

УДК 541.128.13-31 + 541.183.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. МУЗЫКАНТОВ, К. Ц. ЧЕШКОВА, академик Г. К. БОРЕСКОВ

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ КИСЛОРОДА ОКСИ МОЛИБДЕНА

Во многих случаях удобным методом определения подвижности кислорода на поверхности и в объеме окисла является метод изотопного обмена. Скорость обмена кислородом между окислом и кислородсодержащим газом определяется природой этого газа, в то время как скорость самодиффузии кислорода в твердой фазе зависит только от условий, в которых находится данный окисел. Изотопный обмен между молекулярным кислородом и окисью молибдена происходит значительно медленнее, чем самодиффузия кислорода в объеме окисла (¹, ²), поэтому в цитируемых работах не удалось определить скорость самодиффузии кислорода в объеме окисла. Для определения этой величины мы исследовали изотопный обмен кислорода окиси молибдена с двуокисью углерода, которая легче обменивает свой кислород с окислами металлов, чем молекулярный кислород (³). При этом оказалось, что температурная зависимость подвижности кислорода окиси молибдена имеет аномальный характер. Ниже кратко изложены результаты исследования обмена кислорода в системе O_2 — CO_2 — MoO_3 .

В экспериментах использованы O_2 и CO_2 , обогащенные изотопом O^{18} (50 ат. %). Изотопный обмен проводился в стандартной статической циркуляционной установке с интенсивным перемешиванием газа (⁴, ⁵). Масс-спектрометрическим методом определялось содержание изотопа O^{18} в обмениваемых газах (O_2 и CO_2) и распределение изотопных молекул O_2 и CO_2 . Из изменения этих величин в ходе обмена рассчитывалось описанными ранее методами (⁵, ⁶): а) скорости гетерообмена O_2 (R_{O_2}) и CO_2 (R_{CO_2}), т. е. скорости обмена кислородом между соответствующим газом и кислородом MoO_3 , и б) скорости гомообмена этих газов (K_{O_2} и K_{CO_2}) на поверхности MoO_3 , т. е. скорости процессов, приводящих к перераспределению изотопных молекул O_2 ($O_2^{16} + O_2^{18} = 2O^{16}O^{18}$) и CO_2 ($CO_2^{16} + CO_2^{18} = 2CO^{16}O^{18}$).

Коэффициент самодиффузии кислорода (D) в объеме окиси молибдена определялся из данных по изотопному обмену между MoO_3 и CO_2 методом, разработанным Хаулом и др. (⁷). Скорость самодиффузии кислорода рассчитывалась с помощью соотношения (⁸)

$$R_d = Dn/\delta,$$

где n — количество кислорода в единице объема окисла и δ — толщина многоатомного слоя диффундирующих атомов.

Обмен O_2 и CO_2 с MoO_3 проводился как при совместном, так и при раздельном присутствии этих газов. Было найдено, что присутствие CO_2 не влияет на обмен O_2 , а присутствие O_2 не влияет на обмен CO_2 ; непосредственный обмен между O_2 и CO_2 на поверхности MoO_3 отсутствует. Исследовано также влияние частичного восстановления окиси молибдена на скорости процессов обмена кислорода.

Опыты проводились при давлении обмениваемых газов 10 тор в широкой температурной области. Основные результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Скорость обмена O_2 во всей исследованной области температур значительно меньше, чем скорость обмена CO_2 , которая соизмерима со скоро-

стью самодиффузии кислорода в объеме окиси молибдена. На невосстановленной MoO_3 скорости гомообмена и гетерообмена кислорода совпадают как в случае молекулярного кислорода ($R_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2}$), так и в случае двуокиси углерода ($R_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}$). Это означает, что в обоих случаях лимитирующей стадией обмена является адсорбция обмениваемого газа (третий тип обмена ⁽⁹⁾). Однако механизмы обмена O_2 и CO_2 на поверхности

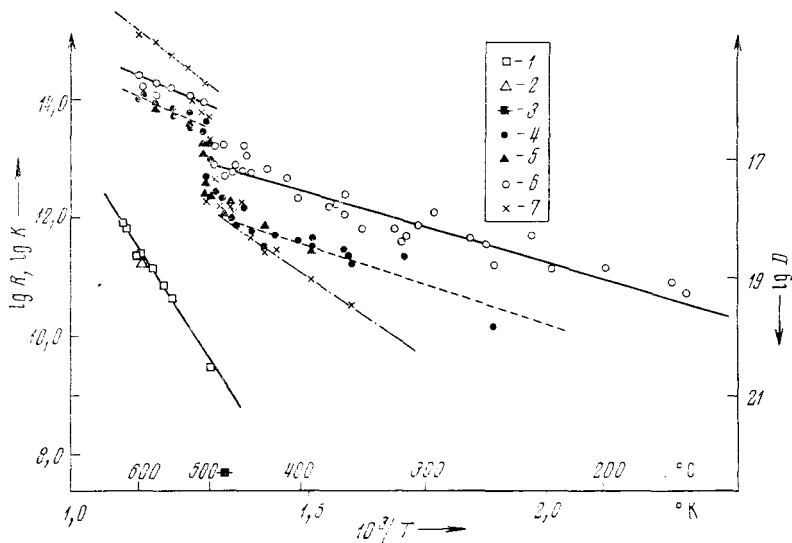


Рис. 1. Температурная зависимость величин: 1 — R_{O_2} в отсутствие CO_2 ; 2 — R_{O_2} в присутствии CO_2 ; 3 — нижний предел измеримых значений R_{O_2} ; 4 — R_{CO_2} ; 5 — K_{CO_2} ; 6 — $K_{\text{CO}_2}^{\text{восст}}$; 7 — R_d и D

MoO_3 , по-видимому, различны, так как значения порядков по кислороду не одинаковы (n в табл. 1). Частичное восстановление MoO_3 приводит к увеличению скорости гомообмена CO_2 ($K_{\text{CO}_2}^{\text{восст}}$), не изменяя скорости всех остальных процессов.

Температурная зависимость скоростей всех исследованных процессов обмена кислорода окиси молибдена не подчиняется уравнению Аррениуса. В узкой области температур вблизи 500° скорости самодиффузии кислорода в объеме окиси молибдена и гетерообмена двуокиси углерода возрастают настолько резко, что разность значений, соответствующих началу высокотемпературной и концу низкотемпературной областей, составляет около двух порядков (см. рис. 1). Такое же резкое изменение скорости происходит и при гетерообмене молекулярного кислорода с окисью мо-

Таблица 1

Кинетические параметры обмена (единица скорости — молек/сек·см²) и самодиффузии (D , см²/сек) кислорода в системе $\text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{MoO}_3$

	Область высокотемпературная			Область низкотемпературная			$R_{\text{вт}}/R_{\text{нт}}$
	$R_{510^\circ\text{C}}$	E , ккал/моль	n	$R_{486^\circ\text{C}}$	E , ккал/моль	n	
$R_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2}$	$6,3 \cdot 10^9$	55	0,6	$4,8 \cdot 10^7$	—	—	32
$R_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}$	$3,2 \cdot 10^{13}$	16	1	$1,0 \cdot 10^{12}$	12	1	31
$K_{\text{CO}_2}^{\text{восст}}$	$7,1 \cdot 10^{13}$	16	1	$8,0 \cdot 10^{13}$	12	1	12,6
R_d	$5,0 \cdot 10^{13}$	26	—	$4,0 \cdot 10^{11}$	26	—	126
D	$1,4 \cdot 10^{-10}$	26	—	$1,3 \cdot 10^{-18}$	26	—	126

либдена; при температуре 480° скорость гетерообмена O_2 неизмеримо мала, в то время как из рис. 1 видно, что в случае аррениусовской зависимости должно было бы наблюдаться значение R_{O_2} , более чем на порядок превышающее нижний предел измерений. Кроме того, при температуре вблизи 500° происходит и резкое увеличение скорости гомообмена двуокиси углерода на поверхности окиси молибдена, причем это увеличение тем больше, чем выше степень окисленности поверхности.

Найденная температурная зависимость имеет обратимый характер — проведение серии экспериментов как с повышением, так и с понижением температуры дает хорошо воспроизводимые результаты.

В табл. 1 приведены основные кинетические параметры обмена и самодиффузии кислорода в системе $O_2-CO_2-MoO_3$: значения энергий активации (E) для низкотемпературной и высокотемпературной областей, порядков реакции (n) по обмениваемому газу и значения скоростей процессов в начале и в конце температурной области их резкого изменения. В табл. 1 приведено отношение $R_{вт}/R_{нт}$ скоростей исследованных процессов, полученных экстраполяцией аррениусовских прямых для высокотемпературной $R_{вт}$ и низкотемпературной $R_{нт}$ областей к температуре 500°.

На основании рассмотренных данных можно предположить, что при температуре около 500° происходит некое превращение окиси молибдена, при котором резко изменяется скорость самодиффузии кислорода в объеме окисла.

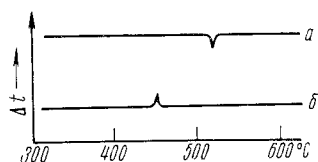


Рис. 2. Дифференциальная термодиаграмма окиси молибдена при нагревании (а) и охлаждении (б)

Переход окиси молибдена из состояния с низкой подвижностью кислорода в состояние с высокой подвижностью кислорода, по-видимому, представляет собой фазовое превращение, которое наблюдалось в той же температурной области методом дифференциально-термического анализа (д.т.а.)⁽¹⁰⁾. Результаты д.т.а. образцов, исследованных в настоящей работе, представлены на рис. 2. Обнаруженный эффект является эндотермическим и обратимым — результаты д.т.а. хо-

рошо воспроизводятся в последовательных опытах нагревание — охлаждение. Природа превращения окиси молибдена, вызывающего наблюдаемый эффект, не выяснена. Рентгеновским анализом не найдено различия в структуре низкотемпературной и высокотемпературной фаз⁽¹¹⁾. Из рассмотренных данных следует, что подвижность кислорода в объеме высокотемпературной фазы значительно больше, чем в объеме низкотемпературной фазы окиси молибдена. Фазовый переход влияет также на каталитическую активность MoO_3 в отношении гомообмена CO_2 . Резким изменением подвижности кислорода около 500°, по-видимому, объясняется резкое увеличение вблизи этой температуры скоростей процессов восстановления MoO_3 окисью углерода⁽¹²⁾ и окисления молибдена кислородом⁽¹³⁾.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
10 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Nováková, P. Yüri, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, № 5, 1114 (1964).
- ² Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов и др., Кинетика и катализ, 10, № 5, 1043 (1969).
- ³ Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, В. Г. Америков, Кинетика и катализ, 10, № 4, 102 (1969).
- ⁴ В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 1, № 4, 566 (1969).
- ⁵ А. П. Дзисак, Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Кинетика и катализ, 3, № 4, 81 (1962).
- ⁶ В. С. Музыкантов, Г. И. Павлов, Кинетика и катализ, 13, № 2, 401 (1972).
- ⁷ R. Haul, G. Dumbgen, D. Just, Zs. Phys. Chem., 31, № 5/6, 309 (1962).
- ⁸ K. Klier, E. Kučera, J. Phys. Chem. Solids, 27, № 7, 1087 (1966).
- ⁹ В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 5, № 4, 624 (1964).
- ¹⁰ J. Gramboise, J. Collenille, C. R., 242, 497 (1956).
- ¹¹ Г. В. Лысанова, Автореф. кандидатской диссертации, ИОХ АН СССР, 1964.
- ¹² В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и др., Неорганические материалы, 6, № 1, 37 (1970).
- ¹³ Окисление металлов, под ред. Бенара, М., 1969, стр. 247.