ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XX, № 6, 1967

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.97+621.315.592

ЭПР И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Г. А. ИСАЯН, И. Ф. БУЧНЕВ и Ж. М. ГАСПАРЯН

В соответствии с электронной теорией катализа на полупроводниках, развитой Волькенштейном [1], активность катализаторов зависит от концентрации электронного облака на поверхности катализатора. Волькенштейном [2] установлена связь между каталитической активностью полупроводника и его электропроводностью, которая также находится в связи с концентрацией электронного облака на поверхности катализатора.

Связь каталитической активности полупроводника с его электропроводностью получила экспериментальное подтверждение [3]. Однако так как измерение электропроводности полупроводника учитывает все типы проводимости и недостаточно четко характеризует концентрацию электронного облака на его поверхности, электропроводность может служить характеристикой активности лишь различных образцов одного и того же полупроводника, отличающихся содержанием примеси.

Концентрация электронного облака на поверхности полупроводникового катализатора более полно может характеризоваться открытым в 1945 г. Завойским [4] явлением парамагнитной резонансной абсорбции (электронный парамагнитный резонанс).

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению спектров ЭПР некоторых полупроводниковых катализаторов.

По литературным [5] экспериментальным данным, нами построен приведенный на рисунке 1 график зависимости выхода аммиака на промотированных Al_2O_3 железных катализаторах от магнитной восприимчивости этих катализаторов. Эта зависимость получается линейной. Такая же зависимость получается и для активности окиснохромовых нанесенных катализаторов полимеризации этилена, полученная по экспериментальным данным других авторов [6] и [7] (рис. 2). Это хорошо согласуется с выводами Волькенштейна [1]. Боресков и др. [7] указывают, что образцы катализаторов, в спектрах ЭПР которых линий не наблюдается, неактивны, что видно также из рисунка 1 (катализатор серии „в") и рисунка 2.

К сожалению, в упомянутых нами работах авторы рассматривают интенсивность сигнала ЭПР только для линий ионов одного окисла металла. Несомненно, что в акте катализа принимают участие и другие парамагнитные ионы, присутствующие в катализаторе. На это указывают Боресков и др. [6]. Вследствие этого можно предположить, что активность полупроводникового катализатора прямо пропорциональна концентрации электронного облака всех парамагнитных ионов, присутствующих в катализаторе, т. е. она — аддитивная величина. Так, с переходом от одного носителя к другому в процессе синтеза аммиака (рис. 1) линия активности сдвигается параллельно себе. Можно предположить, что величина сдвига равна активности катализатора, вызываемой ионами, содержащимися в носителе. Это видно из рисунка 3, где показана зависимость выхода полимера этилена от содержания Al_2O_3 в носителе, полученная по данным [6]. Введение в

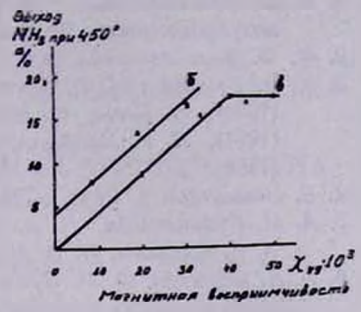

Рис. 1. Зависимость активности промотированных Al_2O_3 железных катализаторов синтеза аммиака от магнитной восприимчивости. $\chi_{уд.}$ катализаторов (после восстановления).

Рис. 2. Зависимость активности окиснохромовых нанесенных катализаторов полимеризации этилена от содержания в них Cr^{+5}.

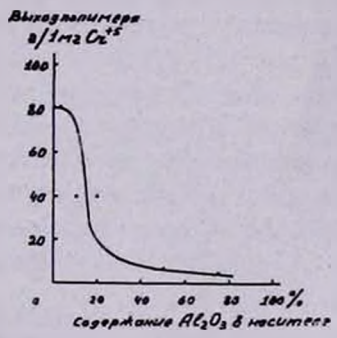

Рис. 3. Зависимость активности окиснохромового нанесенного катализатора полимеризации этилена от содержания в нем Al_2O_3.

носитель Al_2O_3 приводит к резкому снижению полимеризации этилена. В то же время известно [8], что для алюмосиликатов спектры оказываются разрешенными тем хуже, чем больше содержание Al_2O_3 в носителе.

Кироваканский химический комбинат
им. Ал. Мясникяна,
центральная химическая лаборатория

Поступило 28 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф. Ф. Волькенштейн*, ЖФХ, 24, 1068, (1950); Электронная теория катализа на полупроводниках, Москва. Физматгиз, 1960 г.
2. *Ф. Ф. Волькенштейн*, ЖФХ, 25, 1214 (1951).
3. *К. В. Топчиева, И. Ф. Московская, В. Я. Стаценко*, Кинетика и катализ, 6, 1028 (1964); *И. Бата, Ф. Шольмоши, З. Г. Сабо*, Кинетика и катализ, 5, 842 (1964); *Л. Г. Майдановский, И. А. Кировская*, Кинетика и катализ, 5, 1049 (1964).
4. *Е. Завойский*, J. Phys. (СССР), 9, 211, (1945).
5. *А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибытков, В. М. Акимов, А. Л. Клячко, Гурвич, А. А. Слинкин, И. В. Мельникова*, Кинетика и катализ, 6, 285, (1965).
6. *Г. К. Боресков, Ф. М. Буканаева, В. А. Дзисько, В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская*, Кинетика и катализ, 5, 434 (1964).
7. *Ф. М. Буканаева, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, В. А. Дзисько*, Кинетика и катализ 3, 358 (1962).
8. *Е. В. Кавалерова, В. Б. Голубев, В. Б. Евдокимов*, ЖФХ, 37, 226 (1963).