ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 4

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АДСОРБЦИОННОМ СЛОЕ

С. З. Рогинский

Изменение тепловых эффектов и энергий активации представляет одну из наиболее важных и характерных особенностей поверхностных химических процессов, которая определяет типичные особенности кинетики хемосорбции и катализа и имеет фундаментальное значение для научного подхода к подбору катализаторов [1]. В основе этих изменений может лежать биографическая неоднородность поверхности, взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом, изменение химического состава контакта и сочетание этих факторов. Установление в каждом конкретном случае роли этих столь непохожих по природе, но близких по проявлению факторов, необходимо для дальнейшего развития теории катализа. В настоящей статье излагаются принципы и границы применения группы изотопных методов, специально разработанных для этой цели.

Изотопные методы обнаружения неоднородности

Анализ состояния молекул сорбтива при адсорбции на биографически однородных поверхностях без взаимодействия показывает, что в этом случае молекулы, введенные в поверхность при разных заполнениях, оказываются в различных состояниях. При отсутствии осложняющих обстоятельств это может быть обнаружено при наличии метки. Напротив, при адсорбции с отталкиванием на идеально однородной поверхности при любом заполнении молекулы будут стремиться расположиться по возможности далеко друг от друга и в идентичных условиях, поэтому молекулы, введенные в составе разных порций, либо сразу находятся в идентичных неотличимых условиях, либо эти отличия трудно сохраняются и мало существенны. В этом случае, с точностью до изотопных эффектов, молекулы разных порций должны обезличиваться, и изотопный состав любой порции сорбтива, снятой любым способом с поверхности, должен соответствовать равному распределению. Исходя из этой идеи, в 1945 г. нами был предложен дифференциальный изотопный метод прямого обнаружения неоднородности поверхности *. Тогда же начались экспериментальные работы. Несмотря на довольно широкое применение, особенности этого метода до сих пор не были критически разобраны в печати.

При дифференциальном изотопном методе на поверхности изучаемого твердого тела сперва адсорбируются две или несколько порций различного изотопного состава; затем адсорбированные вещества снимают с поверхности также порциями любым путем, например десорбцией или химической реакцией, катализуемой адсорбентом. Для идеально однородной поверхности, как без взаимодействия в слое, так и при взаимодействии, молекулы всех введенных порций обезличены, и в слое должно поддерживаться полное равнораспределение изотопов между участками поверхности с разными свойствами. Поэтому при любом числе порций, последовательно снимаемых с поверхности, их изотопный состав должен

* Перспективы дифференциального изотопного метода для адсорбции были впервые рассмотрены совместно с О. М. Тодесом в 1946 г. [2].

быть одинаковым и должен точно соответствовать как изотопному составу сорбтива после установления равного распределения, так и изотопному составу остатка сорбтива, получающемуся на поверхности после частичного освобождения ее от сорбтива [1].

Наличие термодинамических и кинетических изотопных эффектов может создавать различия в изотопном составе разных снимаемых порций, но знак этих эффектов не может зависеть от последовательности адсорбций порций разного изотопного состава [4]. В этом их характерное отличие от эффектов, вызванных неоднородностью. Картина, наблюдаемая

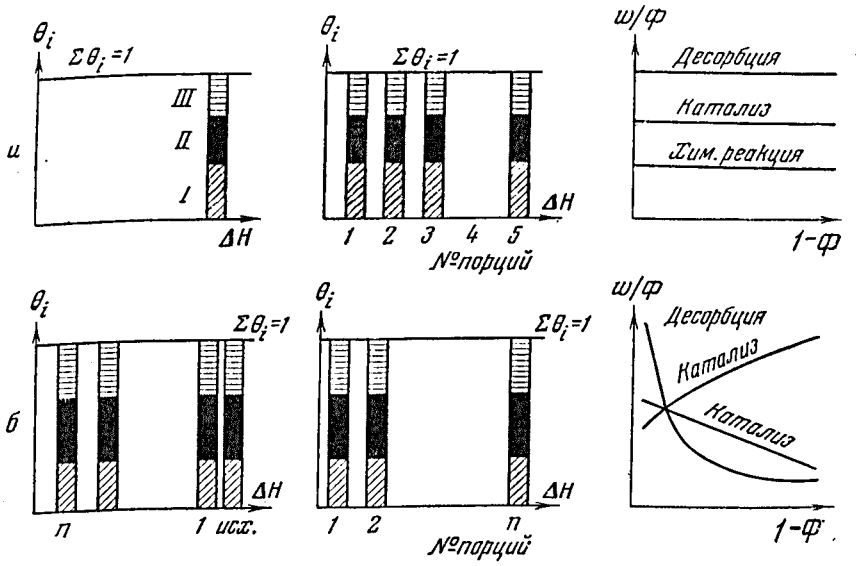


Рис. 1. Дифференциальный изотопный метод. Поведение сорбтива на однородной поверхности: *а* — без отталкивания; *б* — с отталкиванием. График относится к смеси с равным содержанием трех изотопных типов молекул, отмеченных разной штриховкой

при применении дифференциального изотопного метода к однородным поверхностям, представлена на рис. 1. Сверху слева показана (при отсутствии отталкивания) неизменность ΔH (т. е. $Q_{адс}$ и $E_{адс}$) (см. [1]) при последовательном введении по частям на однородную поверхность в равных количествах трех порций разного изотопного состава, например, $C^{12}O$; $C^{13}O$ и $C^{14}O$. Посредине, сверху в координатах номер снимаемой порции и долевой изотопный состав показан изотопный характер снимаемых порций. Слева и посредине, внизу, приведены аналогичные графики для однородной поверхности с отталкиванием. По изотопному составу картина та же, что и без отталкивания, но изменяющиеся ΔH создают различия в кинетике десорбции, кинетике каталитических реакций и т. д. Это показано на том же графике справа (рис. 1 *а* и *б*). Постоянство изотопного состава без дополнительных критериев не может служить однозначным доказательством однородности из-за возможности перераспределения, осуществляемого обратимой адсорбцией, обменом молекул местами в слое и вытеснением адсорбированных молекул молекулами газа.

На рис. 2 схематически показаны результаты применения дифференциального изотопного метода и широко неоднородной поверхности. На графике $\rho(E)$ слева, в соответствии с теорией процессов на широко неоднородных поверхностях, показано размещение по участкам с разными энергиями активации E трех введенных в поверхность порций разного изотопного состава. Пунктирными прямыми отмечены границы зон при

распределении, освобождающихся при последовательном снятии восьми порций. В середине показано изменение изотопного состава при их десорбции, справа — удельные скорости процессов. Из рисунка видно, что при полном сходстве кинетики суммарной десорбции и скоростей каталитических реакций неоднородные поверхности могут вести себя резко отлично от однородных с отталкиванием по изотопному составу снимаемых продуктов *[3].

Дифференциальный изотопный метод позволил установить наличие биографической неоднородности для поверхностей ряда полупроводников и металлов, а также для активного угля. Результаты каждого исследования характеризуют одну пару сорбтив — сорбент (катализатор), однако при биографической неоднородности естественно ожидать повторение

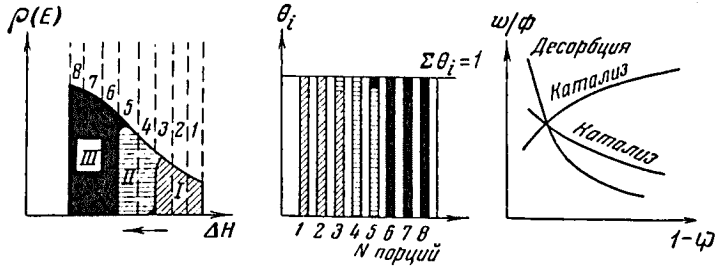


Рис. 2. Дифференциальный изотопный метод. Поведение сорбтива на широко неоднородной поверхности

того же результата и для других (хотя и не всех) сорбтивов на том же и сходных сорбентах. Для однозначности истолкования результатов существенно учесть влияние макроскопической неоднородности, так как наличие зон с резко различной доступностью способно при дифференциальном изотопном методе давать ту же картину, что и микроскопическая неоднородность по энергиям. Поэтому особенно существенны измерения с массивными и крупнопористыми образцами **.

В отдельных случаях при помощи дифференциального изотопного метода удалось доказать участие разных участков в осуществлении различных направлений каталитического процесса [5, 4]. При большой наглядности и относительной простоте дифференциальный изотопный метод обладает несколькими недостатками. Кроме отмечавшихся осложнений, возникающих при интенсивном перераспределении и при наличии зон резко различной доступности (при диффузионном и смешанных кинетически-диффузионных режимах), дифференциальный изотопный метод в его первоначальной форме — только качественный метод, не дающий типа функций распределения по ΔH. Этот недостаток можно ослабить, увеличивая число снимаемых порций. Недостатком является также снятие разных порций при различных заполнениях поверхности, что делает возможным наложение эффектов, связанных с отталкиванием. Двух последних недостатков лишены кинетические изотопные методы, основанные на изучении кинетики изотопного обмена адсорбированных молекул или атомов и ионов, входящих в состав поверхности решетки твердого тела со свободными молекулами.

* Принятая на рис. 2 последовательность снятия разных порций с поверхности необязательна и чаще при десорбции система проходит в обратном порядке путь, пройденный при адсорбции, т. е. первые порции при освобождении поверхности имеют изотопный состав, соответствующий последней (в нашем случае третьей) адсорбировавшейся порции, а последние порции соответствуют по составу первой из введенных в поверхность порции.

** Для теории было бы существенным проведение сходных измерений на монокристаллах и на их отдельных гранях.

Кинетические изотопные методы определения неоднородности и функций распределения

Как хорошо известно, независимо от глубокого механизма и молекулярности процессов, изотопный обмен любых двух форм во времени протекает по первому порядку. При этом изотопный состав обеих форм как функция времени экспоненциально приближается к равновесному. Этот вывод применим и к изотопному обмену частиц, входящих в состав поверхности твердого тела или адсорбированных на его поверхности [4]. Совершенно так же происходит и независимый изотопный обмен каждой пары форм в более сложных системах, содержащих несколько или много отдельных форм, при различных константах скорости и различных энергиях

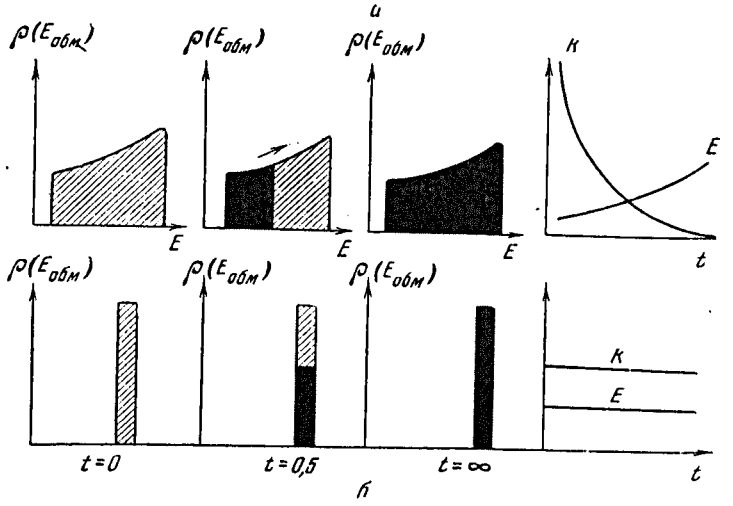


Рис. 3. Последовательность изотопного обмена и изменение его константы скорости и энергии активации со временем. *а* — на широко-неоднородной, *б* — на однородной поверхности

активации каждого частного процесса изотопного обмена. При кинетическом режиме обмена систему можно поставить в условия, при которых ее поведение в целом будет описываться уравнениями, очень похожими на уравнения кинетики адсорбции и десорбции, выведенными в статистической теории для широко неоднородных поверхностей *. При соблюдении определенных условий по изменению удельного содержания частиц определенного изотопного состава Φ^* в акцепторной системе со временем (кинетические изотермы) можно определить вид функции распределения энергий активации изотопного обмена

$$\rho(E)_{T=\text{const}} \approx d\Phi^* / RT\, d\ln t. \qquad (1)$$

Можно с равным основанием в основу определения взять изохроны

$$\rho(E)_{t=\text{const}} \approx d\Phi^* / dT \qquad (2)$$

и изопикны или воспользоваться для определения типа графиками $\Phi^* = \Phi^*(\ln t)$ и $\ln \Phi^* = f(\ln t)$.

При наличии довольно распространенной линейной антибатности $E_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{адс}}$ по виду $\rho(E)$ можно пытаться установить вид $\rho(Q)$ и т. п. [5].

* Это строго применимо при обмене общего датчика меченых частиц с системой, содержащей много акцепторов, при сохранении постоянства состава датчика во время обмена из-за его избытка. Кроме того, диапазон энергий активации изотопного обмена должен значительно превышать 2,7 RT.

При экспериментальном осуществлении можно, например, ввести меченый материал в поверхность и вести обмен в потоке с большим избытком немеченого материала.

На рис. 3 схематически показана последовательность заполнения участков путем изотопного обмена при избытке датчика на поверхностях широко неоднородной по E изотопного обмена и однородной. В первом случае (верх) сперва обмениваются участки с минимальными E, в конце участка — с максимальными E. В каждый промежуточный момент крутая граница между обменивающимися и необменивающимися участками проходит вблизи некоторого $E_{\text{погр}}$. Во втором случае, во все время обмена E процесса остается постоянным, и в энергетическом отношении обменявшиеся и необменявшиеся молекулы идентичны. Справа показан ход k и E при обмене для широко неоднородной и однородной поверхности. В качественной форме для доказательства неоднородности поверхности резкое падение скорости изотопного обмена адсорбированных молекул было впервые использовано Айшенсом [6] для CO на железных катализаторах синтеза аммиака. В качестве примера использования этого обмена для определения характера функции распределения по E приведем график изотопного обмена газообразного ацетилена с ацетиленом, адсорбированным на поверхности активной окиси алюминия (рис. 4). Нелинейность кривой *1* [$\ln\Phi^* = f(t)$] указывает на неоднородность поверхности. Подъем кривой *2* [$\Phi^* = \Phi^*(\ln t)$] говорит, что это — расширяющееся распределение. Судя по линейности $\ln\Phi^* = f(\ln t)$ распределение близко к экспоненциальному $\rho(E) = H \exp(\alpha E)$. Диапазон измерений от 5 сек. до 250 мин. составляет всего лишь около трех порядков. Это недостаточно для более однозначного определения типа (E). Последний можно было бы найти, применив к тем же данным более точные, но и более сложные уравнения следующих приближений [5]. К выводу о неоднородности по E и о росте ρ с E приводит и сопоставление температурной зависимости времен достижения различных заполнений (одних и тех же для разных температур).

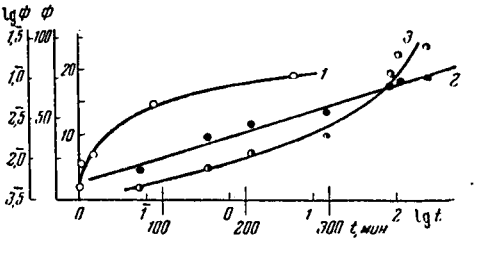


Рис. 4. Кинетика изотопного обмена газообразного C_2H_2 с адсорбированным на поверхности окиси алюминия: *1* — зависимость Ф от t; *2*— зависимость lg Ф от lg t; *3* — зависимость Ф от lg t (по данным Н. П. Кейер)

В принципе те же приемы определения типа неоднородности можно применить к изотопному обмену самого твердого тела, например к обмену O твердых окислов с O_2, Me^{2+} решетки с Me^{2+} aq и т. п. В частности, во всех случаях, когда строго применим метод определения удельной поверхности по Паннету — Форверку, при достаточной точности измерений можно надеяться определить $\rho(E)$ из изотопного обмена. Эта интересная возможность пока не получила экспериментальной реализации из-за трудности устранения побочных осложняющих факторов. Так, во многих случаях отсутствует резкая граница между поверхностным и объемным обменом, при обмене твердых тел с растворами, часто возникают затруднения из-за рекристаллизации, для металлов в солевых растворах (например, для $Ag_{\text{мет}} + A^*g^+$) появляются коррозионные осложнения, связанные с локальными микроэлементами, и т. п. При вдумчивом анализе экспериментальных условий все эти затруднения преодолимы, и можно надеяться, что изучение кинетики изотопного обмена составных частей решетки в будущем получит распространение в качестве метода исследования неоднородности поверхности. Отметим также перспективность варианта применения кинетического изотопного метода к поверхностям, содержащим раздельно введенные порции различного

изотопного состава. Это своеобразное сочетание дифференциального изотопного метода с кинетическим изотопным ничего не изменяет для однородных поверхностей, кроме начального изотопного состава адсорбционного слоя. Для широко неоднородных поверхностей, напротив, можно ожидать изломов на кинетических кривых и качественных изменений изотопного состава продуктов, как это схематически показано на рис. 5.

Из изотопных методов пока только дифференциальный и кинетический получили применение для прямого исследования неоднородности поверхности. В недавно сделанной сводке результатов [7] была показана большая распространенность неоднородных поверхностей и преобладание эффектов, вызванных неоднородностью, над эффектами, обусловленными взаимодействием. Противоположные соотношения наблюдались только для адсорбции органических веществ кислотных функций на окислах щелочноземельных металлов и цинка.

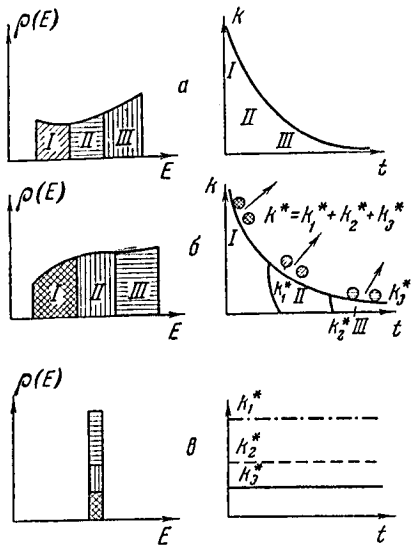


Рис. 5. Кинетические кривые изотопного обмена после введения в поверхность трех порций различного изотопного состава: *а* и *б* — на широко неоднородной; *в* — на однородной поверхностях. K — суммарная константа скорости обмена, K_1 K_2 и K_3 — частные константы обмена

Кроме применения кинетического изотопного метода к атомам решетки и сочетания кинетического метода с дифференциальным можно думать и о других еще неиспользованных методах, в частности о применении для этой цели измерения величины изотопных, кинетических и термодинамических эффектов адсорбции и катализа [4]. Нужно заметить, что, после того как с соблюдением необходимых предосторожностей неоднородность поверхности доказана одним из прямых методов, хотя бы дифференциальным изотопным, количественный характер распределения можно определить и при помощи обычных косвенных методов: по адсорбции, термохимически, по скорости катализа, по отравлению, используя обычные сорбтивы или сорбтивы, меченные радиоизотопами. Но при этом существенно проверить отсутствие взаимодействия или, при наличии последнего, определить величину его влияния на энергии активации и теплоты адсорбции.

Изотопные методы измерения взаимодействия

Задача сильно упрощается, если по совокупности данных энергетическая неоднородность поверхности в качестве причины изменения теплот адсорбции и энергий активации в адсорбционном слое отпадает. В этом случае по зависимости Q и E от заполнения, а также по уравнениям или графикам, выражающим адсорбционные равновесия и кинетику адсорбции, можно вывести приближенные выражения для зависимости энергии взаимодействия от расстояния между молекулами на поверхности. Сравнительно простым оказывается также определение характера и величины влияния взаимодействия на скорость каталитического процесса, в том числе его ускорение и торможение через взаимодействие.

Значительно труднее исследование отталкивания при явно выраженной неоднородности, когда указанные выше приемы непосредственно не

применимы. И в этом случае изотопные методы открывают весьма интересные возможности. Заполним Ф*-ую долю поверхности твердого тела меченой порцией сорбтива. В тех случаях, когда адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, свойства и поведение молекул меченой порции не должны изменяться от дополнительного введения в поверхность любого количества того же вещества (в простейших случаях и от введения других веществ). Напротив, при наличии взаимодействия легко изучить его характер и величину, создавая в поверхности различные заполнения тех же немеченых молекул. При отсутствии перераспределения и других осложнений зависимости соответствующего свойства y первой порции от величины Ф*, т. е. $y^* = y^*$ (Ф) и соответственно $y = y$ (Ф*), позволяют установить характер зависимости от заполнения

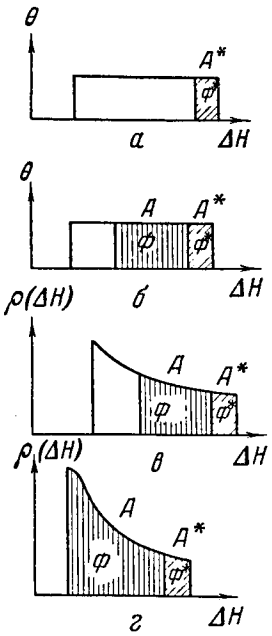


Рис. 6

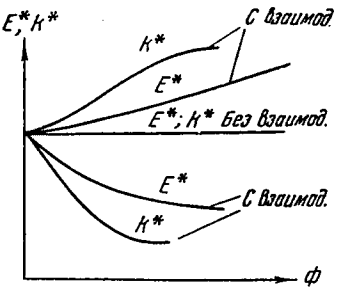


Рис. 7

Рис. 6. Схема расположения исходной меченой A* и дополнительной немеченой A порций вещества на неоднородной поверхности без отталкивания

Рис. 7. Изменение константы скорости изотопного обмена и энергии активации этого процесса для меченых молекул под влиянием введения в нее немеченых молекул того же вещества. Показана возможность роста и падение E и соответственно падения и роста $K_{обм}$ под влиянием взаимодействия

ряда величин, в том числе $E_{адс}$, $Q_{адс}$, и $E_{кат}$ (рис. 6 и 7, 8). В то же время зависимости $y^* = y^*$ (Ф) при Ф* = const и $y = y$ (Ф*) при Ф = const позволяют выделить в этих изменениях часть, обусловленную взаимодействием. Этот принцип применим к сколь угодно неоднородным поверхностям. Можно представить себе различные формы реализации этого принципа изучения взаимодействия по влиянию изменения общего заполнения на поведение постоянной порции меченого вещества. Так, можно взять за основу поведение в слое относительно прочно адсорбированных молекул. В тех случаях, когда молекулы различного изотопного состава заметно отличаются по физическим свойствам, можно за основу взять изменение этих свойств у меченой части под влиянием $Ф_{немеч} \equiv Ф$. Таким свойством для всех легких и средних элементов, вероятно, могут быть микроволновые спектры. Для водорода и, может быть, также для C, N и O можно пытаться использовать и обычные спектры поглощения. В обоих случаях интересно определить изменения под влиянием Ф колебательных внутримолекулярных частот и, особенно, колебаний по связи молекулы (атома) с поверхностью, изменения электронных уровней возбуждения, а также выяснение возможности появления при сильном взаимодействии дополнительных вращательных степе-

ней свободы. Весьма желательны методы определения изменения полярности связи молекул меченой порции с поверхностью и полярности этих молекул. Из-за перераспределения через газ прямое исследование влияния Ф на равновесные P^* меченых порций вряд ли возможно. Это же обстоятельство сильно затрудняет определение $Q_{адс}$. Напротив, влияние Ф на кинетику десорбции и адсорбции меченых молекул легко осуществимо. При изотермических условиях таким путем, по-видимому, легко определить $k^* = k^*(\Phi)$ и предположив $k^* = \text{const}$, также $E^*_{адс} = E^*(\Phi)$ и $E^*_{дес} = E^*(\Phi)$. Эти же величины можно получить прямо из температурной зависимости k^*. Определив $E^*_{адс}$ и $E_{дес}$ при одних и тех же $\Phi^* = \text{const}$ и Ф для прямого и обратного процессов, можно пытаться определить теплоту адсорбции как

$$Q^*_{адс} = E^*_{дес} - E^*_{адс} \qquad (3)$$

и по изменению этой величины с Ф также $Q^*_{адс} = Q^*(\Phi)$. Любопытные возможности открывает применение этого же принципа к изотопному обмену адсорбированных атомов. Как указывалось выше, кинетика этого процесса, исследованная при помощи кинетического изотопного метода, дает возможность определить $\rho^*(E)_{изот.\ обм.}$ Изучив характер $\rho^*(E)$ при $\Phi \approx 0$ и различных $\Phi \neq 0$, можно определить характер изменения $\rho^*(E)_{изот.обм.}$ под влиянием взаимодействия (рис. 8). Для теории катализа весьма перспективна возможность при помощи того же приема исследовать влияние взаимодействия на кинетические характеристики каталитического процесса. Это в первую очередь скорость единственного процесса $W^* = W^*(\Phi)$ для простейших реакций и скорости W_1^*; W_2^*; W_3^* и т. д. для разных направлений сложного процесса; соответствующие константы скорости $k^*(\Phi)$; $k_1^*(\Phi)$; $k_2^*(\Phi)$; $k_3^*(\Phi)$ и т. д. вплоть до $k_n^*(\Phi)$ и $W_n^*(\Phi)$. Отношения этих скоростей и их констант дают коэффициенты селективности. Продолжив анализ явления дальше, можно пытаться определить $E_i^*(\Phi)$. В отдельных случаях можно надеяться таким же образом обнаружить влияние взаимодействия на зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ $f^*(c_i) = F(\Phi)$, на развитие и характер побочных реакций субстрата с катализатором в слое и т. д. Результаты таких опытов проще всего анализировать при отсутствии подвижного адсорбционного равновесия с газом как у меченого, так и у немеченого газа. В тех случаях, когда процессы перераспределения в слое слабо выражены и нет оснований сомневаться в неизменности топографии адсорбции меченой порции, вариации Ф можно заменить вариациями равновесных P. Для применимости такого приема полезно проверить сохранение индивидуальности молекул первой порции по дифференциальному изотопному методу, после возвращения к прежнему суммарному заполнению $\Sigma\Phi_i$ и к P и $\Phi = 0$.

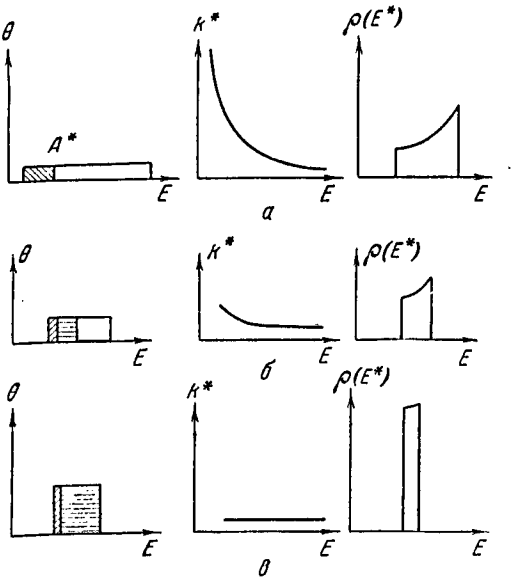


Рис. 8

Заметим, что отрицательный результат, т. е. отсутствие изменений исследуемого свойства (при зависимости y от Ф), более однозначно дока-

зывает отсутствие взаимодействия, чем наличие изменений $y^* = y^*(\Phi)$,— существование такого взаимодействия. Во втором случае следует еще исключить возможность получения того же эффекта за счет перераспределения в слое. Это можно сделать указанным выше приемом возврата к $\Phi = 0$ и при помощи дифференциального изотопного метода.

Большая сумма косвенных данных говорит о реальности построения, отправляясь от указанного принципа ряда частных изотопных методов изучения взаимодействия в слое. Прямые экспериментальные подтверждения этого имеются в опытах нашей лаборатории по влиянию Φ на изотопный обмен [8].

Выводы

1. Предложенный ранее дифференциальный изотопный метод при отсутствии побочных эффектов перераспределения позволяет однозначно разграничить неоднородность от взаимодействия —«отталкивания». Необходимо учитывать возможность появления сходных эффектов за счет макроскопической и микроскопической неоднородностей и вводить поправки на термодинамические и кинетические изотопные эффекты. Использование его для количественной характеристики неоднородности и взаимодействия возможно только в особо благоприятных случаях.

2. Кинетика изотопного обмена адсорбционных молекул и составных частей поверхности решетки с газами и растворенными веществами коренным образом отлична для систем с E и Q, изменяющимися из-за неоднородности и взаимодействия.

3. Основываясь на теории усложненного изотопного обмена удается получить четкие критерии неоднородности и взаимодействия. Методы статистической теории процессов на широко неоднородных поверхностях позволяют по кинетике обмена определять тип функций распределения по E и характер зависимости различных свойств от заполнения при наличии взаимодействия на однородных и неоднородных поверхностях.

4. У изученных до сих пор систем неоднородность преобладает над взаимодействием.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
23.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Ж. физ. химии 31, 2381, 1957.
2. С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Physicoch URSS, 21, 519, 1946; Сб. Проблемы кинетики и катализа, 7, 248, 1949.
3. Н. П. Кейер, Изв. АН СССР, ОХН, 616, 1952; 48, 1953.
4. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, М., 1956.
5. С. З. Рогинский, Катализ и адсорбция на широко неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М., 1948.
6. R. P. Eischens, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6167, 1952.
7. С. З. Рогинский, Доклад на 2-й международной конференции по использов. атомн. энергии. Париж, сентябрь, 1957 г.
8. Н. П. Кейер, Докл. АН. СССР, 111, 1274, 1956.