

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. МЯСНИКОВ и С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ОКИСИ ЦИНКА**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 14 VI 1954)

Изучение механизма химических реакций, идущих с участием твердых катализаторов, тесно связано с вопросом о роли электронного состояния твердого тела в этих процессах. Одним из возможных путей исследования этого вопроса является изучение связи между электропроводностью твердого тела и его каталитической активностью. Существование такой связи у катализаторов, принадлежащих к классу полупроводников, было предположено, в частности, в ряде теоретических работ (см. обзорную статью (1)). Исходя из этого, постулировались различные механизмы каталитического действия полупроводников и адсорбции на них.

Независимо от правдоподобности тех или иных постулированных механизмов, изучение связи между проводимостью полупроводников и их каталитической активностью представляет большой интерес для выяснения механизма каталитических процессов.

Мы исследовали параллельно электропроводность окиси цинка и ее каталитическую активность в реакции дегидрирования изопропилового спирта, приводящей к образованию ацетона (электропроводность ZnO измерялась в ходе реакции). Благодаря устойчивости последнего эта реакция не сопровождается нежелательными побочными процессами при достаточно высоких температурах.

В качестве катализатора применялась окись цинка в форме палочки, которая для устранения контактных сопротивлений между отдельными кристаллами окиси цинка была спечена при 600° в струе азота. Обратимость всех полученных эффектов указывала на отсутствие таких сопротивлений. Для измерения электропроводности в палочку были введены платиновые электроды. Измерения проводились по компенсационной схеме; применялся зеркальный гальванометр с чувствительностью 10^{-9} а. Дегидрирование спирта осуществлялось в атмосфере инертного газа (азот) или восстановителя (водород). Продукты реакции определялись: водород — газовым интерферометром, ацетон — гидроксиламиновым методом. Измерения проводились в интервале температур от 250 до 390° . Степень дегидрирования спирта составляла 25—30%.

При дегидрировании спирта создается восстановительная атмосфера,

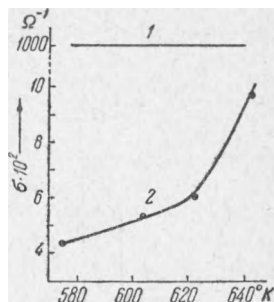


Рис. 1. Изменение проводимости ZnO с температурой в зоне реакции. 1 — в чистом водороде; 2 — в смеси газов ($H_2 + 3\% O_2$)

при которой полупроводник вырождается и приобретает металлическую проводимость. Для того чтобы варьировать проводимость ZnO в процессе дегидрирования, мы воспользовались высокой чувствительностью ее электропроводности к адсорбции кислорода и вводили в реакционную смесь небольшие количества последнего (от 0,4 до 3%). Это давало возможность менять проводимость ZnO в широких пределах. Перед опытом палочка ZnO прогревалась в соответствующей кислородной смеси при 350—400°.

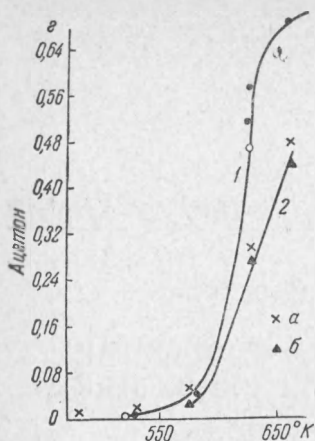


Рис. 2. Выход ацетона за 2 часа в зависимости от температуры. 1 — в чистом азоте; 2 — в смеси газов ($N_2 + 0,4\% O_2$) за счет реакции дегидрирования. а — по количеству ацетона, б — по количеству водорода

На рис. 1 приведена зависимость электропроводности от температуры образца окиси цинка. Как видно на рисунке, проводимость в атмосфере водорода на несколько порядков выше проводимости в кислороде.

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие зависимость между количеством ацетона, образующимся за 2 часа, и температурой. Загиб кривой 1 при высоких температурах указывает на переход реакции в атмосфере чистого азота в диффузионную область. В присутствии следов кислорода этого загиба не наблюдается при тех же температурах, что указывает на замедление реакции. Как показывает сравнение кривых 1 и 2 наличие

0,4% кислорода снижает скорость реакции при температуре около 300° в два с лишним раза.



Рис. 3. Изменение проводимости ZnO с температурой в зоне реакции. 1 — в чистом азоте; 2 — в смеси газов ($N_2 + 0,4\% O_2$)

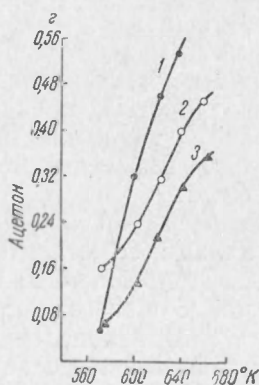


Рис. 4. Выход ацетона за 2 часа в зависимости от температуры. 1 — в чистом водороде; 2 — в смеси газов ($H_2 + 3\% O_2$) за счет реакции дегидрирования и окисления; 3 — в смеси газов ($H_2 + 3\% O_2$) за счет реакции дегидрирования

На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости электропроводности, измеренной в этих опытах. Как видно на рисунке, в присутствии кислорода электропроводность ZnO уменьшается в зависимости от температуры в 2—5 раз.

На рис. 4 приведены данные, характеризующие процесс дегидрирования спирта в атмосфере водорода при различных температурах*.

Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что прибавление кислорода сильно снижает каталитическую активность окиси цинка в водороде, так же как и в атмосфере азота, несмотря на восстанавливающее действие избытка водорода. Данные об изменении электропроводности в этих опытах, приведенные на рис. 1, иллюстрируют резкое различие в ее значениях при наличии и отсутствии кислорода.

Таким образом, введение небольших количеств кислорода** как в азот, так и в водород приводит к одновременному снижению электропроводности и каталитической активности окиси цинка. С повышением температуры это подавляющее действие кислорода сказывается сильнее, что, повидимому, связано с химической природой связи кислорода с ZnO . Изменения электропроводности и каталитической активности симбатны друг к другу. Наличие этой симбатности указывает на то, что, повидимому в основе этих явлений лежит одна и та же причина. Возможно, что она действительно заключается в изменении концентрации электронов в зоне проводимости или концентрации межузельных ионов Zn^+ .

Представляет интерес также следующий результат. Вычисленная энергия активации реакции дегидрирования спирта в атмосфере чистого азота составляет 48 кал/моль, а в присутствии 2,3% кислорода 38 кал/моль. Так как скорость реакции в присутствии кислорода меньше, то отсюда следует, что, наряду с энергией активации, уменьшается также предэкспоненциальный множитель. Воспроизводимость результатов в произвольной последовательности, имевшая место в наших опытах, исключает возможность каких-либо систематических изменений величины поверхности или других свойств исследованного образца окиси цинка.

Детальное изучение природы описанного эффекта является предметом дальнейшего исследования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **50**, в. 2, 253 (1953).

* В присутствии 3% кислорода становится заметной реакция окисления спирта в ацетон, протекающая параллельно с реакцией дегидрирования. Эта реакция приводит к некоторому увеличению количества образующегося ацетона. В данных, приведенных на рис. 4, введена поправка на наличие этой реакции. Кривая 2 характеризует суммарный процесс, т. е. дегидрирование плюс окисление. Как видно из сопоставления обоих процессов с кривой 1, даже сумма скоростей меньше, чем скорость дегидрирования в отсутствие кислорода.

** Вследствие восстанавливающего действия реакционной среды в реакторе кислород присутствует в количествах значительно меньших введенных.