

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, О происхождении предсорбционного эффекта и некоторых других аномалий каталитического окисления СО на окисных полупроводниках,
Докл. АН СССР, 1960, том 130, номер 1, 122–125

<https://www.mathnet.ru/dan39517>

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: 18.97.14.80

22 мая 2025 г., 02:48:54



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПРЕДСОРБЦИОННОГО ЭФФЕКТА И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ АНОМАЛИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОКИСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Окисление СО на окисных полупроводниках (п.п.) — одна из наиболее исследованных каталитических реакций. Однако ее кинетика и характер влияния различных факторов на каталитическую активность этих п.п. отличаются своеобразием, не позволившим, несмотря на введение специальных гипотез и моделей, построить стадийную схему, свободную от противоречий. Как показано ниже, часть этих противоречий исчезает при применении к окислению СО представлений и закономерностей электронной кинетики полупроводникового катализа.

Предсорбционный эффект. На MnO_2 (1), NiO (2) и ряде других окислов (3) появление способности катализировать окисление СО самым тесным образом связано с ее активированной адсорбцией, которая часто сопровождается химическим восстановлением поверхности п. п. Совпадают не только температурные области катализа и хемосорбции, но и значения энергий активации $E_{кат}$ и $E_{хем}$ обоих процессов (1, 2). Однако для хемосорбции, проводимой в отсутствие кислорода на активных образцах, даже начальные скорости ω_0 значительно меньше скорости каталитической реакции (1, 2, 4). Это не позволяло считать завершенную хемосорбцию контролирующим этапом катализа.

Хемосорбируясь, СО понижает работу выхода ϕ из n - и p -полупроводников, а O_2 повышает ϕ (5). В присутствии смесей $CO + O_2$ получаются промежуточные значения ϕ , указывающие на частичную взаимную компенсацию заряженности. Так, в одном из опытов введение O_2 увеличивало ϕ из закиси никеля на 0,35 эв, введение СО уменьшало ϕ на 0,20 эв, а введение смеси двух газов увеличивало ϕ на 0,24 эв. По зонной модели это означает, что кислород уменьшает изгиб зон, вызванный самозаряджением поверхности при хемосорбции СО, понижая поверхностный уровень Ферми. Это должно уменьшать свободную энергию образования положительно заряженных поверхностных переходных комплексов ($\overline{[k]}$), в том числе $CO_{хем}^+$ (6) на

$$\Delta F = |e\Delta V_{\Sigma}| \cong |\gamma e\Delta\phi|. \quad (1)$$

В уравнении (1) e — заряд электрона; ΔV_{Σ} — изменение суммарного диффузионного потенциала поверхности; γ — числовой коэффициент, близкий к 1, учитывающий вхождение в $\Delta\phi$ молекулярной дипольной составляющей и влияние O_2 на положение уровня Ферми в объеме п. п. (μ_-).

Как показывает опыт, при таком положительном ускорении, вызванном уменьшением заряженности, наблюдаемое изменение $E \Delta E_{хем} \cong |\gamma e\Delta\phi|$ (7). Вызываемое этим увеличение константы скорости k и ω из-за кинетической компенсации достигает только $\exp[(1 - \alpha RT) \Delta E_{хем} / RT]$, где $0 < \alpha < 1$ — коэффициент из уравнения

$$\ln k_0 = \text{const} - \alpha E. \quad (2)$$

Лучшие катализаторы низкотемпературного окисления CO — дырочные п. п., поэтому хемосорбция O₂ обогащает их носителями тока и при удалении CO₂, образующейся при катализе, в среднем интервале за-
полнений O₂

$$\Delta\varphi_{O_2} \cong a \ln \theta / \theta_0 = a \ln \theta^*, \quad (3a)$$

$$\Delta E \cong b \ln \theta^*, \quad (3б)$$

$$\omega \cong \omega_0 \theta^{*\beta}, \quad (3в)$$

где θ — текущие, а θ_0 — начальные удельные заполнения по O₂, $\theta^* > 1$ — их отношение; $\beta = -b/RT$. При необратимой адсорбции O₂ увеличивает k_0 ,

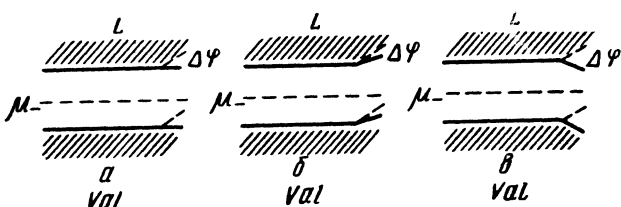


Рис. 1. Влияние адсорбции одного и того же количества акцепторных молекул на поверхностные зоны: *a* — без начального изгиба, *б* — с начальным изгибом вверх, *в* — с начальным изгибом вниз; $\Delta\varphi_{\text{в}} > \Delta\varphi_{\text{а}} > \varphi_{\text{е}}$

а при обратимой, вследствие зависимости $\theta = f(p)$, приводит к появлению концентрационного множителя $f_1(p_{O_2}) > 1$. Вид f_1 определяется изотермой заряжения $\Delta\varphi = f_2(p_{O_2})$ в данном интервале p_{O_2} . При

$$\Delta\varphi \cong cRT \ln p / p_0, \quad (4a)$$

$$\Delta E \cong \delta RT \ln p^*, \quad (4б)$$

$$\omega \cong \omega_0 p^{*\delta}, \quad (4в)$$

где $p^* = p_{O_2} / p_{O_2,0}$. В обоих случаях (3в) и (4в) наблюдаемое E хемосорбции CO не изменяется при добавлении O₂. При такой трактовке наблюдаемый «предсорбционный эффект» обусловлен положительным модифицирующим действием адсорбированного кислорода. Влияние акцепторного газа на изгиб зон увеличивается при наличии начального изгиба вниз (рис. 1) и уменьшается при наличии загиба их вверх⁽⁸⁾. Поэтому модифицирующее действие O₂ должно усиливаться при введении добавок понижающих работу выхода, и понижаться при введении добавок, ее повышающих. По-видимому, таково происхождение наблюдающегося непомерно сильного снижения скорости хемосорбции CO на препаратах ZnO, содержащих в решетке Li⁺⁽⁹⁾. Если это правильно, то введение SO₄²⁻, а также окислов трехвалентных металлов, повышающих φ ⁽⁷⁾, должно сближать скорости хемосорбции CO и катализа, что также, по-видимому, справедливо.

Заметим, что при таком толковании в принципе при достаточно низком общем давлении реагирующей смеси и при достаточно высоких температурах предсорбционный эффект должен полностью исчезать. К тому же результату должно приводить сравнение скоростей хемосорбции и катализа при искусственно созданном равенстве изгиба зон или при компенсации его электрическим полем. Наблюдаемые на опыте значения $E_{\text{кат}}$ должны совпадать с начальными значениями $E_{\text{хем.набл}}$, так как в ходе хемосорбции непрерывно растет самозаряджение, смещающее распределение, и одновременно, из-за биографической неоднородности, контролирующая полоса хемосорбции⁽¹⁰⁾ перемещается по распределению (см. рис. 2) и обычно происходит хотя бы частичное восстановление поверхности. Эти эффекты отсутствуют при стационарном течении катализа в потоке при поддержании постоянного химического состава с достаточным избытком O₂.

При этом ΔV_{Σ} и $\Delta\varphi$, на которые, кроме O_2 , влияют также CO_2 и гарнеровские CO_3 -комплексы (11), постоянны, контролирующая полоса неподвижна и восстановление катализатора отпадает.

Отравляющее действие воды. Для каталитического окисления CO характерно сильное тормозящее действие водяного пара (12), изобары которого соответствуют поверхности с изменяющимися энергиями активации (10). Это пытались объяснить адсорбционной блокировкой, образованием поверхностных и объемных гидроксильных форм и т. д. По измерениям

В. И. Ляшенко (13) и др. адсорбция H_2O заряжает положительно поверхность окисных п. п., т. е. $\Delta V_{\Sigma}^{H_2O}$ имеет тот же знак, что и ΔV_{Σ}^{CO} . Это должно вызывать торможение с ростом F и E на $\gamma\epsilon\Delta V_{\Sigma}^{H_2O}$ (рис. 2) и уменьшение скорости в $\exp[-(1 - \alpha'RT)\Delta E/RT]$ раз. Большая величина эффекта может быть простым следствием сильной адсорбируемости воды. Сходные влияния должны оказывать и другие, хорошо адсорбирующиеся молекулы — доноры электронов, например жидкие олефины, бензол, ацетон. В

Рис. 2. Изменение распределения и смещение контролирующей полосы с зарядением на широко неоднородной поверхности *к. п.* 1 — контролирующая полоса хемосорбции и катализа без зарядения; *к. п.* 2 — для катализа и начала хемосорбции при зарядении H_2O ; *к. п.* 2 хем. — при продвинувшейся хемосорбции CO

обычных условиях действие CO_2 слабее (14) из-за меньшей адсорбируемости; кроме того, оно может осложняться увеличением поверхности концентрации отрицательно заряженного гарнеровского карбонатного ион-радикала.

Модифицирующие добавки.

На каталитическую активность окислов сильное действие могут оказывать небольшие добавки окислов металлов иной валентности. В качестве катализаторов окисления CO изучались преимущественно NiO и ZnO с добавками окислов Me^I , Me^{III} , и частично также Me^{II} . Эти системы принято рассматривать как твердые растворы, хотя образование последних доказано только для Li_2O , MgO и ZnO в NiO (14). В простой зонной модели изменения энергии активации электропроводности указывают направление и величину смещения объемного уровня Ферми, которое при неизменном изгибе зон должно сопровождаться равным по величине и обратным по знаку изменением работы выхода. Приняв хемосорбцию CO в виде CO^+ в качестве контролирующего этапа, мы вправе ожидать роста $E_{хем}$ и $E_{кат}$ при перемещении μ_- вверх и уменьшения обоих значений E при перемещении μ_- вниз. Для p -полупроводников этому соответствует симбатность, а для n -полупроводников антибатность изменения $E_{хем}$ с E_{σ} .

Экспериментальные зависимости совершенно иные и очень сложные, как это видно из рис. 3. В частности, Li в NiO и ZnO вызывает рост $E_{хем}$, хотя в обоих случаях он снижает положение μ_- .

Гауффе (16) для объяснения данных Шваба и Блока (15) пришлось допустить перемену контролирующей стадии и ввести дополнительную гипотезу об участии в процессе особых поверхностных ловушек электронов. Однако наши результаты не укладываются в рамки этой теории и других принятых моделей. Эти затруднения нацело снимаются измере-

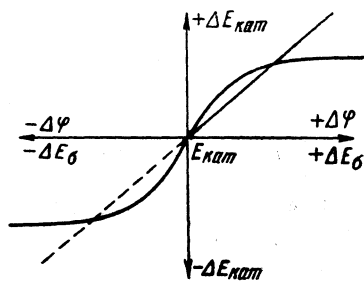


Рис. 3. Зависимость энергии активации каталитической реакции $E_{кат}$ окисления CO от изменения энергии активации электропроводности E_{σ} и изменения работы выхода $\Delta\varphi$, вызванных введением добавок в окиси цинка и никеля

ниями работ выхода (¹⁷), показавшими, что изменения $\Delta\varphi$ не только по величине, но и по знаку не совпадают с ожидаемыми из измерений E_{σ} . В то же время между изменениями φ и $E_{\text{кат}}$ наблюдается почти полная корреляция (см. рис. 3), и во всех случаях падение φ сопровождается ростом E и рост φ падением E , как и должно быть при контроле стадией с положительно заряженным переходным комплексом.

К и н е т и к а. Разбор кинетических аномалий выходит за рамки настоящей статьи. Самая трудная из них — устойчивые половинные порядки по начальному $[\text{CO}]$ — может быть объяснена появлением в определенных условиях в адсорбционных равновесиях на п.п. корней квадратных из концентраций адсорбирующегося недиссоциирующего газа. Однако для сохранения при таком подходе единой контролирующей стадии для всех систем при первом и половинном порядках приходится дополнительно допускать возможность инверсии знака носителей в приповерхностном слое и участия в процессе — хемосорбции физически адсорбированных молекул CO , т. е. двухстадийность хемосорбции $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_{\text{физ}} \rightarrow \text{CO}_{\text{хем}}$. Развилка хемосорбции и катализа, принятый в предсорбционном механизме, исчезает, но сохраняется развилка каталитического использования $\text{CO}_{\text{хем}}$ и его химической реакции с катализатором, приводящей к восстановлению поверхности. Изменяется и смысл нижнего предела каталитического окисления (¹⁸). Однако имеющихся данных недостаточно для исключения протекания контролирующей хемосорбции CO при ударе о поверхность. В обоих случаях слабая зависимость w от содержания O_2 в смеси выше «нижнего предела», по-видимому, связана с насыщением активной части поверхности кислородом уже при небольших p_{O_2} .

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Л. Б. Зельдович, Acta Physicochem. USSR, 1, 545, 595 (1934). ² С. З. Рогинский, Т. Ф. Целинская, ЖФХ, 18, 477 (1944), 21, 919 (1947); 22, 1360 (1948). ³ М. С. Беленький, Докторская диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, М., 1946. ⁴ С. Ю. Елович, Ф. Ф. Харахорин, Пробл. кинетики и катализа, 3, 222 (1937). ⁵ Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 124, 606 (1959). ⁶ С. З. Рогинский, ДАН, 126, № 4, 817 (1959). ⁷ Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 129, 372 (1959). ⁸ В. Б. Сандомирский, Ш. М. Коган, ДАН, 127, 377 (1959). ⁹ Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, Проблема кинетики и катализа, 10 (1959). ¹⁰ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М., 1948. ¹¹ W. E. Garner, T. J. Gray, F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. (A), 197, 249 (1949); W. E. Garner, Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 417 (1958). ¹² Е. В. Алексеевский и др., Активная двуокись марганца, Л., 1937. ¹³ В. И. Ляшенко, И. И. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 274 (1952). ¹⁴ Н. П. Крейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, ДАН, 106, 859 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 183 (1957). ¹⁵ G. M. Schwab, I. Block, Zs. phys. Chem. (N. F.), 1, 42 (1954). ¹⁶ K. Hauffe, Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 417 (1958). ¹⁷ Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 129, № 3 (1959). ¹⁸ С. З. Рогинский, Ф. Ф. Харахорин, С. Ю. Елович, Acta Physicochem. USSR, 3, 503 (1935).