

Р. Е. МАРДАЛЕИШВИЛИ, А. П. ДАНЕЛИЯ

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОЦЕННЫХ АТОМОВ (ИОНОВ) КИСЛОРОДА В ОКИСЛАХ V, U И Mn

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 II 1971)

В ряде предыдущих работ (¹⁻³), выполненных в нашей лаборатории, было показано, что на поверхности окислов металлов имеются два типа центров адсорбции, значительно различающихся между собой по прочности их связи с молекулами адсорбата и представляющих собой поверхностные атомы (ионы) металла и кислорода. В зависимости от температуры и величины равновесного давления адсорбата на таком бифункциональном адсорбенте каждый адсорбат может образовывать монослой при заполнении либо только Me-центров, либо и Me- и O-центров адсорбции.

Поскольку различие адсорбционных свойств этих центров обусловлено различием их химической природы (металл, кислород), то можно было ожидать, что и в пределах каждого из этих двух типов центров адсорбции также можно обнаружить центры с различными адсорбционными свойствами. Так, если окислы данного металла содержат химически неравноценные атомы кислорода, то образованные ими на поверхности окисла O-центры адсорбции будут проявлять различие не только химических, но и адсорбционных свойств. При этом соотношение количеств различающихся O-центров адсорбции должно совпадать с соотношением количеств химически неравноценных атомов (ионов) кислорода в окисле и, например, для V_2O_5 ($V_2O_5 \cdot O_2O$) должно составлять * 2:2:1.

Различия адсорбционных свойств, по-видимому, могут иметь место и для Me-центров на поверхности окислов, содержащих химически неравноценные (например, разновалентные) атомы (ионы) металла.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования различия адсорбционных свойств O-центров адсорбции на поверхности окислов V, U и Mn. Методика приготовления окислов-адсорбентов, техника адсорбционных измерений и способ обработки опытных данных подробно описаны ранее (^{3, 4}). Измерения адсорбции проводили при температурах -196 , -210 и -220° . Охлаждение ячейки с адсорбентом ниже температуры -196° достигалось путем интенсивного испарения жидкого азота, находящегося в герметизированном сосуде Дьюара (2 л) вместе с ячейкой и термопарой, при откачке паров азота форвакуумным насосом. При этом можно получать два устойчивых в течение 1—1,5 час. значения температур: одно — равное температуре плавления азота (-210°), другое — в наших опытах $-220 \pm 1^\circ$, определяемое стационарным давлением его пара, достигаемым при равенстве скоростей испарения азота и его откачки форвакуумным насосом.

Использовали образцы окислов V, U и Mn, описанные ранее в работе (³). Окислы каждого из металлов получали при термическом разложении соответствующей аммонийной соли. Высшие и низшие окислы данного металла получали путем их взаимных окислительно-восстановительных превращений при температурах, при которых не имеет место сколь-нибудь заметное спекание поверхности, благодаря чему на поверхности образца исходного и получающегося окислов количество Me-центров сохраняется постоянным (³).

* Равенство соотношений количеств атомов (ионов) металла и кислорода на поверхности и в объеме окислов было установлено ранее (¹⁻³).

Изотермы адсорбции приведены в координатах $P_p - P_0$, где P_0 — давление адсорбата в перепускном объеме V_1 , P_p — равновесное давление адсорбата над адсорбентом. При экстраполяции прямолинейного участка изотермы адсорбции определяется величина P_m , пропорциональная количеству вещества, адсорбирующегося в заполненном монослое на данном типе центров адсорбции. Абсолютное количество адсорбата в монослой определяется по соотношению

$$a_0 = \frac{V_1}{RT_1} P_m \text{ (моль),}$$

где $V_1 = 37,5 \text{ см}^3$ в опытах с окислами ванадия и $24,6 \text{ см}^3$ в опытах с окислами урана и марганца; $T_1 = 24 \pm 2^\circ \text{ С}$.

Адсорбционная емкость A_0 окисла при монослойном заполнении его поверхности выражается как отношение количества молекул адсорбата на $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул адсорбента (²).

Для данного образца окисла состава Me_xO_y отношение A_0/n , где n — целое число, $x \leq n \leq x + y$ — величина постоянная для любого используемого адсорбата и дает возможность определить число поверхностных атомов (ионов) адсорбента, на которых в данных условиях эксперимента молекулы данного адсорбата образуют монослой (³). Исследования различия свойств О-центров адсорбции на поверхности окислов, содержащих химически неравноценные атомы (ионы) кислорода, проводились нами на

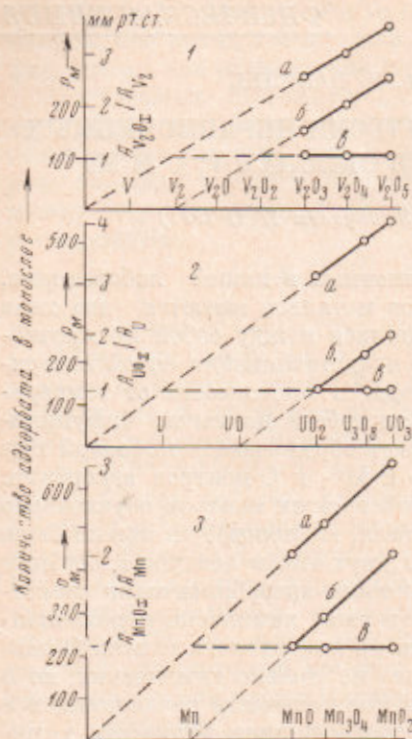


Рис. 1. Адсорбция водорода на окислах V (1), U (2) и Mn (3) при -196° и -220° С . а — N_2 при -196° , б — H_2 при -220° , в — H_2 при 196°

окислах ванадия (V_2O_5 , V_2O_4 и V_2O_3), урана (UO_2 , U_3O_8 и UO_3) и марганца (MnO , Mn_2O_3 и MnO_2).

В табл. 1 и на рис. 1 представлены результаты экспериментов, при рассмотрении которых можно заметить следующие закономерности:

1. Водород при -196° на всех исследованных окислах при заполнении монослоя адсорбируется только на Ме-центрах адсорбции (¹, ³). Это заключение следует, в частности, из того, что при окислительно-восстановительных превращениях одного и того же исходного образца окисла данного металла, проведенных в условиях, исключающих спекание поверхности, на всех образующихся при этом окислах (содержащих одинаковое количество металла) водород адсорбируется в одинаковых количествах.

2. Азот при -196° адсорбируется как на Ме-, так и на О-центрах адсорбции, имеющих на поверхности каждого окисла (¹, ³). Это следует, в частности, из того, что при переходе от нижнего окисла к высшему количество азота в заполненном монослое на поверхности окислов данного металла линейно возрастает с увеличением общего количества металла и кислорода в окисле.

3. Количество азота, монослойно адсорбированного на поверхности каждого окисла, не изменяется при изменении температуры от -196 до -210 и -220° . Этот результат указывает на то, что уже при -196° адсорбция азота приводит к заполнению всех Ме- и О-центров адсорбции на поверхности этих окислов.

4. При понижении температуры адсорбции от -196 до -220° количество водорода, адсорбирующегося в заполненном монослое на поверхности

Адсорбция водорода и азота на образцах окислов V, U и Mn

№№ опытов	Адсорбент	Т. адс., °C	$P_{m'}$ мм рт. ст.	$a_0 \cdot 10^{14}$, моль	A_0	Me_xO_y	A_0/n
V_2O_4 (обр. № 4), $Q = 2,6190$ г = $1,578 \cdot 10^{-2}$ моля							
19, 21	H ₂	-196	100	2,02	0,0128	2	0,0064
20	H ₂	-220	200	4,04	0,0256	4	0,0064
22, 24	N ₂	-196	300	6,05	0,0384	6	0,0063
V_2O_5 (обр. № 5), $Q = 2,8717$ г = $1,578 \cdot 10^{-2}$ моля							
27	H ₂	-196	100	2,02	0,0128	2	0,0064
28	H ₂	-220	250	5,05	0,0320	5	0,0064
26	N ₂	-196	350	7,06	0,0448	7	0,0064
26а	N ₂	-210	350	7,06	0,0448	7	0,0064
26б	N ₂	-220	350	7,06	0,0448	7	0,0064
V_2O_3 (обр. № 6) $Q = 2,3664$ г = $1,578 \cdot 10^{-2}$ моля							
(14)	H ₂	-196	(103)	2,08	0,0132	2	0,0066
40	(C ₂ H ₅) ₂ O	+25	100	2,02	0,0128	2	0,0064
31	H ₂	-220	150	3,03	0,0192	3	0,0064
30, 39	N ₂	-196	250	5,05	0,0320	5	0,0064
33	N ₂	-210	250	5,05	0,0320	5	0,0064
MnO_2 (обр. № 1), $Q = 6,414$ г = $0,07378$ моля							
3	H ₂	-196	220	2,92	0,0039	1	0,0039
4, 19	H ₂	-220	440	5,84	0,0078	2	0,0039
1, 2	N ₂	-196	660	8,74	0,0118	3	0,0038
11	N ₂	-220	660	8,74	0,0118	3	0,0038
Mn_3O_4 (обр. №№ 2 и 4), $Q = 5,627$ г = $0,02459$ моля							
22, 23, 59	H ₂	-196	220	2,92	0,0118	3	0,0039
24, 25	H ₂	-220	290	3,85	0,0155	4	0,0038
20, 21, 60	N ₂	-196	505	6,68	0,0272	7	0,0039
26, 27	N ₂	-220	505	6,68	0,0272	7	0,0039
MnO (обр. № 3), $Q = 5,233$ г = $0,07378$ моля							
43, 44	H ₂	-196	220	2,92	0,0395	1	0,0039
45, 46	H ₂	-220	220	2,92	0,0395	1	0,0039
41, 42, 55	N ₂	-196	440	5,82	0,0789	2	0,0039
51	N ₂	-220	440	5,82	0,0789	2	0,0039
UO_3 (обр. № 1), $Q = 7,1971$ г = $0,02516$ моля							
2	H ₂	-196	135	1,79	0,0071	1	0,0071
3	H ₂	-220	270	3,58	0,0142	2	0,0071
1	N ₂	-196	540	7,15	0,0284	4	0,0071
4	N ₂	-220	540	7,15	0,0284	4	0,0071
U_3O_8 (обр. № 2), $Q = 7,0630$ г = $0,008386$ моля							
14	H ₂	-196	135	1,79	0,0213	3	0,0071
15	H ₂	-220	225	2,98	0,0354	5	0,0071
13	N ₂	-196	496	6,57	0,0783	11	0,0071
13а	N ₂	-220	496	6,57	0,0783	11	0,0071
UO_2 (обр. № 3), $Q = 6,7946$ г = $0,02516$ моля							
18	H ₂	-196	135	1,79	0,0071	1	0,0071
19	H ₂	-220	135	1,79	0,0071	1	0,0071
17	N ₂	-196	405	5,36	0,0213	3	0,0071
17а	N ₂	-220	405	5,36	0,0213	3	0,0071

некоторых окислов, не изменяется, тогда как для других окислов увеличивается весьма значительно, хотя и неодинаково для каждого из них. Вместе с тем количество водорода, адсорбирующегося монослойно на поверхности данного окисла при -220° , во всех случаях меньше, чем количество азота, способного адсорбироваться монослойно на поверхности того же окисла при температурах от -196 до -220° .

Сопоставление рассмотренных опытных данных и закономерностей приводит к выводу, что водород при -220° образует монослой при адсорбции не только на Ме-центрах, но и на части О-центров адсорбции, доля которых от общего их количества на поверхности для различных окислов различна.

Рассмотрим вопрос о доле О-центров адсорбции, участвующих в адсорбции водорода при -220° на поверхности различных окислов (рис. 1). Согласно рис. 1, каждый из окислов UO_2 , MnO (и, по-видимому, V_2O_5 , не полученный и не исследованный нами) при -220° адсорбируют в монослой то же количество водорода, что и при -196° . Следовательно, водород на этих окислах адсорбируется только на Ме-центрах и, таким образом, адсорбция его на О-центрах в указанных условиях не происходит.

Между тем на V_2O_5 , UO_3 и MnO_2 при понижении температуры от -196 до -220° количество водорода, адсорбирующегося в монослой, возрастает, причем, за счет адсорбции его на О-центрах, образованных теми поверхностными атомами (ионами) кислорода, которые отличают эти окислы от уже рассмотренных низших окислов. Доля таких О-центров в различных окислах различна и составляет: в $MnO_2(MnOO)$ половину от общего количества О-центров, в $V_2O_5(V_2O_2O_3)$ $3/5$ и в $UO_3(UO_2O)$ $1/3$.

Аналогичная закономерность имеет место и для промежуточных окислов $V_2O_4(V_2O_2O)$ 1 : 3; $V_2O_4(V_2O_2O_2)$ 2 : 4; $Mn_3O_4(2MnO \cdot MnOO)$ 1 : 4; $U_3O_8(UO_2 \cdot 2UO_2O)$ 2 : 8.

Таким образом, О-центры адсорбции, имеющиеся на поверхности каждого из исследованных нами окислов V, U и Mn, способные в определенных условиях адсорбировать различные адсорбаты (например, N_2 при -196°), тем не менее по своим адсорбционным свойствам заметно различаются между собой. Эти различия О-центров на поверхности каждого данного окисла установлены нами по их отношению к водороду при -220° , который адсорбируется только на поверхностных атомах (ионах) кислорода, придающих данному окислу характер высшего по отношению к самому низшему.

На основании полученных нами данных в приведенном ряду окислов V_2O_2O , $V_2O_2O_2$, $V_2O_2O_3$, UO_2 , $U_3O_8(UO_2 \cdot 2UO_2O)$, MnO , $Mn_3O_4(2MnO \cdot MnOO)$, $MnOO$ можно выделить атомы кислорода, образующие на поверхности О-центры, адсорбирующие водород при -220° (выделены жирным шрифтом), в отличие от тех, на которых адсорбции водорода в этих же условиях не происходит.

В приведенном ряду окислов можно заметить, что большую адсорбционную активность проявляют те О-центры, которые образованы атомами кислорода, удаляемыми легче чем остальные из окислов при их термическом разложении или восстановлении до низшего окисла.

Таким образом, для окислов, содержащих химически неравноценные атомы кислорода, можно сделать вывод, что чем прочнее атомы кислорода связаны с металлом, тем слабее проявляется адсорбционная активность образованных ими О-центров адсорбции и, наоборот, чем слабее в данном окисле атомы кислорода связаны с металлом, тем больше адсорбционная активность образованных ими О-центров адсорбции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Е. Мардалейшвили, С. Н. Хаджиев, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 593 (1968). ² Р. Е. Мардалейшвили, С. Н. Хаджиев, Вестн. моск. ун-та, 3, 92 (1967); 4, 15 (1967). ³ Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Даниеля, ДАН, 198, № 3 (1971). Вестн. моск. ун-та, 4, 3 (1971). ⁴ R. E. Mardaleishvili, K. A. Krieger, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 573 (1968); Кинетика и катализ, 9, № 4, 835 (1968).