

К. х. н. А. В. Матвеев (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск)

Оксид углерода в цвете

Премия им. Г. К. Борескова, традиционно присуждаемую молодым ученым СО РАН в возрасте до 35 лет, в прошлом году получил научный сотрудник Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН к. х. н. Андрей Матвеев. Высокой наградой отмечен цикл работ под общим названием «Экспериментальное и теоретическое исследование природы критических явлений в реакции каталитического окисления СО на палладию: гистерезис, автоколебания, волны». Лауреату и его соавторам удалось показать, что причиной необычных явлений при окислении СО является образование двух форм кислорода: «обычной», адсорбированной на поверхности палладия, и особой «приповерхностной», формирующейся в результате проникновения атомов кислорода в верхний слой катализатора.

Интерес к изучению физико-химических процессов возник у студента Матвеева еще на первом курсе физфака НГУ, когда он посещал занятия выдающегося педагога-экспериментатора Александра Степановича Золкина. Группа занималась необычными экспериментами – получением алмазов микронного размера, которые образовывались при горении ацетилена на молибденовой подложке. Эксперименты были настолько удачными, что их результаты опубликовал высокорейтинговый журнал Carbon.

Андрей Матвеев выбрал кафедру химической физики, а по окончании университета распределился в Институт катализа, где начал заниматься исследованием закономерностей протекания реакций на поверхности катализаторов.

Известно, что при определенных условиях в каталитических системах могут возникать так называемые критические явления:

- *гистерезис* – процесс, при котором скорость реакции неоднозначно зависит от внешних условий, например, температуры или давления;

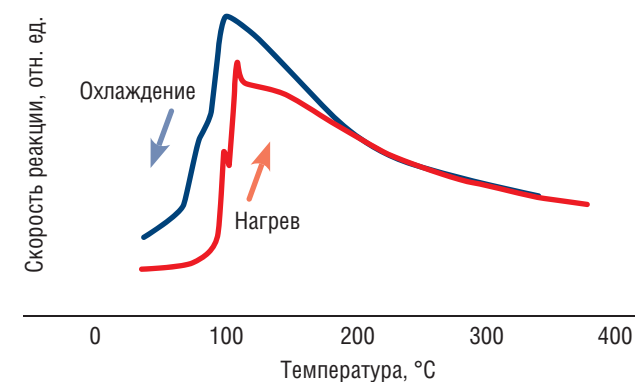
- *автоколебания* – периодическое изменение во времени скорости реакции и состава реагентов на поверхности катализатора при постоянных внешних параметрах – давление, температура, натекание газов.

При определенных условиях в режиме автоколебаний наблюдаются еще более эффективные явления – периодические во времени и пространстве диссипативные структуры, или, как их еще называют, *химические волны*.

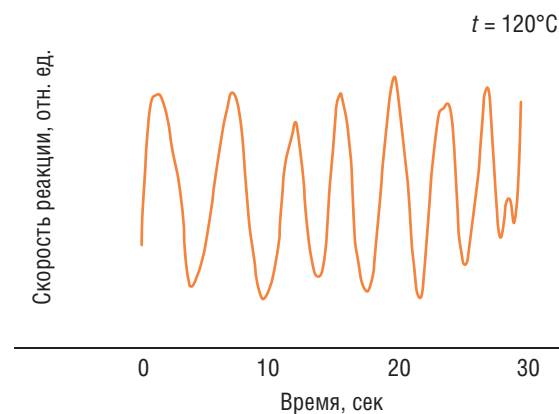
Изучение таких явлений позволяет ученым более детально и глубоко понять механизмы химических реакций. Матвеев и его коллеги в своих работах исследовали критические явления в реакции каталитического окисления СО на палладию.

Химики объясняют эффект автоколебания в реакциях окисления СО на катализаторах палладиевой группы образованием двух форм кислорода – активного и малоактивного.

Механизм автоколебаний, обнаруженных при относительно высоких давлениях реакционной смеси (более 1 мм рт. ст.), заключается в попеременном окислении и восстановлении поверхности катализатора. Согласно «оксидному» механизму падение каталитической активности поверхности происходит из-за блокирования образующимся оксидом «посадочных мест» для адсорбции кислорода и окиси углерода. Восстановле-



При медленном нагреве и последующем охлаждении монокристалла палладия ход кривой скорости реакции окисления СО изменяется неоднозначно. Это явление называется гистерезисом



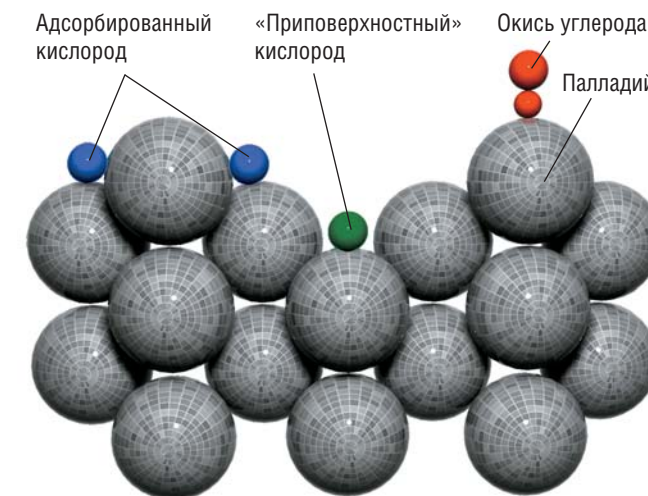
Реакция каталитического окисления СО в режиме автоколебаний: скорость реакции и состав реагентов на поверхности катализатора периодически изменяются, хотя внешние параметры (температура, давление) постоянны

ние же активных центров идет за счет взаимодействия СО с малоактивным кислородом, входящим в состав оксида металла. Таким образом, быстрое окисление и медленное восстановление поверхности катализатора вызывает переходы между двумя стационарными состояниями скорости реакции, порождая автоколебательный режим.

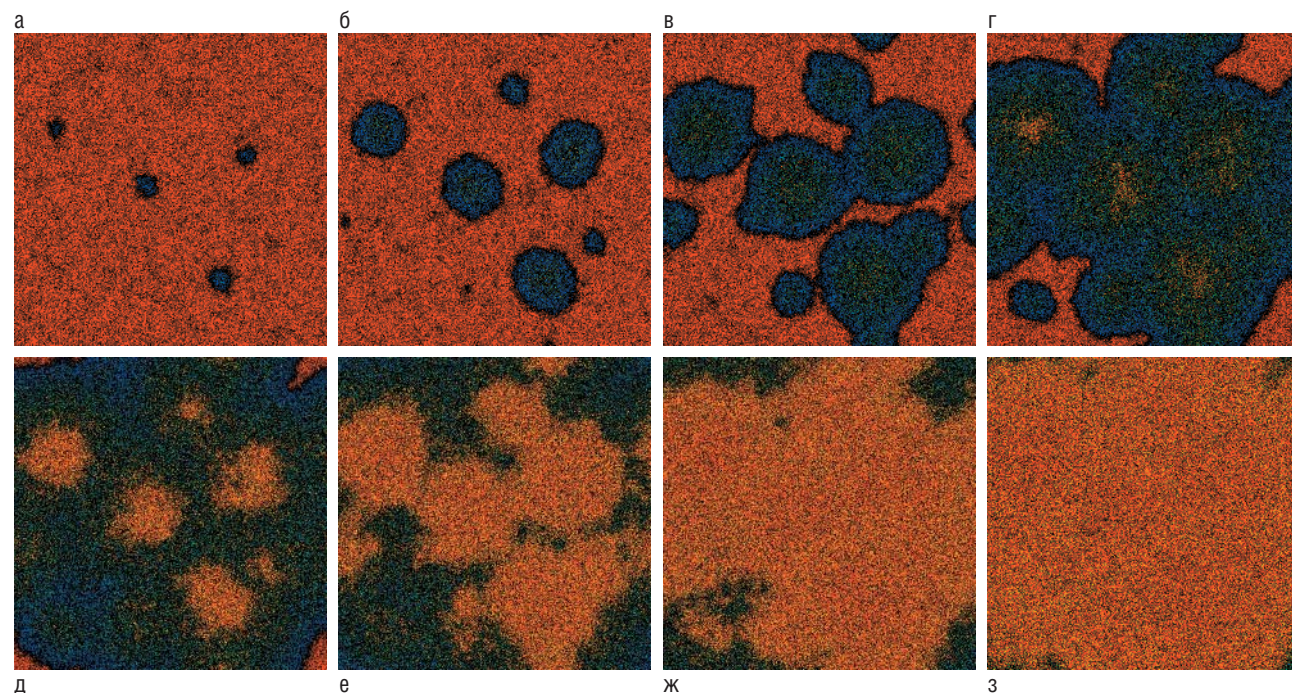
При низких давлениях (~ 0,01 мм рт. ст.) автоколебания наблюдались исследователями еще в 1980-х гг., в частности, на монокристалле Pd(110). Предполагалось, что образования оксидной фазы в этих условиях не происходит, и переход реакции в автоколебательный режим связывали с образованием «приповерхностной» формы кислорода.

В экспериментах, проведенных в Институте катализа СО РАН методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, было обнаружено, что атомы кислорода, действительно, проникают в верхний слой металла, формируя особый «приповерхностный» слой. Оксид палладия при этом не образуется, что, кстати, положительно влияет на каталитическую активность поверхности. С помощью изотопа кислорода ¹⁸O и метода молекулярных пучков удалось показать, что атомарная форма адсорбированного на поверхности кислорода является более реакционноспособной, чем форма «приповерхностного» кислорода. Периодическое образование и расходование последней и сопровождается явлениями гистерезиса, автоколебаний и химических волн.

А. В. Матвеев и его соавторы склоняются к мнению, что атомы «приповерхностного» кислорода располагаются в «ложбинках» между рядами атомов металла на поверхности катализатора.



Модель расположения атомов кислорода на монокристалле Pd(110), вид «сбоку». Атомы «приповерхностного» кислорода располагаются в углублениях между рядами атомов палладия

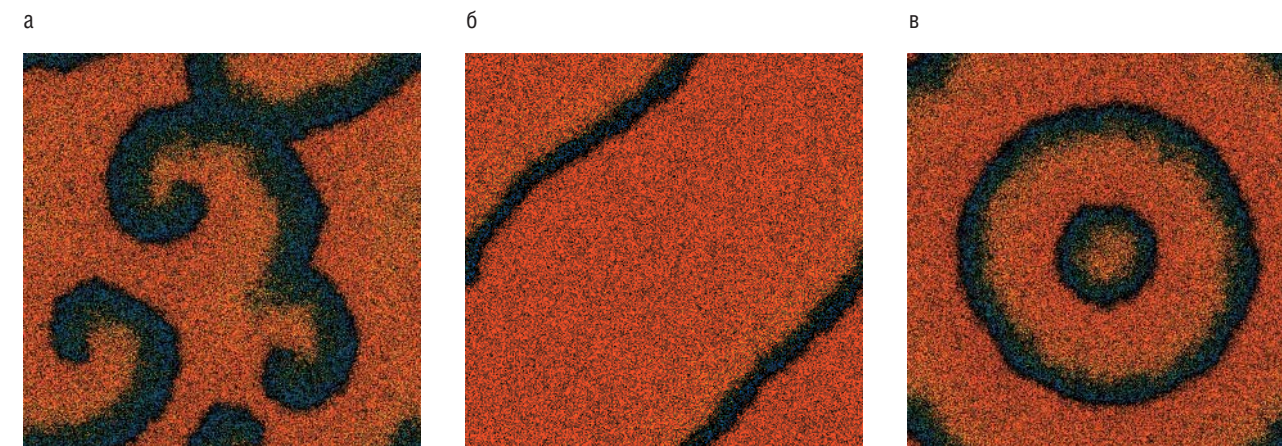


■ Молекулы адсорбированного оксида углерода $\text{CO}_{\text{адс}}$
■ Атомы адсорбированного кислорода $\text{O}_{\text{адс}}$
■ Атомы «приповерхностного» кислорода $\text{O}_{\text{прип}}$
■ Комплекс $[\text{CO}_{\text{адс}} \text{O}_{\text{прип}}]$
■ Атомы палладия Pd

Результаты численного расчета концентраций реагентов на поверхности катализатора иллюстрируют динамику химических волн. Первоначально почти вся поверхность покрыта $\text{CO}_{\text{адс}}$, на ней зарождаются островки адсорбированного кислорода (а). По мере их роста хорошо просматривается фронт волны, состоящий из чистой поверхности палладия (черный цвет) (б, в). В ходе «взрывного» характера смены покрытий поверхность заполняется кислородом, постепенно переходящим в приповерхностный слой (зеленый цвет) (г). Адсорбция CO на «приповерхностный» кислород с образованием комплекса $[\text{CO}_{\text{адс}} \text{O}_{\text{прип}}]$ приводит к освобождению адсорбционных мест на поверхности. Тогда начинают возникать островки $\text{CO}_{\text{адс}}$ $[\text{CO}_{\text{адс}} \text{O}_{\text{прип}}]$ (д), которые с течением времени увеличиваются в размерах (е, ж) и, наконец, заполняют всю поверхность (з). После этого цикл повторяется. Размер моделируемой поверхности – 1000×1000 атомов

С помощью универсального метода компьютерного моделирования Монте–Карло оказалось возможным визуализировать адсорбционный слой и отслеживать состояние поверхности с высокой степенью детализации. Из отдельных компьютерных «кадров» можно смонтировать небольшой, но захватывающий фильм, демонстрирующий происходящие на поверхности процессы.

В модель механизма реакции были заложены предположения, основанные на экспериментальных данных: образование «приповерхностной» формы кислорода в результате диффузии адсорбированной формы в приповерхностный слой и комплекса окиси углерода на «приповерхностном» кислороде. Оказалось, что существует диапазон параметров, при которых реакция переходит в режим автоколебаний с возникновением химических волн, – и эти результаты в целом



Многообразие пространственно-временных структур, наблюдаемых на поверхности палладия в режиме автоколебаний при варьировании давления кислорода: спирали (а), полосы (б), «мишени» (в). Размер моделируемой поверхности – 1000×1000 атомов

согласуются с экспериментом. При распространении химических волн распределение реагентов становится крайне неоднородным. Смена адсорбционных слоев происходит в виде поверхностной волны сложной формы, в узком фронте которой активно идет реакция между адсорбированным CO и атомарным кислородом с образованием CO_2 .

При изменении параметров сотрудникам Института катализа удалось обнаружить богатое разнообразие форм пространственных структур: кольца, полосы, спирали, «мишени». Многие из них наблюдались ранее в экспериментах методом фотоэмиссионной электронной микроскопии.

Полученные результаты позволили не только выявить причины самоорганизации материи на атомно-молекулярном уровне, но и установить детальный механизм реакции окисления CO на монокристалле палладия.

Литература

Елохин В.И., Латкин Е.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В. // *Кинетика и катализ.* – 2009. – Т. 50. – С. 46–53.
 Елохин В.И., Латкин Е.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В. // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44. – С. 755–763.
 Elokhin V.I., Matveev A.V., Kovalyov E.I., Gorodetskii V.V. // *Chem. Eng. J.* – 2009.
 Ladas S., Imbihl R., Ertl G. // *Surf. Sci.* – 1989. – V. 219. – P. 88.
 Sales B., Turner J., Maple M. // *Surf. Sci.* – 1982. – V. 114. – P. 381.