

И. В. МИЛОСЕРДОВ, И. А. МЯСНИКОВ

**О ВЗАИМОСВЯЗИ АДсорбЦИОННЫХ И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛАМИ ОКИСЛОВ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 29 X 1975)

Результаты исследований каталитических процессов, протекающих на нанесенных катализаторах, показывают, что в одних случаях каталитическая активность зависит от природы носителя и дисперсности металла — активатора, в других — такая зависимость отсутствует ⁽¹⁾. Наличие зависимости Шваб, например, объясняет тем, что изменение полупроводниковых свойств носителя, воздействуя на электронные свойства активатора, может облегчить или затруднить протекание каталитических реакций ⁽²⁾. Д. В. Сокольский с соавторами ⁽³⁾, на основании электронной теории катализа ⁽⁴⁾, теоретически показал, что на каталитическую активность сложного катализатора оказывают влияние так называемые специфические свойства приконтактных участков носителя, активация которых осуществляется инжекцией или экстракцией электронов в носителе в зависимости от соотношения работ выхода электронов компонентов катализатора. В работе ⁽⁵⁾ методом полупроводниковых зондов ⁽⁶⁾ экспериментально обнаружено влияние металлических зерен активатора на электрофизические свойства окиси цинка — одного из распространенных полупроводниковых окисных катализаторов-адсорбентов. Полученные в этой работе данные показали также, что адсорбция молекулярного водорода на таким образом активированных металлами окислах существенным образом изменяет их проводимость в отличие от чистой окиси цинка даже при комнатной и более низкой температурах. Это изменение обусловлено, по нашему мнению, влиянием адсорбции на величину контактного потенциала на границе раздела металл — полупроводник, зависящей от работы выхода электрона каждого из компонентов пары, которая в свою очередь зависит как от степени покрытия поверхности, так и от формы хемосорбированных частиц.

В данной работе мы предприняли исследование различных пар металл — полупроводник, среди них такие как Au/ZnO, Au/Al₂O₃, Pd/ZnO, Pd/Al₂O₃, с той целью, чтобы выявить влияние контактных явлений на границе раздела металл — полупроводник ⁽⁷⁾ на адсорбционную способность нанесенных катализаторов и проверить общность обнаруженных в ⁽⁵⁾ явлений. Результаты этих исследований показали, что взаимодействие компонентов системы активатор — носитель, а также адсорбат — активатор — носитель имеет общий характер, хотя каждой отдельной паре свойственны свои особенности.

Адсорбционные измерения на таких системах, выполненные с помощью специально разработанного для этой цели авторадиографического метода ^(8, 9), заключались в следующем. На нанесенном катализаторе при комнатной температуре адсорбировали изотоп водорода тритий, давление которого составляло 0,1 тор. После окончания адсорбции, о чем судили по установлению постоянного значения проводимости, тритий откачивали насосом НОРД-10 до остаточного давления 10⁻⁷ тор. Затем образец с хемосорбированным тритием извлекали из реакционной ячейки и немедленно покрывали фотоэмульсией. На рис. 1 приведены некоторые из полу-

ченных авторадииограмм. Сравнение авторадииограмм *a* и *б* показывает, что число зерен серебра, возникающих в фотоэмульсии под действием β -излучения трития, на паре Au/ZnO значительно больше, чем на неактивированной ZnO . Следовательно, адсорбционная способность пары больше, чем чистого окисла. Следует заметить, что само золото в аналогичных условиях водород не хемосорбирует (¹⁰).

Результаты измерений проводимости окисной пленки, по которым оценивалась величина заряда, возникающего на кристаллах металла и

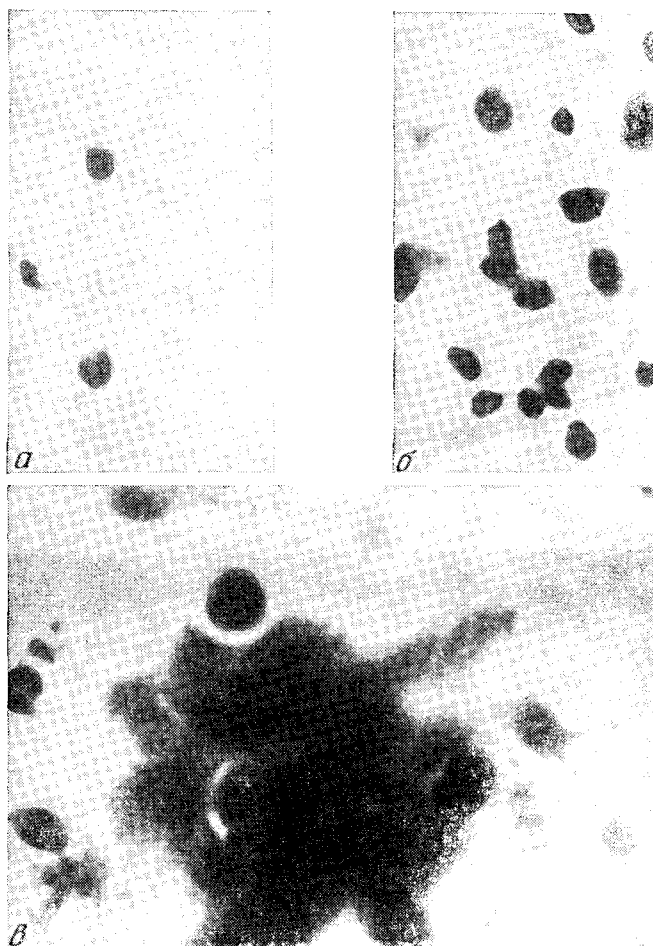


Рис. 1. Микрофотоснимки авторадииограмм исследованных образцов с хемосорбированным на них тритием, 1100 $\times$: *a* — авторадииограмма пленки ZnO ; *б* — авторадииограмма активированной золотом пленки ZnO (Au/ZnO); *в* — авторадииограмма активированной палладием пленки ZnO (Pd/ZnO) и затем перед адсорбцией трития прогретой в вакууме при 380° С в течение 4 часов

приконтактных участках носителя, и количественной обработки авторадииограмм приведены в табл. 1. Отметим, что измерения адсорбции на парах сделаны без учета воздействия локальных электрических полей на скрытое изображение участков фотоэмульсии, расположенных в непосредственной близости от контакта кристалла металла с носителем.

Из приведенных данных видно, что напыление Pd на окисленные ZnO и Al_2O_3 приводит к отрицательному заряджению приконтактных участков носителя, что связано с меньшей работой выхода электрона кристаллов

металла (φ_{Pd}), чем у этих окислов. Нанесение Au влияет на проводимость пленок ZnO и Al_2O_3 противоположным образом, так как $\varphi_{Al_2O_3} > \varphi_{Au} > \varphi_{ZnO}$.

Изменение проводимости пленок ZnO, активированных Pd и Au под влиянием адсорбции водорода, можно, по-видимому, объяснить преимущественной адсорбцией водорода в положительно заряженной форме: в первом случае на Pd, во втором — на окиси цинка.

В случае Al_2O_3 , активированной этими же металлами, проводимость пленок при адсорбции водорода изменяется противоположным по сравнению с ZnO образом, что может быть обусловлено особенностями (пока неясными) адсорбции водорода на этих парах, связанными с влиянием сильного контактного поля на границе раздела металл — диэлектрик.

Таблица 1

	Носитель ZnO		Носитель Al_2O_3	
	Pd	Au	Pd	Au
Степень заполнения поверхности носителя активатором (ат/см ²)	$2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{13}$
Изменение концентрации электронов в носителе при нанесении металла (электрон/см ²) *	$+1 \cdot 10^{12}$	$-1 \cdot 10^{12}$	$+5 \cdot 10^9$	$+7 \cdot 10^{11}$
Изменение концентрации электронов в носителе при адсорбции H ₂ на паре металл — носитель (электрон/см ²)	$+2 \cdot 10^{11}$	$-4 \cdot 10^{12}$	$-5 \cdot 10^9$	$+3 \cdot 10^{13}$
Величина хемосорбции на чистом носителе (молек/см ²)	$3,5 \cdot 10^9$		$1,5 \cdot 10^{10}$	
Величина хемосорбции на паре металл — носитель (молек/см ²)	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
Относительное изменение величины хемосорбции на паре металл — носитель	6	9	1,3	1,6

* Знак + означает инжекцию электронов в носитель; знак — означает экстракцию электронов из носителя.

Наиболее интересные результаты, как мы полагаем, содержатся в последней строке таблицы. Из этих данных видно, что активация окислов металлами всегда приводит к увеличению адсорбционной способности этих адсорбентов в отношении водорода. В случае активации этих окислов палладием, увеличение адсорбционной способности в отношении водорода может быть связано с большой адсорбционной способностью Pd, в случае Au результат менее тривиален, так как известно, что золото при комнатной температуре не адсорбирует молекулярный водород, тем не менее под влиянием зерен золота адсорбционная способность окиси цинка увеличивается в 9 раз, а окиси алюминия в полтора раза.

Эти результаты, как нам кажется, доказывают, во-первых, что контактные явления в нанесенных катализаторах изменяют не только электрофизические, но и адсорбционные свойства, во-вторых, что при адсорбции на нанесенных катализаторах не всегда выполняются выводы электронной теории катализа.

Перераспределение электронов между образующимися при нанесении кристаллами активатора и носителем приводит к возникновению контактного поля (⁷). Оценим величину напряженности такого электрического поля для пары Au/ZnO, сделав следующие допущения: во-первых, будем считать, что все кристаллы металла на носителе являются «шариками» диаметром 26 Å, как это показывают оценки из адсорбционных измерений, во-вторых, предположим, что величина электрического заряда на всех шариках одинаковая и, как следует из данных табл. 1, равна $6 \cdot 10^{-18}$ — $3 \cdot 10^{-17}$ кулон на шарик. Каждый такой шарик содержит $\sim 10^3$ атомов. В точке его касания с носителем, расстояние до которого около 3 Å, напряженность поля имеет величину порядка 10^8 в/см.

Заметим, что контактные поля 10^8 в/см могут существовать лишь при определенных размерах частиц активатора, и в этом случае дисперсность выступает в роли активного параметра. Наличие такого поля делает возможными такие (отсутствующие при более слабых полях (¹¹, ¹²)) процессы, как поляризации и ориентации молекул адсорбата, приводящие к ослаблению связей как молекул с поверхностью, так и внутримолекулярных связей. Действительно, оценочные расчеты показывают, что наличие такого поля приводит к значительному удлинению связей в молекуле водорода. Не исключается также, что такое поле может вызвать атомизацию и ионизацию в адсорбированном слое. Эти процессы, как мы полагаем, могут определять величину адсорбции, а также скорость и направление каталитической реакции на нанесенных катализаторах.

От степени дисперсности активатора при заданной его концентрации на поверхности носителя зависит количество участков с сильными контактными полями. На этих участках, как мы полагаем, и должны более интенсивно протекать каталитические процессы. Если таких участков будет мало, например, из-за укрупнения кристаллов активатора, то процессы, протекающие на них, перестают быть определяющими (этим, кстати, можно объяснить старение нанесенных катализаторов). Такой случай как раз показан на рис. 1в. Здесь хорошо видны скопления зерен серебра эмульсии, идентифицирующие крупные (10^4 — 10^6 атомов) кристаллы Pd. Такие кристаллы, как показано в (⁵), не вызывают заметного изменения проводимости носителя при адсорбции водорода, т. е. они не являются активными. Напряженность поля, создаваемого такими кристаллами в точках касания с носителем, составляет $\sim 10^6$ в/см.

Величина адсорбции реагентов и промежуточных продуктов реакции на активаторе также зависит от степени дисперсности, как это, например, показано для адсорбции N_2 на нанесенных катализаторах (¹³).

Адсорбция в свою очередь может либо усилить, либо ослабить контактное поле (⁵), изменив работу выхода электронов компонентов сложного катализатора и, следовательно, изменить течение каталитического процесса. В этом случае происходит доформирование катализатора в реакционной среде.

Необходимо подчеркнуть, что влияние факторов, усиливающих или ослабляющих адсорбционные и каталитические процессы, предсказанных электронной теорией катализа, вовсе не исключается, но они перестают быть определяющими при наличии сильных контактных полей, поляризующих молекулы в адсорбированном слое.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
28 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, Усп. хим., т. 40, № 10 1857 (1971). ² G. W. Schwab, Angew. Chem., v. 73, 399 (1961). ³ Д. В. Сокольский, В. Л. Винецкий, И. В. Кельман, ДАН, т. 223, № 2, 400 (1975). ⁴ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ⁵ И. В. Милосердов, И. А. Мясников, ДАН, т. 224, № 6, 120 (1975). ⁶ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, ДАН, т. 224, № 6, 120 (1975). ⁷ А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 163. ⁸ И. В. Милосердов, И. А. Мясников, ДАН, т. 208, № 3, 648 (1973). ⁹ И. В. Милосердов, И. А. Мясников, Зав. лаб., т. 40, № 8, 969 (1974). ¹⁰ J. Pritchard, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., v. 56, № 4, 540 (1960); J. Pritchard, Trans. Farad. Soc., v. 59, № 2, 437 (1963). ¹¹ Э. П. Мухеева, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, т. 5, № 4, 748 (1964); там же, т. 10, № 2, 287 (1969). ¹² Н. П. Кейер, Э. П. Мухеева, А. Г. Усольцева, ДАН, т. 182, № 1, 130 (1968); Кинетика и катализ, т. 11, № 4, 1009 (1970). ¹³ R. van Hardeveld, A. van Montfoort, Surf. Sci., v. 4, № 4, 396 (1966).