

Р. Е. МАРДАЛЕИШВИЛИ, Ж. Я. СМОРОДИНСКАЯ
О ДВУХ ФОРМАХ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА УГЛЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 XII 1971)

В предыдущих сообщениях на примере Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (¹), а также высших и низших окислов ванадия, урана и марганца (²), было показано, что на поверхности этих соединений имеются два типа центров адсорбции, значительно различающихся по прочности связи с молекулами адсорбата и представляющие собой поверхностные атомы (ионы) металла и кислорода окисла. Соотношение количеств этих двух типов центров совпадает с соотношением количеств металла и кислорода в каждом данном окисле.

В этой связи представлялось интересным исследовать адсорбцию различных газов и паров на металлах и угле, состоящих, в отличие от окислов, лишь из одного типа атомов. В настоящем сообщении приводятся опытные данные, полученные при исследовании адсорбции на графитированном пиролизном коксе. В качестве адсорбатов использовались N_2 , H_2 , CO , Ar , O_2 и C_2H_4 . Методика адсорбционных измерений описана ранее (³).

Количество вещества в заполненном монослое определялось по изотерме адсорбции, построенной в координатах $P_p - P_0$, где P_0 — давление газа в перепускном сосуде объемом $V = 37,5$ см³, находящемся при температуре $24 \pm 2^\circ$, P_p — равновесное давление адсорбата над адсорбентом. Экстраполяция линейного участка этой изотермы к значению $P_p = 0$, позволяет определить значение P_m , связанное с количеством вещества в заполненном монослое соотношением

$$a_0 = (V/RT)P_m \text{ моля.}$$

Измерения адсорбции проводились при температурах -196 , -210 и -220° . Охлаждение ячейки с адсорбентом до температуры -210 и -220° достигалось путем интенсивного испарения жидкого азота, находящегося в герметизированном сосуде (2 л) Дьюара вместе с ячейкой и термопарой. При непрерывной откачке паров азота ротационным насосом в зависимости от продолжительности испарения можно получить два устойчивых в течение 1—1,5 час. значения температур: одно — -210° , равное температуре плавления азота, или другое — в наших опытах $-220 \pm 1^\circ$, определяемое стационарным давлением азота, достигаемым при равенстве скоростей испарения азота и его откачки.

Использовавшиеся в наших опытах образцы адсорбента представляли собой пиролизный кокс, графитированный прокаливанием при 2700° . Зерна его размером $\sim 0,2$ мм, полученные измельчением компактной массы и просеиванием через сита, помещались в кварцевую ячейку, которая через кварц-молибденовый переход припаивалась к молибден-коваровому переходу установки. Последняя представляет собой цельнопапаянную систему, собранную с использованием кранов из нержавеющей стали с сильфонами, не требующих применения вакуумной смазки.

Перед каждым измерением ячейка с адсорбентом нагревалась до 400 — 500° при непрерывной откачке выделяющихся газов ртутными диффузионными насосами до достижения в системе давления 1 — $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

Были проведены три серии опытов с образцами графитированного кокса различного происхождения весом соответственно 5, 10 и 25 г. В ходе

каждой серии опытов образцы графитированного кокса несколько раз прогревались при 500° в атмосфере водорода (200—300 мм рт. ст.). Очищеного путем диффузии через палладий. Хотя при этом имело место образование некоторых количеств метана, идентифицированного масс-спектрометрически, тем не менее, адсорбционная емкость образца адсорбента (контролируемая низкотемпературной адсорбцией азота) оставалась постоянной. Во всех трех сериях опытов получены идентичные закономерности адсорбции. Поэтому в настоящем сообщении мы приводим результаты лишь третьей серии опытов, проведенной с большим количеством адсорбента (табл. 1).

Таблица 1

Количества различных адсорбатов в монослое поверхности графитированного кокса

| №№ опыта | Адсорбат | Т. адс., °С | P_m , мм рт. ст. | a_0 , ммоль | A_0 , ммоль/г | A_0' , ммоль адсорбата на 1 моль адсорбента |
|----------|---|-------------|--------------------|---------------|-----------------|---|
| 1 | N ₂ | —196 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 2 | CO | —196 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 3 | Ar | —196 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 4 | O ₂ | —196 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 5 | H ₂ | —196 | 91 | 0,2 | 0,008 | 0,096 |
| 6 | C ₂ H ₄ | — 78 | 91 | 0,2 | 0,008 | 0,096 |
| 7 | H ₂ | —220 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 8 | N ₂ | —210 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 9 | N ₂ | —220 | 182 | 0,4 | 0,016 | 0,192 |
| 10 | N ₂ /C ₂ H ₄ | —196—109 | 122 | | | |

При рассмотрении изотерм, представленных на рис. 1, можно видеть, что N₂, CO, Ar и O₂ адсорбируются в заполненном монослое в одинаковых количествах, равных в единицах P_m 182 мм рт. ст. В абсолютных единицах эти количества составляют 0,016 ммоль/г или 0,192 ммоль адсорбата на 1 моль адсорбента. Такое постоянство количества различных адсорбатов, заполняющих монослой, находится в противоречии с существующим в литературе представлением⁽⁴⁾ о различии посадочных площадок этих газов при их физической адсорбции (модель плотной упаковки) и свидетельствует в пользу их адсорбции на дискретных центрах адсорбции*.

Между тем этилен при —78° и водород при —196° в заполненном монослое адсорбируются также в одинаковом количестве (91 мм рт. ст.), но вдвое меньшем, чем количество вещества в монослое для первой группы газов. Различие в поведении этих двух групп веществ вряд ли можно объяснить различием их посадочных площадок, поскольку во вторую группу газов входит водород, для которого нет оснований считать, что размер посадочной площадки его молекул превышает таковые для N₂, CO, O₂ и Ar.

Формальным объяснением различия количеств веществ в заполненном монослое для этих двух групп адсорбатов могло бы быть признание существования на поверхности кокса нескольких, сильно различающихся между собой, центров адсорбции или их неоднородности. Однако такое допущение не имеет каких-либо обоснований. В отличие от окислов или других соединений, содержащих атомы двух или более элементов, графитированный кокс состоит только из атомов углерода и, таким образом, в химическом отношении содержит центры адсорбции только одного типа. С другой стороны, чтобы объяснить полученное различие количеств этих двух групп адсорбатов в заполненном монослое лишь на основании геометрической и энергетической неоднородности центров адсорбции на поверхности кокса следовало бы допустить, что такая неоднородность строго дискретна с по-

* На основании приведенных данных можно рассчитать, что из общего количества атомов углерода использованного нами образца графитированного пиролизного кокса лишь 0,02% атомов углерода являются поверхностными.

стоянным целочисленным соотношением количеств этих различающихся типов центров, что также маловероятно.

Единственно возможное объяснение полученных данных, по нашему мнению, заключается в том, что в условиях этих экспериментов молекулы первой группы газов адсорбируются в соотношении — одна молекула адсорбата на один атом углерода поверхности кокса, тогда как адсорбция каждой молекулы второй группы веществ происходит на двух поверхност-

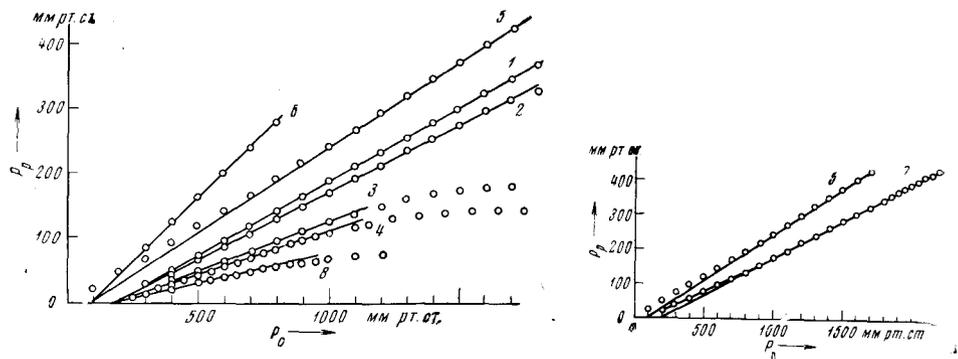


Рис. 1. Изотермы адсорбции различных веществ на поверхности графитированного пиролизного кокса. 1 — N_2 ; 2 — CO ; 3 — Ar ; 4 — O_2 ; 5 — H_2 при -196° ; 6 — C_2H_4 при -78° ; 7 — H_2 при -220° ; 8 — N_2 при -210°

ных атомах адсорбента. Для проверки этого заключения было проведено измерение адсорбции H_2 и N_2 при температурах ниже -196° по следующим соображениям. Если при -196° и равновесном давлении 300—400 мм рт. ст. каждая молекула водорода адсорбируется на двух атомах поверхности кокса и таким образом монослойно заполняет его поверхность, то можно было ожидать, что дальнейшее увеличение равновесного давления водорода в системе сместит равновесие.

вправо. В результате этого на той же поверхности кокса в монослой может быть адсорбировано вдвое большее количество водорода, чем в предыдущем случае. Между тем увеличение равновесного давления азота в системе не должно приводить к увеличению его количества в монослой, так как при -196° каждая молекула азота занимает один поверхностный атом углерода уже при равновесном давлении его около 50 мм рт. ст.

Поскольку, однако, проведение такого эксперимента с водородом требовало увеличения его равновесного давления в системе выше 1 атм, для чего используемая нами установка приспособлена не была, измерения адсорбции были проведены при понижении температуры до -210 и -220 при предельном равновесном давлении водорода 430 мм рт. ст.

При этом было обнаружено (рис 1, табл. 1), что количество водорода в заполненном монослой в опытах при -210 и -220° действительно удвоилось по сравнению с его количеством, которое заполняет монослой при -196° и, таким образом, совпало с количеством N_2 , O_2 , CO и Ar в заполненном монослой при -196° . Вместе с тем понижение температуры до -210 и -220° не привело к сколько-нибудь заметному изменению количества азота в заполненном монослой по сравнению с его количеством, адсорбирующемся в монослой при -196° (рис. 1).

На основании данных, представленных кривыми 5, 7, можно заключить, что даже при -220° поверхность кокса заполняется водородом первоначально с образованием связи одной его молекулы с двумя атомами поверхности. Лишь после заполнения всей поверхности кокса водородом с образованием связи каждой его молекулы с двумя атомами поверхности

кокса, дальнейшее увеличение давления водорода в газовой фазе приводит в пределе к заполнению поверхности в соотношении одна молекула водорода на один поверхностный атом углерода кокса. Другая проверка заключения о числе поверхностных атомов кокса, занимаемых одной молекулой адсорбата, была проведена на примере этилена. При этом на поверхности образца графитированного кокса при -109° было адсорбировано 30 мм рт. ст. этилена и затем на этой, частично заблокированной поверхности измерялась адсорбция азота при -196° .

В результате проведения опытов было обнаружено, что на поверхности кокса, заблокированной 30 мм рт. ст. этилена, последующая адсорбция азота составляет 122 мм рт. ст. (табл. 1, оп. № 10), т. е. уменьшилась на 60 мм рт. ст. по сравнению с количеством его, адсорбирующимся на чистой поверхности (182 мм рт. ст.). Следовательно, каждая молекула этилена блокирует два поверхностных атома кокса, которые оказываются недоступными для адсорбции азота. Этот результат полностью согласуется с данными по адсорбции этилена при -78° и водорода при -196° , количества которых в заионизированном монослое составляет 91 мм рт. ст., т. е. половину количества адсорбирующихся в монослое N_2 , CO, O_2 , Ag при -196° и водорода при -220° . Таким образом, можно заключить, что в зависимости от величины равновесного давления и температуры водород может адсорбироваться в заионизированном монослое в количествах, равных половине или полному количеству центров адсорбции, представляющих собой поверхностные атомы углерода образца графитированного кокса. В первом случае каждая молекула водорода оказывается связанной с двумя атомами поверхности кокса, во втором — с одним.

На основании полученных в нашей лаборатории предварительных данных следует, что такой характер адсорбции, кроме водорода, проявляют также N_2 , CO и O_2 , причем не только на графитированном коксе, но и на Pt, Ni и Cu. Аналогичное заключение о двух формах адсорбции атомов кислорода на Ag и Au сделано в работах (3, 6). Представление о нескольких (до 6) состояниях адсорбированного водорода выдвигается рядом авторов (7) на основании данных по скоростям адсорбции и десорбции водорода, а также по изменению работы выхода электронов, коэффициентов аккомодации и электропроводности адсорбентов в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбента водородом. Поскольку полученные нами данные не дают каких-либо сведений об электрических зарядах или о характере связей молекул водорода, адсорбированных на одном или двух атомах (ионах) поверхности адсорбента, трудно судить, относятся ли обнаруженные нами два состояния адсорбированного водорода к уже известным.

Тем не менее, в связи с полученными нами данными можно ожидать, что водород, адсорбированный на поверхности в разных условиях, будет проявлять различные каталитические свойства в зависимости от того, связан ли он в этих условиях с одним или двумя атомами (ионами) поверхности адсорбента.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Е. Мардалейшвили, С. Н. Хаджиев, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 593 (1968); Вестн. Московск. гос. ун-ва, 3, 92 (1967); 4, 15 (1967). ² Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Данелия, М. Я. Конь, ДАН, 198, № 3 (1971); Вестн. Московск. гос. ун-ва, 4, 387 (1971); Р. Е. Мардалейшвили, А. П. Данелия, ДАН, 200, № 1 (1971). ³ Р. Е. Мардалейшвили, К. А. Кригер, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 573 (1968); 16, 581 (1968); Кинетика и катализ, 9, 835 (1968). ⁴ Р. Н. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937); S. Brunauer, Р. Н. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 59, 2682 (1937). ⁵ В. Е. Островский, М. П. Темкин, Кинетика и катализ, 7, 529 (1966). ⁶ Н. Н. Добровольский, В. Е. Островский и др., ДАН, 183, № 5 (1968). ⁷ В. Н. Агеев, Н. И. Ионов, Ю. К. Юстинов, ЖТФ, 34, 2056 (1964); F. Ricca, R. Medina, G. Saini, Trans. Farad. Soc., 61, 1492 (1965); В. Н. Савченко, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 142 (1968).