

А. М. ГРИЦОВ, В. А. ШВЕЦ,  
член-корреспондент АН СССР В. Б. КАЗАНСКИЙ

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДВОЕСВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА В НАНЕСЕННЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

Спектроскопическое изучение состояния кислорода на поверхности окислов представляет большой интерес для понимания механизма действия окисных катализаторов реакций окисления. До последнего времени подавляющее большинство исследований такого рода проводилось с использованием инфракрасной спектроскопии или электронного парамагнитного резонанса. В настоящей работе для этой цели применена люминесцентная методика (1). В качестве объектов исследования нами были выбраны ванадийсиликатный (ВС) катализатор, оптические спектры отражения которого были изучены нами ранее (2), а также молибденсиликатный (МС) и ванадийсиликатный катализатор, промотированный окисью натрия (НВС). Содержание ванадия и молибдена в катализаторах составляло 0,7 вес.%. Соотношение между атомами ванадия и натрия в НВС катализаторе равнялось 2 : 1.

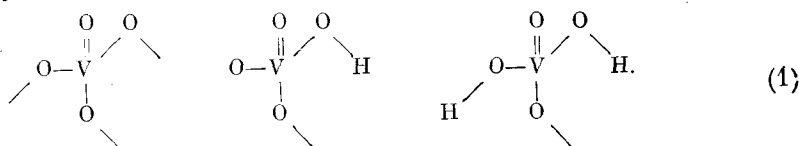
### Результаты эксперимента и их обсуждение

Оптический спектр отражения ВС катализатора (рис. 1а), описанный нами ранее (2), обусловлен переходом с переносом заряда  $S_0 \rightarrow S_1$  с орбитали  $t_1$ , принадлежащей ионам кислородных лигандов, на орбиталь ( $e$ ), принадлежащую в основном иону  $V^{3+}$ , находящемуся в тетраэдрической координации. Облучение в полосе с переносом заряда сопровождается люминесценцией, время спада интенсивности послесвечения которой  $\tau = 21$  мсек. Как известно, такими временами жизни обладают триплетные электронно-возбужденные состояния, т. е. нами наблюдается фосфоресценция с триплетного уровня  $T_1$  поверхностного комплекса, на который энергия возбуждения переходит с уровня  $S_1$  путем интеркомбинационной конверсии.

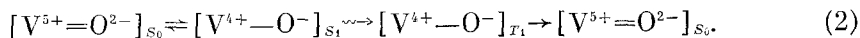
При возбуждении светом в диапазоне 27,0–32,0 тыс.  $\text{см}^{-1}$  спектр фосфоресценции ВС катализатора (рис. 1б) меняет интенсивность, но форма его сохраняется. Изменение интенсивности происходит, по-видимому, за счет изменения квантового выхода фосфоресценции в зависимости от энергии возбуждающего света. Постоянство формы спектра свидетельствует о том, что в катализаторе имеется лишь один вид центров свечения. В пользу такого вывода говорит также и наличие только одного максимума в спектре возбуждения фосфоресценции (рис. 2а).

В спектре фосфоресценции ВС катализатора ясно различима система максимумов интенсивности, которая возникает в результате высвечивания с основного колебательного подуровня возбужденного состояния  $T_1$  на различные колебательные подуровни основного состояния  $S_0$ . Экстраполяция к основной частоте колебания в рамках теории колебаний ангармоничного осциллятора дает величину  $1050 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ , которая является характерной для колебаний по двойной связи  $\text{Me}=\text{O}$  (3). Поэтому очевидно, что поверхностные комплексы содержат двойную связь ванадий — кислород и имеют

одну из следующих возможных структур:



Кроме того, наличие колебательной структуры в спектре флюоресценции позволяет сделать заключение, что энергия возбуждения сосредоточена на двойной связи. Все это дает возможность описать механизм флюоресценции следующей схемой:



Наличие колебательной структуры позволяет проследить ход потенциальной кривой основного состояния в довольно широком интервале изменения длины связи ванадий — кислород (от первого до пятого колебательного уровня). Обращает на себя внимание высокий коэффициент ангармоничности, равный 0,03, что говорит о весьма медленном уменьшении прочности связи по мере увеличения расстояния металл — кислород. Экстраполяция к точке схождения колебательных уровней ( $\Delta\bar{\nu}=0$ ) показывает, что нижнему участку потенциальной кривой отвечает энергия разрыва связи 36 ккал/моль, которая, очевидно, является слишком низкой величиной для полного отрыва атома кислорода от иона ванадия. Действительно, даже если положить теплоту адсорбции молекулярного кислорода равной нулю, то прочность кислород — металл окажется равной половине

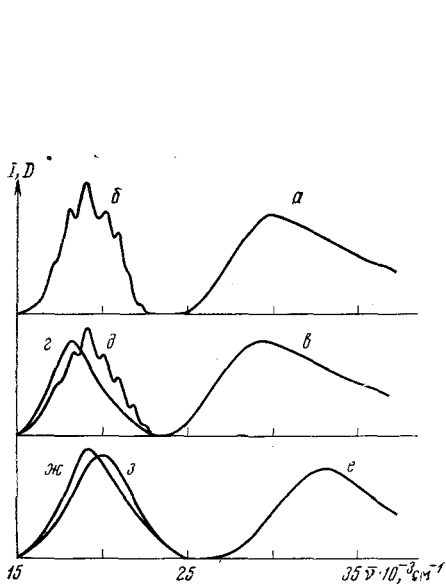


Рис. 1

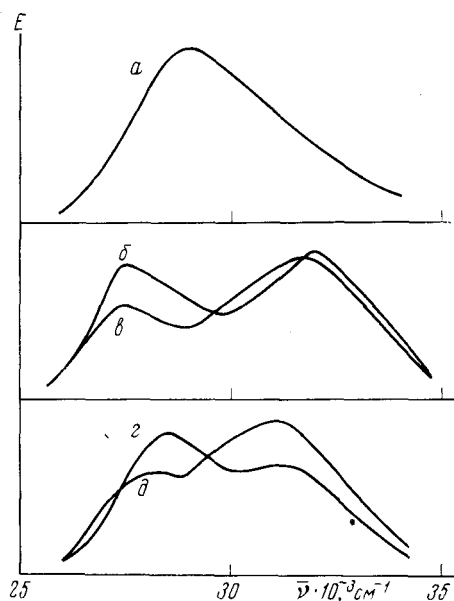


Рис. 2

Рис. 1. Оптический спектр (а) и спектр флюоресценции ванадийсиликатного образца (б); в — оптический спектр и спектры флюоресценции (г, д) при возбуждении светом 28,0 и 31,5 тыс. см<sup>-1</sup> соответственно патрийванадийсиликатного образца; е — оптический спектр и спектры флюоресценции (ж, з) при возбуждении светом 29,0 и 33,0 тыс. см<sup>-1</sup> соответственно молибденсиликатного образца

Рис. 2. Спектры возбуждения флюоресценции ванадийсиликатного образца (а), — натрийванадийсиликатного образца (б, в) при регистрации на частотах 18,5 и 20 тыс. см<sup>-1</sup> соответственно и спектры молибденсиликатного образца (г, д) при регистрации на частотах 18,5 и 20 тыс. см<sup>-1</sup> соответственно

прочности связи в молекуле кислорода, т. е. около 60 ккал/моль. Если же предположить, что теплота адсорбции молекулярного кислорода лежит в пределах 40–70 ккал/моль, как это имеет место для чистой пятиокиси ванадия (<sup>4</sup>), то соответствующая величина возрастает до 80–95 ккал/моль. Из сказанного очевидно, что полная потенциальная кривая двойной связи ванадий — кислород не может описываться простой функцией Морзе, а должна иметь более сложную форму с дополнительным перегибом или минимумом, как это представлено на рис. 3. При этом можно предположить, что начальный участок кривой отвечает разрыву  $\pi$ -составляющей,

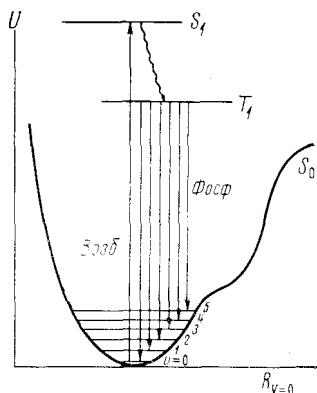


Рис. 3. Потенциальная кривая связи  $V^{3+}=O^{2-}$  поверхностного комплекса

а конечный —  $\sigma$ -составляющей в двойной связи. Точка перегиба при этом будет отвечать «односвязанному» кислороду. Рассмотрим природу этого состояния более детально.

Прежде всего, обращает на себя внимание, что потенциальная кривая основного состояния не пересекается с потенциальными кривыми синглетного и триплетного возбужденного состояний поверхностного комплекса, поскольку минимумы этих кривых расположены очень высоко: 25 000 и 19 000  $\text{см}^{-1}$ , или 72 и 55 ккал/моль, соответственно (рис. 3). Кроме того, если бы эти кривые пересекались, то осуществлялся бы безызлучательный переход в основное состояние и наблюдение спектра флуоресценции было бы принципиально невозможным. Очевидно поэтому, что разрыв двойной связи металл — кислород не может происходить путем последовательного переноса двух электронов по схеме, аналогичной

(2), и что промежуточное состояние не может отвечать образованию поверхностных радикалов  $O^-$ .

По-видимому, при постепенном разрыве двойной связи  $V^{3+}=O^{2-}$  и сопровождающей этот процесс «разрядке» кислорода происходит перенос на ион ванадия электронной пары с образованием промежуточного состояния кислорода с дефицитом электронной пары. Возможно, это состояние и является активной формой кислорода в реакциях селективного окисления, для которых ранее неоднократно отмечалась важная роль двосвязанного кислорода (<sup>5</sup>).

Оптический спектр НВС катализатора (рис. 1в) имеет такую же форму, как и спектр ВС, однако наблюдается батохромный сдвиг края полосы с переносом заряда на  $1000 \text{ см}^{-1}$ . При облучении такого образца светом в полосе с переносом заряда также наблюдается флуоресценция, однако в этом случае форма ее спектра зависит от частоты возбужденного света (рис. 1з, д). Так, при возбуждении светом с частотой  $31,5 \text{ тыс. см}^{-1}$  спектр флуоресценции практически совпадает со спектром ВС катализатора, а при возбуждении на частоте  $28,0 \text{ тыс. см}^{-1}$  максимум спектра сдвинут на  $1000 \text{ см}^{-1}$  в красную область и в нем полностью отсутствует колебательная структура. В спектре возбуждения флуоресценции НВС катализатора имеется два максимума (рис. 2б, в), соотношение между интенсивностями которых изменяется в зависимости от того, производится ли регистрация на частоте, соответствующей первому максимуму спектра флуоресценции или второму. На основании этих экспериментальных данных представляется возможным сделать вывод, что в НВС катализаторе есть два различных центра свечения. Таким образом, введение в ВС катализатор ионов натрия приводит к появлению поверхностных комплексов ванадия, отличных от тетраэдрических.

Оптический спектр МС катализатора (рис. 1е) подобен спектру ВС, с краем полосы, сдвинутым в ультрафиолетовую область на  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ .

Хорошо известно (<sup>6</sup>), что спектры комплексов  $\text{Mo}^{6+}$  с кислородсодержащими лигандами в растворах имеют максимум поглощения в области 30—37 тыс.  $\text{см}^{-1}$  и обусловлены переходом с переносом заряда. Очевидно, спектр МС катализатора, так же как и спектр ВС, является спектром с переносом заряда.

Облучение МС катализатора в полосе с переносом заряда сопровождается фосфоресценцией ( $\tau=2$  мсек), спектр которой изменяет свою форму при возбуждении светом различных частот (рис. 1ж, з). В спектре полностью отсутствует колебательная структура. В связи с тем, что у ВС катализатора наблюдается сильная зависимость ширины колебательных полос от температуры, нами были проведены измерения спектра фосфоресценции МС катализатора при  $4,2^\circ\text{K}$  с целью обнаружения колебательной структуры. Однако и в этом случае она не наблюдалась. Изменение формы спектра фосфоресценции в зависимости от частоты возбужденного света позволяет все же, как и в случае НВС катализатора, сделать вывод о наличии в катализаторе двух типов поверхностных комплексов молибдена. Этот вывод подтверждается также наличием в спектре возбуждения фосфоресценции двух максимумов (рис. 2г, д).

Изложенные результаты показывают большие возможности, открывающиеся при изучении неоднородности и состояния кислорода на поверхности окислов по спектрам возбуждения и испускания фосфоресценции.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 XII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Грицков, В. А. Швеу, В. Б. Казанский, Тр. Инст. катализа СО АН СССР, в. 4, 120 (1974). <sup>2</sup> А. М. Грицков, В. А. Швеу, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, т. 14, 1062 (1973). <sup>3</sup> Сб. Колебательные спектры в неорганической химии, под ред. Ю. Я. Харитоновой, «Наука», 1971. <sup>4</sup> Т. Т. Бакуши, В. А. Ройтер, ДАН, т. 212, 392 (1973). <sup>5</sup> Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Л., 1967. <sup>6</sup> С. К. Jorgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes Oxford, 1962.