



Title	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НА ПЛЕНКАХ СЕРЕБРА
Author(s)	БОРЕСКОВ, Г. К.; ХАСИН, А. В.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(1), 477-489
Issue Date	1968
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24873">https://hdl.handle.net/2115/24873</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(1)_P477-489.pdf



## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НА ПЛЕНКАХ СЕРЕБРА

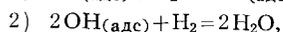
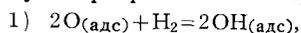
Г. К. Боресков и А. В. Хасин

Институт Катализа Академия наук СССР,  
Сибирское отделение Новосибирск 90, СССР

(Received January 28, 1968)

На пленках серебра исследованы скорости адсорбции кислорода и взаимодействия адсорбированного кислорода с молекулярным водородом при 20°, а также скорости гомомолекулярного изотопного обмена кислорода и изотопного обмена между адсорбированным и газообразным кислородом при 200–300°. Адсорбция кислорода достигает половины монослоя, её скорость экспоненциально уменьшается со степенью заполнения поверхности. Адсорбированный на серебре кислород равноценен в отношении изотопного обмена с газообразным кислородом. Обе реакции изотопного обмена протекают по одному и тому же механизму-адсорбционно-десорбционному.

Экспоненциальный закон уменьшения скорости адсорбции кислорода обусловлен взаимодействием между адсорбированными частицами кислорода. Основная часть адсорбированного на серебре кислорода взаимодействует с водородом, образуя воду, и является равноценной в отношении этого взаимодействия. Установлено, что реакция между адсорбированным кислородом и молекулярным водородом протекает в два этапа



причем константа скорости второго этапа на два порядка меньше константы скорости первого.

Чистая поверхность серебра не способна адсорбировать водород.<sup>1)</sup> Естественно поэтому предположить, что катализ реакции окисления водорода на серебре происходит путем адсорбции кислорода, которая легко осуществляется, и последующего взаимодействия с ним молекулярного водорода.<sup>2~5)</sup> С целью исследования механизма стадий каталитического процесса, а также однородности адсорбированного кислорода нами изучались скорости адсорбции кислорода и взаимодействия адсорбированного кислорода с молекулярным водородом, а также скорости гомомолекулярного изотопного обмена кислорода и изотопного обмена между адсорбированным и газообразным кислородом.

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

## а. Адсорбция кислорода и взаимодействие адсорбированного кислорода с водородом.

Исследование проводилось в статической объёмной установке, которая не содержала кранов со смазкой. Откачивание производилось с помощью ртутных диффузионных насосов; перекрывание и впуск газов — с помощью ртутных затворов и капилляров. От паров ртути серебро защищалось ловушками, охлаждаемыми жидким азотом. Давление измерялось манометром Мак-Леода и ионизационным манометром ИМ-12 или омегатронным масс-спектрометром ИПДО-1.

Пленки серебра готовились испарением и конденсацией металла в вакууме. Для этой цели был применен метод высокочастотного индукционного нагрева, позволяющий эффективно обезгаживать металл. Пленки готовились в реакционном сосуде (рис. 1), изготовленном из прозрачного кварцевого стекла. Внизу сосуда в отростке помещалась кварцевая чашечка с образцом серебра (99,99% или 99,999% Ag). Обезгаживание осуществлялось постепенным нагреванием металла до температуры, близкой к температуре плавления. При этом происходило слабое испарение серебра, вследствие чего на стенках сосуда возникала тонкая полупрозрачная пленка. Давление в конце обезгаживания было меньше, чем  $1 \times 10^{-7}$  тор. Испарение основной массы серебра производилось нагреванием металла до плавления при охлаждении реакционного сосуда жидким азотом. Давление при этом составляло  $(5-10) \times 10^{-8}$  тор, причем основным компонентом газовой фазы являлся водород. Испарение из расплава продолжалось 30–45 мин, после чего пленки отогревались до комнатной температуры и выдерживались при 50–60°. Вес пленок составлял около 200 мг. Поверхность определялась с помощью низкотемпературной адсорбции криптона и достигала  $1000 \text{ см}^2$ .

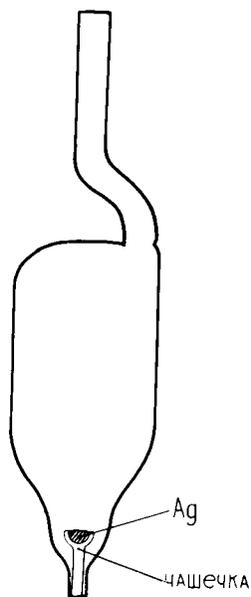


Рис. 1.  
Реакционный сосуд.

Предварительные опыты показали, что адсорбция и взаимодействие адсорбированного кислорода с водородом на получаемых пленках протекают с достаточно большой скоростью уже при комнатной температуре. Поэтому измерения проводились при 20°. Давление в опытах не

### Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

превышало  $2,5 \times 10^{-2}$  тор.

#### б. Реакции изотопного обмена кислорода.

Пленки готовились в стеклянном реакционном сосуде испарением с серебряной проволоки (99,99% Ag), нагреваемой электрическим током. Конденсация металла производилась при  $-195^\circ$  или  $20^\circ$ . После напыления пленки спекались при  $200^\circ$  или  $250^\circ$ . Установка, в которой исследовались реакции изотопного обмена имела краны со смазкой, поэтому испарение серебра осуществлялось в более низком вакууме:  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  тор. Скорости изотопного обмена измерялись статическим методом в интервале  $200$ – $300^\circ$  при давлении кислорода 0,1 тор. Изотопный анализ кислорода осуществлялся на масс-спектрометре МИ-1305, при этом кислород поступал в источник ионов масс-спектрометра через стеклянный капилляр непосредственно из реакционного объема.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА.** Результаты измерений адсорбции кислорода на двух свежеприготовленных пленках (поверхности пленок одинаковы и равны  $1000 \text{ см}^2$ ) представлены на рис. 2 (левая кривая). Измерения начинались через минуту после впуска кислорода в реакционный сосуд. Как видно из рисунка, результаты, полученные на обеих пленках, полностью совпадают. В первую минуту адсорбируется 0,25 монослоя (число атомов кислорода в  $1 \text{ см}^2$  монослоя принималось равным количеству атомов серебра на  $1 \text{ см}^2$  грани 111 то есть  $1,4 \times 10^{15}$ ), и за 18 часов адсорбция достигает половины монослоя. На этом адсорбция не прекращается и продолжается, хотя и с очень малой скоростью. Экспериментальные данные, представленные в координатах КОЛИЧЕСТВО АДСОРБИРОВАННОГО  $\text{O}_2$ -ЛОГАРИФМ ВРЕМЕНИ, укладываются в прямую линию (рис. 3), и это позволяет заключить, что скорость адсорбции экспоненциально уменьшается с заполнением (уравнение Рогинского-Зельдовича):

$$\frac{da}{d\tau} = A \exp(-Ba),$$

где  $a$ —количество адсорбированного  $\text{O}_2$ ;  $\tau$ —время;  $A$  и  $B$ —постоянные. Допустив, что найденная зависимость сохраняется и для области времен, меньших одной минуты, из приведенных данных находим постоянные уравнения для исследованных условий ( $20^\circ\text{C}$ , давление  $\sim 10^{-2}$  тор)  $A \sim 10^{-9}$  моль/сек·см<sup>2</sup>;  $B \sim 2,6 \times 10^{10}$  см<sup>2</sup>/моль. Адсорбция кислорода на серебре при данных условиях практически необратима, откачивание пленки с адсо-

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

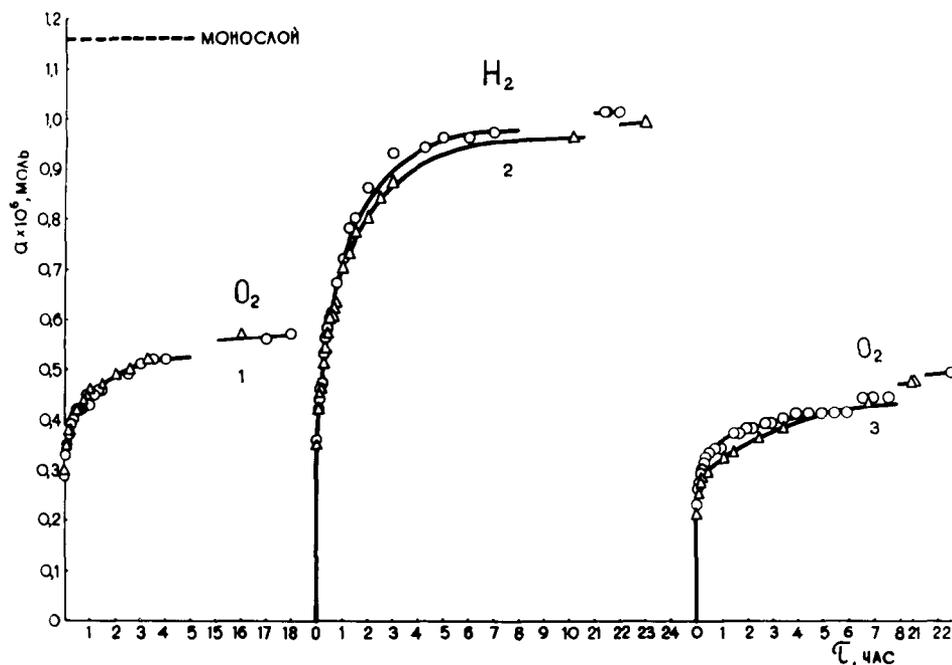


Рис. 2. Адсорбция кислорода и взаимодействие адсорбированного кислорода с водородом (○—на пленке 1, △—на пленке 2): 1—адсорбция кислорода на свежеприготовленных пленках; 2—взаимодействие водорода с адсорбированным кислородом; 3—адсорбция кислорода после опыта по взаимодействию с водородом.

рированным кислородом в течение 16 часов при 20° не привело к заметной повторной адсорбции кислорода.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С АДСОРБИРОВАННЫМ КИСЛОРОДОМ.** На рис. 2 (средняя кривая) приведены результаты измерения адсорбции водорода на пленках с адсорбированным кислородом. Наблюдаемое поглощение водорода вызвано его взаимодействием с адсорбированным на серебре кислородом, так как на чистой пленке серебра адсорбция водорода не наблюдалась. Когда взаимодействие становилось незаметным, оставшийся газообразный водород откачивался и снова измерялась адсорбция кислорода (рис. 2, правая кривая). Количество вновь адсорбированного кислорода относится к количеству поглощенного водорода, как 1 : 2. Следовательно, можно заключить, что результатом связывания водорода является образование воды, которая в этих условиях десорбируется с поверхности и вымораживается в ловушке. Пов-

## Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

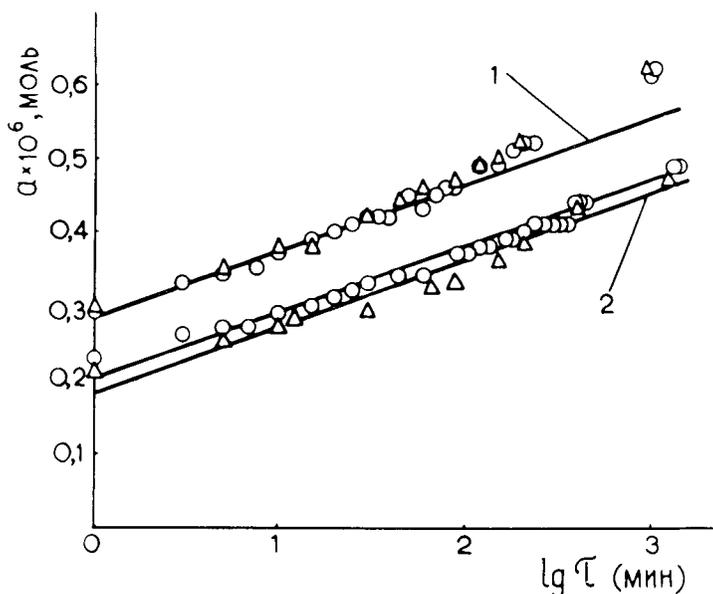


Рис. 3. Адсорбция кислорода: 1—на свежеприготовленных пленках; 2—после опыта по взаимодействию с водородом.

торная адсорбция кислорода отличается от первоначальной несколько меньшей величиной быстрой адсорбции, в остальном же, как это видно из рис. 3, ее характер остается тем же. В дальнейшем последовательные опыты по взаимодействию и адсорбции повторялись несколько раз, при этом сохранялся как характер получаемых зависимостей, так и отношение поглощаемых количеств водорода и кислорода, равное двум. Таким образом, в исследованных условиях основная часть адсорбированного кислорода (около 80%) является реакционноспособной в отношении взаимодействия с водородом и снимается с поверхности в результате этого взаимодействия. После ряда опытов количество реакционноспособного кислорода несколько уменьшалось. Пока не ясно, вызвано ли это постепенным загрязнением поверхности, или в процессе этих опытов происходит медленное образование более прочно связанных состояний кислорода, которые не взаимодействуют с водородом при комнатной температуре.

Как видно из рис. 2, связывание водорода примерно до половины пути происходит очень быстро, и затем скорость существенно уменьшается. Это может быть вызвано как неравноценностью адсорбированного кислорода, так и тем, что процесс происходит в два этапа: быстрый и

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

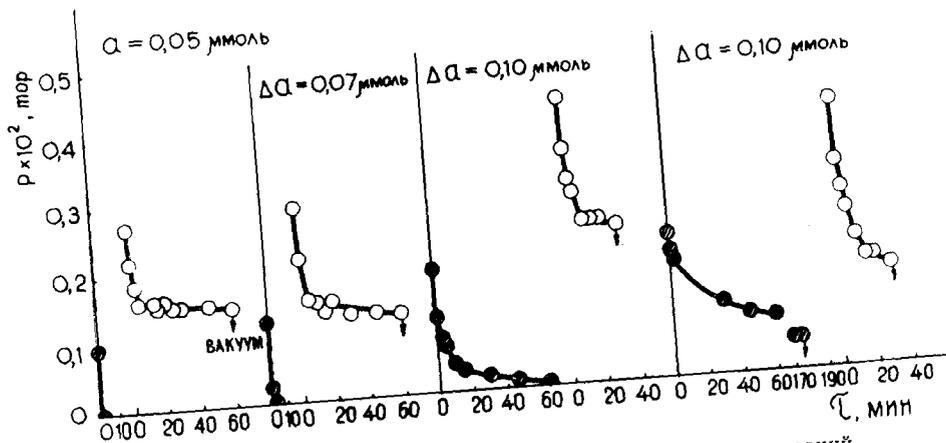


Рис. 4. Адсорбция и взаимодействие с водородом малых порций кислорода (●—кислород, ○—водород).

медленный. Для того, чтобы разделить эти две возможности, была проведена серия опытов, в которых последовательно адсорбировались небольшие порции кислорода и исследовалось взаимодействие с ними водорода (рис. 4). Величина адсорбированной порции в первом опыте равна  $0,05 \mu\text{моль}$ , что отвечает 5% монослоя; в трех последующих опытах— $0,07$ ;  $0,1$ ;  $0,1 \mu\text{моль}$ . Как видно из рисунка, во всех опытах наблюдается качественно одинаковая картина. Связывание водорода в количестве, равном предварительно адсорбированной порции кислорода происходит быстро, и затем скорость взаимодействия резко уменьшается (почти на два порядка). Опыты по взаимодействию не доводились до конца и прерывались, когда прекращался быстрый этап, так что степень заполнения поверхности кислородом возрастала от опыта к опыту. Об этом же свидетельствует уменьшение скорости адсорбции кислорода от опыта к опыту. Поэтому, если бы резкое уменьшение скорости взаимодействия водорода в течение каждого опыта вызывалось неоднородностью адсорбированного кислорода, то происходило бы также и изменение от опыта к опыту начальной скорости этого взаимодействия. В действительности, как это видно из приведенных зависимостей, начальные скорости связывания водорода практически одинаковы во всех опытах. Результаты этих опытов позволяют сделать вывод о том, что кислород, адсорбированный на серебре равноценен, и его взаимодействие с водородом происходит в два этапа. Первый из них является быстрым и длится до тех пор, пока отношение объема связанного водорода к

### Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

объему адсорбированного кислорода не станет близким к единице. Можно предположить, что результатом быстрого связывания водорода является образование на поверхности промежуточного продукта реакции, имеющего состав  $\text{OH}$ . Но это не единственное возможное объяснение результатов. Может оказаться, что молекулы воды образуются путем непосредственного взаимодействия молекул водорода с адсорбированными атомами кислорода без каких-либо промежуточных стадий, но затем перемещаются к соседним кислородным атомам и адсорбируются на них, не позволяя им в дальнейшем взаимодействовать с водородом. Так как связь между кислородом и серебром является полярной,<sup>6)</sup> то такая адсорбция может быть довольно прочной вследствие сильного диполь-дипольного взаимодействия. К тому времени, когда половина всех адсорбированных атомов кислорода провзаимодействует с водородом, оставшиеся будут покрыты водой и их взаимодействие будет осуществляться по мере ее десорбции. В этом случае скорость связывания водорода во второй части реакции будет определяться скоростью десорбции воды и может быть очень низкой. Решению вопроса о том, какое из

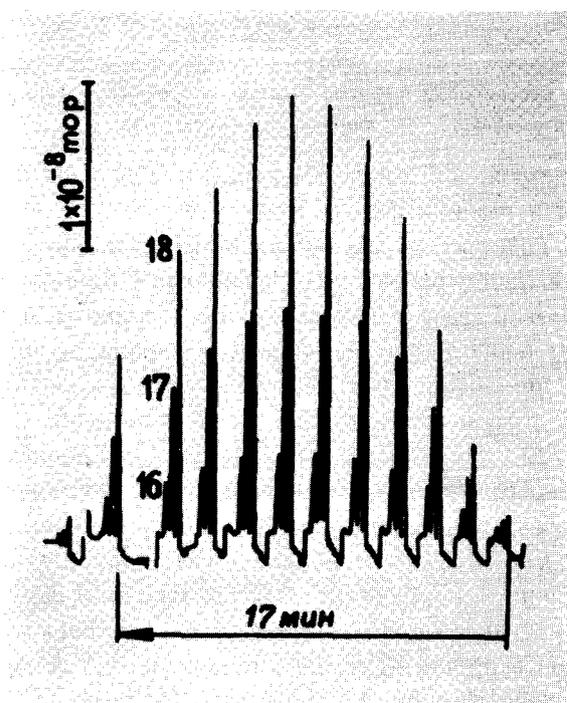


Рис. 5. Пример записи спектра воды при размораживании.

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

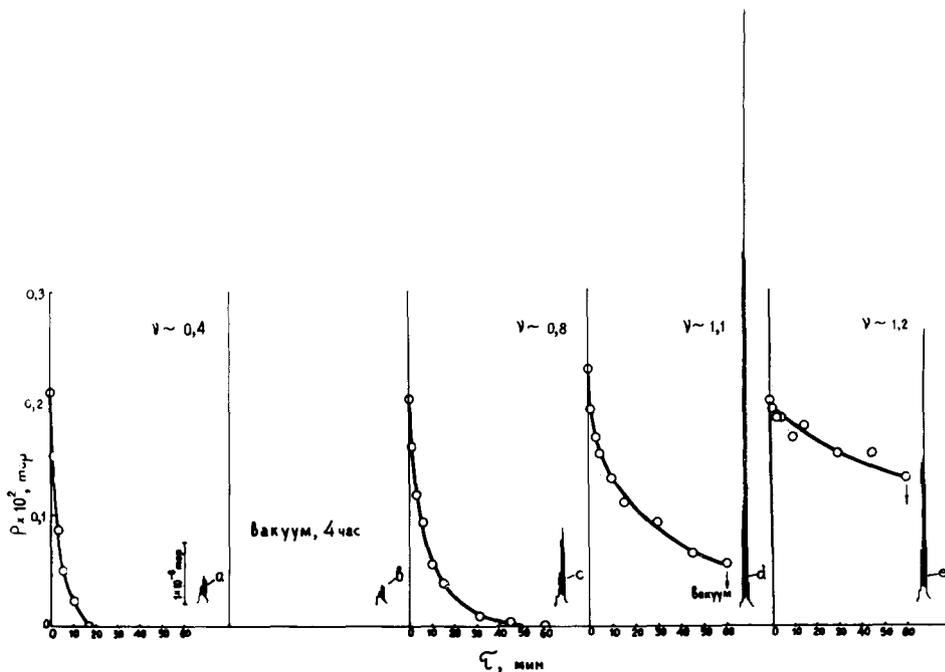


Рис. 6. Опыты по взаимодействию с одновременным вымораживанием образующейся воды ( $\nu$ —отношение объёма связанного водорода к объёму адсорбированного кислорода).

этих двух предположений является верным, могли бы помочь данные о появлении воды в газовой фазе в ходе реакции. Поэтому были проведены опыты, в которых образующуюся при реакции воду накапливали вымораживанием, затем быстро размораживали и одновременно регистрировали ее в газовой фазе с помощью омега-тронного масс-спектрометра (рис. 6). Опыты проводили с порциями водорода, в несколько раз меньшими объема предварительно адсорбированного кислорода. Вымораживание производили в нижнем отростке реакционного сосуда, охлаждая его жидким азотом. Перед размораживанием реакционный сосуд сообщался с диффузионными насосами и включалась омега-тронная лампа, помещавшаяся вблизи реакционного сосуда. Одновременно с размораживанием производилась многократная запись спектра воды, как это показано на рис. 5. На рис. 6 приведены спектры максимальной интенсивности. Как видно из рисунка, первая порция водорода поглотилась быстро и полностью, но ни в процессе ее поглощения, ни в течение последующих 45 минут не произошло существенного выделения воды (а). Дальнейшее вымораживание в вакууме в течение 4 часов привело к еще меньшему

Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

накоплению воды (b). Вторая порция поглотилась медленнее, и её поглощение сопровождалось заметным выделением воды (c). Наконец, в четвертом и пятом опытах (d и e) медленное поглощение водорода сопровождалось большим выделением воды. Хотя эти результаты являются только качественными, они позволяют утверждать: 1) что при быстром связывании водорода вода выделяется в очень малой степени и почти совсем не выделяется в вакууме после его поглощения; 2) что выделение воды главным образом происходит при медленном связывании водорода. Таким образом, предположение о блокировке поверхностных атомов кислорода водой не может быть принято, так как в этом случае выделение воды не зависело бы от присутствия газообразного водорода и происходило бы с одинаковой скоростью как в вакууме, так и при наличии водорода в газовой фазе.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА С ГАЗООБРАЗНЫМ. На рис. 7 показано нарастание концентрации  $O^{18}$  в газообразном кислороде в ходе реакции при  $200^\circ$ . Предварительно пленка долгое время выдерживалась в тяжелом кислороде (43%  $O^{18}$ ) при  $250^\circ$ .

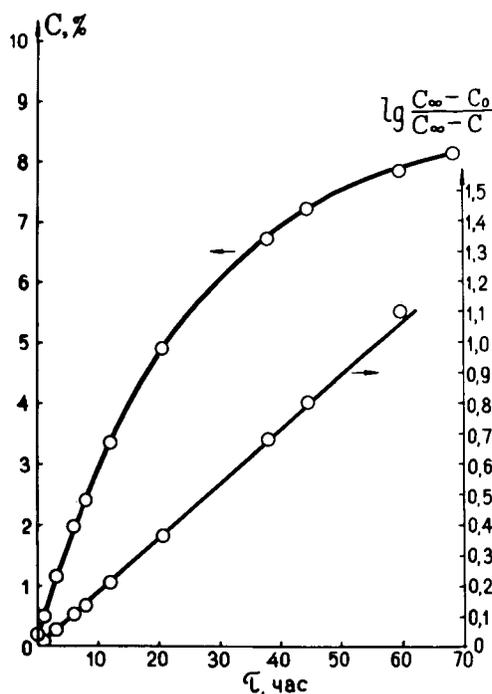


Рис. 7. Нарастание концентрации  $O^{18}$  в газовой фазе при  $200^\circ$  и давлении 0,1 тор.

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

В начальный момент реакции содержание  $O^{18}$  в адсорбированном кислороде составляло 41%, и газообразный кислород имел природный изотопный состав. Как видно из рисунка, кинетика реакции удовлетворяет уравнению первого порядка<sup>7)</sup>

$$\frac{N \cdot N'}{N + N'} \ln \frac{C_{\infty} - C_0}{C_{\infty} - C} = v\tau,$$

где  $v$ —скорость обмена;  $\tau$ —время;  $C$ ,  $C_0$  и  $C_{\infty}$ —доли  $O^{18}$  в газообразном кислороде соответственно в момент времени  $\tau$ , в начальный момент времени и при равновесии;  $N$ —количество кислорода в газовой фазе;  $N'$ —количество сорбированного кислорода, принимающее участие в обмене. Из уравнения материального баланса следует, что количество кислорода пленки, принимающее участие в обмене, составляет около 2 монослоев. Таким образом, указанное количество кислорода в этих условиях обменивается с одинаковой скоростью, и это указывает на его энергетическую однородность. Столь большое его количество можно объяснить, если допустить, что в исследованных условиях поверхностный слой серебра содержал значительное количество растворенного кислорода,<sup>8)</sup> который благодаря своей высокой подвижности также принимал участие в реакции. Помимо этого возможно, что исследованные пленки имели некоторую внутреннюю поверхность, которая являлась недоступной для атомов криптона, но могла заполняться атомами кислорода путем их поверхностной диффузии, при этом тоже надо предположить высокую подвижность адсорбированных атомов кислорода. В процессе реакции изотопного обмена концентрации молекул  $O^{16}O^{18}$  и  $O^{18}O^{18}$  нарастают в соотношениях, которые были равновесными по отношению к изотопному составу поверхностного кислорода в каждый данный момент реакции. Этот результат указывает на адсорбционно-десорбционный механизм обмена с очень большой скоростью перераспределения изотопных атомов на поверхности. Большая скорость обмена в адсорбированном кислороде делает очень вероятным предположение о диссоциативном механизме адсорбции кислорода на серебре.

**ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА.** Скорость гомомолекулярного обмена кислорода совпадает со скоростью обмена между адсорбированным и газообразным кислородом и равна  $(4 \pm 1) \times 10^{-13}$  моль/сек·см<sup>2</sup> при 250° и давлении 0,1 тор. Энергии активации для обеих реакций также одинаковы и равны  $31 \pm 2$  ккал/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что обе реакции протекают по одному и тому же механизму—адсорбционно-десорбционному. Этот результат

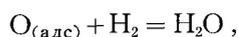
### Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

подтверждает наблюдавшееся Сандлером и Хикемом равенство скоростей десорбции и обмена.<sup>9)</sup>

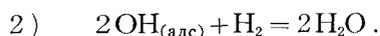
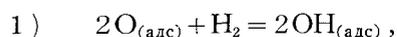
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итогом проведенного исследования является вывод о том, что поверхность серебра однородна, и характер связи кислорода с серебром не меняется при изменении степени заполнения. Небольшая часть адсорбированного кислорода (около 20%) не участвует в реакции с водородом, но это не обязательно указывает на иной характер его связи, а может быть вызвано только стерическими затруднениями. Наблюдаемое экспоненциальное снижение скорости адсорбции кислорода с заполнением поверхности мы объясняем взаимодействием между адсорбированными частицами кислорода, которое должно быть значительным вследствие большой полярности связи кислорода с поверхностью серебра.<sup>6)</sup> Вероятно, по этой же причине происходит снижение теплоты адсорбции кислорода на серебре с увеличением степени покрытия.<sup>5)</sup>

Как показывают результаты исследования, при комнатной температуре на серебре происходит реакция



протекающая через промежуточное образование на поверхности продукта, имеющего состав OH. На этом основании будем предполагать механизм, состоящий из двух этапов:<sup>10)</sup>



Предложенные этапы могут быть не элементарными и иметь сложный механизм. Попытаемся применить предложенную схему для описания кинетики связывания водорода адсорбированным кислородом (рис. 2). На основании вывода об однородности адсорбированного кислорода примем, что скорости первого и второго процессов пропорциональны степени заполнения поверхности соответственно атомами кислорода и гидроксильными группами. В этом случае скорость связывания водорода будет равна

$$\frac{dn}{d\tau} = K_1\theta_1 + K_2\theta_2 , \quad (1)$$

где  $n$ —количество связанного водорода;  $\theta_1$  и  $\theta_2$ —степени заполнения поверхности соответственно атомами кислорода и группами OH;  $K_1$  и

Г. К. Боресков и А. В. Хасин

$K_2$ —постоянные скорости. Для нахождения зависимостей  $\theta_1$  и  $\theta_2$  от времени можно воспользоваться системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{d\tau} = -\frac{K_1}{m}\theta_1 \\ \frac{d\theta_2}{d\tau} = \frac{K_1}{m}\theta_1 - \frac{K_2}{m}\theta_2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $m$ —количество водорода, которое способен связать монослой атомов кислорода по первой реакции или монослой групп ОН по второй реакции. Найдя зависимости  $\theta_1(\tau)$  и  $\theta_2(\tau)$ , подставив их в (1) и затем его проинтегрировав, получим

$$n = \frac{\theta_0 m}{K_1 - K_2} \left[ (K_1 - 2K_2) \left(1 - e^{-\frac{K_1}{m}\tau}\right) + K_1 \left(1 - e^{-\frac{K_2}{m}\tau}\right) \right], \quad (3)$$

где  $\theta_0$ —степень заполнения поверхности кислородом, который принял участие в реакции. Второй этап протекает на два порядка медленнее

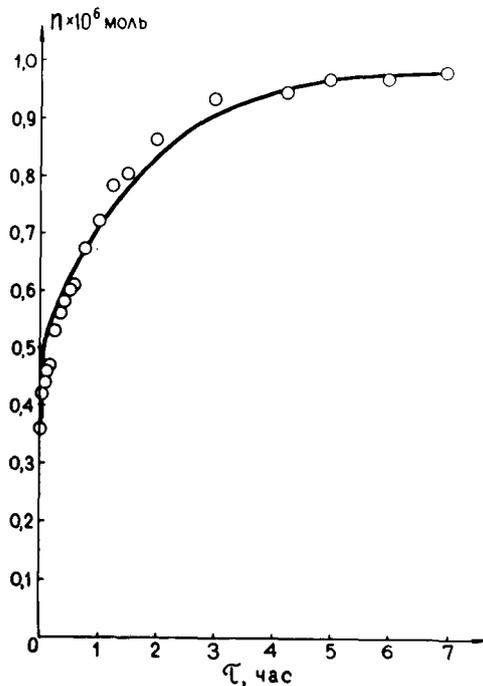


Рис. 8. Кинетика взаимодействия водорода с адсорбированным кислородом: кривая вычислена по уравнению (4), кружки—экспериментальные точки.

Взаимодействие Водорода с Кислородом на Пленках Серебра

первого (рис. 4), то есть  $K_2 \ll K_1$ . Поэтому полученное выражение можно упростить

$$n = \theta_0 m \left( 2 - e^{-\frac{K_1}{m} \tau} - e^{-\frac{K_2}{m} \tau} \right). \quad (4)$$

На рис. 8 проводится сравнение экспериментальных данных, ранее приведенных на рис. 2 (пленка 1;  $\theta_0 = 0,42$ ;  $m = 1,16 \times 10^{-6}$  моль) с зависимостью, вычисленной по уравнению (4). Постоянные  $K_1$  и  $K_2$  при исследованных условиях ( $20^\circ$ , давление  $(1-2) \times 10^{-2}$  тор) равны соответственно  $2,5 \times 10^{-8}$  моль/сек) и  $1,9 \times 10^{-10}$  моль/сек. Уравнение хорошо передает характер экспериментальной зависимости, и это служит подтверждением предложенного механизма реакции.

Цитированная Литература

- 1) J. PRITCHARD and F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 540 (1960).
- 2) Л. А. Рудницкий и Н. В. Кулькова, *Докл. АН СССР*, **162**, 1330 (1965).
- 3) С. М. Файнштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **21**, 37 (1947).
- 4) С. Я. Пшежецкий и С. А. Каменецкая, сб. *Гетерогенный катализ в химической промышленности*, Госхимиздат, Москва, 1955, стр. 406.
- 5) В. Е. Островский, *Кинетика и Катализ*, **8**, 371 (1967).
- 6) Л. А. Рудницкий и Н. В. Кулькова, *Докл. АН СССР*, **162**, 617 (1965).
- 7) Г. К. Боресков, А. В. Хасин и Т. С. Старостина, *Докл. АН СССР*, **164**, 606 (1965).
- 8) М. И. Темкин и Н. В. Кулькова, *Докл. АН СССР*, **105**, 1021 (1955).
- 9) Y. L. SANDLER and W. M. NICKAM, *Proc. Third Intern. Congress on Catalysis*, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1965, p. 227.
- 10) Г. К. Боресков и А. В. Хасин, *Докл. АН СССР*, **177**, 145 (1967).

