

Э. Г. ИСМАИЛОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Н. Г. МАКСИМОВ,
А. А. ДАВЫДОВ, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ПРЕАДСОРБИРОВАННОЙ ОКСИ УГЛЕРОДА НА SnO_2 И ZnO НА ОБРАЗОВАНИЕ ИОН-РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 10 XII 1973)

Хорошо известно (¹), что образование различных ион-радикальных форм адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов наблюдается только тогда, когда катализатор перед адсорбцией был предварительно восстановлен, как правило, при достаточно высокой температуре каким-либо восстановителем. Высказано предположение (²), что совместная адсорбция O_2 и C_3H_6 на Mo-Mg -окисном катализаторе приводит к переносу электрона с пропилена на кислород. Недавно замечено (³), что кислород, сорбируемый после адсорбции CO на Cr_2O_3 , способствует резкому снижению температуры десорбции образованных CO карбоксилатных групп. Это свойство в дальнейшем было использовано (⁴) для детального обсуждения механизма окисления CO .

Окись олова. Образцы SnO_2 с площадью $20 \text{ м}^2/\text{г}$ были приготовлены по методике, описанной ранее (⁵). Перед адсорбцией CO образцы прогревались в кислороде при 450°C и давлении кислорода 30 тор в течение 1 часа, затем избыточный кислород откачивался при 20° в течение 5–10 мин. до остаточного давления 10^{-2} тор (окисленные образцы). Адсорбция кислорода на таких образцах не сопровождается появлением спектров э.п.р. ион-радикалов O_2^- . Адсорбция CO и O_2 на этих образцах проводилась при комнатной температуре. Для сопоставления спектров э.п.р. были приготовлены образцы SnO_2 , восстановленные тренировкой в вакууме при 450° в течение 1 часа.

В окисленных образцах SnO_2 наблюдается небольшой сигнал э.п.р. объемных ионов Sn^{3+} (рис. 1, а). Адсорбция CO (давление $5\text{--}10^{-2}$ тор) при 25° на таких образцах сопровождается резким уширением сигнала э.п.р. ионов Sn^{3+} (рис. 1, б). Адсорбция кислорода на образце с преадсорбированной CO приводит к появлению при комнатной температуре большого сигнала э.п.р. ион-радикала O_2^- (рис. 1, в). Если адсорбцию кислорода проводить при 77°K , то спектр э.п.р. O_2^- также наблюдается, но интенсивность его существенно меньше. Отметим, что образование ион-радикалов сопровождается сужением сигнала э.п.р. ионов Sn^{3+} — спектр

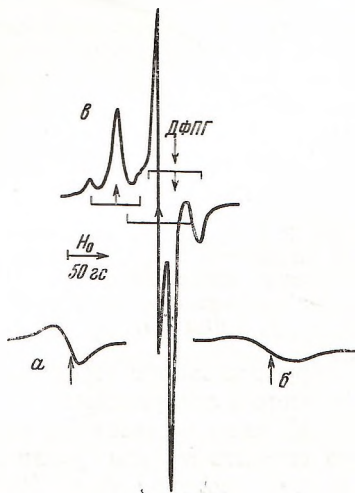


Рис. 1. Спектры э.п.р. окисленной SnO_2 : а — исходный образец, б — после адсорбции CO , в — после адсорбции O_2 на образце с преадсорбированной CO

возвращается в исходное состояние (рис. 1, а). Найдено, что интенсивность сигнала O_2^- возрастает с увеличением количества преадсорбированной СО (рис. 2). Для сравнения отметим, что если образец с адсорбированной СО нагреть до 150–200° С, т. е. произвести восстановление, а затем адсорбировать кислород при 25°, то интенсивность сигнала э.п.р. O_2^- на порядок меньше, чем на образцах с преадсорбированной СО.

Образующиеся после преадсорбции СО ион-радикалы O_2^- характеризуются параметрами спектров э.п.р. (табл. 1, радикал 2), несколько отличающимися от параметров

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. ион-радикалов O_2^- на поверхности SnO_2

1.	$g_y = 2,049$ $A_y = 47$	$g_z = 2,009$ $A_z = 58$	$g_x = 2,003$ $A_x = 47$ $a_0 = 50,6$	Sn^{2+} 300° С	$\rho_{sp} = 0,017$
2.	$g_y = 2,027$ $A_y = 34$	$g_z = 2,009$ $A_z = 40$	$g_x = 2,003$ $A_x = 34$ $a_0 = 38$	Sn^{4+} <100° С	$\rho_{sp} = 0,011$
3.	$g_y = 2,026$ $A_y = 27,5$	$g_z = 2,009$ $A_z = 34$	$g_x = 2,003$ $A_x = 25,5$ $a_0 = 29$	Sn^{4+} 200° С	$\rho_{sp} = 0,01$

чающимися от параметров ион-радикалов, обычно наблюдаемых для SnO_2 (5). Анализ показывает, что для нового радикала 2, как и для радикала 3, характерна стабилизация на ионах Sn^{4+} . Однако, как видно из табл. 1,

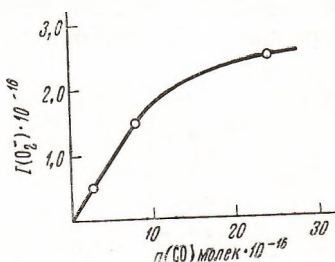


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала э.п.р. O_2^- от количества адсорбированной СО (O_2 адсорбирован после адсорбции СО)

параметры с.т.с. приведенных радикалов различны. Установлено, что термическая устойчивость радикала 2 гораздо ниже, чем радикала 3, несмотря на близость значений g -факторов, радикалы 2 исчезают при кратковременном прогреве при 100–110° в течение 10 мин., в то время как радикалы 3, полученные в идентичном эксперименте на восстановленных образцах, устойчивы до 200°.

Как видно из данных табл. 1, одним из отличий спектров э.п.р. ион-радикалов на SnO_2 , например, по сравнению с ион-радикалами, стабилизированными на ионах V^{5+} (6), является приблизительная аксиальность с.т.с., а также то, что наибольшее значение A наблюдается вокруг «среднего» значения g -фактора (z -направление). Причиной этого в следующем.

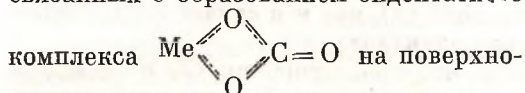
Из схем образования связи ион-радикала O_2^- с металлом (рис. 3) можно оценить вклады различных механизмов возникновения анизотропии с.т.с. от пзотопов олова (5) (в табл. 2 дан теоретический тензор с.т.с., связанный с осями рис. 3). Расчет вклада в с.т.с. за счет прямого диполь-дипольного взаимодействия (a') приводит к значениям, существенно меньшим экспериментально наблюдаемой анизотропии для всех ион-радикалов.

Третий вклад (ϵ'), обусловленный делокализацией неспаренного электрона с м.о. π_z^* на $4d_{xy}$ -орбиту (рис. 3, а), также оказывается малым ($\rho_{dxy} < 0,0002$) (5). Появление составляющей (δ') вызвано спиновой поляризацией донорно-акцепторных связей, образованных м.о. O_2^- с орбитами Sn. Для этого существенно учитывать перекрывание связывающей орбиты м.о. π_z с $5p_z$ - и $5s$ -орбитами Sn (рис. 3, б). Оценки показывают (5), что разумные значения ρ_{sp} (табл. 2) приводят к удовлетворительному соответствию экспериментально наблюдаемым значениям анизотропии с.т.с. Попутно заметим, что данная модель дает максимальное значение анизо-

тропии с.т.с. в z -направлении. Возможен также перенос неспаренного электрона с м.о. π_z^* на $5p_y$ -орбиту Sn (рис. 3, ϵ), однако в этом случае максимум анизотропии наблюдался бы в y -направлении, что не соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, в результате проведенного анализа ясно, что стабилизация ион-радикалов O_2^- на поверхности SnO_2 , кроме эффекта кристаллического поля, снимающего вырождение π_x^* - и π_z^* -орбит (⁷), обусловлена образованием донорно-акцепторных σ -связей, связывающей орбиты ион-радикала с p , s -орбитами Sn.

Резкое уменьшение термоустойчивости для радикала 2 (табл. 1), образующегося при наличии предадсорбированного CO, может быть понято при анализе форм адсорбции CO на поверхности SnO_2 . Адсорбция CO при 25° на окисленной при 500° поверхности SnO_2 приводит к появлению в спектрах и.-к. полос поглощения 1260 и 1630 cm^{-1} , связанных с образованием бидентатного



сти (⁸). Образование ее соответствует процессу восстановления, так как появляющиеся неспаренные электроны упирают исходный сигнал э.п.р. Sn^{3+} (рис. 1, ϵ). Этот процесс не проходит далеко при данных условиях восстановления, поскольку обычный процесс восстановления предусматривает удаление карбонатов с поверхности (удаление решеточного кислорода) и локальное восстановление ионов Sn^{4+} до диамагнитных ионов, не проявляющихся при адсорбции кислорода. Подтверждением возможности глубокого восстановления SnO_2 является наблюдение ион-радикалов O_2^- , стабилизированных не только на ионах Sn^{4+} , но и на ионах Sn^{2+} (⁵). В данных условиях предадсорбции CO наблюдаются только ион-радикалы O_2^- , стабилизированные на ионах Sn^{4+} (рис. 1, ϵ). Описанные выше свойства карбонатных структур

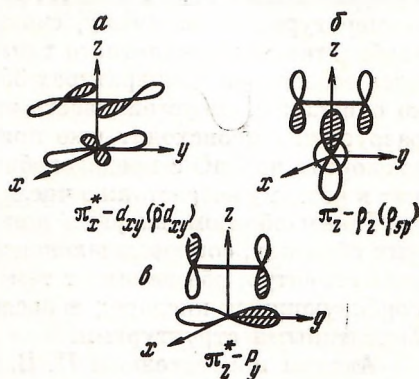


Рис. 3. Схема связей O_2^- на SnO_2

Таблица 2

Вклады в тензор с.т.с. пов-радикалов O_2^- на поверхности SnO_2

	x	y	z	
a'	0,89	0,75	-1,64	
b'	-260 ρ_{py}	-260 ρ_{py}	+520 ρ_{py}	$\rho_{py} < 0$
c'	+320 ρ_{dxy}	+320 ρ_{dxy}	-640 ρ_{dxy}	$\rho_{dxy} > 0$

цинка, полученной разложением оксалата цинка. Образцы ZnO , как и SnO_2 , окислялись в кислороде при 450°. В спектре э.п.р. наблюдался небольшой сигнал с $g=2,01$ (вероятно, V-центр) (⁹). Адсорбция CO на окисленном образце при 70–80° приводит к уменьшению этого сигнала и появлению интенсивного сигнала Zn^{1+} . Последующая адсорбция кислорода при комнатной температуре на таком образце сопровождается образованием ион-радикалов O_2^- , параметры спектров э.п.р. которых хорошо совпадают с литературными данными (⁹), и интенсивность сигнала ионов Zn^{1+} при этом существенно уменьшается. Отметим, что ион-радикалы образуются также и при адсорбции кислорода при 77° К, но интенсивность сигнала при

тур на поверхности позволяют прийти к единственному выводу, что понижение термоустойчивости O_2^- связано с дальнейшим взаимодействием карбонатов и ион-радикалов на поверхности, сопровождающимся разрушением карбонатов.

Окись цинка. Были изучены образцы окиси

этом ниже. Кроме того, во всех случаях интегральная интенсивность появляющихся ион-радикалов больше числа исчезнувших ионов Zn^{1+} , как и в случае ионов Sn^{3+} для SnO_2 . Если образец с адсорбированной СО нагреть до $160\text{--}170^\circ$, т. е. произвести частичное разложение поверхностных карбонатов, то интенсивность сигнала O_2^- после адсорбции кислорода оказывается примерно в 5 раз ниже, чем для адсорбции O_2 на образец с преадсорбированным СО. Таким образом, как SnO_2 , так и для ZnO наблюдаются одинаковые особенности образования ион-радикалов.

Адсорбция СО при 20° на образце ZnO приводит к появлению в и.-к. спектрах полос в области $1310\text{--}1320$, $1340\text{--}1390$, $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, а также полосы 2187 см^{-1} . Полоса 2187 см^{-1} может быть приписана обратимой адсорбции СО в виде $\text{Zn}\text{--O}\dots\text{C}\equiv\text{O}$ (¹⁰). Ее исчезновение при повышении температуры, по-видимому, связано с переходом в карбонат. Структуры карбонатно-карбоксилатного типа удерживаются на поверхности и удаляются только при температурах 350° и выше. Однако напуск кислорода резко снижает термоустойчивость этих структур — в атмосфере кислорода их разрушение происходит уже при 150° . Как отмечалось выше, адсорбция кислорода на ZnO с преадсорбированной СО, как и в случае SnO_2 , приводит к резкому возрастанию числа ион-радикалов.

Таким образом, впервые показано, что преадсорбция СО на окисленных образцах, сопровождающаяся образованием карбонатно-карбоксилатных структур, обеспечивает тем самым легкий перенос электрона на адсорбирующийся кислород и последующее взаимодействие ион-радикалов с окисленными структурами.

Авторы признательны П. В. Счастневу за советы и обсуждение результатов.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
19 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Lunsford, *Catalysis Rev.*, v. 8, 135 (1973); V. B. Kazansky, V. A. Shvets et al., *Proc. V Intern. Congr. Catal.*, Miami Beach, USA, 1972. ² К. Н. Спирidonov, А. А. Радушин, О. В. Крылов, ДАН, т. 205, 134 (1972). ³ А. А. Давыдов, Ю. М. Шекочин, Н. П. Кейер, *Кинетика и катализ*, т. 10, 1341 (1969). ⁴ В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков и др., ДАН, т. 214, № 6 (1974). ⁵ В. Ф. Ануфриенко, Н. Г. Максимов и др., ДАН, т. 209, 372 (1973). ⁶ В. М. Ворогинцев, В. А. Швецу и др., *Кинетика и катализ*, т. 12, 1020 (1971). ⁷ Р. Н. Kasai, *J. Chem. Phys.*, v. 43, 3322 (1965). ⁸ Л. Лутл, *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*, М., 1967. ⁹ R. J. Kokes, *Intern. Congr. Cat.*, Amsterdam, 1964. ¹⁰ G. H. Taylor, S. A. Amberg, *Canad. J. Chem.*, v. 39, 535 (1961).