

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Т. БАКУМЕНКО, академик АН УССР В. А. РОЙТЕР

О ФОРМАХ «ПОВЕРХНОСТНОГО» КИСЛОРОДА ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

В настоящей работе исследовалась энергетика хемосорбированного кислорода на пятиокиси ванадия по температурной зависимости равновесного давления кислорода, определяемого масс-спектрометрически*.

Исходные образцы готовились таблетированием продажной пятиокиси ванадия марки х.ч., переплавленной на воздухе при 700°C (образец I — 7,46 г, $S_{уд} = 3,08\text{ м}^2/\text{г}$) и марки о.ч. (образец II — 5,16 г, $S_{уд} = 6,13\text{ м}^2/\text{г}$). Таблетки дробились до зернения 1–2 мм. После стандартной обработки

(вакуумирование при 500° в течение 4 час., двухчасовая обработка кислородом при $P_{O_2} = 10$ тор, охлаждение до 50° и откачка до $P = 10^{-5}$ тор в течение часа) производилось измерение давления кислорода в интервале температур $300\text{--}600^\circ$. При каждой температуре образец выдерживался до достижения постоянного давления кислорода.

На всех исследованных образцах после стандартной обработки зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$ значительно отклонялась от линейной. При этом было замечено, что на обоих образцах наряду с десорбцией кислорода выделяются значительные количества газов с массами 44 и 28 (хроматографически определены CO_2 и N_2). Замечено также, что при температурах выше 400° давление кислорода после достижения максимального значения при данной температуре начинает падать. Дополнительная обработка стандартно подготовленных образцов при 500° в вакууме в течение 7 час. лишь несколько снижает, но не устраняет полностью выделения CO_2 и N_2 и

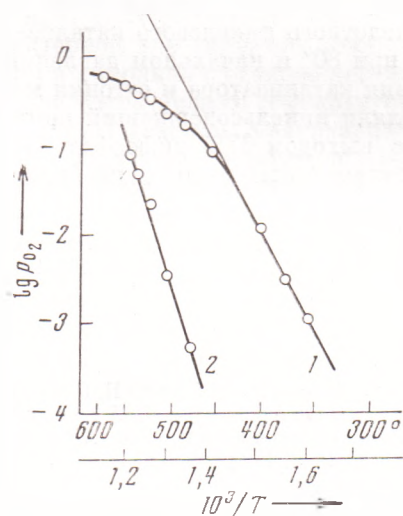


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры на стационарном образце I: 1 — после стандартной обработки, 2 — после вакуумирования при 500°

расходования кислорода при дальнейших измерениях. По-видимому, в исходных образцах даже о.ч. содержатся следы нелетучих примесей, способных, медленно окисляясь при температурах выше 400° , выделять N_2 и CO_2 . Процессы эти потребляют кислород, т.е. вносят искажения в зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$. Очевидно, расчеты теплот по графикам, полученным на таких образцах, не могли дать надежных результатов.

Устранить эти помехи удалось многократной попеременной вакуумной и кислородной ($P_{O_2} = 10$ тор) обработкой образца при 600° . После такой обработки и последующей стандартной обработки кислородом пики примесей практически исчезают, эффекта потребления кислорода во времени не наблюдается, кривые $\lg P_{O_2}(1/T)$ обратимы и пригодны для расчета теплот удаления поверхностного кислорода (q_s). На рис. 1, 1 приведен пример такой кривой для образца I. Зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$ для того же

* В выполнении эксперимента принимал участие Н. Ф. Мороз.

стационарного образца после вакуумирования его (4 часа) при 500° без последующей обработки кислородом показана кривой 2.

Как видно из рис. 1, только на стационарном образце после вакуумирования без последующей обработки кислородом зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$ линейна во всем интервале температур (кривая 2). Кривая 1, полученная на том же образце после стандартной обработки, хотя и имеет линейный участок в области 350–430°, заметно загибается книзу при температурах выше 450°. Это отклонение нельзя приписать «выжиганию» примесей, так как катализатор был предварительно доведен до стационарного состояния.

В нашей работе (1) было приведено уравнение Клаузиуса — Клапейрона с поправочным членом, учитывающим влияние степени заполнения поверхности на равновесную упругость хемосорбированного кислорода *:

$$\lg P_{O_2} = \lg K_p + 2 \lg \left(\frac{a_0 - a}{a} \right) = \frac{q_s}{4,575T} + \frac{\Delta S}{4,575} + 2 \lg \frac{a}{a_0 - a}, \quad (1)$$

где a_0 — максимальное количество молей кислорода на поверхности в состоянии насыщения, a — количество хемосорбированного кислорода в данных условиях.

Из уравнения (1) следует, что линейную зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$ даже на однородной поверхности окисла можно наблюдать только при средних заполнениях, когда $a/a_0 \rightarrow 0,5$. Предположив, что и в нашем случае отклонение от линейности (рис. 1, 1) вызвано влиянием изменения заполнения, мы попробовали использовать полученную нами кривую для приближенной оценки величин a_0 и a .

Продолжим линейный участок кривой 1 в сторону высоких температур. Такой прямой должна была бы выражаться эта зависимость, если бы поправочный член был близок к нулю **. Разница в значениях $\lg P_{O_2}$ между точками на прямой и на экспериментальной кривой для каждой температуры будет равна тогда с достаточным приближением величине поправочного члена: $\Delta \lg P_{O_2} = 2 \lg \frac{a_T}{a_0 - a_T}$, или, заменив a/a_0 через α

$$\Delta \lg P_{O_2} = 2 \lg \frac{\alpha T}{1 - \alpha T}. \quad (2)$$

Взяв по графику значения $\Delta \lg P$ для ряда температур, получаем из выражения (2) значения α_T для каждой из этих температур:

$$T = 450^\circ, \quad \Delta \lg P_T = -0,20, \quad \alpha_T = 0,44;$$

$$T = 500^\circ, \quad \Delta \lg P_T = -0,60, \quad \alpha_T = 0,33;$$

$$T = 550^\circ, \quad \Delta \lg P_T = -1,15, \quad \alpha_T = 0,20.$$

Для определения величины a_0 воспользуемся экспериментальными данными о количествах кислорода (в мол.), выделяющегося из образца при повышении температуры ($a_{T_1} - a_{T_2}$) = $a_0(\alpha_{T_1} - \alpha_{T_2})$:

$$T = 450^\circ, \quad a_0(\alpha_{350} - 0,44) = 3,064 \cdot 10^{-7},$$

$$T = 500^\circ, \quad a_0(\alpha_{350} - 0,33) = 7,717 \cdot 10^{-7},$$

$$T = 550^\circ, \quad a_0(\alpha_{350} - 0,20) = 13,68 \cdot 10^{-7}.$$

Из этого ряда комбинируем три системы уравнений с двумя неизвестными: a_0 и α_{350} и находим эти величины. Значения $\alpha_{350} = 0,515, 0,49; 0,51$ — среднее 0,51; значения $a_0 = 4,7 \cdot 10^{-6}; 4,4 \cdot 10^{-6}; 4,5 \cdot 10^{-6}$ — среднее $4,5 \cdot 10^{-6}$ мол. O_2 на образце. Разброс значений невелик.

* Аналогичное уравнение выводится также термодинамически при допущении отсутствия взаимного влияния хемосорбированных частиц (9).

** Величины q_s и ΔS принимаем в первом приближении независимыми от температуры, как это обыкновенно делается при расчетах по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Примем предварительно, что эти величины не зависят и от степени заполнения при тех малых изменениях, которые претерпевает эта величина в наших опытах.

Значение α для температуры 350°, соответствующей среднему линейному участку, близко к 0,5, и весь ход кривой может быть выражен уравнением (1). Максимальное количество кислорода a_0 невелико, соответствует всего ~2,5% монослоя, что близко к результатам, полученным при прямом исследовании адсорбции кислорода (2).

Значение теплоты, рассчитанное из кривой $1 q_s = 41$ ккал/моль O_2 , что близко к величине q_s для стандартно обработанного V_2O_5 в работе (3). По-видимому, эта кривая отражает зависимость $\lg P_{O_2}(1/T)$ для удаления с поверхности хемосорбированного кислорода. Явление насыщения поверхности при малом заполнении может быть истолковано, как это было сделано в работе (4), как признак деплетивной адсорбции. Если это так, то хемосорбированный кислород должен находиться на поверхности в форме отрицательно заряженных частиц. Это согласуется с результатами работ (5, 6), в которых методом э.п.р. показано существование анион-радикалов O_2^- и O^- на поверхности окислов-полупроводников.

Кривая 2, полученная на образце после тренировки его в вакууме, линейна во всем интервале температур. Значение q_s , рассчитанное из наклона этой прямой, равно 76 ккал/моль O_2 . Эта величина значительно выше теплоты удаления хемосорбированного кислорода, рассчитанного из кривой 1 и превышает также теплоту диссоциации V_2O_5 с образованием фазы V_2O_4 ($-\Delta H_{298} = 62$ ккал/моль O_2). По-видимому, кривая 2 относится к процессу удаления кислорода из поверхностного слоя решетки V_2O_5 без образования фазы низшего окисла. Как было показано в (7), такой процесс требует большей затраты энергии, чем процесс диссоциации V_2O_5 .

В пользу высказанных соображений о различии форм кислорода, удаляемого с поверхности V_2O_5 после стандартной предварительной обработки (кривая 1) и после вакуумирования (кривая 2), говорят также вычисленные нами значения ΔS этих процессов: в первом случае $\Delta S_{773^\circ K} = 51$ э.е., во втором $\Delta S_{773^\circ K} = 87$ э.е.

Сравнивая эти значения ΔS со значением энтропии образующегося молекулярного кислорода, которая при этой температуре равна 56 э.е. (8), находим, что в первом случае ΔS близка к этой величине, т.е. при удалении кислорода с поверхности энтропия системы ($V_2O_5 + O_2$) практически не изменяется или лишь немного уменьшается, что возможно, если кислород находился в состоянии, хемосорбированном на поверхности.

Во втором случае ΔS при снятии кислорода с поверхности значительно превышает 56 э.е. Следовательно, удаление некоторого количества кислорода приводит к увеличению неупорядоченности кристалла окисла, росту его энтропии. Наше предположение, что в этом случае мы имеем дело с удалением некоторого количества кислорода, находившегося ранее в форме O^2 в поверхности кристаллической решетки, соответствует наблюдаемому факту. Удаляя из поверхностного слоя кристалла атомы кислорода, мы оставляем в решетке примеси либо в виде избыточных электронов, либо в виде примесных ионов V^{4+} , что должно нарушать порядок в кристалле, повышать его энтропию.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
10 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Т. Бакуменко, В. А. Ройтер, Катализ и катализаторы, в. 9, 76 (1972).
- ² Л. Я. Марголис, Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 415. ³ В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 2, 312 (1968).
- ⁴ В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, 3, в. 3, 343 (1962).
- ⁵ V. A. Shvets, M. E. Sarichev, V. B. Kazansky, J. Catal., 11, 378 (1968).
- ⁶ В. А. Шведа, В. М. Воротынец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 10, в. 2, 356 (1969).
- ⁷ Г. И. Голодец, Ю. М. Пятницкий, В. В. Гончарук, Теоретич. и эксп. хим., 4, в. 1, 53 (1968).
- ⁸ Д. Сталл, З. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., 1971, стр. 234.
- ⁹ О. М. Полтораки, Лекции по химической термодинамике, М., 1971, стр. 200.