

УДК 542.971.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. МАКСИМОВ, И. П. СУЗДАЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, О. В. КРЫЛОВ,
Л. Я. МАРГОЛИС, А. Э. НЕЧИТАЙЛО

ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ Г.Р.С. ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА Fe — Co — Mo-КАТАЛИЗАТОРЕ В ХОДЕ ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЯГКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

В работе ⁽¹⁾, где было проведено подробное физико-химическое исследование молибдатов переходных металлов, которые входят, как известно, в состав многих гетерогенных окисных катализаторов, высказана мысль о том, что процессы переноса заряда в таких катализаторах сопряжены с окислительно-восстановительными превращениями иона молибдена в ходе реакции. Однако это положение, весьма существенное для понимания природы каталитического акта, нуждалось в более глубоком экспериментальном и теоретическом обосновании. Интересными объектами для

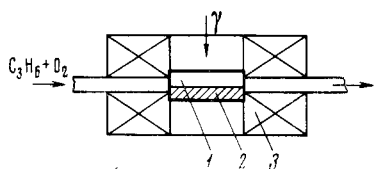


Рис. 1. Схема мёссбауэровской каталитической ячейки: 1 — кювета, 2 — катализатор, 3 — печь

изучения механизма переноса заряда являются молибдаты кобальта, легированные элементами переменной валентности. В работе ⁽²⁾ найдено, что активность Co — Mo-катализатора мягкого окисления пропилена возрастает при введении небольших добавок железа. Методом гамма-резонансной спектроскопии (г.р.с.) в той же системе обнаружены нестойкие комплексы железа в процессе хемосорбции пропилена и кислорода ⁽³⁾.

В настоящей работе нами с помощью г.р.с. продолжено изучение электронных свойств атомов железа в легированных образцах Co—Mo-катализатора. Основной методической особенностью работы явилось то, что в ней впервые изменения электронного состояния ионов Fe и связанные с ними явления переноса заряда исследовались непосредственно в условиях протекания каталитической реакции. Опыты осуществлялись в специальной кювете, включенной в контур проточной циркуляционной установки. Кювета (рис. 1) одновременно служила каталитическим реактором и ячейкой для мёссбауэровских измерений. На дно кюветы из стекла пирекс с толщиной окна 150—200 мкм, помещали катализатор $\text{Fe}^{57}_{0.03}\text{Co}_{0.97}\text{MoO}_4$ эффективной толщиной 25 мг/см². Нагрев ячейки осуществляли с помощью печи, позволяющей поднимать температуру образца до 550° С. В циркуляционный контур объемом 2 л помещали смесь предварительно очищенных пропилена и кислорода, взятых в соотношении 1:10. Реакцию проводили при скорости циркуляции 10 л/час, 310—330° и атмосферном давлении. Выбранные условия обеспечивали протекание селективного мягкого окисления пропилена в акролеин. Образующийся в ходе реакции акролеин количественно вымораживали при —78° в ловушке, расположенной сразу после выхода из реактора. Время, в течение которого скорость реакции оставалась постоянной и равной 0,9 ммол/м²·час, а глубина превращения пропилена не превышала 40%, составляло 5 час. Время получения г.р. спектра было равно 2—2,5 час. Контроль за протеканием реакции осуществляли хроматографически.

Г.р. спектры получали на установке электродинамического типа с источником Co^{57} в хrome. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра дублета нитропрусида натрия. Измерения электропроводности проводили зондовым методом на постоянном токе, как описано в (1).

На рис. 2 приведены г.р. спектры катализатора до опыта (а) и во время опыта при 310° (б). В спектре на рис. 2а присутствуют две компоненты: 1) центральный слегка уширенный синглет с величиной изомерного сдвига $\delta E_1 = 0,75 \pm 0,07$ мм/сек отвечает высокоспиновому комплексу трехвалентного железа в твердом растворе замещения молибдата кобальта; 2) линия при $\nu \sim 2,5$ мм/сек является правой компонентой дублета, характеризующего ион Fe^{2+} . Поскольку левая компонента дублета накладывается на линию поглощения иона Fe^{3+} , параметры комплекса Fe^{2+} определены с большей погрешностью: $\delta E_1 \approx 1,2 \pm 0,2$ мм/сек, $\Delta E_Q \approx 2,2 \pm 0,2$ мм/сек. Относительное содержание восстановленной формы железа (R) оценивали на площади под спектром, удваивая площадь под крайней правой линией. При температуре 310° $R \approx 4 \pm 1\%$. Тщательное исследование температурного интервала от 20 до 500° показало, что восстановленная форма железа присутствует в образце при всех температурах и приблизительно в том же количестве, что и при 310° . В специальных опытах было установлено, что примесная форма Fe^{2+} не удаляется из образца при длительном (50 час.) отжиге катализатора в токе O_2 при 450 – 500° .

Г.р. спектр катализатора во время проведения реакции при 310° приведен на рис. 2б. Качественно вид спектра не изменился, однако в количественном отношении интенсивность дублета от Fe^{2+} выросла более чем в два раза и теперь $R \sim 10\%$. При выключении реакции и откачке продуктов интенсивность дублета падает, и спектр в точности соответствует спектру на рис. 2а. Повторное включение реакции вновь приводит к спектру на рис. 2б и т. д.

Введение добавки железа в CoMoO_4 влияет не только на каталитические (2), но и на электрофизические свойства молибдата. Для изученного нами катализатора энергия активации проводимости $E_\sigma \sim 0,9$ эв, а удельная электропроводность при 310° $\sigma_{уд} \sim 10^{-7}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. По данным (4) для CoMoO_4 $E_\sigma \approx 1,3$ эв, $\sigma_{уд}(310^\circ) \sim 10^{-9}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Проводимость в молибдате кобальта обусловлена, по-видимому, возбуждением электрона из валентного 2р-зоны в зону проводимости. Вклад примесной проводимости с участием ионов Mo^{5+} вряд ли может быть большим, поскольку по данным э.п.р. равновесная концентрация примесных центров в этом катализаторе не превышает 10^{12} – 10^{13} см $^{-3}$. Кроме того, в структуре CoMoO_4 нельзя ожидать образования 3d-зоны за счет перекрывания 3d-орбиталей кобальта, так как в цепочечной структуре молибдата ионы Co пространственно удалены друг от друга и величина резонансного интеграла мала. Во всяком случае участие кобальта в электропроводности молибдата невелико, что следует из совпадения E_σ и $\sigma_{уд}$ для CoMoO_4 и твердого раствора MoO_3 (4).

Понижение энергии активации проводимости и увеличение электро-

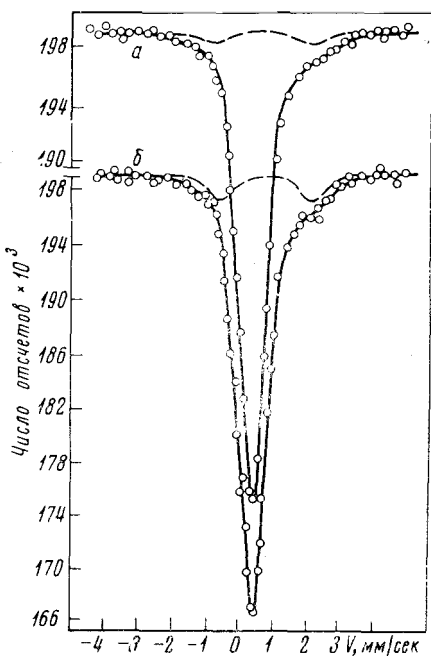
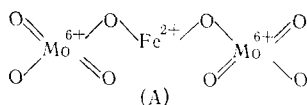
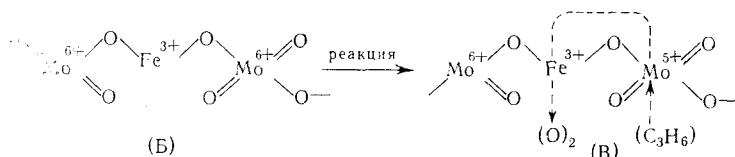


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры катализатора: а — до и после опыта при 310°C , б — во время опыта при 310°C

Ион Fe^{2+} , присутствующий в качестве примеси к основному состоянию Fe^{3+} , является «биографическим» донорным уровнем, на котором локализован носитель. Этот уровень возникает, по-видимому, при переносе электрона на акцептор Fe^{3+} с затравочного уровня — отрицательно заряженной вакансии, образованной при удалении иона O^{2-} из решетки в процессе приготовления катализатора. Из данных г.р.с. время локализации электрона на примесном уровне не меньше 10^{-8} сек. За это время поляризации среды и деформация решетки приведет к образованию поляронной ловушки, связанной с ионом Fe, глубиной W_p^{Fe} . Движение полярона от точки к точке в процессе электропроводности осуществляется посредством термически индуцированных прыжков. Тепловые флуктуации порождают соответствующие деформации в близлежащих точках решетки, и электрон туннелирует из одного центра в другой ⁽⁷⁾. Ближайшим от примесного центра Fe^{2+} акцептором, куда возможен прыжок полярона, является ион Mo^{6+} .



Увеличение вдвое стационарной концентрации связанных состояний Fe^{2+} при включении каталитической реакции можно понять следующим образом. Конфигурация (А), характеризующая «биографический» донорный центр, встречается в среднем по кристаллу в 20 раз реже конфигурации (Б):



882

дует, что они служат лишь как переносчики заряда на расположенные рядом акцепторные уровни молекулы O_2 . Как видно из схемы, движение носителя при образовании промежуточного комплекса (В) в процессе катализа происходит в направлении обратном тому, которое осуществляется при наложении поля.

Таким образом, мы различаем два сорта связанных состояний Fe^{2+} : 1) «биографические», по-видимому, ответственные за механизм электропроводности; 2) «каталитические», ответственные за перенос заряда в активированном комплексе. Отметим в заключение, что время жизни активированного состояния (В) $\tau_B \geq 10^{-8}$ сек., а стационарная концентрация комплексов $[B] \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Авторы признательны К. Ю. Аджамову за измерения электропроводности.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Г. Алхазов, К. Ю. Аджамов и др., Тр. Всесоюзн. конфер. по механизму гетерогенно-каталитических реакций, препринт 91, М., 1974. ² О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, М. Я. Кушнерев, ЖФХ, т. 57, 2122 (1973). ³ А. А. Фурсова, В. К. Имшенник и др., ДАН, т. 214, 621 (1974). ⁴ Ф. Морин, В сб.: Диэлектрическая спектроскопия, ИЛ, 1970. ⁵ J. G. Austin, N. F. Mott, Adv. Phys., v. 18, 41 (1969). ⁶ N. F. Mott, J. Non-Crystalline Solids, v. 1, 1 (1968). ⁷ H. Morri, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М., 1974. ⁸ P. W. Anderson, Phys. Rev., v. 109, 1492 (1958).