

АНТИСТРУКТУРНИЙ ЕЛЕКТРОННО-ДІРКОВИЙ МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ НА ШПІНЕЛЬНИХ СТРУКТУРАХ

Досліджено вплив природи та концентрації активних центрів адсорбційно-хімічних процесів при каталітичному окисненні карбон (II) оксиду на літій-цинкових феритах. Показано, що збільшення концентрації йонів Zn^{2+} знижує швидкість каталітичного окиснення CO, а зменшення концентрації йонів літію в тетраедричних позиціях шпінельної кристалічної структури приводить до стрімкого підвищення каталітичної активності фериту (при одночасній наявності Zn^{2+}). Встановлено, що адсорбція газоподібних O_2 та CO супроводжується виникненням нестехіометричних дефектів катіонних та аніонних вакансій. Каталіз здійснюється через дефектний стан металоксидів, які потім переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів.

Актуальними у хімії твердого тіла залишаються проблеми, пов'язані з аналізом дефектів у кристалічних тілах та виявленням впливу їх природи і концентрації на властивості неорганічних речовин [1—3]. В якості модельних каталітичних систем для дослідження ролі дефектів у каталітичних процесах та встановлення природи і зарядності активних центрів часто використовуються ферити зі структурою шпінелі [4—7]. Що стосується досліджень каталітичних властивостей літій-цинкових феритів, то робіт в цьому напрямку немає.

Літій-цинкові ферити отримували твердофазним напівсолевим синтезом із вихідних речовин Fe_2O_3 (ч.д.а.), Li_2CO_3 (х.ч.), ZnO (ч.д.а.) при температурі 1173 К в атмосфері повітря двоетапним прожарюванням з проміжним охолодженням та перетиранням. Ферум (III) оксид являв собою α -модифікацію. Були приготовлені суміші складу $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$, де $y=0-1$ (з кроком 0.1) (табл. 1).

Рентгенівський фазовий аналіз зразків (ДРОН-2.0, FeK_{α} -випромінювання, $20^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$ з кроком 0.02°) підтвердив шпінельну структуру їх елементарної комірки. Хімічний фазовий аналіз [8] (вибіркове розчинення незв'язаного ZnO в розчині NH_4Cl з наступним трилометричним титруванням у присутності індикаторної суміші еріохрому чорного Т) підтвердив відсутність непрореагованого цинк оксиду в зразках літій-цинкових феритів. Площа питомої поверхні визна-

чалася за низькотемпературною адсорбцією азоту. Вимірювання намагніченості насичення проводили методом Секеміта, який базується на визначенні сили взаємодії феромагнітного зразка з неоднорідним магнітним полем.

Активність літійвмісних феритів у реакції окиснення карбон (II) оксиду досліджували на установці проточного типу. Аналіз складу реакційної суміші здійснювали газометричним методом. Дослідження проводили при тиску 99992 Па в інтервалі температур 673—873 К у реакційних су-

Т а б л и ц я 1

Склад та властивості каталітичної системи $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$

y	Кристалохімічна формула фериту	Параметр комірки, нм	Питома поверхня, м ² /г	Експериментальна намагніченість, $\vec{\mu}_B$
0	$Fe^{3+}[Li_{0.5}^{3+}Fe_{1.5}^{3+}(O_4^{2-})_O]$	0.8330(2)	2.0	2.70
0.1	$(Zn_{0.01}^{2+}Fe_{0.99}^{3+})_A[Zn_{0.09}^{2+}Li_{0.45}^{3+}Fe_{1.46}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8335(2)	1.5	3.25
0.2	$(Zn_{0.04}^{2+}Fe_{0.96}^{3+})_A[Zn_{0.16}^{2+}Li_{0.40}^{3+}Fe_{1.44}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8342(3)	2.0	3.85
0.3	$(Zn_{0.21}^{2+}Fe_{0.79}^{3+})_A[Zn_{0.09}^{2+}Li_{0.35}^{3+}Fe_{1.56}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8357(2)	3.3	4.30
0.4	$(Zn_{0.40}^{2+}Li_{0.03}^{3+}Fe_{0.57}^{3+})_A[Li_{0.27}^{3+}Fe_{1.73}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8377(6)	1.9	4.24
0.5	$(Zn_{0.50}^{2+}Li_{0.09}^{3+}Fe_{0.41}^{3+})_A[Li_{0.16}^{3+}Fe_{1.84}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8397(5)	2.1	3.85
0.6	$(Zn_{0.60}^{2+}Li_{0.10}^{3+}Fe_{0.30}^{3+})_A[Li_{0.10}^{3+}Fe_{1.90}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8409(3)	2.1	3.00
0.7	$(Zn_{0.70}^{2+}Li_{0.07}^{3+}Fe_{0.23}^{3+})_A[Li_{0.08}^{3+}Fe_{1.92}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8416(4)	1.6	1.80
0.8	$(Zn_{0.80}^{2+}Li_{0.05}^{3+}Fe_{0.15}^{3+})_A[Li_{0.05}^{3+}Fe_{1.95}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8424(2)	1.2	0
0.9	$(Zn_{0.90}^{2+}Li_{0.02}^{3+}Fe_{0.08}^{3+})_A[Li_{0.03}^{3+}Fe_{1.97}^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$	0.8431(2)	1.0	0
1.0	$Zn_A^{2+}[Fe_{2}^{3+}]_B(O_4^{2+})_O$	0.8440(3)	2.7	0

мішах із стехіометричним співвідношенням компонентів CO та O₂ (2:1), а також в реакційних сумішах, збагачених CO (3:1) та O₂ (1:1). Швидкість газового потоку становила 2.8·10⁻⁷ м³/с. Наважка зразка — 0.2 г. Важливою характеристикою зразків стала питома активність (A), яка визначалася як кількість молей CO₂, що синтезується за одиницю часу на одиниці поверхні (рисунок).

Вивчення впливу вмісту йонів металу (Zn²⁺) в літій-цинкових феритах на їх питому каталітичну активність показало, що помітна каталітична активність спостерігається при 873 К (стехіометричне співвідношення CO і O₂) на зразку Li_{0,05}Zn_{0,9}Fe_{2,05}O₄ (рисунок, б). При інших співвідношеннях CO та O₂ (3:1, 1:1) (рисунок, а, в) каталітична активність зменшується, що можна пояснити нерівноцінною адсорбцією CO чи O₂, а отже, блокуванням активних центрів поверхні. Встановлено, що зразок із вмістом Zn²⁺ 0.9 моль виявляє найвищу каталітичну активність. Підвищенню останньої сприяє також одночасна присутність йонів літію та цинку в тетраедричній координації.

Подібна форма кривих, отриманих для стехіометричних сумішей і сумішей, збагачених окси-

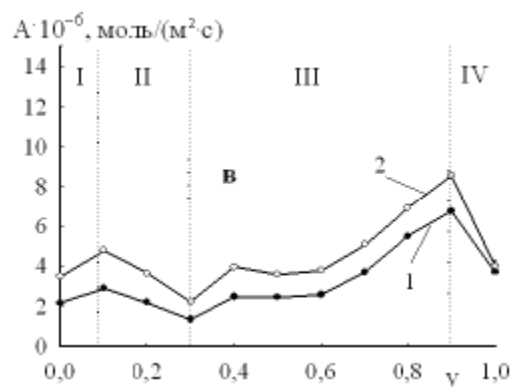
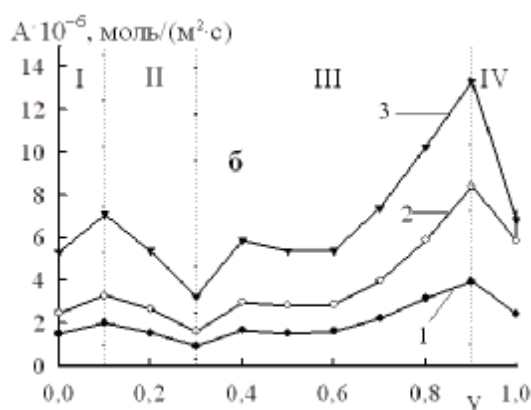
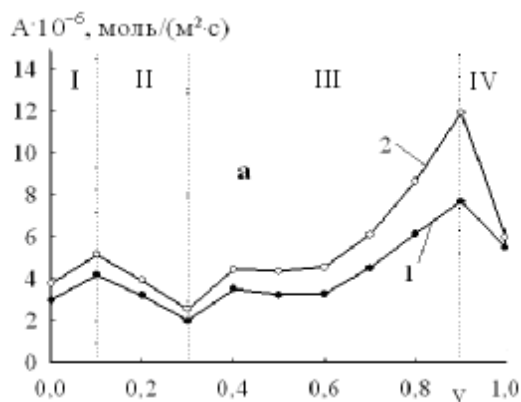
геном, з одного боку, і для сумішей з надлишком CO — з іншого, означає, що в самому каталізаторі ніяких змін не відбувається.

При співвідношенні CO:O₂=1:1 активність зразків є найменшою (рисунок, в). Це пояснюється тим, що CO адсорбується як донор електронів, а молекули O₂ виступають в ролі акцепторів. Зниження концентрації донорних активних центрів зменшує адсорбційну здатність феритів по відношенню до газоподібного O₂.

Характер впливу Zn²⁺ на розвиток адсорбційних взаємодій пояснюється нами кристалоквазіхімічною моделлю [9]. Вона враховує такі фактори, як нестехіометрія, природа дефектів, їх концентрація та роль у різноманітних процесах. Кристалоквазіхімічні формули літій-цинкових феритів наведено в табл. 2.

В результаті суперпозиції антиструктури [9] шпінелі V_A^{''}[V₂^{'''}]_B(V₄^{••})_O (де А — тетра-, В — октаедричні позиції, О — позиції оксигену) з кристалохімічною формулою [9] літій-цинкових феритів отримано квазіструктурний склад зразків (табл. 2).

Зміна концентрації донорних (з позначкою ') та акцепторних центрів (з позначкою •) у шпінельній решітці впливатиме на поведінку каталізаторів у реакціях окиснення. Зрозуміло, що поступове введення йонів Zn²⁺ у шпінельну решітку фериту теж сприятиме зміні його каталітичних властивостей. Так, при вмісті Zn²⁺ 0.1 моль (ділянка I на рисунку) спостерігається збільшення швидкості реакції. На ділянці II (при 0.1 ≤ y ≤ 0.3) швидкість реакції окиснення падає, що, імовірно, всього, спричинене посиленням намагніченості фериту: збільшується ступінь його взаємодії з парамагнітними молекулами кисню, які при цьому втрачають свою поверхневу рухомість, і, в результаті, знижується активність зразків каталізаторів. Тому



Питома активність (A) твердих розчинів Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O₄ при співвідношенні CO:O₂=3:1 (а): 1 — 773, 2 — 873 К; CO:O₂=2:1 (б): 1 — 673, 2 — 773, 3 — 873 К; CO:O₂=1:1 (в): 1 — 773, 2 — 873 К.

Т а б л и ц я 2

Кристалоквазіхімічний склад літій-цинкових феритів

у	Експериментально отриманий розподіл катіонів
0.00	$Fe_A^\bullet [Li_{0.5}'' Fe_{1.5}^x]_B (O_4^x)_O Bi$
0.10	$(Zn_{0.01}^x Fe_{0.99}^\bullet)_A [Zn_{0.09}' Li_{0.45}'' Fe_{1.46}^x]_B (O_4^x)_O$
0.20	$(Zn_{0.04}^x Fe_{0.96}^\bullet)_A [Zn_{0.16}' Li_{0.40}'' Fe_{1.44}^x]_B (O_4^x)_O$
0.30	$(Zn_{0.21}^x Fe_{0.79}^\bullet)_A [Zn_{0.09}' Li_{0.35}'' Fe_{1.56}^x]_B (O_4^x)_O$
0.40	$(Zn_{0.40}^x Li_{0.03}' Fe_{0.57}^\bullet)_A [Li_{0.27}'' Fe_{1.73}^x]_B (O_4^x)_O$
0.50	$(Zn_{0.50}^x Li_{0.09}' Fe_{0.41}^\bullet)_A [Li_{0.16}'' Fe_{1.84}^x]_B (O_4^x)_O$
0.60	$(Zn_{0.60}^x Li_{0.10}' Fe_{0.30}^\bullet)_A [Li_{0.10}'' Fe_{1.90}^x]_B (O_4^x)_O$
0.70	$(Zn_{0.70}^x Li_{0.07}' Fe_{0.23}^\bullet)_A [Li_{0.08}'' Fe_{1.92}^x]_B (O_4^x)_O$
0.80	$(Zn_{0.80}^x Li_{0.05}' Fe_{0.15}^\bullet)_A [Li_{0.05}'' Fe_{1.95}^x]_B (O_4^x)_O$
0.90	$(Zn_{0.90}^x Li_{0.02}' Fe_{0.08}^\bullet)_A [Li_{0.03}'' Fe_{1.97}^x]_B (O_4^x)_O$
1.00	$Zn_A^x [Fe_2^x]_B (O_4^x)_O$

П р и м і т к а. ' — Один надлишковий негативний заряд, '' — подвійний надлишковий негативний заряд, • — надлишковий позитивний заряд, ^x — ефективний нульовий заряд.

ферит з максимальним значенням намагніченості характеризується низькою каталітичною активністю. Наступне підвищення каталітичної активності (рисунок, ділянка III) відбувається за рахунок зміни магнітного стану каталізатора (зменшення намагніченості) та впливу точкових дефектів кристалічної решітки шпінелі — тетраедричного літію Li_A . Тут простежується подібність: введення малих домішок як йонів Zn^{2+} у літійовий ферит, так і йонів Li^+ у цинковий ферит сприяє підвищенню каталітичної активності феритів, в той час як подальше збільшення їх концентрації призводить до послаблення взаємодії CO з O_2 .

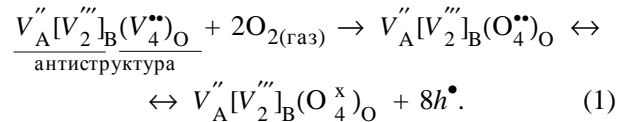
З кристалоквазіхімічних формул літій-цинкових феритів випливає, що на поверхні шпінелей присутні різного роду активні центри каталізу. З другого по четвертий зразок реалізується можливість локалізації йонів цинку не тільки в тетраедричних, а й в октаедричних позиціях кристалічної решітки (табл. 2). Для зразків з п'ятого по десятий спостерігається локалізація йонів літію як у В-, так і в А-позиціях. Найбільша каталітична активність десятого зразка обумовлена при-

сутністю малих концентрацій йонів Li^+ в тетраедричній координації, а підвищена активність другого зразка — наявністю малих домішок Zn^{2+} в октаедричній координації.

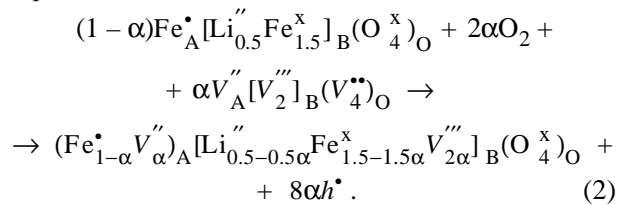
Підгрунтям для запропонованої в даній роботі кристалоквазіхімічної моделі каталізу є електронна теорія каталізу Волькенштейна [1]. Проте в останній не визначено природу активних центрів, а тільки розглядається анігіляція “дірка-електрон”. Кристалоквазіхімічний підхід [9] враховує анігіляцію електронно-діркових пар, проте принципово новим є положення про утворення та анігіляцію антиструктури кристалічної речовини (каталізатора) в ході реакції.

Застосовуючи кристалоквазіхімічний підхід до пояснення механізму каталізу на досліджуваних зразках, ми запропонували наступний варіант зображення адсорбційних процесів CO та O_2 на поверхні каталізатора.

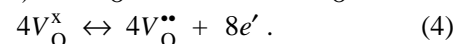
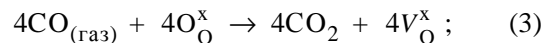
Першим етапом процесу буде адсорбція газоподібних O_2 та CO на активних центрах поверхні. Оксиген як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні фериту, зумовлює виникнення діркової провідності:



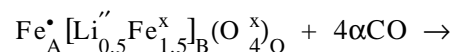
При цьому в структурі шпінелі виникають катіонні вакансії в тетраедричній та октаедричній підрешітках:

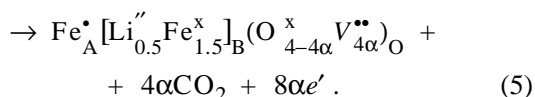


Молекули CO, виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах; їх взаємодія з оксигеном шпінельної решітки O_O^x запишеться наступними рівняннями:

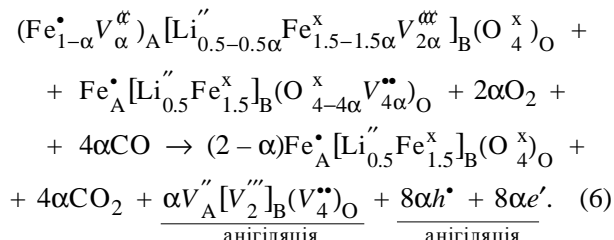


Видно, що в результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в аніонній підрешітці (оксиген решітки бере участь в реакції окиснення); каталізатор переходить у дефектний стан:



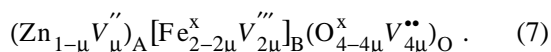


Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур (2) і (5), яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар:

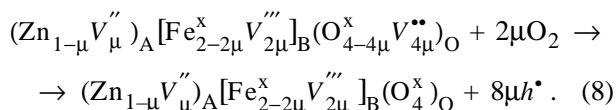


Можна припустити, що при взаємодії CO та O_O^x утворюються не газоподібні молекули CO_2 , а адсорбовані, які потім десорбуються з різною для кожного зразка швидкістю.

Відомо [10], що активними центрами на оксидних поверхнях можуть виступати як точкові дефекти (чи то дефекти за Френкелем, чи за Шоткі), так і власні дефекти кристалічної решітки. Це спостерігається нами у випадку цинкового фериту, кристалоквазіхімічна формула якого $\text{Zn}_A^x [\text{Fe}_2^x]_B (\text{O}_4^x)_O$ свідчить про відсутність надлишкового позитивного чи негативного заряду на атомах цинку та феруму. Проте в реакції окиснення CO він проявляє достатньо високу активність, отже, адсорбція газоподібних реагентів на поверхні фериту (тобто на активних центрах) повинна відбуватись. Базуючись на літературних даних [9, 10], ми припустили, що в кристалічній решітці можлива наявність антиструктури $\text{V}_A'' [\text{V}_2''']_B (\text{V}_4^{\bullet\bullet})_O$ (тобто розглядається варіант власних стехіометричних дефектів за Шоткі), тоді структура кристалічної шпінельної решітки фериту запишеться так:

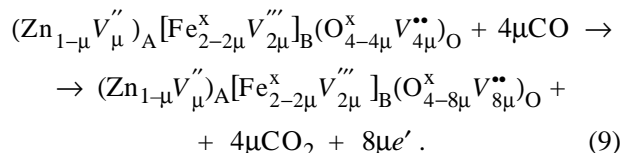


Враховуючи це, донорними активними центрами виступатимуть тетра- та октаедричні вакансії, а акцепторними центрами — вакансії в підрешітці кисню шпінельної решітки цинкового фериту. Адсорбція газоподібних молекул O_2 зумовлює виникнення діркової провідності:

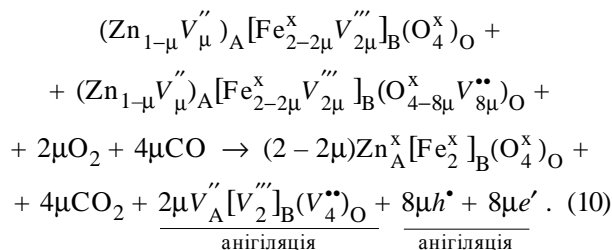


Адсорбція газоподібних молекул CO проходить на октаедричних вакансіях. Десорбція проду-

кту — молекул CO_2 , утвореного внаслідок взаємодії молекул CO з киснем шпінельної решітки O_O^x , спричиняє виникнення електронної провідності:



Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур (8) і (9), яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар:



Таким чином, встановлено вплив природи та концентрації активних центрів адсорбційно-хімічних процесів на каталітичну активність твердих розчинів літій-цинкових феритів зі шпінельною структурою. На основі квазіструктурного методу обґрунтований анігіляційний механізм каталізу, зміст якого полягає в тому, що в процесі утворення дефектів виникають антиструктура та електронно-діркові пари, які анігілюють. Дані про каталітичні властивості системи Li—Zn—Fe—O можуть бути використані при розробці та експлуатації модифікованих залізовмісних каталізаторів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние природы и концентрации активных центров адсорбционно-химических процессов при каталитическом окислении карбон (II) оксида на литий-цинковых ферритах. Показано, что увеличение концентрации ионов Zn^{2+} снижает скорость каталитического окисления CO, а уменьшение концентрации ионов лития в тетраэдрических позициях шпинельной кристаллической структуры приводит к стремительному повышению каталитической активности феррита (при одновременном наличии Zn_A^x). Установлено, что адсорбция газообразных O_2 и CO приводит к возникновению нестехиометрических дефектов катионных и анионных вакансий. Катализ осуществляется посредством дефектного состояния металлоксидов, которые потом переходят в начальное состояние, что полностью согласуется с теорией катализаторов.

SUMMARY. It is shown the influence of nature and concentrations of active centers of adsorption-chemical pro-

cesses at catalytic oxidation of carbon (II) oxide on lithium-zinc ferrites. It is shown that the increase of Zn^{2+} concentration is diminishes speed of CO catalytic oxidation, and diminishing of lithium ions concentration in the tetrahedral positions of spinel structure results in the swift increase of catalytic activity of ferrite (at a simultaneous presence Zn^{2+}). It is set that adsorption of gaseous O_2 and CO draws the origin of defects of cation and anion vacancies. The mechanism of catalysis is carried out through the imperfect state of metaloxides, which then pass to the initial state which fully conforms to the theory of catalysts.

1. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физикохимия адсорбционных и каталитических процессов на поверхности твердых тел. -М.: Наука, 1991.
2. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
3. *Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж.* Новые направления в химии твердого тела: структура, синтез,

свойства, реакционная способность и дизайн материалов. - Новосибирск: Наука, 1990.

4. *Адаменко О.М., Лисняк С.С., Немий С.М.* // Эко-технологии и ресурсосбережение. -1999. -№ 5. -С. 77—79.
5. *Гавриленко К.С., Миронюк Т.В., Ильин В.Г. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 110—115.
6. *Крылова И.В.* // Изв. Академии наук. Сер. Хим. -2002. -**31**, № 1. -С. 44—51.
7. *Захарченко Н.И., Середенко В.В.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 3. -С. 38—40.
8. *Горечий И.С., Сидоренко А.М., Кучкина Е.Д.* // Ферриты и сегнетоэлектрики (методы получения и анализа). -Харьков. -1978. -С. 104—107.
9. *Лисняк С.С.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. -1992. -**28**, № 9. -С. 1913—1917.
10. *Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н.* Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. -М.: Наука, 1988.

Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 15.11.2006

УДК: 504.054:504.4:(547.56:536.658:544,35)

В.И. Богилло

СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА—АКТИВНОСТЬ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЯМИ РАЗДЕЛА ФАЗ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Получены количественные соотношения структура—активность (КССА), позволяющие оценивать коэффициенты распределения замещенных фенолов между почвами и водными растворами на основании содер- жаний органического углерода и глини в почвах, pH растворов, значений pK_a и коэффициентов распре- деления фенолов между *n*-октанолом и водой. Найдены также КССА между мольными свободными энер- гиями этих процессов и дескрипторами фенолов в шкале Абрахама, отражающими их способность к разли- чным типам межмолекулярного взаимодействия.

Многофазные масс-балансовые модели пове- дения органических загрязнителей в окружающей среде широко используются для оценки содержа- ния загрязнителей и времени их существования в компонентах среды, а также потенциала к их переносу в воздухе и в воде на большие расстоя- ния [1]. Ключевыми параметрами этих моделей служат коэффициенты распределения вещества между компонентами среды, такими, как вода— воздух (K_{WA}), атмосферные аэрозоли—воздух (K_{PA}), почва—воздух (K_{SA}), растительность— воздух (K_{VA}), почва—вода (K_{SW}) и донные отло- жения—вода (K_{SSW}). Поскольку эксперименталь-

ное определение этих коэффициентов в большин- стве случаев представляет собой трудоемкое и дорогостоящее исследование, для их расчета ши- роко используются количественные соотноше- ния структура—активность (КССА), связываю- щие экспериментальные коэффициенты распре- деления веществ с дескрипторами структуры их молекул. В качестве таких дескрипторов исполь- зуют экспериментально определенные либо рас- считанные по аддитивным схемам коэффициенты распределения *n*-октанол—воздух (K_{OA}) и *n*-окта- нол—вода (K_{OW}), [2], сольватохромные дескрип- торы шкалы Абрахама [3, 4], топологические и

© В.И. Богилло , 2007