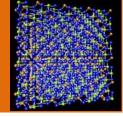


# **Химические превращения поверхности** твердых тел



В.Ф. Третьяков

На раскрыта тема окислительно-восстановительных превращений на поверхности оксидов переходных металлов. Материал рассчитан на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области химии поверхности и гетерогенного катализа.

С давних времен человек использовал природные ресурсы: руду, уголь, нефть, газ, известняк и другие минеральные вещества, применение которых тесно связано с их химической переработкой. Из природного сырья человек производит разнообразные материалы, применяемые ныне во всех отраслях техники, в сельском хозяйстве и в обострения экологической обстановки, быту. Сейчас. период изыскиваются новые методы переработки отходов производства и получения на их основе различных материалов. С уверенностью можно сказать, что развитие химической промышленности является одним из решающих условий технического прогресса. Развитие новых отраслей техники тесно связано с применением новых синтетических материалов, которые должны производиться все больших во количествах.

В подавляющем большинстве химических реакций в том или ином качестве участвуют твердые тела. Среди таких реакций главное место, пожалуй, занимают каталитические процессы. Успехи гетерогенного катализа действительно неразрывно связаны с исследованиями химии поверхности. Здесь речь идет о фазовых превращениях частиц поверхности химических реакторов, тесном переплетении научных интересов на стыке химии твердого тела и гетерогенного катализа.

Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием так называемых катализаторов, т. е. веществ, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой исходный химический состав.

Состав и химическое строение катализаторов чрезвычайно разнообразны. Так, в состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов периодической системы. Большинство из них являются

сложными системами, включающими в свой состав несколько элементов: и в виде металлов, в виде различных соединений, и в виде весьма сложных комплексов металлов с органическими лигандами, а также в виде соединений белковой природы, какими являются ферменты.

Одним из главных критериев при подборе катализаторов является их активность в расчете на единицу массы или поверхности.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Особенностью первого является то, что катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом состоянии — обычно газовом или жидком,— т. е. образуют однородную систему. Во втором случае катализатор и реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях и имеют границу, или поверхность, раздела между двумя фазами — чаще всего между твердой фазой (катализатором) и жидкой или газовой фазой (реагирующими веществами). Причем большое значение здесь имеют характер и размер поверхности катализатора.

В гетерогенном катализе нет трудоемкой стадии выделения катализатора из реакционной смеси, которая всегда сопутствует процессам, осуществляемым в условиях гомогенного катализа. Применение твердых катализаторов дает возможность проводить реакции непрерывно, обеспечивая эффективное поточное производство химических продуктов.

Проблема гетерогенных реакций весьма актуальна и в то же время весьма сложна, и совершенно ясно, что именно поверхность раздела фаз и играет важную роль в таких реакциях. Поэтому далее мы обсудим основные особенности химических реакций, протекающих на поверхности твердых тел. Речь пойдет о наиболее распространенных оксидах (выбор которых будет обоснован ниже). Отметим, что в этой работе использовались экспериментальные результаты изучения окислительновосстановительных превращений, полученные совместно с А.Я. Розовским и В.Д. Стыценко.

В большинстве промышленных катализаторов основными компонентами являются металлы или оксиды, которые перед использованием в процессе подвергают окислительно-восстановительной обработке.

Такие вещества широко используются для получения кислородсодержащих органических соединений, например в синтезе метанола — одного из важнейших крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Чуть ли не все элементы, и в основном оксиды, в различных сочетаниях уже используются или пока исследуются в

качестве катализаторов синтеза спиртов, а также в процессах их парциального окисления для получения как кислородсодержащих органических соединений, так и продуктов окислительного дегидрирования, аммонолиза, изомеризации и других процессов. Теперь оксидные катализаторы широко используются и для разработки процессов глубокого (полного) окисления монооксида углерода и других органических компонентов экологически вредных выбросов химического и теплоэнергетического производства, а также продуктов неполного сгорания топлива автомобильного транспорта.

Реакции окисления часто протекают по окислительно-восстановительным механизмам, так что поверхность реактора постоянно восстанавливается молекулами реагента и вновь окисляется молекулами оксидного катализатора. Кислород из объема катализатора восполняет его убыль на поверхности в ходе реакции, что, в свою очередь, восполняется кислородом из газовой фазы. Этот пример показывает, что катализатор постоянно находится во взаимодействии с реакционной средой и такие взаимодействия сами по себе протекают по достаточно сложным законам, обычно существенно отличающимся от законов, управляющих собственно катализом.

Поэтому так сложна проблема моделирования реакций с участием твердых веществ. Такие модели лежат в основе технологии многочисленных процессов углехимической промышленности, нефтепереработки, в производстве минеральных удобрений, металлургии. Все эти технологические подходы требуют привлечения информации из таких областей, как химия твердого тела и химия поверхностных соединений. Поскольку последние области относительно мало изучены и еще менее популяризированы, считаем целесообразным кратко рассмотреть проблемы химических превращений поверхности твердых тел, в частности ОКСИДНЫХ катализаторов, при взаимодействии с газообразными реагентами.

Характерной особенностью реакций с участием твердых тел является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса. Эти изменения обусловливают, с одной стороны, зависимость наблюдаемой скорости реакции от времени, а с другой — необычно сложный характер кинетики процесса.

Простейшим примером реакций твердого тела может, вероятно, служить его растворение. Растворение металлов в кислоте или солей в воде — это, прежде всего поверхностные процессы, протекающие со скоростью, прямо пропорциональной

удельной поверхности твердого тела. Если имеет место еще и химическая коррозия, то скорость растворения зависит также от концентрации реагирующего вещества.

Реакции твердого вещества с жидкими или газовыми реагентами, приводящие к образованию нового твердого вещества (новой фазы) считаются более сложными. Поведение таких систем сильно зависит от взаимной растворимости обеих фаз. Если они взаимно растворимы, то реакция не сопровождается образованием новой фазы.

Можно привести много примеров, когда в результате реакции образуется новая фаза, а образующаяся поверхность раздела двух твердых фаз меняется настолько медленно, что развитие процесса можно контролировать непосредственно. Так, при восстановлении оксида меди водородом хорошо видно, как реакция начинается с образования красного пятна, которое равномерным фронтом движется по слою оксида металла. Такие реакции называются топохимическими, особенности протекания их будут рассмотрены далее.

Взаимодействие газообразных реагентов с поверхностью твердых тел объединяет процессы гетерогенного катализа, химической адсорбции, наконец, собственно гетерогенных реакций, в которых именно начальные стадии взаимодействия газа с поверхностью практически определяют протекание реакции. С этими же реакциями связаны проблемы коррозии твердых материалов, превращений твердых тел в металлургических процессах, гетерогенных стадий цепных газофазных реакций.

Тем не менее, несмотря на большую значимость подобных реакций, их систематические исследования начали проводиться лишь в последние десятилетия. Это было связано не только с постановкой проблемных задач, но и с появлением удобного экспериментального метода их решения. Именно этот метод, получивший название импульсного, дал возможность получать информацию о реакционной способности твердых катализаторов и об общих закономерностях превращений их поверхности.

Химические свойства поверхности твердого тела весьма своеобразны. По существу, поверхность представляет собой границу раздела фаз различной плотности. Именно здесь возникает деформация силовых полей граничного слоя, что ведет к повышенной по сравнению с самим твердым телом концентрации различных дефектов.

Располагаясь на границе между газом и твердым телом, поверхность играет существенную, а в ряде случаев и ключевую роль в химических процессах, протекающих в пределах указанных фаз. Среди них в первую очередь надо назвать



гетерогенный катализ и твердофазные реакции.

Первый представляет собой некоторую совокупность реакций на поверхности твердого тела с участием атомов, ионов и других частиц поверхности.

В твердофазных реакциях превращения частиц поверхности обычно ведут к образованию ядер фазы твердого продукта и тем самым определяют наблюдаемые закономерности дальнейшего процесса в целом.

Следует также сказать о роли химических свойств поверхности в адсорбционных процессах и (существенно менее традиционной) в газофазных цепных реакциях, где поверхность может выступать как участник процессов не только инициирования и обрыва, но и продолжения и даже разветвления каталитических стадий.

Несмотря на очевидную значимость проблемы, исследования химических свойств поверхности твердого тела (за исключением адсорбционных) до недавнего времени практически отсутствовали. Это было обусловлено отсутствием простых, удобных и надежных методов экспериментального исследования. Лишь в последние годы, после появления импульсного метода, количество работ в этой области лавинообразно нарастает.

Основное содержание данной работы затрагивает два аспекта химии поверхности: общие закономерности превращений поверхностных частиц и значение их в гетерогенном катализе.

#### Взаимодействие газа с твердой поверхностью

Любое кинетическое исследование в принципе включает характеристику природы протекающих превращений и оценку их скоростей. Применительно к поверхности эти два понятия оказываются неразрывно связанными. Изменения структуры и состава поверхности в результате химического процесса в лучшем случае доступны лишь косвенным измерениям, а способы интерпретации данных о скоростях процессов в значительной мере определяются именно особенностями этих изменений. Поэтому построение модели превращений поверхности при химических реакциях приобретает здесь особый смысл.

Наиболее ясную информацию в этом плане дают газовые реакции, поскольку по изменению состава газа можно легко оценить суммарное количество введенных на поверхность или извлеченных из нее атомов, ионов. При внедрении же импульсного

метода при их изучении появляются новые возможности. Можно независимо варьировать времена реакции для газа и для твердого тела, а также времена релаксации (промежутки между импульсами). Кинетический эксперимент в этом случае в принципе позволяет определить не только реакционную способность, но и диффузионную проницаемость поверхностного слоя.

Рационально кинетика гетерогенных каталитических реакций характеризуется удельными скоростями взаимодействия молекул газа с частицами поверхности. Здесь имеется в виду либо непосредственно совокупность химических превращений при гетерогенном катализе (стадийный механизм), либо концентрация активных центров в рамках различных схем (ассоциативный механизм).

Эти же величины — удельные скорости реакции — являются основными параметрами, определяющими наблюдаемые скорости превращений в данных системах. Располагая значениями удельных скоростей реакции, мы имеем возможность провести кинетический анализ механизма гетерогенной реакции в рамках обычных кинетических подходов.

Взаимодействие с поверхностью составляют начальные стадии реакции газа с твердым телом. Закономерности этих реакций относительно хорошо изучены. Поэтому уже известные модели могут служить отправным пунктом для их изучения, и мы кратко остановимся именно на кинетических моделях реакций газа с твердым телом.

Кинетические модели. На поверхности твердого тела газовые реакции обычно протекают с индукционным периодом, характеризующимся малыми (неизмеримыми в рамках стандартных методик) скоростями. Затем наблюдаемая скорость реакции резко возрастает (на несколько порядков), проходит через максимум и снижается вновь до неизмеримо малых величин, причем исчерпание твердого реагента не является обязательным.

Такие реакции ведут к образованию и росту зародышей, или ядер, фазы твердого продукта. При этом зона протекания реакции локализована на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта. В рамках классических представлений в начале реакции ядра отсутствуют, так что скорость процесса мала. С возникновением ядер и их ростом появляется поверхность раздела фаз, что ведет за собой соответствующие изменения наблюдаемой скорости реакции. Как бы перекрывание растущих ядер приводит в дальнейшем к уменьшению поверхности раздела твердых фаз и, значит, наблюдаемой скорости реакции. Дальнейшее сужение обусловливается

диффузионным сопротивлением твердого продукта, образующего сплошной или пористый слой вокруг еще непрореагировавшего твердого реагента.

Описанная феноменологическая картина развития реакции газа с твердым телом получила многочисленные экспериментальные подтверждения и является в настоящее время общепринятой. Пока еще неясными остаются лишь причины локализации реакции на поверхности раздела твердых фаз и особенности протекания реакции в начальный как бы доядерный период. Последнее фактически определяет закономерности формирования ядер и тем самым весь дальнейший процесс.

Здесь можно исходить из того, что совокупность всех реакций в конечном счете должна привести к формированию ядер фазы твердого продукта. При этом указанные процессы протекают в гомогенной области, без расслоения фаз, что происходит лишь при появлении ядра фазы твердого продукта.

Следует отметить, что в ряде случаев феноменология реакции газа с твердым телом отличается от рассмотренной. Это прежде всего относится к реакциям металлов, для которых наблюдаемая скорость реакции уменьшается по ходу окисления, а также к некоторым другим реакциям, например к восстановлению некоторых оксидов. Реакции первого типа характеризуются быстрым образованием пленки оксида, трудно проницаемой для молекул газообразного реагента. Поэтому реакция уже при весьма малых степенях превращения протекает в диффузионной области, в которую обычно попадают даже первые по времени экспериментальные измерения скорости окисления.

Как будет ясно из дальнейшего, наблюдаемая кинетика таких реакций может быть описана на основе рассмотренной выше общей модели, их особенности определяются лишь спецификой макрокинетики процесса. Иное дело — реакции типа восстановления оксидов. В этом случае ядерная модель развития реакции вообще не реализуется, в частности по энергетическим соображениям, так что реакция практически на всем ее протяжении протекает в гомогенной области (см. ниже).

Перейдем теперь к рассмотрению кинетических особенностей начальных стадий реакции газа с твердым телом.

Начальные стадии. Классическая феноменологическая теория фактически оперирует ситуацией, возникающей после образования ядер твердого продукта, когда в пределах твердого реагента появляются инородные включения. Будем для краткости

в этом случае говорить о том, что реакция протекает в гетерогенной области. В предшествующий ей период, очевидно, происходят процессы, приводящие к образованию отдельных атомов, ионов, вакансий в пределах однородной области твердого тела. Будем называть соответствующую область протекания реакции гомогенной областью.

Граница между гомогенной и гетерогенной областями соответствует образованию ядер. Ядро представляет собой совокупность частиц, взаимное расположение которых соответствует кристаллической решетке твердого продукта. В то же время образование этих частиц происходит в пределах гомогенной области, т. е. без перестройки структуры твердого реагента. Следовательно, для возникновения ядра и перехода в гетерогенную область должен пройти процесс рекристаллизации некоторой затравки, содержащей число частиц твердого продукта, достаточное для образования ядра.

Поскольку рекристаллизация обычно кинетически затруднена, образование ядра должно происходить как пороговый процесс.

Таким образом, в ситуации, предшествующей образованию ядра, на поверхности твердого реагента кластер частиц твердого продукта должен кристаллизоваться, что приводит к появлению ядра и соответственно к переходу реакции в гетерогенную область.

Поскольку ядра в первую очередь образуются в окрестности выходов дислокаций на поверхность, именно в этих местах мы можем ожидать возникновения кластеров частиц твердого продукта. Можно полагать, что значительная часть частиц, реагирующих в гомогенной области, также расположена в окрестностях выходов дислокаций.

Преимущественное протекание реакции в окрестности выходов дислокаций легко понять, так как именно в этих областях сопротивление решетки минимально. Причем фактическое количество частиц, реагирующих в пределах гомогенной области, будет зависеть от плотности дислокаций и может существенно превышать расчетные значения, вычисленные без учета обсуждаемого эффекта.

Образование кластера частиц твердого продукта требует превращения значительного числа отдельных частиц поверхности. При этом наблюдаемая скорость реакции очевидно уменьшается по мере приближения к границам области и твердого



реагента. В простейшем случае вероятность реакции отдельной частицы будет постоянной, так что наблюдаемая скорость реакции окажется пропорциональной количеству оставшихся реакционноспособных частиц, т. е. расстоянию до границы гомогенной области, выраженному в количестве частиц.

Соответствующее допущение фактически заложено в основу расчетов, этой простейшей и более сложных моделей, учитывающих изменение вероятности реакции для отдельной частицы в зависимости от количества прореагировавших частиц. Сопоставление с экспериментальными данными показало, что описанная простая модель имеет широкую область применения, так что при отсутствии информации о кинетике реакции газа с твердой поверхностью ею можно пользоваться в качестве первого приближения. Поэтому здесь мы попытаемся на основе проведенных рассуждений построить типичные модели кинетики реакции газа с твердой поверхностью.

Будем считать, что состав поверхности исходного твердого тела соответствует стехиометрическому. Тогда начальное количество частиц поверхности будет максимально, следовательно, наблюдаемая скорость реакции будет уменьшаться по мере ее протекания.

По исчерпании количества частиц, соответствующего границам области гомогенной, реакция будет протекать со скоростью, определяемой диффузионным обменом поверхностного слоя, восполняя убыль атомов или вакансий, мигрировавших в объем твердого тела. Длительность такого квазистационарного периода

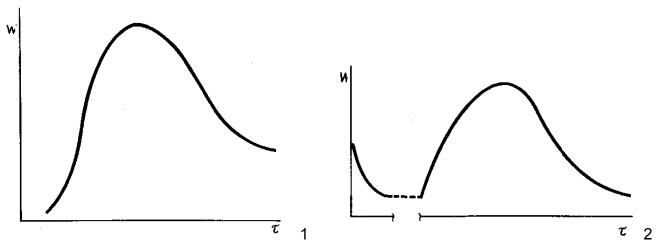


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая: временная зависимость скорости реакции газа с твердой поверхностью

Рис. 2. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) в гомогенной области

определяется высотой барьера, который нужно преодолеть для рекристаллизации, приводящей к образованию ядра твердого продукта и соответственно к началу роста наблюдаемой скорости реакции. Здесь эта модель как бы стыкуется с классической, так что дальнейшее развитие реакции происходит в соответствии с обычной кинетической кривой (рис. 1).

В начальной области типичной кинетической кривой реакции газа с твердым телом (рис. 2) мы должны наблюдать участок снижения скорости реакции, квазистационарный участок и затем участок возрастания наблюдаемой скорости реакции, связанной с образованием и ростом ядер твердого продукта.

Рассмотрим теперь упомянутую выше систему, в которой реакция твердого тела с газом протекает без образования ядер. Для таких систем мы должны фактически продлить начальную часть исходной кривой до неопределенно больших времен и степеней превращения твердого тела.

Наблюдаемая кинетика реакции газа с твердым телом будет иметь несколько иной вид (рис. 3). Можно полагать, что при значительных степенях превращения наблюдаемая скорость реакции в этом случае определяется процессами диффузии в твердом теле и будет уменьшаться со временем (приблизительно обратно пропорционально т<sup>1/2</sup>). Это падение практически можно не учитывать на начальном участке кинетической кривой, где степени превращения для объема твердого тела крайне малы, так что изменением градиента концентрации между поверхностью и объемом твердого тела можно пренебречь.

Наконец, третий тип кинетической кривой для реакции газа с твердой поверхностью может возникнуть за счет макрокинетических ограничений. Если скорость диффузионного обмена крайне мала, так что поверхность можно считать практически изолированной от объема, то рассмотренные выше процессы образования отдельных частиц, кластеров частиц, ядер фазы твердого продукта локализуются на поверхности. Там же протекают процессы роста и слияния ядер.

Тогда все изменения наблюдаемой скорости реакции, характерные обычно для реакции с твердым телом в целом, можно проследить при превращении поверхностного слоя. Наблюдаемая скорость реакции после квазистационарного участка резко возрастает и столь же резко снижается. Превращение объема твердого тела происходит при этом в диффузионной области с существенно меньшими скоростями.



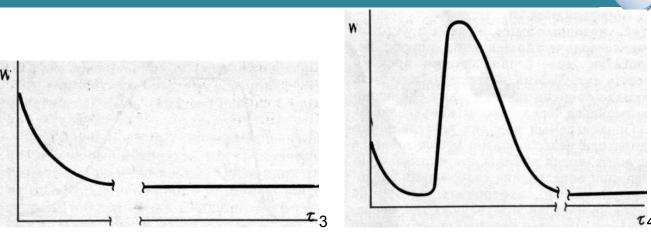


Рис. 3. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) без образования ядер

Рис. 4. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) двумерной фазы твердого продукта

Изменяется общая картина наблюдаемой скорости реакции по мере ее протекания (рис. 4), причем участок до разрыва кривой, как и ранее, относится к превращению поверхности твердого тела.

Рассмотренные выше, по-видимому, исчерпывающие типовые варианты наблюдаемой кинетики реакции газа с твердым телом и, в частности, с его поверхностью. Все эти зависимости реализуются в эксперименте.

Таким образом, можно уже выявить основные процессы, с которыми следует считаться при описании реакции твердого и газообразного реагентов, и построить типовые варианты на начальных стадиях. Тогда задача анализа соответствующих экспериментальных данных сводится к выявлению принадлежности кинетической кривой к тому или иному типу и определению кинетических параметров процесса.

К таким параметрам и относятся величины удельных скоростей реакции. При образовании отдельных частиц на поверхности это, по существу, вероятности реакции отдельной частицы или рождения отдельной вакансии. На поверхности раздела твердых фаз удельные скорости реакции имеют тот же физический смысл, но их значения, согласно общепринятым представлениям, должны быть существенно выше. Впрочем, соответствующие оценки по некоторым экспериментальным данным не показали существенных различий в значениях удельной скорости реакции для исходной поверхности и для поверхности раздела твердых фаз.

Заметим, что удельные скорости реакций отдельных частиц на исходной поверхности твердого реагента — это и есть те величины, которые входят в кинетические

уравнения гетерогенно-каталитических реакций. Поэтому такая информация работает как бы сразу в интересах двух областей: химии твердого тела и гетерогенного катализа. Это, собственно, соответствует смыслу проблемы изучения химии поверхности, находящейся на стыке указанных областей.

В работах этого направления широко представлены экспериментальные данные по кинетике восстановления поверхности оксидов, металлов импульсным методом. Развиты кинетические модели и методы интерпретации экспериментальных данных с учетом диффузионного обмена между поверхностью и объемом оксидов в условиях импульсной подачи газообразного реагента. Полученные результаты иллюстрируют применимость рассмотренных здесь моделей и продуктивность предлагаемого подхода для кинетического анализа реакций газа с поверхностью твердого тела.

#### Окислительно-восстановительные превращения катализатора

Взаимодействие молекул газа с поверхностью твердого тела изменяет состав поверхности в условиях гетерогенного катализа. Протекающие при этом процессы — начальные стадии реакций газа с твердым реагентом — ведут к образованию ядер твердого продукта и тем самым определяют наблюдаемую кинетику последующей топохимической реакции в целом. Этим обусловлена важность информации о кинетике взаимодействия газа с твердой поверхностью для обеих указанных областей..

Однако в связи с методическими трудностями подобные реакции начали интенсивно изучать лишь в последние годы. В условиях реакции в импульсном режиме относительно велика роль процессов диффузионного обмена между поверхностью и объемом, что также сказывается на наблюдаемой кинетике реакции восстановления.

Задачей настоящей работы являлось изучение общих закономерностей восстановления поверхности оксидов, существенно различающихся по подвижности кислорода.

**Методика исследования.** Сложность поставленной задачи связана с необходимостью измерений весьма малых скоростей реакции при малых временах, чему соответствуют малые степени превращения поверхности твердого окисла. Это существенно ограничивает выбор экспериментальных методов и аппаратурного оформления.

При использовании импульсного метода газообразный реагент подается в

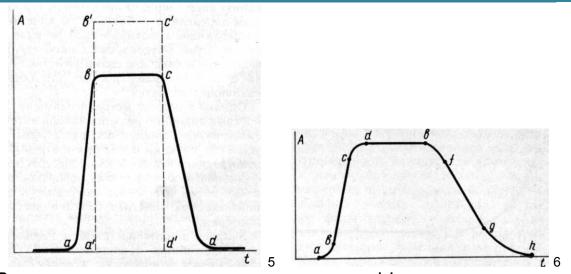


Рис. 5. Распределение концентрации анализируемого газа в дифференциальном детекторе
Рис. 6. Распределение концентраций анализируемого газа в интегральном детекторе
реакционную зону в токе газа-носителя. Последний перемещает дозу реагента в
реактор и затем в детектор анализатора для определения состава отходящего газа.

При перемещении пробы, введенной в виде так называемого идеального газового поршня, по слою зернистого образца ее границы размываются. Распределение концентрации анализируемого газа во времени (рис. 5) соответствует введенному a'b'c'd' и выходному abcd сечениям. Кривая выхода может быть приближенно получена эксперименте использовании дифференциального детектора, объем при измерительной ячейки которого намного меньше объема пробы. Основными источниками погрешностей при этом являются два фактора. Во-первых, объем измерительной ячейки конечен и условие дифференциальности обычно реализуется лишь приближенно. Поэтому, если изменения концентрации нелинейны, получаемая кривая отличается от истинной из-за инерционности детектора. Во-вторых, при определении количества В пробе. кривая интегрируется, газа что **ВНОСИТ** дополнительную погрешность.

Для решения задачи оценки количества вводимого газа можно использовать принцип интегрирующего детектора, в основе которого лежит обратное соотношение объемов ячейки и пробы. Распределению концентрации, представленному ранее, при использовании интегрирующего детектора соответствует кривая (рис. 6), причем участок *abcd* соответствует тому же сечению импульса. Участок *efgh* отвечает выходу импульса из измерительной ячейки в той же последовательности, причем длина линейного отрезка *fg* может быть меньше длины отрезка *cd* из-за дополнительного

размыва в измерительной ячейке. Ордината плато *de* непосредственно отвечает количеству вещества в дозе.

Преимущества интегрального детектора определяются отсутствием погрешностей, указанных выше, а также простотой оценки количества вещества в пробе, недостатки же — ограничениями времени между импульсами, которое должно быть больше времени прохождения единичного импульса через измерительную ячейку.

Предлагаемый вариант интегрального детектора целесообразно использовать в случаях, когда объемы доз малы, например, при определении содержания следовых примесей, измерениях адсорбции газов на поверхности твердых тел, исследовании кинетики реакции поверхности с газообразными реагентами. В двух последних случаях применение интегрального детектора предпочтительно, поскольку уменьшение объема импульса в этих случаях полезно, так как повышает чувствительность (по отношению к твердому телу).

При изучении кинетики малых импульсов существенную роль могут приобретать граничные эффекты. Очевидно, что их роль будет невелика в условиях, когда степень превращения газообразного реагента мала (если порядок реакции по данному реагенту больше нуля). Поэтому для изучения импульсным методом оптимальным является сочетание интегрального детектора с дифференциальным реактором. Этому требованию отвечала методика, использованная в настоящей работе. В качестве интегрального детектора был применен газовый интерферометр, объем рабочей камеры (100 см³) — измерительной ячейки — существенно превышал объем пробы (2—10 см³) вводимого импульса.

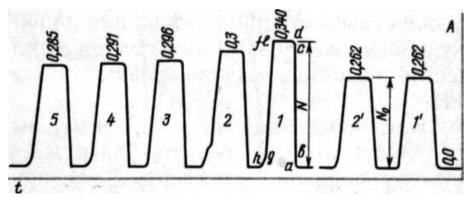


Рис. 7. Запись показаний интерферометра: сначала контрольных импульсов (справа), а затем импульсов, прошедших через реактор (слева)

Запись показаний интерферометра (рис. 7) производилась при пропускании импульсов оксида углерода (3 %) в потоке гелия до и после реакции. Показания

прибора в области плато (N), как указывалось, соответствуют количеству вещества, содержащегося в пробе. Во всех импульсах наблюдается четко выраженное плато, ордината которого (N) возрастает после реакции за счет образования диоксида углерода. Области нелинейности достаточно малы, что указывает на относительно небольшое размывание импульсов в реакторе и в камере интерферометра. «Размыв» на входном сечении импульса практически не наблюдается, что говорит об отсутствии заметного продольного перемешивания. Размыв на выходном сечении обусловлен, повидимому, обратимой адсорбцией оксида углерода.

Экспериментальная аппаратура. Опыты проводились на установке проточного типа (рис. 8). Конструкция ее позволяла проводить реакцию (или обработку образцов) как в потоке, так и при подаче газообразного реагента импульсами в потоке гелия. Объем импульсов обычно был соизмерим с объемом навески. Периоды контакта газа и оксида были различными и независимо варьировались за счет изменения объема импульса, навески и скорости потока газа-носителя. Время между импульсами составляло от 1 до 15 мин (в типичных опытах — 3 мин). Скорости газовых потоков измеряли пенными реометрами. Скорость газа-носителя в типичных опытах — 2 см/с, что соответствует отсутствию внешнего диффузионного торможения. Объем импульса варьировали от 2 до 10 см³ (в типичных опытах — около 7 см³).

Полученные с помощью установки экспериментальные данные (рис. 9) позволяли изучать влияние линейной скорости газового потока и объема импульса газообразного реагента на восстановление оксида железа оксидом углерода. Как оказалось, изменение скорости потока и объема импульса не оказывает существенного влияния на кинетику восстановления. Навеска оксида обычно подбиралась так, чтобы его поверхность составляла около 10 см², что обеспечивало необходимую чувствительность измерений.

Для независимого определения количества оксида углерода, израсходованного на реакцию восстановления и адсорбцию, проводили параллельные опыты с поглощением выделяющего диоксида. Количество превращенного оксида углерода (и кислорода) определяли с точностью 0,002 см<sup>3</sup>. Точность определения зависит от величины навески и удельной поверхности, а в наших опытах составляла 10<sup>-3</sup>—10<sup>-4</sup> монослоя. Степень превращения газообразных реагентов обычно не превышала 10 %, что позволяло считать применяемый реактор дифференциальным. Все опыты проводили при атмосферном давлении.

Реактор представлял собой U-образную трубку диаметром 15 мм с карманом для

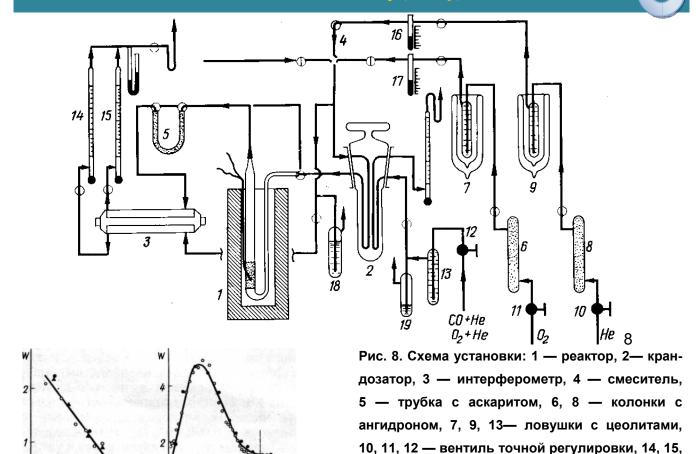


Рис. 9. Кинетика восстановления оксида железа оксидом углерода (220 °C): а — при различной линейной скорости газового потока, 1 — 3,1 см/с, 2—1,7 см/с, 3—1,2 см/с; б — при различном объеме импульса газообразного реагента, 1 — 2,16 см $^3$ , 2 — 6,92 см $^3$  (пунктиром отмечен монослой)

16

пенные

расходометры, 18, 19 — маностат

реометры,

термопары, заключенную в металлический блок с электрообогревном.

0,25

Для температур выше 500 °C использовали кварцевый реактор. С помощью регулятора температуру в реакторе поддерживали с точностью ±0,1 °C.

К установке на входе газового потока из интерферометра через кран подключен газовый хроматограф для дополнительного анализа газовой смеси. В качестве газаносителя использовали гелий.

Схема проведения типичного опыта была следующей. В реактор загружали навеску образца и четверть часа продували гелием, поступающим через вентиль тонкой регулировки в систему очистки. Затем нагревали реактор до 300—600 °С (в зависимости от природы оксида) и проводили предварительную обработку образца кислородом в течение получаса.

17

16,

Затем кислород около часа отдували гелием и реактор охлаждали до температуры эксперимента. Специальные опыты показали, что время обработки образцов кислородом и гелием в указанном интервале не влияло на их свойства. Поток гелия через кран-дозатор направляли в реактор, далее в рабочую камеру интерферометра. Часть потока гелия проходила через стандартную камеру интерферометра. В конце продувки определяли нулевое показание прибора.

В калиброванный объем дозатора поступала газовая смесь оксида углерода и гелия заданного соотношения (для окисления смесь кислорода и гелия) через вентиль и ловушку.

Для проведения опыта кран-дозатор поворачивали, и поток гелия, пройдя через калиброванный объем, выталкивал импульс реакционной смеси в реактор. Из реактора газы поступали либо в трубку с аскаритом, где поглощался выделившийся при реакции диоксид углерода, а затем в интерферометр, либо, минуя аскарит, непосредственно в камеру интерферометра.

В опытах определяли изменение показателя преломления газовой смеси за счет реакции. Перед каждым опытом и после него измеряли показатель преломления газовой смеси, содержащей импульс реагента.

**Расчет скорости.** Схему реакций, протекающих при окислительно-восстановительных превращениях поверхности оксидов, можно записать в виде:

$$M_nO_m + CO = M_{n-1}O_m + CO_2$$

Скорость реакции рассчитывали на основе показаний интерферометра. Такой метод анализа базируется на аддитивности величин показателей преломления компонентов газовых смесей. Исходя из этого, показатель преломления смеси равен:

$$\beta = \Sigma(C_i\beta_i)$$

где  $C_i$  — мольная доля компонента газовой смеси и  $\beta_i$ , — показатель преломления компонента смеси при постоянных температуре и давлении. Следовательно, состав двухкомпонентной смеси можно однозначно определить с помощью одного интерферометрического отсчета по предварительно калиброванному прибору. Это справедливо и для многокомпонентных смесей, в которых может произвольно изменяться концентрация одного из компонентов. Поэтому применение метода возможно как для двух-, так и для многокомпонентных газовых смесей.

Для многокомпонентной смеси, в которой протекает одна реакция, показания прибора позволяют определить степень превращения.

Исходные образцы. В работе были изучены окислительно-восстановительные

превращения поверхности оксидов железа, молибдена, меди, цинка и ванадия.

Оксид железа — гематит  $Fe_2O_3$  получали путем предварительного превращения чистого металла в магнетит  $Fe_3O_4$  это достигалось сожжением в окислительном пламени кислородной горелки с последующей переплавкой в электрической печи сопротивления. Полученный плав дробили, и фракцию зерен 0,25-0,5 мм окисляли кислородом в течение пяти суток.

Для получения надежной информации о фазовом составе исследуемые образцы анализировали с помощью гамма-резонансной спектроскопии (рис. 10). Обсчет спектра показал, что после такой обработки образец имеет следующий состав:  $Fe_2O_3$ :  $Fe_3O_4$ : FeO = 27:56:7. Поскольку в исходных образцах (не обработанных кислородом)

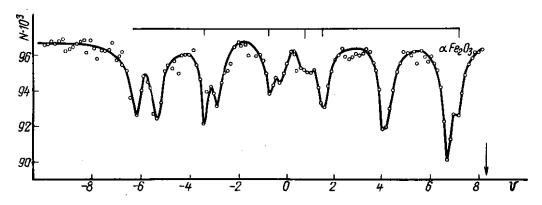


Рис. 10. Гамма-резонансный спектр исследуемого образца магнетита

#### Характеристика образцов

Образец	Температура прокаливания, °C	Время прокаливания, ч	Удельная поверхность, м²/г
$Fe_2O_3$	400	1	0,5
$Fe_2O$	400	120	0,5
$MoO_3$	650	4	0,4
CuQ	300	1 [	1,0
CuO	500	12	1,0
$Cu_2O$	500	12	1,0
ZnO	550	7	2,8
$V_2O_5$	500	6	1,9

первый оксид практически отсутствовал, из этих данных следует, что при обработке кислородом на поверхности магнетита образуется слой толщиной в несколько десятков монослоев. Таким образом, поверхностные слои образцов после обработки кислородом представляют собой гематит.

Оксид молибдена получали разложением пиромолибдата аммония в муфельной



печи с последующим прокаливанием.

Оксиды меди предварительно прокаливали на воздухе.

Оксид цинка таблетировали, сушили и прокаливали на воздухе.

Оксид ванадия таблетировали и прокаливали в атмосфере кислорода.

Удельная поверхность образцов измерялась по низкотемпературной адсорбции азота. Каждый образец непосредственно перед опытом в течение часа прокаливали в токе кислорода при температуре, обеспечивающей воспроизводимость свойств поверхности (см. таблицу).

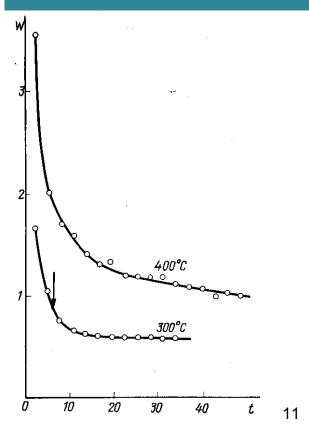
Газы подвергали тщательной очистке от примесей непосредственно в кинетической установке. Система очистки гелия и кислорода включала колонку с ангидроном и ловушки с цеолитом.

Оксид углерода получали разложением муравьиной кислоты по известной методике. Смеси газов готовили в баллонах из предварительно очищенных компонентов.

#### Восстановление поверхности оксидов металлов

Восстановление оксида железа. Кинетические кривые (рис. 11) восстановления оксида железа оксидом углерода в связи с высокой концентрацией последнего и соответственно высокой скоростью реакции должны были дать результаты, близкие к обычным. Максимальная скорость реакций наблюдается в начале восстановления. При температурах 300— 400 °C поверхностный монослой восстанавливается во время прохождения первого импульса реагента. Поскольку степень восстановления в первом импульсе в этих опытах соизмерима с величиной монослоя, можно ожидать реализацию классических моделей сжимающейся сферы или диффузионной. Расчеты показали, что экспериментальные данные описывают параболическое уравнение. Отсюда следует, что сразу после завершения образования монослоя твердого продукта при восстановлении скорость диффузии газообразного реагента через монослой оказывается существенно меньше скорости реакции и восстановление переходит в диффузионную область. В этом случае кинетические особенности, характерные для реакций с участием твердого тела, должны проявляться в более ранний период — при превращениях самого монослоя, где реакция протекает во внешней кинетической области. Если реакция протекает по гомогенной модели, то наблюдаемая скорость восстановления должна непрерывно уменьшаться по мере превращения монослоя. Если же реализуется гетерогенная область и реакция





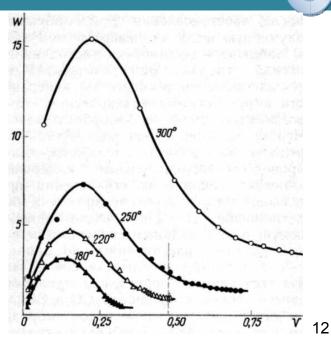


Рис. 11. Кинетика восстановления поверхности оксида железа оксидом углерода

Рис. 12. Кинетика восстановления поверхности оксида железа в смягченных условиях

протекает через образование и рост ядер фазы твердого продукта, то можно наблюдать характерную кинетику топохимической реакции (скорость реакции проходит через максимум) при восстановлении собственного поверхностного монослоя.

Для того чтобы получить кинетическую характеристику превращений монослоя, требуется уменьшить степень превращения при реакции единичного импульса. Для этого можно снизить температуру и концентрацию оксида углерода в газовой смеси (рис. 12). При температурах 180—300 °C и концентрации оксида углерода, втрое меньшей, скорость реакции восстановления оксида железа проходит через максимум. Это означает, что превращения поверхностного монослоя имеют фазовый характер — в результате восстановления образуются двумерные ядра фазы твердого продукта, растущие в поверхностном монослое.

Природа образующейся двумерной фазы твердого продукта требует выяснения. Как известно, при объемном восстановлении в потоке, процесс развивается ступенчато и зонально по следующей схеме превращений с выделением промежуточных продуктов в виде отдельных фаз:

$$Fe_2O_3 => Fe_3O_4 => FeO => Fe$$
.

Природу образующегося твердого продукта можно узнать, исходя из различия в хемосорбционных свойствах оксидов железа, а также металлического железа. Железо и монооксид железа легко взаимодействуют с кислородом уже при комнатной

температуре. В случае исходного оксида железа и одного из возможных продуктов — среднего в ряду оксидов — взаимодействия с кислородом при низких температурах не происходит. Поэтому была измерена прочная адсорбция кислорода при 20 и 45 °С на предварительно восстановленных образцах. После окончания восстановления на образец подавали кислород импульсами в токе гелия. При этом поглощение кислорода отсутствовало. Следовательно, в результате восстановления образуется именно средний оксид железа

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

При реакции удаляется один атом кислорода на 36  $A^2$  поверхности окиси железа. Исходя из этих данных было рассчитано количество кислорода, удаляемого при полном превращении исходной поверхности. Результаты показывают, что превращения оксида железа, при которых происходит образование новой фазы, развиваются в пределах монослоя (с точностью, определяемой ошибкой измерений удельной поверхности). Это согласуется с моделью, согласно которой после восстановления  $Fe_3O_4$  образует двумерную фазу на поверхности  $Fe_2O_3$ .

Наблюдаемая кинетика расходования оксида углерода может отражать не только извлечение кислорода поверхности в результате восстановления, но и возможную прочную адсорбцию газов. Чтобы проверить, не расходуется ли реагент на прочную адсорбцию, проведены сравнительные измерения были кинетики реакции восстановления при поглощении продукта аскаритом и без поглощения. На кинетической кривой, полученной указанным способом, скорости рассчитанные по данным обеих методик, практически совпадают. Из этих данных следует, что в условиях опытов прочная адсорбция CO и  $CO_2$  на исходном и восстановленном образце отсутствует, что отражает кинетику собственно реакции восстановления. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности не связаны с фазами образца. Об остаточными низших оксидов на поверхности свидетельствует, в частности, тот факт, что длительность обработки кислородом при 400 °C практически не влияет на наблюдаемые кинетические закономерности восстановления исходного оксида.

Восстановленная фаза должна обладать повышенной устойчивостью. Для проверки образец с восстановленной поверхностью (90 % монослоя) выдерживали при 250 °C в атмосфере гелия. При этой температуре стационарная скорость реакции, обусловленная обменом, достаточно высока, так что большая часть извлеченного кислорода поверхности примерно за час должна регенерироваться за счет диффузии

кислорода из объема твердого тела. В этом случае при возобновлении реакции ее скорость должна существенно измениться. При последующем восстановлении экспериментальные точки укладываются на продолжение кинетической кривой. Следовательно, образующаяся восстановленная поверхность представляет собой стабильную фазу, а процессы обмена между; поверхностью и объемом, которым соответствуют правые ветви кинетических кривых, происходят на остальной части поверхности.

При приведенных данных следует, что восстановление оксида железа при температурах 180—300 °C протекает через образование и рост двумерных ядер.

Для образования ядра необходимо наличие некоторой совокупности восстановленных частиц (кластер), образование которой связано дефектами и их ближайшим окружением. Следовательно, наблюдаемой кинетической картине должен предшествовать начальный период, в течение которого газ будет взаимодействовать с поверхностью (с уменьшением скорости по мере приближения к границе гомогенной области). Тогда при повышении чувствительности опытов на кинетических кривых появится начальный отрезок, предшествующий участку роста скорости, на котором скорость реакции будет убывать по мере восстановления.

Для более детальной характеристики этого начального участка проведены опыты при низких концентрациях оксида углерода (вдвое меньших, чем в предшествующем случае) в газовой смеси, что повышало чувствительность метода. При 180°С извлечение кислорода в доядерный период соответствует 6 % монослоя при постепенном снижении скорости восстановления. Затем реакция практически прекращается, и лишь позднее наблюдается рост скорости и другие закономерности, характерные для топохимических реакций.

Таким образом, полученные данные укладываются в модель восстановления, включающую реакции отдельных частиц в гомогенной области на поверхности, образование двумерных ядер, рост и слияние которых приводит к образованию монослоя фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кратко остановимся на некоторых особенностях восстановления. Прежде всего заметим, что количество вещества, восстанавливающегося на поверхности исходного образца до перехода реакции в диффузионную область, существенно зависит от температуры. Это наглядно видно из представленных экспериментальных данных. При изменении температуры от 300 до 180 °C восстанавливающаяся поверхность уменьшается примерно вдвое. Качественно ситуация не изменяется при учете обмена кислородом между поверхностью и объемом. Можно предположить, что такие как бы

запредельные реакции при относительно низких температурах обусловлены неоднородностью исходной поверхности. Расчеты показывают, что для сокращения реакционноспособной поверхности от 1 до 0,5 монослоя необходимо изменение кажущейся энергии активации восстановления на 1 ккал/моль. Таким образом, на основе обсуждаемых данных можно оценивать неоднородность поверхности с весьма высокой чувствительностью.

Далее было изучено влияние концентрации газового, реагента на наблюдаемую скорость восстановления поверхности твердого. При уменьшении концентрации газа скорость восстановления снижается, но форма кинетических кривых остается неизменной. Практически постоянно и количество восстановленного оксида к моменту перехода в диффузионную область. Заметим, что если бы «запредельность» была связана с проникновением реакции вглубь, то указанное постоянство не должно было бы наблюдаться. Поэтому отсутствие зависимости количества восстанавливающегося оксида железа от концентрации оксида углерода согласуется с моделью неоднородности. В этом случае можно определить наблюдаемый порядок реакции так называемым методом сечений.

Еще одной особенностью процесса являются относительно малые степени превращения поверхности в области максимума скорости реакции. В изученных условиях их величины составляют 20-40% от достигаемых при данной температуре до перехода в диффузионную область. Простой расчет показывает, что для модели активированной межфазовой границы толщиной в одну ячейку степени превращения к моменту максимума скорости реакции для разумных размеров ядер должны быть значительными. Если принять, что в этот момент ядра касаются друг друга, то для плотнейших упаковок ядер степень превращения должна быть близка т/4 (в долях максимальных превращений, достигаемых к моменту перехода в диффузионную область), в то время как в эксперименте эти значения составляют 20—40 %. Чтобы разрешить это кажущееся противоречие требуется учесть возможное дальнодействие границы раздела твердых фаз.

Рассмотрим схематическую модель растущего двумерного ядра с активированным слоем вдоль границы раздела твердых фаз (рис. 13). Прежде чем использовать такую модель, следует, естественно, убедиться в допустимости вытекающего из нее размера активированного слоя (дальнодействия).

Для рассмотренной модели плотнейшей упаковки ядер на поверхности в момент максимума скорости реакции степень превращения определится из уравнения

$$X = S/S' = \pi r^2/(4(r-\delta)^2)$$

где S' — площадь ядра радиусом r, S — эффективная площадь, занимаемая отдельным ядром. Из этого соотношения найдем относительную оценку толщнины слоя:

$$\delta/\Gamma = (\pi/4x)^{1/2} - 1.$$

Максимальная степень превращения зависит от концентрации центров ядрообразования на исходной поверхности.

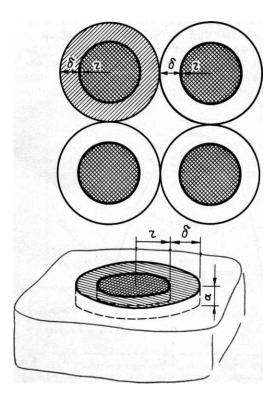


Рис. 13. Модель растущего ядра двумерной фазы

Учитывая, что центрами ядрообразования являются выходы дислокаций на поверхности, концентрация ядер, по-видимому, должна быть одного порядка для разных реакций. Тогда можно оценить величину активированного Поскольку значения среднего радиуса ядер в момент максимума составляют 10—70 Α для объемных топохимических реакций на образцах того же типа, то расчет толщины этого слоя приводит к значениям порядка десятков ангстрем, что не противоречит общим соображениям.

Таким образом, в рамках предложенной модели могут быть описаны всё наблюдаемые закономерности восстановления поверхности оксида железа оксидом углерода.

**Восстановление оксида молибдена.** В процессе восстановления водородом  $MoO_3$  переходит непосредственно в  $MoO_2$  (последняя затем восстанавливается до металла). Причем в результате их взаимодействия образуются промежуточные оксиды, соответствующие составу  $Mo_9O_{26}$ ,  $Mo_8O_{23}$ ,  $Mo_4O_{11}$ ,  $Mo_{17}O_{47}$ .

Сравнительно легко оксид молибдена восстанавливается оксидом углерода, карбонаты при этом не образуются и при сравнительно высоких температурах самодиффузия кислорода в объеме вещества протекает намного быстрее, чем гетерообмен. Исследуемые нами образцы предварительно обрабатывали в токе

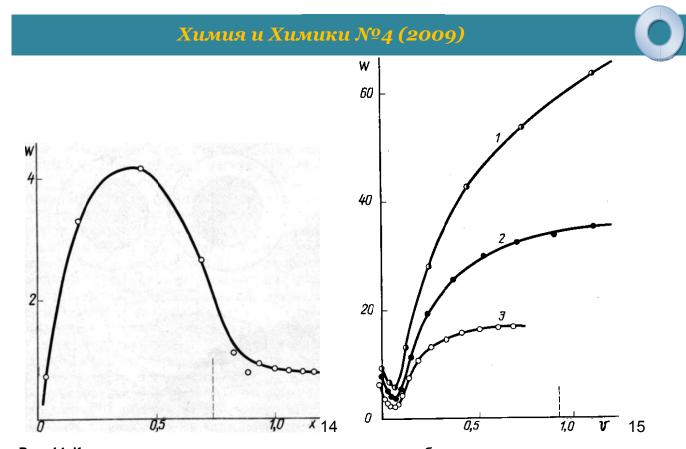


Рис. 14. Кинетика восстановления поверхности оксида молибдена оксидом углерода Рис. 15. Кинетика восстановления поверхности оксида меди при разных концентрациях оксида углерода

кислорода при 400 °C в течение часа, затем при той же температуре кислород полчаса отдували гелием и проводили импульсное восстановление (рис. 14). Закономерности восстановления оксида молибдена аналогичны наблюдаемым при восстановлении оксида железа. Скорость реакции сначала возрастает, проходит через максимум и затем монотонно убывает, что указывает на фазовый характер восстановления поверхности. Расчет показывает, что фазовое восстановление завершается в области монослойного покрытия поверхности  $Mo_9O_{26}$ , образующегося при удалении кислорода и нагреве исходного оксида в вакууме.

Таким образом, при восстановлении поверхности здесь образуется двумерная поверхностная фаза, как и в предшествующем случае.

Восстановление оксида меди. Исследуемые образцы предварительно прогревали при 300 °C в потоке кислорода в течение получаса, а затем продували гелием. Начальный период восстановления (рис. 15) протекает качественно так же, как и в случае железа, т. е. в начале реакция протекает в гомогенной области при снижении ее скорости во времени. После извлечения кислорода (в количестве нескольких процентов) из монослоя реакция становится квазистационарной и затем переходит в гетерогенную область, причем скорость реакции резко возрастает.

В отличие от рассмотренных выше систем реакция не локализуется на поверхности, а распространяется в объем твердого вещества. Об этом свидетельствует как форма кинетической кривой (увеличение скорости продолжается после реакции нескольких монослоев), так и наблюдаемая кинетика реакции (соответствующая модели роста трехмерных ядер).

Аналогичные закономерности наблюдаются при восстановлении  $Cu_2O$ , однако реакционная способность на всех макростадиях процесса существенно ниже, чем у CuO.

Нами проведены балансовые опыты, в которых независимо определялось количество прореагировавшего оксида углерода и количество образовавшегося диоксида. При этом полученные данные совпадали, что указывало на отсутствие прочной адсорбции газообразных оксидов.

Восстановление оксида цинка. При взаимодействии оксидов цинка и углерода

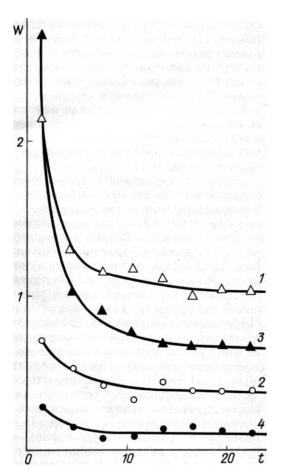


Рис. 16. Кинетика восстановления поверхности оксида цинка: 1, 3— адсорбция оксида углерода при 350 и 400 °C; 2, 4— выделение диоксида углерода при 350 и 400 °C

наряду с их реакцией протекает значительная хемосорбция газа. При исследовании гомомолекулярного обмена в области температур выше 100 °C было показано, что обмен осуществляется через комплексы с кислородом твердого оксида, при этом возможно образование поверхностного карбоната.

Оксид цинка обладает специфическими свойствами. Так, при объемном восстановлении максимума скорости, характерного для топохимических реакций, не наблюдается, и наибольшая скорость реакции достигается в ее начале.

Нами изучалось восстановление поверхности при температурах 300—380 °C. Исследуемые образцы подвергали предварительной обработке кислородом при 300 °C в течение получаса, затем кислород отдували гелием.

В результате эксперимента получены кинетические кривые (рис. 16), которые соответствуют наблюдаемой кинетике поглощения

СО без выделения СО<sub>2</sub> (прочной адсорбции) или отражают кинетику восстановления поверхности оксида цинка. Эти кривые рассчитаны по данным последовательных опытов с поглощением и без поглощения газообразного продукта.

Закономерности восстановления поверхности принципиально не отличаются от таковых при объемном восстановлении: скорость реакции монотонно уменьшается во процесс не имеет характера фазового перехода. Восстановление сопровождается прочной адсорбцией оксида (или диоксида) углерода. Кривые расходования газа на реакцию восстановления и на адсорбцию симбатны, поэтому адсорбции возникновение центров следует приписать восстановлению. Следовательно, можно полагать, что прочная адсорбция происходит на кислородных вакансиях, возникающих в результате взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Это согласуется с данными, полученными методом электронного парамагнитного резонанса и адсорбционным методом.

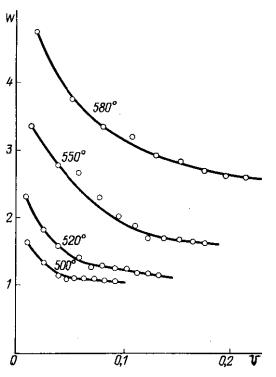


Рис. 17. Кинетика восстановления поверхности оксида ванадия оксидом углерода

Восстановление оксида ванадия. Исследуемые образцы предварительно прогревали в потоке кислорода при 500 °C в течение часа, затем продували гелием. При восстановлении оксида ванадия оксидом 17) максимальные углерода (рис. скорости реакции интервале температур BO всем первом наблюдаются В импульсе, скорость монотонно уменьшается во времени. Наблюдаемые изменения скорости реакции не описываются параболическим законом.

Как показали расчеты, для описания кинетики восстановления здесь применима модель, учитывающая интенсивный обмен кислорода поверхности с объемом твердого тела.

Интересно сопоставить скорости восстановления различных оксидов в зависимости от количества удаленного кислорода (рис. 18). Для компактности графического изображения данные можно представить в различных масштабах, так, чтобы расположение кривых относительно друг друга качественно соответствовало относительной реакционной способности

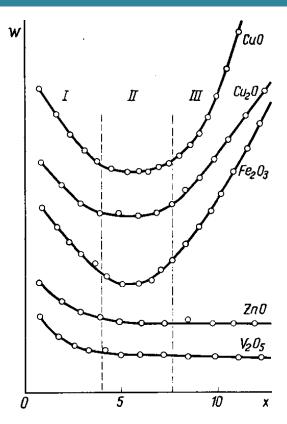


Рис. 18. Зависимость скорости восстановления различных оксидов от количества удаленного кислорода

различных оксидов. Полученные кинетические кривые отвечают типовым моделям реакции газа с поверхностью. При этом для оксидов цинка и ванадия наблюдаются только области I и II. В случае оксида цинка это обусловлено термодинамическими причинами, заключающимися в невыгодности образования ядер (т. е. поверхности раздела твердых фаз), а в случае оксида ванадия — большими скоростями обмена между поверхностью объемом, так что образующиеся кластеры успевают «рассасываться» за период между остальных импульсами. Для ОКСИДОВ реализуются все три макростадии. Образование ядер фазы твердого продукта происходит при весьма малых степенях превращения (менее 10 % монослоя). При этом значительная часть кислорода поверхности

воспроизводится за счет диффузии его из объема твердого тела. Если учесть что, например, для оксидов меди в процессе восстановления образуются объемные ядра, то оказывается, что к моменту появления новой фазы почти вся поверхность остается еще не затронутой восстановлением. В дальнейшем развитие процесса происходит в основном путем роста образовавшихся ядер фазы твердого продукта. При этом на поверхности может существовать фаза исходного оксида при превращениях, отвечающих удалению кислорода с участка порядка десяти монослоев.

При восстановлении оксида железа, где обмен кислорода с объемом вещества затруднен, образуются двумерные ядра новой фазы, которые растут в поверхностном монослое. При этом в ходе превращения поверхности реализуются все макростадии топохимического процесса, включая рост и слияние ядер, обусловливающие максимум скорости процесса и последующее затухание реакции с переходом ее в диффузионную область.

Таким образом, изучение закономерностей восстановления оксидов металлов, широко различающихся по реакционной способности и подвижности кислорода, позволило наблюдать реализацию всех типовых моделей, вытекающих из

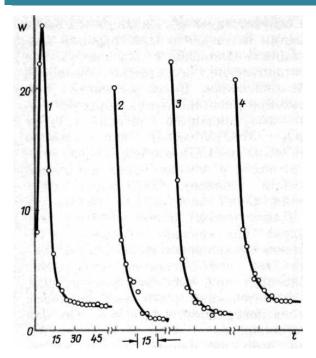


Рис. 19. Кинетика последовательного восстановления оксидом углерода (1, 3) и окисления кислородом (2, 4) поверхности оксида железа

рассмотрения макрокинетических условий реакции. В развития частности, уже особенности обмена между поверхностью и объемом твердого тела обусловливают широкое разнообразие наблюдаемой кинетики газовых реакций.

Окисление восстановленной поверхности. Для всех изученных веществ окисление частично восстановленной поверхности протекает при непрерывном снижении скорости реакции. Для BOCстановленных оксидов ванадия и цинка это соответствует обсуждавшимся выше моделям TOMY, что концентрация кислородных вакансий, образованных при восстановлении, непрерывно убывает в ходе окисления. В случае систем, которые при восстановлении

образуют новую фазу низшего оксида ( $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ ,  $MoO_3/Mo_9O_{26}$ ) или металла (CuO/Cu,  $Cu_2O/Cu$ ), вообще говоря, можно ожидать и немонотонных изменений скорости реакции. Однако по ряду причин такая кинетика не реализуется. Для окисных систем железа и молибдена это связано с малой реакционной способностью фазы низшего оксида, так что окисление этой фазы происходит при высоких температурах, когда интенсивно протекают процессы обмена поверхности с объемом. Так как восстановление систем, содержащих медь, уже на ранней стадии протекает в гетерогенной области, при окислении в условиях опытов всегда имелась фаза оксида, которая и оказывала активирующее влияние на смежную фазу металла. Поэтому в этих системах при окислении поверхности скорость реакции монотонно убывает во времени.

Интересны кинетические данные по восстановлению, а затем окислению восстановленных участков поверхности (рис. 19). Характер кривой восстановления соответствует образованию в монослое фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Эту фазу после обработки гелием в течение четверти часа подвергали окислению кислородом. Наибольшее значение скорости реакции окисления реализуется в первом импульсе, в дальнейшем этот процесс резко замедляется. Наряду с этим количество кислорода, прореагировавшего

при окислении фазы низшего оксида, существенно меньше количества кислорода, удаленного при восстановлении поверхности оксида железа. Этот факт, а также характер кинетики окисления и восстановления в последующих опытах свидетельствуют о том, что для полного окисления двумерной фазы необходимы более жесткие условия обработки.

Скорость реакции в начале окисления интенсивно снижается, однако в дальнейшем ее величина почти не зависит от количества прореагировавшего кислорода. Анализ показал, что и в этом случае, так же, как и для реакции восстановления, участки кривых со слабой зависимостью скорости реакции от количества прореагировавшего кислорода соответствуют процессу диффузионного обмена. Линейный характер начальных участков кинетических кривых указывает на одинаковую реакционную способность восстановленных участков поверхности. Более детальный анализ на основе различных моделей приводит к тем же выводам. Удельная скорость реакции окисления возрастает с повышением температуры и концентрации кислорода.

Окисление восстановленных участков поверхности при прочих равных условиях (температура, концентрация) протекает существенно быстрее, чем их восстановление. Однако при этом окисляется лишь часть поверхности, для воспроизведения исходного слоя необходима обработка кислородом при 400 °C.

Окисление восстановленных участков поверхности оксидов меди и ванадия протекает значительно быстрее, чем восстановление поверхности. В начале скорость реакции окисления экспоненциально уменьшается во времени, что соответствует одинаковой реакционной способности восстановленных участков поверхности, в дальнейшем скорость реакции определяется процессом диффузионного обмена кислорода и соответственно мало изменяется во времени.

Относительно легко происходит окисление в гетерогенной или гомогенной областях оксида меди. Однако для ядер меди критического размера, которые образуются в самом начале третьей области (после минимума на кинетических кривых), окисление несколько затруднено. Это качественно согласуется со сделанным выше заключением о том, что минимумы на кинетических кривых (квазистационарные участки) связаны с процессом перестройки решетки.

Для воспроизведения исходных свойств образцов оксида меди необходимо проводить окисление восстановленной поверхности при 300 °C, а для оксида ванадия — при 500 °C.

При изучении аналогичных реакций поверхности оксида цинка было установлено, что при 300-380 °C начальные скорости окисления не превышают скоростей восстановления. При этом образование  $CO_2$  не наблюдалось, что указывает на необратимую адсорбцию CO или  $CO_2$  на оксиде цинка.

Таким образом, кинетические закономерности реокисления восстановленных участков поверхности одинаковы для всех исследованных оксидов: наибольшая скорость реакции окисления наблюдается в начале процесса, затем скорость экспоненциально замедляется до малых значений, когда скорость определяется процессами диффузии в твердом теле.

Для всех исследованных веществ удельная скорость окисления восстановленных участков поверхности существенно выше удельной скорости восстановления. Однако в сопоставимых условиях окисляется лишь часть восстановленной поверхности. Для воспроизведения исходной поверхности требуется обработка кислородом при более высокой температуре.

При последовательных окислительных и восстановительных обработках поверхности оксидов кинетика реакций, а следовательно, и исходное состояние их поверхности, воспроизводятся. По существу это означает, что кинетические кривые восстановления и окисления являются характерными для данной поверхности и могут быть использованы для характеристики ее состава (состояния) как калибровочные.

При определении кинетических параметров в первую очередь необходимо было найти связь между измеряемой и удельной скоростью реакции. Для систем, включающих железо и молибден, это представляло определенные трудности, поскольку наблюдаемую скорость реакции следовало нормировать на неизвестную площадь активированного слоя (с учетом дальнодействия поверхности раздела фаз). Более ясной представляется ситуация на участке снижения скорости, когда площадь активированного слоя перестает возрастать и в дальнейшем можно считать активированной всю поверхность, доступную для реакции. В этом случае скорость реакции при одинаковых степенях превращения поверхностного монослоя должна быть пропорциональна удельной скорости реакции.

Для остальных систем при оценке значений наблюдаемых кинетических параметров также использовали величины скорости реакции при заданной степени превращения поверхности.

Скорости реакции при одинаковых степенях превращения поверхностного монослоя оксидов железа, меди, ванадия экспоненциально зависят от температуры. Из

указанных зависимостей были определены величины наблюдаемой энергии активации реакций восстановления поверхности. Для оксидов железа, меди и ванадия эти величины составили 11, 10 и 19 ккал/моль соответственно.

Аналогичный прием был использован для определения наблюдаемого порядка реакции по результатам опытов, проведенных при различной концентрации оксида углерода. Наблюдаемый порядок реакции восстановления поверхности оксида железа составил 0,5 (для оксида меди значение наблюдаемого порядка реакции восстановления близко к единице).

Значение наблюдаемой энергии активации реакции окисления восстановленной поверхности определялось по начальной скорости реакции. В интервале температур 180—200 °C ее значение составляет 9 ккал/моль.

Приведенные результаты показывают, что «поверхностные» реакции окисления и восстановления характеризуются закономерностями, аналогичными «объемным» реакциям, и найденные значения кинетических параметров из ряда значений, получаемых для обычных химических реакций.

#### Химия поверхности и гетерогенный катализ

Превращения поверхности в ходе каталитического процесса и их влияние на наблюдаемую активность катализатора привлекли внимание исследователей еще лет шестьдесят назад и в дальнейшем отмечались в работах практически всех ведущих каталитических лабораторий. Общий подход, включающий учет изменений равновесного состава поверхности под влиянием реакций с компонентами газовой смеси, был сформулирован Г. К. Боресковым. Дальнейший анализ показал, что стационарный состав поверхности работающего катализатора может отличаться от равновесного, причем эти отклонения, связанные с протеканием каталитической реакции, могут быть весьма велики.

Ниже мы рассмотрим закономерности взаимодействия твердой поверхности с компонентами газовой смеси для различных механизмов каталитического процесса. Такой подход позволяет построить конкретные модели и попытаться классифицировать механизмы каталитических реакций с учетом специфических взаимодействий поверхности катализатора с компонентами газовой смеси.

В гетерогенном катализе характерным является наличие противоположно направленных изменений состава поверхности под действием различных компонентов реакционной смеси. Такие изменения могут быть связаны с внедрением в

поверхностный слой атомов, ионов при воздействии одного из компонентов газовой смеси и их извлечением при воздействии другого компонента, или с образованием (и залечиванием) дефектов поверхности путем извлечения ионов или атомов, входящих непосредственно в состав поверхности. Это, например, процессы внедрения и извлечения кислорода или образования и залечивания кислородных вакансий в окислительном катализе на металлах и оксидах; образование карбидов и их гидрирование для процессов синтеза из оксидов углерода и водорода; образование различных форм связанного водорода при каталитической гидрогенизации на металлах и т. п.

Несмотря на многообразие типов протекающих реакций, обсуждаемые процессы по существу сводятся к образованию и залечиванию точечных дефектов кристаллической решетки в поверхностном слое твердого катализатора, так что для их описания требуется весьма небольшое число относительно простых кинетических моделей.

Сформулируем некоторые исходные положения для построения таких моделей. Будем полагать для простоты, что рассматриваемое твердое тело представляет собой однофазную систему, во всяком случае, в области поверхности. В случае необходимости эта система может быть без ущерба для последующего заменена на систему, включающую каталитически активную фазу (в многофазной системе) или границу раздела твердых фаз.

Для конкретности будем рассматривать систему окислительного катализа. Пусть в качестве катализатора выступает оксид металла МеО, а каталитическая система включает окисляемое вещество А и кислород. В такой системе могут протекать реакции восстановления и окисления поверхности, стехиометрические уравнения которых мы условно запишем в виде:

MeO + A = Me + AO,  
Me+
$$1/2O_2$$
 = MeO.

При некоторой совокупности условий эксперимента вероятность этих двух реакций будет неодинакова. Преимущественное протекание одной из них приведет к образованию фазы Ме или МеО на всей поверхности (это легко доказывается при оценке направления возможного продвижения границы раздела фаз). Эту фазу мы в дальнейшем будем называть доминирующей. Природа доминирующей фазы определяется условиями и может изменяться при варьировании температуры и состава газовой смеси, контактирующей с поверхностью.

Пусть доминирующей фазой будет MeO. Тогда первая реакция может изменять состав поверхности лишь в относительно узком интервале (в пределах области гомогенности) и будет приводить к образованию точечных дефектов — кислородных вакансий — или кластеров дефектов. Соответственно вторая реакция будет приводить к залечиванию дефектов.

Определим скорости реакций для стационарного состава поверхности. Обозначим  $\Theta$  безразмерную концентрацию вакансий в долях от  $n_0$  — максимальной концентрации вакансий в пределах области гомогенности. В рамках модели однородной поверхности очевидно, что скорость второй реакции будет пропорциональна в, а скорость первой — (1-  $\Theta$ ):

$$W_1 = K_1 f(C_1) (1 - \Theta) = w_1 (1 - \Theta),$$
  
 $W_2 = K_2 f(C_2) \Theta = w_2 \Theta.$ 

где  $W_1$ ,  $W_2$  — скорости,  $K_1$ ,  $K_2$  — константы, а  $w_1$ ,  $w_2$  — удельные скорости соответствующих стадий;  $C_1$ ,  $C_2$  — концентрации газообразных реагентов. Введя условие стационарности, найдем:

$$W_1 = W_2 = w_1 w_2 / (w_1 + w_2)$$

Отказ от модели однородной поверхности естественно приводит к усложнению формул, так как величины удельных скоростей становятся функциями от в, так что даже исходное уравнение может оказаться трансцендентным, что, впрочем, не создает принципиальных трудностей для описания явления. В связи с этим следует подчеркнуть, что уравнения, записанные в терминах удельных скоростей реакций, справедливы при любой форме зависимости от в. При этом удельная скорость выражает вероятность реакции отдельной вакансии иона, которая, вообще говоря, может зависеть от концентрации вакансий.

В связи с изложенным последнее уравнение также имеет силу при произвольной неоднородности поверхности. Таким образом, стационарные скорости конкурирующих реакций компонентов газовой смеси с поверхностью легко определяются как функции соответствующих удельных скоростей.

Реакции катализатора и каталитические реакции. Рассмотрим теперь взаимосвязь между кинетикой реакций, которые мы условимся называть реакциями катализатора, и кинетикой собственно каталитической реакции. Легко показать, что вид этой связи зависит от механизма каталитической реакции.

Стадийный (раздельный) механизм. Очевидно, что в рамках схемы стадийного механизма, при котором каталитическая реакция протекает путем последовательных альтернативных превращений частиц поверхности катализатора, реакции указанного типа представляют собой непосредственно стадии каталитического процесса. Тогда скорость каталитической реакции на стационарной поверхности определяется приведенным выше уравнением. Вид этого уравнения не вполне тривиален для кинетики каталитических реакций, поэтому кратко остановимся на его особенностях. Важнейшей из них является то, что знаменатель уравнения содержит сумму удельных скоростей конкурирующих реакций катализатора, каждая из которых включает некоторую функцию от концентраций газообразных компонентов реакционной смеси, а числитель представляет собой произведение этих функций. Для окислительного катализа в простейшем случае, когда скорость восстановления поверхности пропорциональна концентрации восстановителя P<sub>1</sub>, а скорость окисления — концентрации кислорода P<sub>2</sub>, кинетика каталитической реакции опишется уравнением:

$$W = \frac{K_1 K_2 P_1 P_2}{K_1 P_1 + K_2 P_2}.$$

Если одна из реакций протекает по первому порядку, а вторая — по нулевому, кинетика каталитической реакции описывается уравнениями:

$$W = \frac{K_1 K_2 P_1}{K_1 P + K_2},$$

$$W = \frac{K_1 K_2 P_2}{K_1 + K_2 P_2}.$$

Наличие в эксперименте указанных кинетических зависимостей еще не позволяет сделать однозначный вывод о протекании каталитической реакции по стадийному механизму, тем не менее отсутствие такой зависимости позволяет утверждать, что «чисто» стадийный механизм каталитической реакции не имеет места.

Таким образом, это простой кинетический критерий соответствия экспериментальных данных стадийному механизму катализа.

Необходимо отметить, что указанные уравнения относятся к стационарной каталитической реакции и соответственно к стационарной поверхности катализатора, находящейся в равновесии с объемом твердого тела.

Для нестационарной поверхности (случай, который часто реализуется при подаче каталитической смеси в виде изолированных импульсов) в соответствующем



уравнении баланса следует учитывать процесс диффузионного обмена между поверхностью и объемом твердого тела.

При реакции отдельного импульса, когда изменение состава поверхности будет мало, общая зависимость концентрации вакансий будет выражаться как сочетание малых изменений за период реакции т и за время релаксации І. Тогда, учитывая одновременное протекание химической реакции и диффузии образовавшихся вакансий в объеме твердого тела и считая оба эти процесса непрерывными, уравнение баланса для концентрации вакансий можно представить в следующем виде:

$$n_0 S \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\tau} = W - V \gamma$$

где W — скорость химической реакции; V — скорость диффузионного обмена между поверхностью и объемом твердого тела;  $\gamma = (t + \tau)/\tau$  — коэффициент, учитывающий времена периодов реакции и релаксации;  $n_0$  — максимальная концентрация вакансий на поверхности: S — поверхность твердого тела.

Скорость химической реакции определяется по уравнению

$$W = wn_0S(1-\Theta),$$

где *w* — удельная скорость, отнесенная на одну вакансию.

Скорость диффузии определяется как произведение вероятности миграции отдельных вакансий (выхода иона кислорода на поверхность) на концентрацию вакансий

$$V = v n_0 S\Theta$$

где *v* — удельная скорость диффузии.

Не останавливаясь на промежуточных преобразованиях этих трех уравнений, приведем конечное параметрическое уравнение, связывающее величины n, W, V

$$\frac{n}{\tau} W = W_0 \quad \frac{v\gamma}{w + v\gamma} + \frac{W_0 - W}{\tau} \cdot \frac{1}{w + v\gamma}$$

где  $W_0 = w n_0 S$  — начальная скорость реакции при T = 0.

Это уравнение очень удобное для сопоставления экспериментальных данных и расчета кинетических параметров в рамках модели малых возмущений.

Для случая, когда изменения состава поверхности при реакции отдельного импульса велики и указанная модель оказывается довольно приближенной, можно повести расчет изменений состава поверхности отдельно для каждого периода реакции и каждого периода релаксации.

**Ассоциативный механизм.** В рамках различных вариантов ассоциативного механизма каталитическую реакцию уже нельзя свести к одним только стадиям реакций катализатора. Установление ее механизма можно сформулировать как задачу дополнительного учета стадий, не входящих в последовательность превращений поверхности катализатора.

Сначала в рамках стадийного механизма учитываются реакции двух типов, указанных ранее (I, II):

$$ZAO \Rightarrow AO +Z$$

$$Z + 1/2O_2 => ZO$$

Для наглядности можно использовать модельную реакцию каталитического окисления (III):

$$A + 1/2O_2 => AO$$

Протекание этой реакции по ассоциативному механизму включает реакцию обеих частиц в адсорбированном состоянии и реакции частиц по так называемому ударному механизму. Предполагается, что хемосорбция кислорода возможна только в окрестности вакансии (Z), а хемосорбция восстановителя (A) связана с окисленным состоянием поверхности (ZO). Запишем сначала схему, включающую реакцию одной из частиц по ударному механизму (IV):

$$A + ZO \Rightarrow ZAO$$

$$ZAO + 1/2O_2 \Rightarrow ZOAO$$

$$ZOAO \Rightarrow ZO + AO$$

Здесь в качестве активного центра выступает окисленное состояние поверхности катализатора, а совокупность трех стадий соответствует каталитической реакции, протекающей по ассоциативному механизму.

Схема для катализа на восстановленном центре будет иметь вид (V):

$$Z + 1/2O_2 => [ZO]$$
  
 $[ZO] + A => ZOA$   
 $ZOA => Z + AO$ 

Легко видеть, однако, что такая последовательность представляет собой схему стадийного механизма.

Рассмотрим теперь схемы, включающие реакцию обеих частиц в адсорбированном состоянии (VI):

$$A + ZO => ZAO$$
  
 $Z + 1/2O_2 => ZO$ 



$$ZAO + ZO \Rightarrow Z_2OAO$$
  
 $ZOAZ + 1/2O_2 \Rightarrow Z_2OAO$   
 $Z_2OAO \Rightarrow Z + ZO + AO$   
 $ZOA \Rightarrow Z + AO$ 

Здесь пятая стадия в сочетании с первыми двумя представляет собой катализ по стадийному механизму, а совокупность первых четырех стадий — катализ по ассоциативному механизму.

Таким образом, в качестве простейших схем катализа по ассоциативному механизму достаточно рассмотреть схемы (IV) и (VI).

Для большей ясности совокупность реакций схемы (IV) представлена в более наглядном виде (VII):

$$ZO + A \rightarrow ZOA \longrightarrow ZOAO \rightarrow AO + ZO$$
  
 $Z + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZO.$ 

Из схем ясно видно, что каталитическая реакция, протекающая по ассоциативному механизму (ZO => ZAO => ZOAO), сопряжена с реакцией восстановления поверхности катализатора (ZO => Z). В системах такого типа появляются положительные обратные связи и каталитическая система становится саморегулируемой.

В плане такого подхода существенно, что при наличии катализа по ассоциативному механизму снижается скорость восстановления окисленных состояний, т. е. скорость восстановления поверхности. В присутствии кислорода как бы включается катализ по ассоциативному механизму и скорость восстановления поверхности по реакции будет меньше, чем в отсутствие кислорода. Следовательно, обрабатывая поверхность порциями восстановителя и кислорода, взятыми раздельно (поочередно) или в смеси, мы в эксперименте должны обнаружить различие скоростей восстановления поверхности (замедление) в указанных двух случаях. Ясно, что этот эффект будет выражен тем сильнее, чем в большей степени можно пренебречь обратимостью общей стадии схемы (VII). Напротив, если скорость этой стадии в прямом и обратном направлениях настолько велика, что она становится равновесной, обсуждавшиеся различия в скоростях восстановления практически исчезают.

Таким образом, экспериментально фиксируемый (описанным путем) эффект сопряжения указывает не только на протекание катализа по ассоциативному ме-



ханизму, но и на определенное соотношение скоростей стадий. Ниже обсудим результаты соответствующего эксперимента.

Не останавливаясь детально на анализе схемы (V), покажем складывающуюся ситуацию, которую отражает наглядная схема (VIII):

$$Z+^{1}/_{2}O_{2} \rightarrow [ZO] \xrightarrow{AO+Z} ZO$$
  
 $ZO+A\rightarrow Z+AO$ 

В этой схеме в качестве активного центра катализа по ассоциативному механизму выступает не просто дефект поверхности, но его композиция с одним из смежных узлов кристаллической решетки.

Кинетический анализ рассмотренных систем подробно описан в работах А. Я. Розовского. Приведем только общее выражение, отражающее кинетику превращений промежуточных состояний для указанных выше стадий:

$$W = k_i C_k f(C_i)$$

Здесь  $C_{\kappa}$  — концентрация промежуточного состояния, обозначенного в схемах ZAO или ZO;  $C_{i}$ , — концентрация компонентов реакционной смеси в газовой фазе.

Необходимо отметить, что для каталитической реакции, протекающей по ассоциативному механизму зависимость наблюдаемой скорости от концентрации компонентов реакционной смеси в газовой фазе может быть достаточно сложной даже для простой схемы ее механизма.

Так, при измерении скорости восстановления поверхности оксида меди при обработке ее разделенными и смешанными импульсами оксида углерода и кислорода оказалось, что процесс существенно ускоряется в последнем случае. При использовании смешанных импульсов окислительное воздействие кислорода на поверхность оксида меди существенно уменьшается. В рамках изложенного эти данные означают, что окисление в значительной степени протекает по ассоциативному механизму. При этом в качестве активных центров выступают восстановленные дефекты поверхности оксида меди, например, типа кислородных вакансий, в комбинации с окисленным окружением, а типовой механизм реакции соответствует последней схеме.

\*\*\*

Таким образом, наш подход, основанный на учете химических свойств твердой поверхности и отдельных стадий взаимодействия с ней компонентов газовой смеси оказался продуктивным для понимания закономерностей гетерогенного катализа.

В рамках стадийного механизма скорость катализа может быть определена как соотношение удельных скоростей реакций компонентов газовой смеси с поверхностью катализатора. Специфическая форма соотношения позволяет в ряде случаев сделать предварительное заключение о стадийном механизме катализа непосредственно по виду кинетического описания каталитической реакции.

При протекании процесса в заметной степени по ассоциативному механизму в большинстве случаев должен проявляться эффект сопряжения каталитической реакции с одной из реакций между поверхностью катализатора и компонентами газовой смеси. Этот эффект может быть измерен экспериментально. Причем может быть установлен тип активных центров и характер типовой схемы механизма каталитической реакции.

На примере простейших моделей механизма каталитического окисления удалось показать возможность характеристики типовой схемы механизма каталитической реакции. В основу подхода легли наблюдаемая кинетика и конкретные эксперименты по зондированию поверхности импульсами компонентов каталитической реакции, взятых раздельно и в смеси. Такая характеристика при всех ее ограничениях ведет к пониманию механизма реакции на базе относительно скудной кинетической информации.

Следует отметить, что хотя рассматриваемые схемы подверглись намеренному упрощению по сравнению с реальными, полученные результаты и выводы практически не зависят от общего вида детальной схемы механизма катализа. Действительно последняя почти всегда может быть сведена к системам рассмотренных макростадий (I—II, VII или VIII). Выделение указанных трех типов механизма отнюдь не является формальным, поскольку им соответствуют различные кинетические описания каталитических реакций, даже с учетом многообразия возможностей детализации схем для реальной системы.

(журнал Химия)