АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ФОСФИДА ИНДИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА

Кировская И.А. д.х.н., Тимошенко О.Т.
Омский Государственный Технический Университет
e-mail: phiscem@omgtu.ru

Полупроводники различных химических типов являются преимущественно катализаторами окислительно-восстановительных процессов . Традиционно катализаторами для таких процессов считались металлы, оксиды и соли переходных элементов. Отказ от этого, долго господствовавшего мнения позволил С.З. Рогинскому и др. [1,2,3,4, 5] открыть новую группу катализаторов.

Полупроводниковые соединения CdS, InP, нашедшие широкое применение в опто – и микроэлектронике,. перспективны и для полупроводникового катализа. Недостаточная изученность их каталитических свойств определила целесообразность данных исследований.

Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик реакции окисления СО (11) кислородом воздуха.

Объекты исследований представляли собой тонко дисперсные порошки CdS, InP (фракция 0,01-0,02 мм). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении Cu-$K_{\acute{a}}$ (λ= 0,154056) при температуре 298 К.

Каталитическое окисление СО осуществляли на проточно-циркуляционной установке (скорость циркуляции 56 мл/мин, объём циркулирующего контура 36,6 $см^3$) при температурах 373, 431 К. Состав продуктов контролировали хроматографическим методом.

Активность катализаторов определяли отношением констант скоростей каталитической и некаталитической реакций ($A=K_{кат}/K_{некат}$). О скорости реакции судили по изменению концентрации СО. При определении константы скорости некаталитической реакции для поддержания в реакторе условий, близких к режиму идеального вытеснения, последний заполнялся стеклянным порошком фракции 0,01 мм с длиной слоя, равной длине слоя катализатора

Проведен рентренографический анализ исследуемых объектов, идентифицирующий и отражающий их структурные характеристики (преобладает структура сфалерит).

На основе полученных опытных зависимостей C_{CO} =f(t) (см., например рис.1) были определены основные кинетические характеристики: константа скорости, энергия активации и температурный коэффициент скорости реакции. Как следует из данных приведенных в таблице 1, повышение температуры неодинаково влияет на скорость реакции.

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции окисления оксида углерода (11)

	CdS		InP		Стеклян. порошок	
	373 К	423 К	377 К	423 К	377 К	423 К
Константа скорости реакции $K_{ср}$, c^{-1}	0,0063	0,0031	0,0087	0,0090	0,0023	0,00288
Активность А, $K_{кат}/K_{некат}$	2,739	1,076	3.81	3.142	-	
Энергия активации Е, кДж/моль	2,775	5,641	2,317	3,07	5,899	
Снижение энергии активации каталитической реакции ΔE, кДж/моль	3,124	0,259	3,582	2,829	-	
Температурный коэффициент γ	1,152		1,006		1,046	

Так, при повышении температуры на 50 К скорость реакции на CdS уменьшается в 2 раза, а на InP не более чем на 17%. О лимитирующей стадии судили по характеру зависимости lgK=f(1/T) [4]. Предварительно, ею является область внешней диффузии.

При хроматографическом анализе состава конвертируемой газовой смеси, прошедшей многократно через катализаторы (начальные объемные концентрации CO составляли 1,68-8,2%),оксид углерода (IV) не обнаружен. Этот факт свидетельствует о высокой активности и согласуется с предложенным в [5, 6] механизмом окисления CO на алмазоподобных полупроводниках.

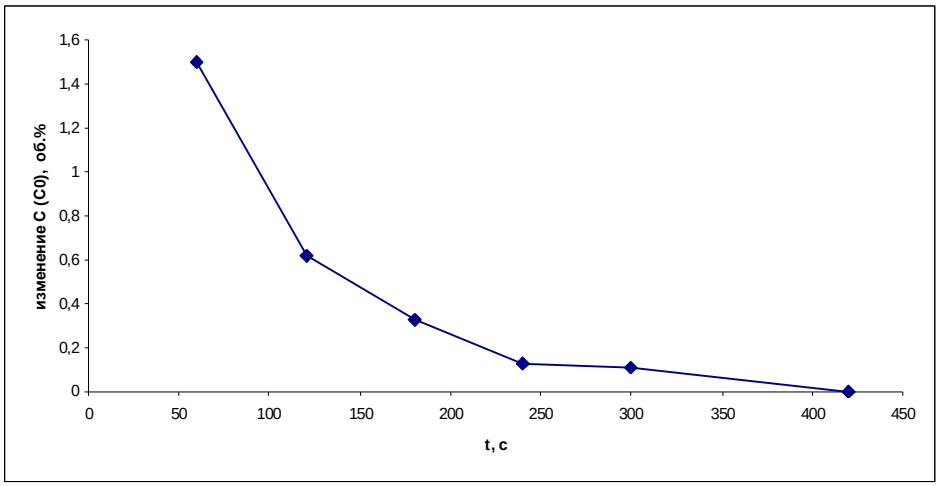

Рис.1 Зависимость изменения концентрации оксида углерода (11) от времени на InP при 373 К.

Библиографический список

1. Крылов О.В., Рогинский С.З., Фролов В.Н. Катализ на полупроводниках. Каталитические свойства металлического германия// Докл. АН СССР, 1056.-Т 111.-№3.-С.623-625.

2. Рогинский С.З. Полупроводниковый катализ// Хим. наука и промышленность, 1957.-Т-11.-№2.-С. 139-159.

3. Крылов О.В., Фокина Е.А. Каталитические свойства новых полупроводников со структурой цинковой обманки// Журн. Физ. Химии, 1961.-Т 35.-вып. 3.-С. 651-659.

4. Кировская И.А., Федяева О.А., Тимошенко О.Т., Дёмин А,.А. Каталитическое окисление угарного газа на теллуридах и сульфиде кадмия // Материалы V Международной Научно-технической конференции «Динамика систем механизмов и машин».Омск:Изд-во ОмГТУ, 2004. Кн.3. С. 43-46.

5. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Катализ. - Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та. 1988.-169 с.

6. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004.-272 с.