

В табл. 3 приведены, в частности для CdTe, значения концентрации кислотных центров, отвечающие скачкам на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования неводным раствором этилата калия.

Анализ результатов данных исследований показал: после проведения процесса каталитического превращения NO₂ и последующего прогрева катализаторов на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования появляются дополнительные скачки, которые логично связать с появлением новых, упомянутых выше кислотных центров.

На основании проведенных исследований даны рекомендации по применению твердого раствора (InSb)_{0,95}(CdTe)_{0,05} в качестве активного элемента сенсора-датчика на NO₂ и твердого раствора (InSb)_{0,97}(CdTe)_{0,03} – в качестве катализатора обезвреживания NO₂.

Список литературы:

1. Кировская И.А. Возможные пути регулирования свойств поверхности алмазоподобных полупроводников и некоторые аспекты их реализации // Неорган. материалы, 1994. Т. 30. № 2. С. 144-152.
2. Марков В.Ф., Маскаев Л.Н. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Журн. аналит. химии, 2001. Т. 56. № 8. С. 846-850.
3. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001 –175 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. -186 с.

Работа представлена на VII научную международную конференцию «Экология и рациональное природопользование», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кировская И.А.

*Омский государственный технический университет
Омск, Россия*

Работа, являющаяся продолжением цикла исследований каталитических свойств алмазоподобных полупроводников [1,2], выполнена в плане поиска новых катализаторов экологического назначения. Этим был определен выбор реакций – окисления СО и селективного восстановления NO₂ аммиаком.

Катализаторы представляли собой порошки ($S_{уд} = 0,405 - 0,62 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленки ($d = 0,25-0,35 \text{ мкм}$) InSb, CdTe и твердых растворов замещения

(InSb)_x(CdTe)_{1-x} ($x = 0,01 - 0,05$ и $0,94 - 0,99$ мол % CdTe), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [3]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{конд}=298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [4].

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами [2] в условиях, исключая влияние процессов массо- и теплопередачи: $T=290-473 \text{ К}$; $P = 101-103 \text{ кПа}$; объемная скорость газа-носителя 8-26 мл/мин; объем импульса 0,5-1,5 мл.

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). Газы-реагенты (СО, О₂, NO₂, NH₃) получали по известным методикам [2], реакционные смеси готовили в соотношениях: СО : О₂ = 1 : 2 и NO₂ : NH₃ = 1 : 2.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданной температуре и составе реакционной смеси.

Для предварительного установления температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшего выяснения их механизма полезными оказались исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакций. Эти исследования осуществляли волюмо- и гравиметрическим (пьезокварцевое микровзвешивание с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{Гц})$) методами [2,5] в интервалах температур: 243-473 К и давлений 0,5-20 Па.

Об изменении электронного состояния поверхности в процессе адсорбции судили по изменению электропроводности, которую измеряли зондовым методом [2].

Детали каталитических, адсорбционных и электрофизических экспериментов подробно изложены в [2, 5].

Сравнительный анализ кривых превращения СО при 381 и 423 К показал, что, независимо от газа – носителя (аргон, воздух), реакция окисления СО наиболее интенсивно протекает при 423 К. Максимальная степень превращения при начальном содержании СО $(1,63 - 2,05) \cdot 10^{-5}$ моль составляет: в аргоне – 83, в атмосфере воздуха – 96 %.

Совпадение величин адсорбции СО и смеси СО+О₂ при температуре наиболее интенсивного протекания реакции (423 К) позволяет говорить о независимости каталитического превращения СО от концентрации кислорода в газовой фазе.

Изменение электропроводности в процессе адсорбции СО и соответственно зарядание поверхности свидетельствует о зависимости реакционной способности молекул СО не только от локального фактора (химических свойств моле-

кул и активного центра), но и электронного (коллективных свойств поверхности), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхности [5].

Принимая во внимание повышенную адсорбируемость в смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ оксида углерода (II), проявление им донорных свойств (положительное заряджение поверхности адсорбента), первый порядок реакции (по CO и общий), а также установленный в [2] механизм адсорбции (с образованием CO_2) и десорбции (в молекулярной форме) диоксида углерода – ожидаемого продукта взаимодействия CO и O_2 и близкого по природе и поведению к CO, логично заключить, что адсорбция смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ и соответственно реакция окисления CO протекают преимущественно по ударному механизму, аналогичному предложенному в [2].

Опираясь на изложенные выше факты, можно также сделать вывод о протекании реак-

ции окисления CO в кинетической области при осложнении процессами внешнедиффузионного торможения.

Наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор, содержащий 5 мол. % InSb: так уже при 105 °C степень превращения на нем составляет 83 %, в то время как на бинарном компоненте CdTe – всего 38 %. Выгодно он отличается и от других известных катализаторов.

Как было показано на основе исследований индивидуальной и совместной адсорбции NO_2 и NH_3 , в области температур 290-310 К газы не являются независимыми и взаимодействуют между собой с преобладающей активностью NO_2 . Это подтвердили и *прямые исследования каталитических свойств компонентов системы InSb-CdTe по отношению к реакции селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком*, основные результаты которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Каталитическое восстановление NO_2 аммиаком на компонентах системы InSb-CdTe при

составе исходной смеси $n_{\text{NO}_2} : n_{\text{NH}_3} = 1 : 2$

№ опыта	Содержание NO_2 на входе в реактор, мкг	Содержание NO_2 на выходе из реакторы, мкг	Степень превращения NO_2 , %
CdTe			
1	16,49	8,51	48,39
2	16,49	4,26	74,19
3	16,49	4,04	75,48
4	24,47	5,85	76,08
5	24,47	4,79	80,43
6	24,47	4,79	80,43
(InSb) _{0,03} (CdTe) _{0,97}			
1	36,20	13,68	62,2
2	36,20	8,69	76,0
3	36,20	5,68	84,3
4	36,20	3,51	90,3
5	36,20	1,60	95,6
6	36,20	1,45	96,0
(InSb) _{0,05} (CdTe) _{0,95}			
1	35,40	21,17	40,2
2	35,40	14,73	58,4
3	35,40	12,89	63,6
4	35,40	12,39	65,0
5	35,40	12,32	65,2

Обращает на себя внимание высокая каталитическая активность CdTe и твердых растворов, содержащих 3 и 5 мол % InSb, уже при комнатной температуре: степень превращения NO_2 в стационарных условиях на CdTe, (InSb)_{0,03}(CdTe)_{0,97}, (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} составляет 80,4; 96,0 и 65,2 % соответственно. Для сравнения: на промышленном алюмованадиевом катализаторе АВК-10, применяемом в процессе селективного восстановления нитрозных газов в производстве азотной кислоты, степень превращения в 96 % достигается при $T = 578$ К. При этом наибольшей степени превращения NO_2 на

твердом растворе (InSb)_{0,03}(CdTe)_{0,97} отвечают и наибольшие величины его адсорбции в тех же условиях (T, P).

Степень превращения NO_2 возрастает в процессе «приработки» катализаторов. Такой факт можно объяснить накоплением на их поверхности центров Бренстеда, в роли которых, скорее всего, выступают адсорбированные молекулы воды–продукта реакции. Наличие их на поверхности, наряду с льюисовскими центрами (координационно-ненасыщенными атомами, вакансионными дефектами [2]), обуславливает промотирующее действие на катализаторы. Вы-

сказанные соображения были подтверждены результатами кондуктометрического титрования катализаторов после проведения реакции, а также

после последующего их прогрева при 463 К (табл. 2).

Таблица 2. Значения концентрации кислотно-основных центров на образцах CdTe после различных обработок

Вид обработки	Значения концентрации кислотных центров $c \cdot 10^4$, г-экв/г					
	Номер скачка					
	1	2	3	4	5	6
Хранение на воздухе	1,94	3,64	5,74	28,00	-	-
После проведения реакции $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	2,00	3,25	5,00	10,61	17,62	24,40
Прогрев в потоке воздуха при 463 К после проведения реакции	1,96	8,64	12,30	19,62	28,00	-

В табл. 2 приведены, в частности для CdTe, значения концентрации кислотных центров, отвечающие скачкам на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования неводным раствором этилата калия.

Анализ результатов данных исследований показал: после проведения процесса каталитического превращения NO_2 и последующего прогрева катализаторов на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования появляются дополнительные скачки, которые логично связать с появлением новых, упомянутых выше кислотных центров.

На основе выполненных адсорбционных и прямых каталитических исследований предложен ударный механизм каталитического восстановления NO_2 аммиаком, аналогичный предложенному для каталитической реакции окисления CO.

Итак, безградиентными методами, в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи, выполнены исследования каталитических свойств бинарных полупроводников и твердых растворов системы InSb-CdTe по отношению к реакциям окисления оксида углерода (II) и селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком, которым предшествовали исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников этих реакций. При сравнительно низких температурах обнаружена высокая ката-

литическая активность отдельных компонентов системы InSb-CdTe (преимущественно твердых растворов замещения). Показаны возможности каталитического обезвреживания CO и NO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Адсорбционные, каталитические и электрофизические свойства полупроводников со структурой цинковой обманки. Автореф.дисс. канд.хим.наук. –Томск: Изд-во ТГУ, 1964. -25 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1988. -220 с.
3. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. -160 с.
4. Тонкие пленки антимионида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. -162 с.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. -300 с.

Работа представлена на VII научную международную конференцию «Экология и рациональное природопользование», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

Подробная информация об авторах размещена на сайте «Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>