phys. Chem. -1990. -94. -P. 6464–6467.
14. Xi J., Wang Z., Lu G. // Appl. Catal. A: General. -2002. -225. -P. 77–86.
15. Bera P., Mitra S., Sampath S., Hegde M.S. // Chem. Commun. -2001.-P. 927–928.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 26.11.2009

УДК 544.47; 546.92

Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕНСОРА СО

Методом термопрограммированной десорбции изучены адсорбционные свойства газочувствительного материала полупроводникового сенсора СО. Установлено, что платина играет роль активатора молекул СО, которые мигрируют в матрице полупроводника и удаляют адсорбированный кислород, изменяя электрическое сопротивление сенсора.

Для определения микроконцентраций горючих и токсичных газов при контроле окружающей воздушной среды широко используют адсорбционно-полупроводниковые сенсоры (АПС) [1–3]. Матрицей-полупроводником газочувствительного слоя сенсоров чаще всего служит легированный сурьмой SnO₂. Под действием анализируемого газа-восстановителя происходит частичное удаление кислорода из поверхностного слоя оксида, что ведет к изменению электросопротивления АПС [4]. Этот процесс происходит эффективно лишь при

наличии в газочувствительном сенсорном материале каталитических добавок, например, платины или палладия, активирующих взаимодействие газа с твердым телом.

Одним из распространенных токсичных газов является монооксид углерода, присутствие которого в атмосфере в малых количествах можно определить с помощью АПС. Полезную информацию для выяснения механизма действия сенсора могут дать адсорбционные методы, в частности, метод термопрограммированной десорбции

© Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук, 2010