

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Хуан Ю-мэй, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Химическая адсорбция на чистом NiS и NiS с добавками, *Докл. АН СССР*, 1960, том 133, номер 3, 641–644

<https://www.mathnet.ru/dan28118>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

13 мая 2025 г., 09:23:36



ХУАН Ю-МЭЙ, Н. П. КЕЙЕР и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ НА ЧИСТОМ NiS И NiS С ДОБАВКАМИ

В катализе приходится иметь дело с полупроводниками (п.п.) с примесной, собственной и вырожденной проводимостью (1), между тем электронные теории полупроводникового катализа и хемосорбции обычно рассматривают одни лишь примесные полупроводники. С ними же проводились основные экспериментальные работы, ставившиеся для проверки и обоснования теории. Это делало интересным включение в круг исследования п. п. иных типов. В качестве одного из объектов был выбран сернистый никель, обладающий, по литературным данным (2) и нашим измерениям (3), выше 78°K вырожденной проводимостью, снижающейся с ростом температуры. NiS кристаллизуется в атомной решетке и в химическом отношении является ближайшим аналогом хорошо изученной закиси никеля, весьма чувствительной к действию добавок. В настоящей работе изложены результаты изучения хемосорбции O₂ и C₂H₂ на NiS без добавок и с добавками Li₂S и In₂S₃. На изученных до сих пор п. п. O₂ ведет себя как акцептор, C₂H₂ как донор электронов. Никаких данных по хемосорбции газов на NiS в литературе мы не нашли.

Методика приготовления чистого NiS и NiS с добавками описана в предыдущей статье (3). Наличие твердых растворов контролировалось рентгенографически. С ростом концентрации индия в решетке ее параметры увеличиваются: *a* — от 3,4199 до 3,4219, *c* — от 5,3052 до 5,3064. Введение лития в NiS не оказывало влияния на ее параметры. Из этого следует, что In³⁺ образует твердые растворы в NiS. Образование их для Li₂S не доказано, однако легкость вхождения в решетку сульфидов чужеродных катионов делает такое предположение вероятным. Заметим, что и для Li₂O в ZnO нет изменения параметров, хотя измерения электропроводности не оставляют сомнения в существовании твердых растворов. Для NiO — Li₂O при 1 ат. % Li изменение параметра лежит на границе точности. При растворении сульфида лития и сульфида индия в NiS удельное сопротивление сульфида никеля заметно не изменяется, что естественно, учитывая металлический характер проводимости этого сульфида и высокую концентрацию в нем носителей тока. Величины удельных поверхностей определялись методом БЭТ из изотерм адсорбции криптона.

Адсорбция исследовалась в вакуумной установке по падению давления. После его снижения на 10% от исходного впускалась новая порция газа,

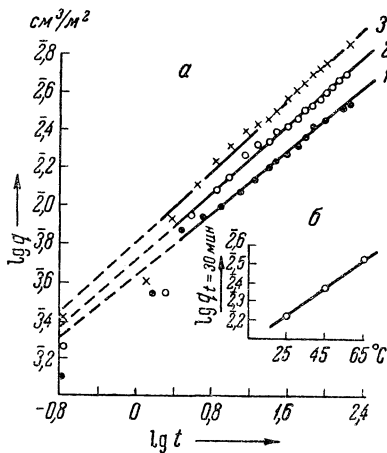


Рис. 1а — кинетика адсорбции кислорода на NiS: 1 — при 25°, 2 — при 45°, 3 — при 65°С; б — изохрона адсорбции кислорода

давление доводилось до начального и это повторялось несколько раз по ходу адсорбции. Сульфид защищался от паров ртути и смазки двумя U-образными ловушками, одна из которых была припаяна к кварцевому реактору.

Адсорбция кислорода. Изучались NiS и NiS — Li₂S, с содержанием 0,2, 0,5 и 1 ат. % катионов лития в расчете на сумму всех катионов и твердые растворы NiS — In₂S₃, содержащие 0,5 и 1 ат. % катионов индия. Адсорбция кислорода исследовалась в интервале температур 25 — 65°, чтобы избежать окисления сульфида, наблюдаемого при более высоких температурах. Катализатор предварительно обезгаживался при 450° в течение 1,5 часа при давлении 10⁻⁵ мм рт. ст.

Адсорбция кислорода не влияла заметно на электропроводность.

Из рис. 1 а можно видеть, что кинетические изотермы адсорбции кислорода на NiS, кроме самого начала, следуют уравнению (4)

$$q = At^{1/n}. \quad (1)$$

Из табл. 1 видно, что полученные значения 1/n и A увеличиваются с ростом температуры.

На рис. 1 б представлена кинетическая изохрона (4) адсорбции кислорода при постоянном времени (t = 30 мин.) в координатах lg qt=const и T. Поскольку точки ложатся на прямую, изохрона имеет вид

$$q = q_0 \cdot e^{\beta T}. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) характерны для неоднородной поверхности с экспоненциальным видом функции распределения (5) по E и заряджения

$$\rho(E) = H \cdot e^{\alpha E}; \quad (3)$$

α и H, определенные из кинетических изотерм адсорбции (4), не зависят от T и равны: α ≅ 0,69 · 10⁻³ (кал/моль)⁻¹, а H ≅ 1,1 · 10⁻⁷ (моль/кал)*. На рис. 2 сопоставлены кинетические изотермы адсорбции кислорода на сульфиде никеля и на его твердых растворах. Можно видеть, что введенные в NiS как Li₂S, так и In₂S₃ снижают удельную скорость адсорбции кислорода, кинетика же адсорбции во всех случаях следует тому же уравнению (1), при этом введение Li₂S и In₂S₃ в сульфид никеля, не изменяя экспоненциального типа функции распределения, изменяет характеризующие ее параметры α и H. В пределах погрешности измерений значения α и H не зависят от температуры. В табл. 2 представлены средние величины этих параметров для сульфида никеля и его твердых растворов с сульфидами лития и индия.

Из табл. 2 видно, что α слегка повышается при растворении сульфида индия в сульфиде никеля и почти не изменяется при растворении сульфида лития. Величина H слегка растет при растворении сульфида лития и существенно снижается при растворении сульфида индия. Предэкспоненциаль-

* Цифры эти сугубо приближенны, так как диапазон t при линейности недостаточен для точной характеристики распределения.

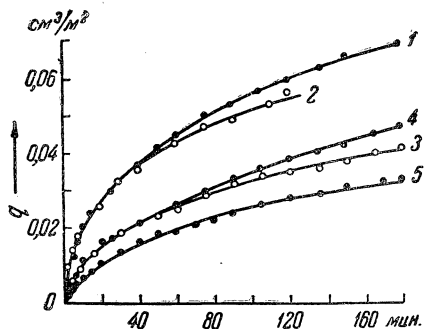


Рис. 2. Адсорбция кислорода при 65°: 1 — на NiS, 2 — на NiS (0,2 ат. % Li), 3 — на NiS (1 ат. % Li), 4 — на NiS (0,5-ат. % In), 5 — на NiS (1 ат. % In)

Таблица 1
Зависимость A и 1/n для адсорбции кислорода на NiS от температуры

T-ра, °C	A, см³/м²·мин⁻¹	1/n
65	7,4 · 10 ⁻³	0,47
45	5,8 · 10 ⁻³	0,44
25	4,7 · 10 ⁻³	0,40

ная постоянная k_0 в константе скорости адсорбции снижается при растворении сульфида лития и растет при растворении сульфида индия. Изменение H в функции распределения приводит к тому, что энергии активации, соот-

Таблица 2

Значения параметров α и H , характеризующих функцию распределения по E и K_0 на сульфиде и его твердых растворах для адсорбции кислорода

Образец	$\alpha \cdot 10^3$, кал/моль	$H \cdot 10^3$, моль/кал	$K_0 \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	Образец	$\alpha \cdot 10^3$, кал/моль	$H \cdot 10^3$, моль/кал	$K_0 \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹
NiS	0,69	1,1	4,2	NiS (1 ат. % Li)	0,71	1,8	0,2
NiS (0,2 ат. % Li)	0,69	0,9	4,2	NiS (0,5 ат. % In)	0,82	0,13	10,0
NiS (0,5 ат. % Li)	0,71	1,3	1,0	NiS (1 ат. % In)	0,81	0,07	29,0

ветствующие заданному заполнению поверхности адсорбированным кислородом, отличаются на этих образцах. Они слегка ниже на образце NiS (1 ат. % Li) и несколько выше на образце NiS (1 ат. % In) по сравнению с NiS.

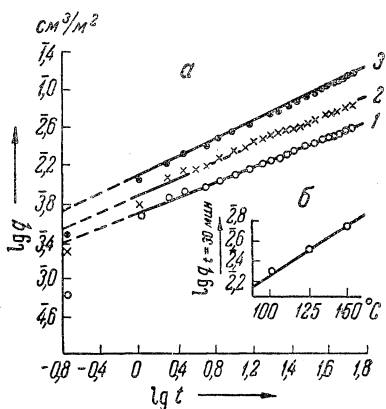


Рис. 3. а — кинетика адсорбции ацетилена на NiS: 1 — при 100, 2 — при 125°, 3 — при 150°С; б — изохрона адсорбции ацетилена

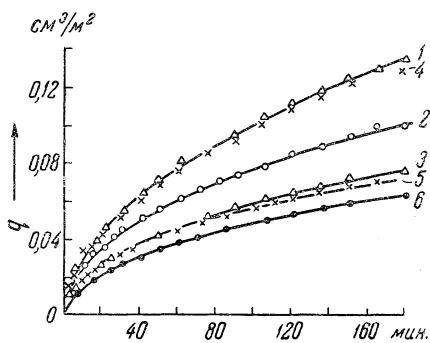


Рис. 4. Адсорбция ацетилена при 150°: 1 — на NiS, 2 — на NiS (0,2 ат. % Li), 3 — на NiS (1 ат. % Li), 4 — на NiS (0,2 ат. % In), 5 — на NiS (0,5 ат. % In), 6 — на NiS (1 ат. % In)

Кинетики адсорбции и экспоненциальная изохрона $q = q_0 \cdot e^{E/T}$ делают вероятным предположение, что причина изменения энергии активации адсорбции связана с неоднородностью поверхности.

Однако без опытов по кинетике изотопного обмена (⁶⁻⁸) адсорбированных меченых молекул с молекулами из газа и без измерения изменения работы при адсорбции нельзя исключить изменения E из-за взаимодействия (отталкивания), вызванного зарядением.

Введение Li_2S в NiS приводит к уменьшению энергии активации адсорбции кислорода при заданном заполнении. Растворение In_2S_3 в NiS повышает энергию активации. При растворении Li_2S предэкспоненциальная постоянная k_0 снижается, а при растворении In_2S_3 предэкспоненциальная постоянная k_0 растет.

Адсорбция ацетилена. Адсорбция ацетилена при температурах 100°, 125° и 150° С измерялась на сульфиде никеля и на NiS — Li_2S , с содержанием 0,2, 0,5 и 1 ат. % лития, и на NiS — In_2S_3 , с содержанием 0,2, 0,5 и 1 ат. % индия. Условия обезгаживания катализатора были те же, что и для адсорбции кислорода. Адсорбция ацетилена также не оказывала заметного влияния на электропроводность образцов. На рис. 3а кинетические изотермы адсорбции ацетилена на NiS представлены в координатах $lg q$ и

$\lg t$. Можно видеть, что они, так же как и адсорбция кислорода, удовлетворяют зависимости (1).

В табл. 3 приведены значения $1/n$ и A , которые растут при подъеме температуры.

На рис. 3б дана изохрона для адсорбции C_2H_2 на NiS в координатах $\lg q(t=\text{const})$ и температура. В этих координатах точки изохроны ложатся на прямую. Изохрона, как и для адсорбции кислорода, удовлетворяет уравнению (2). Это показывает, что функция распределения активных участков и в этом случае имеет экспоненциальный вид (3). Величина α и H практически не зависит от температуры.

Растворение Li_2S и In_2S_3 в сульфиде никеля не изменяет характера кинетических изотерм адсорбции ацетилена.

На рис. 4 представлены кинетические изотермы адсорбции ацетилена на 1 м^2 поверхности. Введение как Li_2S , так и In_2S_3 в NiS снижает скорость адсорбции ацетилена. Введение Li_2S и In_2S_3 в NiS снижает величину A в уравнении (1). При растворении Li_2S в NiS $1/n$ не изменяется, при растворении In_2S_3 повышается, т. е. α растет. В табл. 4 приведены значения E , рассчитанные для разных заполнений по уравнению

$$E = RT \ln(t/t_0) \quad (4).$$

Во всех случаях они увеличиваются.

Таблица 4
Значения энергий активации адсорбции C_2H_2 , ккал/моль (100—150° С)

Заполнение поверхности, $\text{см}^2/\text{м}^2$	NiS	NiS	NiS	NiS	NiS	NiS	NiS
	(1 ат. % Li)	(0,5 ат. % Li)	(0,2 ат. % Li)		(0,2 ат. % In)	(0,5 ат. % In)	(1 ат. % In)
$6,3 \cdot 10^{-3}$	8,6	10,3	12,5	12,9	13,5	12,2	12,5
$7,9 \cdot 10^{-3}$	9,0	10,7	13,0	13,2	14,0	12,6	12,9
$1,0 \cdot 10^{-2}$	9,5	11,1	13,7	13,8	14,4	13,1	13,3
$1,3 \cdot 10^{-2}$	9,9	11,4	13,8	14,2	14,9	13,5	13,7
$1,6 \cdot 10^{-2}$	10,3	11,8	12,2	14,6	15,3	13,9	14,1
$2,0 \cdot 10^{-2}$	10,7	12,2	14,7	15,0	15,7	14,4	14,4
$2,5 \cdot 10^{-2}$	11,1	12,6	15,1	15,4	16,2	14,8	—

Из табл. 4 следует, что введение Li_2S в NiS снижает энергию активации адсорбции при заданном заполнении поверхности, а введение In_2S_3 практически не влияет на нее.

Зависимость энергии активации от степени заполнения подчиняется уравнению

$$E_{\text{адс}} = 22,5 + 4,4 \lg q \text{ ккал/моль.}$$

Функция распределения активных участков по энергии активации адсорбции ацетилена на NiS равна

$$\varphi(E_{\text{адс}}) = 0,25 \cdot 10^{-8} e^{0,55 \cdot 10^{-18} E_{\text{адс}}}.$$

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, ДАН, 118, № 3, 526 (1958).
² К. Hauffe, H. G. Flindt, Zs. phys. chem., 209, 199 (1952). ³ Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Хуан Ю-мэй, ДАН, 133, № 2 (1959). ⁴ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
⁵ С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, в. 1, 14. ⁶ S. Z. Roginsky, O. M. Todes, Acta Physicochim. URSS, 21, 519 (1946). ⁷ С. З. Рогинский, ЖФХ, 32, 737 (1958). ⁸ Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, 9, Изд. АН СССР, 1957, стр. 283.