

Г. Л. СЕМИН, А. Е. ЧЕРКАШИН, Н. П. КЕЙЕР,
В. С. МУЗЫКАНТОВ

МАГНЕТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОЧКЕ НЕЕЛЯ NiO

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 22 VII 1971)

1. Чистая стехиометрическая закись никеля при комнатной температуре является антиферромагнетиком. При высокой температуре тепловые колебания решетки разрушают антиферромагнитную конфигурацию спинов, и NiO становится парамагнетиком; температура перехода NiO в парамагнитное состояние T_N равна 523° К ⁽¹⁾. Переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное характеризуется появлением максимумов коэффициента теплового расширения ⁽²⁾, молярной теплоемкости ⁽³⁾, магнитной восприимчивости ⁽⁴⁾. Ниже температуры Нееля кубическая решетка NiO несколько искажается, образуя ромбоэдрическую ячейку; отклонение угла от кубического составляет 12' ⁽⁵⁾. По данным ⁽⁶⁻¹⁰⁾, энергия активации электропроводности NiO в точке Нееля также изменяется, причем результаты большинства исследователей ⁽⁶⁻⁹⁾ находятся в согласии с предсказаниями теории ^(11, 12) о более высокой энергии активации электропроводности в антиферромагнитном состоянии. Имеются данные ^(13, 14) о влиянии магнитного состояния на кинетику реакции каталитического окисления СО. Авторы ⁽¹³⁾ нашли, что при переходе NiO из антиферромагнитного в парамагнитное состояние скорость окисления СО увеличивается в области T_N . В работе ⁽¹⁴⁾ показано, что для NiO в антиферромагнитном состоянии энергия активации окисления СО на ≈ 7 ккал/моль меньше, чем в парамагнитном состоянии. В работе ⁽¹⁵⁾ не найдено никаких изменений в кинетических характеристиках окисления СО при переходе NiO из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Представлялось интересным исследовать влияние магнитного перехода в NiO на каталитические свойства в условиях равновесного химического состава поверхности. Нами выполнено исследование гомомолекулярного и гетерообмена кислорода на закиси никеля, отвечающее этому требованию.

2. Описание циркуляционно-статической установки для исследования каталитических свойств, методика приготовления катализатора, методика измерений и обсчета результатов изложены в ⁽¹⁶⁾. Большая часть измерений проводилась при давлении кислорода 1,45 тор. Отдельные опыты ниже 275° С приведены при давлении 0,3 тор для повышения точности анализа типов обмена ⁽²¹⁾.

На рис. 1 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости скоростей гомомолекулярного (K) и гетерообмена (R). Для обеих реакций наблюдаются две температурные области, отличающиеся по энергии активации. В интервале 275—387° энергия активации гомомолекулярного обмена равна 30 ± 1 ккал/моль, гетерообмена 32 ± 1 ккал/моль. В интервале 207 + 275° энергии активации гомомолекулярного и гетерообмена равны 23 ± 1 ккал/моль. Наблюдаемое изменение энергии активации происходит вблизи температуры Нееля NiO. Вполне вероятно, что это больше, чем простое совпадение, и что изменение энергии активации обмена действительно обусловлено изменением магнитного состояния NiO. Как показано в ⁽¹⁷⁾, величина энергии активации обмена характеризует проч-

ность связи кислорода в поверхностном слое окисла, поэтому можно предполагать, что наблюдаемый излом объясняется изменением прочности связи поверхностного кислорода в точке магнитного перехода при неизменном механизме реакции. Кроме того, такой излом мог бы наблюдаться при изменении типа и механизма реакции.

Протекание гетерообмена кислорода на закиси никеля сопровождается отклонением состава смеси от соответствующего гомомолекулярному равновесию (рис. 2), откуда следует (¹⁸), что гетерообмен протекает частично

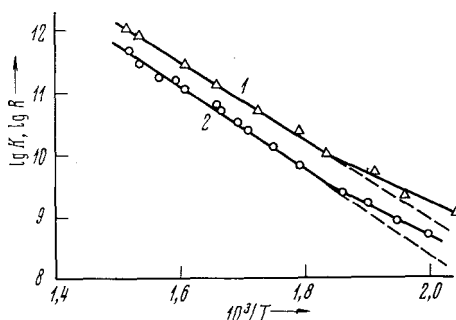


Рис. 1. Температурная зависимость скорости гомомолекулярного (1) и гетерообмена (2) кислорода на закиси никеля

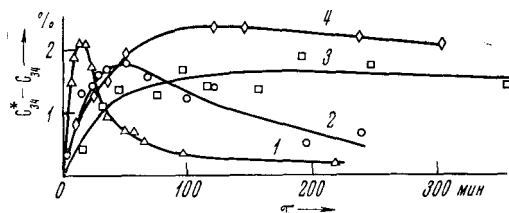


Рис. 2. Отклонение смеси от гомомолекулярного равновесия в ходе гетерообмена. 1 — 383°, 2 — 330°, 3 — 299°, 4 — 237° С ($P_{O_2} = 0,3$ тор). C_{34}^* — равновесная концентрация молекул $O^{16}O^{18}$, C_{34} — текущая концентрация молекул $O^{16}O^{18}$

по механизму, включающему замену двух поверхностных атомов кислорода окисла молекулой кислорода из газовой фазы.

Так как ниже температуры излома на графике Аррениуса состав смеси в ходе гетерообмена тоже отклоняется от равновесного, то можно предполагать, что типы кислородного обмена в разных температурных областях одинаковы, хотя конкретные механизмы, вообще говоря, могут различаться. Кроме того, вклад обмена каждого типа (с участием двух, одного и без участия атомов кислорода катализатора) также может быть разным в различных температурных интервалах. Действительно, с ростом температуры величина отношения R/K изменяется от $\approx 0,25-0,3$ до $\approx 0,5$, что свидетельствует о повышении вклада обмена с участием кислорода катализатора в общий наблюдаемый обмен. Однако это вполне можно объяснить некоторым увеличением

подвижности кислорода решетки, монотонно меняющейся с температурой.

Рассмотрим некоторые возможные причины изменения прочности связи кислорода на поверхности NiO. Изменение прочности связи поверхностного кислорода при изменении магнитного состава закиси никеля может быть обусловлено изменением структуры энергетических зон NiO в точке Нееля. В работе (¹²) показано, что при переходе NiO из парамагнитного состояния в антиферромагнитное происходит резкое сужение валентных зон и увеличение ширины запрещенной зоны, т. е. увеличение работы выхода, вследствие чего прочность связи отрицательно заряженного поверхностного кислорода должна уменьшаться. Результатом этого будет более низкое значение энергии активации реакции с участием кислорода поверхности. Кроме того, адсорбция на антиферромагнитной закиси никеля должна приводить к нарушению упорядочения системы спинов в поверхностном слое катализатора, что также должно приводить к более низкой теплоте адсорбции кислорода и уменьшению энергии активации обмена (^{19, 20}).

Увеличение энергии активации обмена сопровождается одновременным возрастанием предэкспоненциального множителя, вследствие чего скорость обмена не претерпевает резкого изменения в области температуры Нееля.

Таким образом, приведенные в данной работе результаты показывают, что магнитное состояние катализатора может оказывать заметное влияние на теплоту хемосорбции реагентов.

Институт катализа
Сибирского отделения
Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Nagamia, K. Yoshida, R. Kubo, *Adv. Phys.*, **4**, 1 (1955). ² M. Foex, *C. R.*, **227**, 193 (1948). ³ Y. Shimomura, J. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 19 (1954). ⁴ C. H. La Blanchetais, *J. Phys. et radium*, **12**, 765 (1951). ⁵ H. P. Rooksby, *Acta crystallogr.*, **1**, 226 (1948). ⁶ M. W. Vernon, M. C. Loyell, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1125 (1966). ⁷ R. R. Heikes, W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **26**, 582 (1957). ⁸ G. Parravano, *J. Chem. Phys.*, **23**, 5 (1955). ⁹ В. П. Жузе, А. И. Шелых, *ФТТ*, **5**, 1756 (1963). ¹⁰ S. van Houten, *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 7 (1960). ¹¹ Ю. П. Ирихин, Е. А. Туров, *ФММ*, **4**, 7 (1957). ¹² Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ*, **52**, 1603 (1967). ¹³ A. Cimino, E. Molinari, G. Romeo, *Zs. phys. Chem. N. F.*, **16**, 101 (1958). ¹⁴ Г. Близнаков, Д. Механджиев, Б. Дьякова, *Кинетика и катализ*, **9**, 269 (1968). ¹⁵ Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, 183 (1957). ¹⁶ Г. Л. Семиц, А. Е. Черкашин, Н. П. Кейер, *Кинетика и катализ*, **13**, № 6 (1972). ¹⁷ G. K. Boreskov, *Adv. catalysis*, **15**, 285 (1964). ¹⁸ В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, *Кинетика и катализ*, **5**, 624 (1964). ¹⁹ E. R. S. Winter, *J. Catalysis*, **6**, 35 (1966). ²⁰ G. Bliznakov, S. Angelov et al., *J. Catalysis*, **13**, 337 (1969). ²¹ В. С. Музыкантов, Канд. диссертация, Новосибирск, 1965.