

В. Н. АГЕЕВ, В. Л. ЗЕРНОВ, Н. И. ИОНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА  
НА ГРАНИ ИРИДИЯ (111)

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 10 IV 1972)

Было показано, что поверхность грани иридия (111) является каталитически активной по отношению к реакции окисления окиси углерода (СО) и что при совместной адсорбции кислорода и СО на Ir после насыщения поверхности Ir адчастицами происходит процесс замещения кислорода молекулами СО вследствие десорбции уже при  $T = 300^\circ \text{K}$  молекул  $\text{CO}_2$  \*. Однако на основании полученных данных нельзя было сделать однозначного заключения о механизме этой реакции.

В настоящей работе описаны специальные опыты, поставленные с целью выяснить механизм реакции окисления окиси углерода на Ir. В этих опытах исследовалась кинетика уменьшения концентрации адатомов кислорода на первоначально насыщенной кислородом поверхности Ir при последующей выдержке ее при различных давлениях СО. Концентрация адчастиц определялась методом температурной вспышки в импульсном времяпролетном масс-спектрометре (1). Давление кислорода в приборе создавалось с помощью диффузионного серебряного натекателя, а давление СО — путем термического разложения оксалата кальция. Единственной примесью к СО является углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), который не адсорбируется на Ir при комнатной температуре, и, следовательно, его присутствие в приборе не могло повлиять на результаты измерений.

Скорость изменения концентрации адатомов кислорода на поверхности адсорбента при выдержке насыщенной кислородом поверхности в атмосфере СО, если одновременно действуют адсорбционный и ударный механизм окисления СО, определяется уравнением

$$-dN_1/dt = k_1 v_2 N_1 + k_2 N_1 N_2, \quad (1)$$

где  $N_1$  — концентрация адатомов кислорода к моменту времени  $t$  после начала реакции,  $k_1$  — константа скорости окисления по ударному механизму,  $v_2$  — поток молекул СО на  $1 \text{ см}^2$  поверхности адсорбента в 1 сек.,  $k_2$  — константа скорости окисления СО по адсорбционному механизму,  $N_2$  — концентрация адсорбированных молекул СО.

В том случае, если действует лишь ударный механизм ( $k_2 = 0$ ), кинетика уменьшения концентрации адатомов кислорода  $N_1$  описывается уравнением

$$N_1 = N_{10} e^{-k_1 v_2 t}, \quad (2)$$

где  $N_{10}$  — начальная концентрация адатомов О.

Таким образом, скорость уменьшения концентрации адатомов О по ударному механизму окисления экспоненциально увеличивается с ростом давления СО.

Если действует лишь адсорбционный механизм ( $k_1 = 0$ ) и скорость окисления СО определяется процессами взаимодействия между адатомом О и адмолекулами СО, а не скоростью поступления молекул СО из газовой фазы на освободившиеся в результате десорбции  $\text{CO}_2$  адцентры,

\* Статья В. Н. Агеева и Н. И. Ионина подготовлена к печати в журнале «Кинетика и катализ».

то решением уравнения (1) при достаточно больших  $t$ , когда  $e^{-k_2 N^* t} \ll 1$ , будет

$$N_1 = \frac{N_{10} N^*}{N^* - N_{10}} e^{-N^* k_2 t}, \quad (3)$$

где  $N^* = N_0 - N$ ,  $N_0$  — полная концентрация адцентров, возможных для адсорбции, а  $N$  — концентрация свободных адцентров.

Так как концентрация свободных адцентров  $N$  в первом приближении остается постоянной в процессе окисления CO и слабо изменяется при значительном увеличении давления газа в приборе, то величину  $k_2 N^*$  можно в первом приближении считать не зависящей от давления CO. Следовательно, согласно (2) и (3), в отличие от ударного механизма скорость уменьшения концентрации адатомов O по адсорбционному механизму в первом приближении не должна зависеть от давления CO.

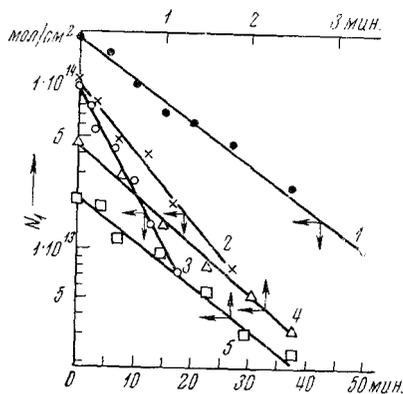


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $\lg N_1$  от времени выдержки поверхности иридия, насыщенной кислородом, в атмосфере  $\text{CO}_2$ . 1—3 — при температуре адсорбента  $300^\circ\text{K}$ , 4, 5 — то же при  $650^\circ\text{K}$ . Давление окиси углерода: 1 и 5 —  $1,3 \cdot 10^{-7}$  тор, 2 и 4 —  $2,2 \cdot 10^{-7}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{-7}$

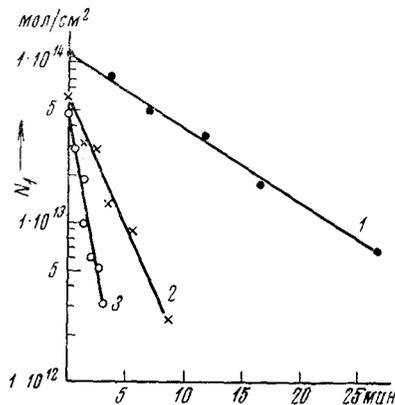


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости  $\lg N_1$  от времени выдержки поверхности иридия, насыщенной кислородом, при давлении  $\text{CO}_2 = 2,2 \cdot 10^{-7}$  тор при различных температурах адсорбента  $T$ ,  $^\circ\text{K}$ : 1 —  $300$ , 2 —  $450$ , 3 —  $650$

Процедура опытов сводилась к следующему. В прибор, откачанный до давления  $\sim 10^{-9}$  тор, напускался кислород до давления  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  тор. Ir-лента, очищенная прогревом до  $T \sim 1900^\circ\text{K}$  от адсорбированных газов, выдерживалась около 5 мин. в кислороде при  $T 300^\circ\text{K}$  до установления равновесной концентрации адсорбированного кислорода. Затем кислород откачивался и в приборе устанавливалось определенное давление CO. По истечении определенного времени производилась вспышка и регистрировалась концентрация десорбированных молекул  $\text{CO}_2$ . Такие циклы неоднократно повторялись и варьировалось время  $t$  выдержки поверхности Ir при определенном давлении CO. При достаточно больших временах при вспышке наблюдалась десорбция только молекул CO и  $\text{CO}_2$  (десорбция молекул  $\text{O}_2$  не наблюдалась) и, следовательно, концентрация оставшихся на поверхности Ir атомов кислорода  $N_1$  перед вспышкой равна концентрации десорбирующихся при вспышке молекул  $\text{CO}_2$ .

На рис. 1 представлены графики зависимостей  $\lg N_1$  от  $t$  для трех различных величин давления CO в приборе при температуре адсорбента  $T 300^\circ\text{K}$  (кривые 1—3). Зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями с разными углами наклона к координатным осям. С увеличением давления CO увеличивается скорость уменьшения концентрации адатомов кислорода. На основании этих зависимостей можно сделать одно-

значное заключение о механизме окисления СО на Ir при  $T$  300° К. Действительно, согласно (3), при адсорбционном механизме углы наклона прямых на рис. 1 не должны были бы зависеть от давления СО. С другой стороны, согласно (2), при ударном механизме тангенсы углов наклона прямых на рис. 1 должны быть пропорциональны давлению СО в приборе. В том случае, если действуют оба механизма, легко доказать, что отношение тангенсов углов наклона прямых на рис. 1 к соответствующим давлениям СО не должно оставаться постоянным, а должно уменьшаться с увеличением давления СО. Отношение тангенсов углов наклона прямых на рис. 1 к соответствующим величинам давления СО равно

$$\frac{1}{7.3 \cdot 10^{-7}} : \frac{1}{10 \cdot 2.2 \cdot 10^{-7}} : \frac{1}{17 \cdot 1.3 \cdot 10^{-7}} = \frac{10^7}{21} : \frac{10^7}{22} : \frac{10^7}{22},$$

т. е. эти отношения с увеличением давления СО, в пределах погрешности измерений, остаются постоянными и, следовательно, при  $T$  300° К основным механизмом окисления СО на грани Ir (111) является ударный механизм.

Постоянство отношений тангенсов углов наклонов прямых  $\lg N_1$  от  $t$  к давлению СО наблюдалось и в случае температуры адсорбента  $T$  450° К, указывая, что и в этом случае преимущественным механизмом окисления СО является ударный механизм.

Прямыми 4 и 5 на рис. 1 изображены графики зависимостей  $\lg N_1$  от  $t$  для двух давлений СО при  $T$  650° К.

Отношение тангенсов углов наклона этих прямых к соответствующим давлениям СО равны

$$\frac{1}{1.3 \cdot 10^{-7} \cdot 0.9} : \frac{1}{2.2 \cdot 10^{-7} \cdot 1.07} = \frac{10^7}{1.2} : \frac{10^7}{2.4},$$

т. е. величины этих отношений изменяются почти обратно пропорционально соответствующим давлениям СО и, следовательно, преимущественным механизмом окисления СО на грани Ir (111) при  $T$  650° К является адсорбционный механизм. Таким образом, в зависимости от температуры Ir механизм окисления СО изменяется от ударного при  $T$  300° К к адсорбционному при более высоких  $T$ .

На рис. 2 приведены графики зависимости  $\lg N_1$  от  $t$ , полученные при давлении СО в приборе  $p(\text{СО}) = 2.2 \cdot 10^{-7}$  тор для температур адсорбента 300, 450 и 650° К. Видно, что с увеличением температуры увеличивается скорость реакции окисления СО.

Причем, скорость реакции увеличивается с ростом  $T$  даже тогда, когда основным механизмом окисления СО является ударный механизм ( $T$  300 и 450° К) и, следовательно, константа  $k_1$  скорости окисления СО по ударному механизму зависит от температуры.

Результаты настоящих опытов по окислению СО на иридии не полностью согласуются с выводами работ (2, 3) о преимущественно ударном механизме окисления СО на платине и палладии при всех условиях. Заметим, что опыты в работах (2, 3) проводились в стационарных условиях, а данные о концентрации адсорбированных атомов кислорода и молекул СО авторы получили из косвенных оценок.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
4 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Агеев, Н. И. Ионов, Ю. К. Устинов, ЖТФ, 11, 2056 (1964).  
<sup>2</sup> И. Н. Третьяков, А. В. Скляров и др., ДАН, 189, 1302 (1969). <sup>3</sup> И. Н. Третьяков, А. В. Скляров, Б. Р. Шуб, Кинетика и катализ, 12, 996 (1971).