

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ СТУПЕНЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ СО ВІД ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРА

*Цимбалюк В.В., доцент кафедри хімії, екології
та методики їх навчання
Сніцар О.В., студентка II курсу*

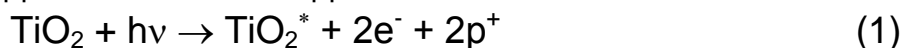
Відомо [1-4], що існує взаємозв'язок між каталітичною активністю матеріалів, що містять складні оксиди TiO_2 і $TiO_2-Me_nO_m$ в різних окисно-відновних процесах. Так, наприклад, спостерігається залежність між каталітичною активністю діоксиду титану і систем на його основі в модельній реакції фотовідновлення метиленового блакитного до лейкоформи і темновій реакції відновлення йонів міді. В зв'язку з цим актуальним було визначити каталітичну активність згаданих матеріалів в реакції окиснення СО і порівняти її з такою для тих самих каталізаторів в зазначених вище реакціях. Для цього нами відібрано ряд зразків, які приведені в таблиці 1, вивчена їх активність в реакціях фотовідновлення барвника, відновлення йонів металів і окиснення монооксиду вуглецю.

Аналіз одержаних результатів показує (табл.1), що в залежності від методу одержання матеріалу, природи і концентрації Me_nO_m , дисперсності каталізатора спостерігаються різні значення фотокаталітичної активності (ФА) і каталітичної активності (КА). Встановлено, що вказані вище властивості визначається фазовим складом і дефектністю структури досліджуваних матеріалів, а також обумовлені спільною природою активної поверхні матеріалів в досліджуваних реакціях [5-7].

Необхідно відзначити, що у фотокаталітичних реакціях, які перебігають за участю діоксиду титану або систем на його основі, зокрема в реакціях відновлення МБ, окиснення і розкладу води, активними центрами фотокаталізу в TiO_2 є йони Ti^{3+} , які мають один неспарений електрон. Цей висновок підтверджується даними, одержаними під час дослідження магнітної сприйнятливості матеріалів основі TiO_2 і $TiO_2-Me_nO_m$ [1-7]. Природньо, що змінюючи концентрацію парамагнітних центрів внесенням домішок, можна впливати на величину ФА оксидів та швидкість фотокаталітичної реакції. Як стверджують автори [8], зовсім інша природа активних центрів досліджуваних каталізаторів в реакції відновлення йонів металів. Встановлено, що домішки йонів металів, внесені в кристалічну ґратку TiO_2 , не утворюють активних центрів на поверхні каталізатора і тому не впливають на швидкість даної реакції, тобто, згідно з [48], природа активних центрів в темновій реакції відрізняється від такої у фотокаталітичних процесах. КА суттєво збільшується тільки в тому випадку, коли на поверхні каталізатора адсорбуються йони металу, при цьому відновлюючись частково (Cu^{2+} до Cu^+) або повністю (Pd^{2+} до Pd^0) [48]. Адсорбція йонів металів може відбуватися на парамагнітних центрах і, чим більше їх, тим

більше буде утворюватися активних центрів темної реакції.

Як було встановлено раніше [7; 9], під час освітлення УФ-світлом ($\lambda = 390$ нм) проходить відновлення частини йонів металів, нанесених на поверхню діелектрика, каталізованого TiO_2 , до центрів безелектролізної металізації. Адсорбовані на поверхні каталізатора йони Pd^{2+} (Cu^{2+}) відновлюються під дією УФ-світла згідно схеми:



Pd^0 і Cu^+ є активними центрами, на яких під час хімічної металізації осаджується метал:



Відновлення вище вказаних йонів до активних центрів безелектролізної металізації може відбуватися також і без освітлення, але в розчині повинен бути присутній відновник – формальдегід, глюкоза, тощо.

Зразки, матеріалів на основі TiO_2 і $\text{TiO}_2\text{-Me}_n\text{O}_m$ були опробовані нами в якості каталізаторів реакції окиснення СО. Як видно із отриманих результатів (табл. 1) ряд оксидів, особливо тих, які отримані пірогенним методом, володіють високою фото- і каталітичною активністю. Причому, чим більша величина ФА і КА в реакціях відновлення МБ до лейкоформи і йонів металів, тим вищий ступінь перетворення. Отже, одержані результати вказують на існування взаємозв'язку між активністю синтезованих каталізаторів у досліджуваних реакціях.

Таблиця 1

ФА, КА, α , і дисперсність каталізаторів на основі TiO_2

№	Каталізатор	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	ФА, мг/мл×хв×м ²	КА, %	α , %
1*	TiO_2 – пірогенний (50 % анатаз + 50 % рутил)	50	1,4	68	69
2*	TiO_2 – пірогенний, модиф. 0,01 мас.% Pd^{2+}	52	1,6	79	90
3	TiO_2 (анатаз), одержаний гідролізом TiCl_4	20	$2,4 \times 10^{-1}$	8	19
4	TiO_2 (рутил), одержаний гідролізом TiCl_4	18	$3,6 \times 10^{-2}$	6	10
5*	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (6,0 мас.%)	148	$3,2 \times 10^{-4}$	3	7
6*	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (33,0 мас.%)	78	$4,8 \times 10^{-1}$	31	28
7*	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (63,0 мас.%)	61	$6,6 \times 10^{-1}$	34	30
8*	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (63 мас.%), модиф. 0,01 мас.% Pd^{2+}	44	1,0	68	67
9*	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (97,0 мас.%)	24	$4,9 \times 10^{-1}$	54	40
10*	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (80,0 мас.%)	41	$6,6 \times 10^{-1}$	39	35
11*	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (80 мас.%), модиф. 0,01 мас.% Pd^{2+}	100	1,2	66	68
12	$\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (0,01 мас.%)	6	4,8	58	47

13	TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ (0,1 мас.%)	20	5,8	69	71
14	TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ (1,0 мас.%)	8	5,4	64	50
15	TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ (5,0 мас.%)	24	4,7	56	43
16*	TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ (0,01 мас.%)	130	6,5	74	82
17*	TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ (0,1 мас.%)	55	7,3	73	80
18	TiO ₂ -WO ₃ (0,01 мас.%)	14	1,7	64	52
19	TiO ₂ -WO ₃ (0,1 мас.%)	30	1,5	61	50
20	TiO ₂ -WO ₃ (1,0 мас.%)	26	1,1	53	41
21*	TiO ₂ -WO ₃ (0,01 мас.%)	40	2,3	75	85
22*	TiO ₂ -WO ₃ (1,0 мас.%)	50	2,1	71	76

* – матеріали, одержані високотемпературним полум'яним гідролізом

Список використаних джерел

1. Мазуркевич Я. С. Фоточувствительные диэлектрические материалы на основе TiO₂ и SiO₂-TiO₂ / Мазуркевич Я. С., Кобаса И. М. // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1482–1484. 2. Кобаса И. М. Материалы на основе TiO₂-Al₂O₃ и TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, Вып. 4. – С. 62–65. 3. Мазуркевич Я. С. Керамические материалы на основе модифицированных пирогенных диоксида титана и титанокремнезема / Мазуркевич Я. С., Кобаса И. М. // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 1403–1404. 4. Мазуркевич Я. С. Материалы на основе TiO₂-Bi₂O₃ / Мазуркевич Я. С., Кобаса И. М. // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 632–636. 5. Кобаса И. М. Материалы на основе TiO₂-WO₃ / Кобаса И. М. // Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44, Вып. 2. – С. 92–95. 6. Кобаса И. М. Материалы на основе V₂O₅-TiO₂ / Кобаса И. М. // Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44, Вып. 4. – С. 121–124. 7. Мазуркевич Я. С. Магнитная восприимчивость и фотокаталитическая активность системы TiO₂-ZnO / Мазуркевич Я. С., Кобаса И. М. // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42, Вып. 3. – С. 82–86. 8. Фото- и каталитическая активность ZrO₂, модифицированного ионами металлов / Мазуркевич Я. С., Пожидаева З. М., Мазуркевич Г. Я., Влодарчик Р. П. // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, Вып. 4. – С. 77–80. 9. Мазуркевич Я. С. Адсорбция ионов активаторов на поверхности фоточувствительных диэлектрических материалов / Мазуркевич Я. С., Кобаса И. М. // Химия и химическая технология. – 1997. – Т. 40, Вып. 5. – С. 87–90.