

УДК 542.973:546.57:623:541.183.2:546.21

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ag/ α -Al₂O₃ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОГО/ВЫСОКОГО ВАКУУМА

© 1997 г. С. Н. Трухан, В. П. Иванов, Б. С. Бальжинимаяев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 18.03.96 г.

Методом термодесорбции в области температур 300–500 К и давлений $<10^{-2}$ и 500–15000 Па исследована адсорбция кислорода на Ag/ α -Al₂O₃ со средним размером частиц серебра 160, 560 и 1000 Å. Найдено, что и исходные, и активированные в условиях реакции эпоксицирования этилена катализаторы имеют несколько термодесорбционных состояний кислорода – молекулярное ($T_{\max} = 350$ –400 К), атомарное (560–580, 700 К), а также состояние, обусловленное внедрением кислорода в приповерхностные слои (610–630 К). Кинетика и параметры адсорбции кислорода на малых частицах качественно и количественно отличаются от таковых для частиц больших размеров. Предложена кинетическая схема диссоциативной адсорбции кислорода, объясняющая зависимости начального коэффициента прилипания кислорода от температуры и размера частиц металла. Количество адсорбированного молекулярного кислорода может служить мерой дефектности (округленности) поверхности серебряных частиц.

Взаимодействие кислорода с поверхностью серебра вызывает повышенный интерес в первую очередь из-за уникальности серебра как катализатора эпоксицирования этилена. Этот факт, а также бурное развитие экспериментальной техники исследования поверхностных процессов стимулировали активное изучение адсорбции кислорода на серебре в последние двадцать лет [1–10].

Обобщив большое количество данных, можно сделать вывод о том, что при низких давлениях $P_{O_2} \leq 10^{-2}$ Па и температурах от 400 до 500 К кислород адсорбируется на серебре диссоциативно, причем в термодесорбционных (ТД) спектрах пик имеет $T_{\max} \sim 550$ –600 К. Это состояние наблюдалось на монокристаллах различной ориентации [1–4], поликристаллических образцах [5, 6], серебряном порошке [7] и нанесенных катализаторах [8]. Скорость образования данного состояния при адсорбции кислорода сильно зависит от дефектности поверхности. Так, начальный коэффициент прилипания (S_0) при $T_{\text{адс}} \sim 470$ К на плотноупакованной грани (111) равен 10^{-5} – 10^{-6} , на более “открытой” грани (110) – 10^{-4} [1–4]. Методом автоэлектронного проектора показано, что скорость адсорбции кислорода наиболее высока на “рыхлой” грани (201) [9]. Увеличение дефектности грани (111) серебра путем ионной бомбардировки приводит к увеличению скорости адсорбции на порядок [10]. Для серебряного порошка и катализатора Ag/ α -Al₂O₃, поверхность которых представляет преимущественно грань (111) с высокой плотностью ступеней и дефектов, $S_0^{470\text{ К}} \sim 10^{-5}$ [7, 8].

Кроме диссоциативно адсорбированной формы кислорода наблюдалась и молекулярная с $T_{\max} \sim 350$ –400 К на грани Ag(111) [2], на серебряной проволоке [5], на нанесенных [11] и нанесенных промотированных катализаторах [12, 13].

При повышенных температурах и давлениях O₂ многие авторы наблюдали поглощение кислорода приповерхностными слоями серебра, причем в зависимости от условий адсорбции и структуры поверхности этот кислород десорбируется в диапазоне температур 650–850 К [5, 6, 11, 14]. Отмечается, что приповерхностное состояние кислорода более характерно для нанесенных серебряных катализаторов, чем для массивных образцов [15].

Роль этих трех форм кислорода в реакции окисления этилена состоит в следующем. Хемосорбированный атомарный кислород реагирует с этиленом, давая как эпоксид этилена, так и продукты полного окисления этилена [6, 16]. Молекулярный же кислород не принимает участия в окислении этилена вследствие своей низкой теплоты адсорбции [16]. Существование же приповерхностного кислорода, по-видимому, необходимо, хотя и недостаточно, для протекания реакции эпоксицирования этилена [6, 16, 17].

В данной работе изучена адсорбция кислорода на катализаторах Ag/ α -Al₂O₃ с различной дисперсностью при $T = 300$ –470 К и давлениях кислорода 5×10^{-3} – 10^{-2} и 500–15000 Па. Мы попытались, во-первых, выяснить влияние размера частиц серебра на кинетику и формы адсорбции кислорода, во-вторых, изучить состояния кислорода на катализаторах, участвовавших в реакции,

Характеристики катализаторов Ag/ α -Al₂O₃*

d	C	$S_{уд}$	v
160	0.41	0.15	0.2
560	5.2	0.52	6.3
1000	13.8	0.62	4.8

* d – средний размер частиц серебра, Å; C – содержание серебра, мас. %; $S_{уд}$ – удельная поверхность серебра, м²Ag/г Кт; v – скорость реакции эпексидирования этилена $\times 10^{-17}$, молекула C₂H₄м⁻²Ag с⁻¹.

и, наконец, понять, каким образом различия в адсорбционных свойствах образцов могут объяснить изменение более чем на порядок скорости реакции эпексидирования этилена в зависимости от размера частиц [18]. Особенности данной работы состояли в том, что для решения поставленных задач а) использовался набор катализаторов с узким распределением частиц серебра по размерам, а именно – 160, 560 и 1000 Å, с отклонением от среднего значения в пределах $\pm 20\%$; б) структура и электронные свойства серебра в этих же образцах детально охарактеризованы методами ЯМР [19], ЭМВР, РС [20] и РФЭС [21]; в) был применен метод быстрой температурно-программированной десорбции, специально разработанный для количественного масс-спектрометрического анализа небольших по массе (~ 2 мг/см²) порошкообразных образцов.

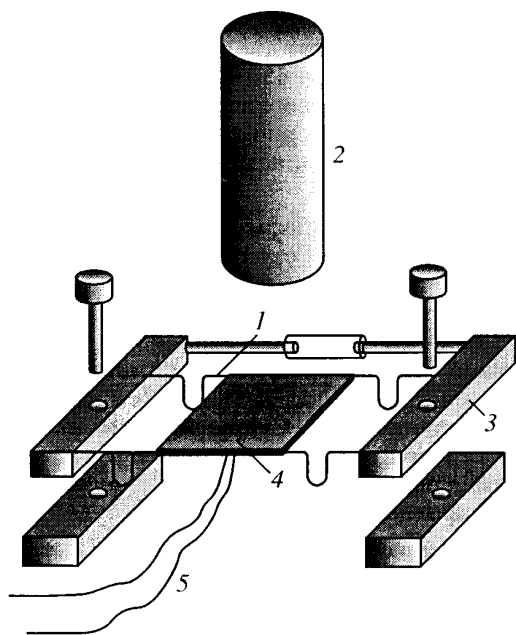


Рис. 1. Схема отделяющейся части манипулятора: 1 – вольфрамовые проволоки; 2 – источник ионов и масс-спектрометр; 3 – крепежная рамка (сталь, стекло); 4 – танталовая фольга; 5 – W-Re-термопара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы с узким распределением частиц серебра по размерам готовили пропиткой α -Al₂O₃ ($S_{уд} = 7$ м²/г) аминными комплексами серебра с последующей низкотемпературной сушкой адсорбционно-контактным способом. Восстановленные в вакууме при 363 К образцы несколько раз промывали бидистиллированной водой, а затем высушивали при 373 К и прокаливали при 513 К в течение 2 ч на воздухе. Содержание серебра в катализаторах было определено методом атомарно-адсорбционной спектроскопии. Размер серебряных частиц определяли методами электронной микроскопии на приборе JEM-100 и по хемосорбции кислорода. Более подробно методика приготовления носителя, катализаторов и их характеристики описаны в [18]. Некоторые данные об образцах Ag/ α -Al₂O₃ приведены в таблице.

Методика эксперимента

Исследования проводили в металлической вакуумной установке (объем камеры – 2.3×10^3 см³), оборудованной монопольным масс-спектрометром MX-7304 (1–250 а. е. м.) и ионным датчиком давления Пеннинга. Давление остаточных газов (в основном H₂O) после отжига установки в течение 1 ч при 373 К не превышало 10^{-5} Па. Как показали эксперименты, подобных условий достаточно, чтобы при адсорбции кислорода практически не протекали процессы “clean off reactions”, т.е. реакции O_{адс} с молекулами остаточных газов (главным образом CO). Развертку по массам и сбор данных осуществляли с помощью ЭВМ ДВК-3, сопряженной с масс-спектрометром через модульную систему автоматизации эксперимента “КАМАК”. Компьютерная программа обеспечивала в течение одного ТД-опыта многократное циклическое измерение ионных токов заданных масс (до двенадцати масс в одном цикле).

Для проведения термодесорбционных экспериментов с порошкообразными веществами был изготовлен отделяющийся от манипулятора держатель с массой 3.1 г (рис. 1). Держатель представлял из себя танталовую фольгу толщиной 0.5 мм и площадью 10×8 мм, приваренную точечной сваркой между двумя вольфрамовыми проволоками диаметром 0.3 мм. Концы проволоки в свою очередь приваривали к стальным брусочкам, которые крепили винтами к манипулятору. Фольгу помещали на одну линию с источником ионов масс-спектрометра, чтобы обеспечить прямой пролет анализируемых молекул.

Суспензию в *n*-гептане частиц катализатора, предварительно растертых в ступке, с помощью шприца наносили ровным слоем на танталовую фольгу. Вес образца, составляющий обычно

2–3 мг, определяли взвешиванием держателя до и после его нанесения.

Вольфрамовые проволоки, к которым прикрепляли танталовую фольгу, нагревали пропусканием тока. При этом благодаря высокой теплопроводности нагревались и фольга, и образец. Температуру фольги измеряли с помощью термопары W–Re (5 и 20% Re), приваренной точечной сваркой к фольге. Скорость нагрева составляла ~1.5 К/с.

Постоянная времени нагрева танталовой фольги может быть оценена из соотношения $\tau \sim h_1^2/\alpha$, где $\alpha = \lambda/c\rho$ – температуропроводность; λ – теплопроводность; c – теплоемкость; ρ – плотность; h_1 – полуширина фольги (4 мм). Подставив в это выражение соответствующие значения, взятые из [22], получим для танталовой фольги $\tau_{Ta} \approx 0.7$ с. Нанесенный на фольгу катализатор является пористым веществом, его постоянная времени нагрева выражается формулой: $h_2^2 c\rho/\lambda_{эфф}$, где h_2 – толщина нанесенного слоя катализатора (~20 мк); $\lambda_{эфф}$ – эффективная теплопроводность пористого вещества, которую можно оценить по формуле [23]:

$$\lambda_{эфф} \approx \frac{\lambda}{h/2r + \ln(h/r)/\pi},$$

где $h \sim 1.1 \times 10^{-7}$ м – средний размер частиц носителя; r – радиус пятна касания частиц. Принимая r равным 10^{-10} м, получим $\tau_{образца} = 10^{-2}$ с. Это верхняя оценка значения $\tau_{образца}$, так как радиус пятна касания очевидно больше характерного размера атома и, следовательно, постоянная времени нагрева катализатора должна быть меньше, чем 10^{-2} с.

Поскольку $\tau_{образца} \ll \tau_{Ta}$, можно сделать вывод, что температура катализатора на подложке с хорошей точностью равна температуре танталовой фольги, измеряемой термопарой. Подтверждением корректности такого вывода является то, что значение температуры максимума десорбции хемосорбированного кислорода – 560 К – хорошо согласуется с литературными данными, полученными на массивных образцах серебра [1–7].

Кинетика адсорбции кислорода была изучена на исходных и на активированных катализаторах. Активированные катализаторы – это катализаторы, которые при $T = 503$ К сначала были обработаны в проточно-циркуляционной установке смесью, содержащей 7% кислорода и 93% азота, а затем реакционной смесью – 2% этилена, 7% кислорода и 91% азота (конверсия не более 10%) до достижения стационарного состояния (обычно 6–7 ч) [18].

Подготовка образцов для проведения термодесорбционных исследований состояла в том, что их сначала отжигали в течение 30 мин в кислоро-

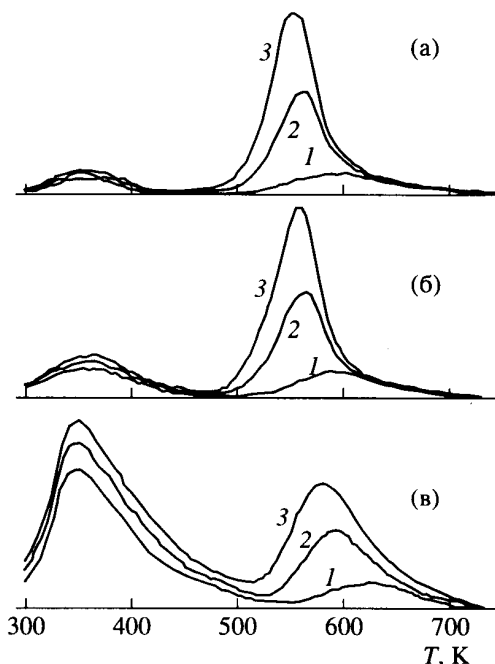


Рис. 2. ТД-спектры кислорода для образцов с размерами частиц серебра 1000 (а), 560 (б) и 160 (в) Å, полученные после адсорбции кислорода при низких давлениях и температуре 300 К. Покрывание поверхности серебра β-состоянием кислорода 0.1×10^{18} (1), 0.3×10^{18} (2) и 0.5×10^{18} (3) атом $O/m^2 Ag$.

де при температуре 650 К и давлении 5×10^{-2} Па, а затем – 15 мин в вакууме при 800 К. Обычно таких циклов было 3–5 для исходных катализаторов и 1–2 для активированных. В результате таких предварительных обработок и исходные, и активированные катализаторы проявляли сходные закономерности в адсорбционно-десорбционных процессах. Для того чтобы избежать спекания частиц серебра между собой, образцы в ходе термодесорбции не нагревали выше 800 К. Отметим, что в отличие от исходных катализаторов, активированные образцы сначала нагревали до 800 К в вакууме без каких-либо предварительных обработок с регистрацией продуктов десорбции.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ТД-спектры кислорода, адсорбированного при низких давлениях (5×10^{-4} – 10^{-2} Па) и $T_{адс} = 300$ К, показаны на рис. 2. В спектрах всех образцов наблюдаются два пика – α и β с $T_{max} = 350$ и ~560–580 К соответственно. ТД-спектры кислорода для крупных (1000 Å) и средних (560 Å) частиц серебра практически не отличаются друг от друга, тогда как для малых частиц (160 Å) β-пик заметно уширен и сдвинут в сторону высоких температур на ~20 К. Кроме того, малые частицы адсорбируют существенно большее количество кислорода с

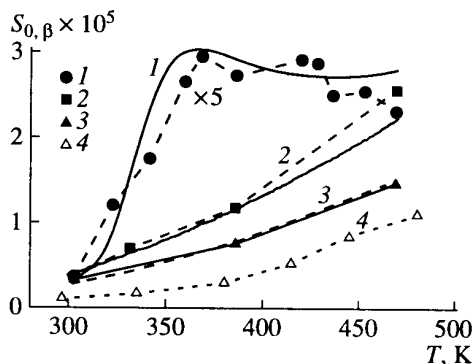


Рис. 3. Температурные зависимости $S_{0, \beta}$ для образцов с размерами частиц серебра: 160 (1), 560 (2) и 1000 Å (3). Сплошными линиями показаны расчетные значения. 4 – значения $S_{0, \beta}$, взятые из [8] (размер частиц ~16000 Å).

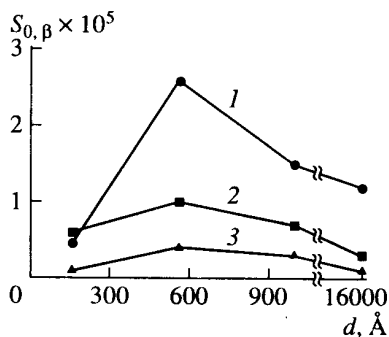


Рис. 4. Зависимость $S_{0, \beta}$ от размера частиц. Температуры адсорбции 470 (1), 370 (2) и 300 К (3).

образованием α -состояния по сравнению с крупными. Из рис. 2 видно, что в случае мелких частиц покрытие кислородом в α -состоянии примерно в 5 и 10 раз больше, чем для образцов со средними и крупными частицами соответственно.

Величина максимально достижимого покрытия поверхности β -состоянием в наших условиях адсорбции ($T_{\text{адс}} = 470$ К, $P_{\text{O}_2} < 10^{-2}$ Па) найдена одинаковой (в пределах 20%) для частиц всех размеров. Эта величина для частиц с $d = 560$ и 1000 Å практически не зависит от температуры адсорбции. Однако для малых частиц она заметно снижалась с уменьшением температуры и при 300 К максимальное покрытие составляло величину, вдвое меньшую, чем при 470 К. К сожалению, нам не удалось точно определить абсолютное значение максимального покрытия вследствие методических трудностей, связанных с калибровкой датчиков давления. Тем не менее, его оценка составляет величину $(1-3) \times 10^{18}$ атом $\text{O}/\text{m}^2\text{Ag}$ ($T_{\text{адс}} = 470$ К), что меньше монослойного покрытия для (111) и (110) граней Ag, равного 5.67×10^{18} атом $\text{O}/\text{m}^2\text{Ag}$ [3]. Оценка максимально до-

стижимого покрытия α -состоянием поверхности частиц с $d = 160$ Å при $T_{\text{адс}} = 300$ К, с учетом вклада изотермической десорбции, дает величину, в 3 раза большую, чем для β -состояния при той же $T_{\text{адс}}$. Дело в том, что при откачке вакуумной камеры после экспозиции при 300 К в течение 30 с с поверхности катализаторов успевало десорбироваться приблизительно столько же кислорода, сколько и при последующем термопрограммированном нагреве. Из-за этого площадь α -пика на рис. 2в не в 3, а только в 1.5 раза больше площади β -пика.

Температурные зависимости начальных коэффициентов прилипания кислорода, адсорбированного в β -состоянии, ($S_{0, \beta}$) для разных образцов приведены на рис. 3. Отметим, что значения $S_{0, \beta}$ при каждой температуре определялись путем графического дифференцирования в начале координат кривых $\theta(\epsilon)$, где ϵ – экспозиция кислорода. Для повышения точности определения $S_{0, \beta}$ такие кривые строились как минимум по шести точкам. Подобную процедуру определения начального коэффициента прилипания кислорода, адсорбированного в α -состоянии ($S_{0, \alpha}$) выполнить значительно сложнее, поскольку даже при $T_{\text{адс}} = 300$ К с заметной скоростью протекает изотермическая десорбция. Тем не менее оценка $S_{0, \alpha}$ дает значение, на два порядка превышающее значение $S_{0, \beta}$, т.е. $S_{0, \alpha} \sim 10^{-3}$.

Полученные значения $S_{0, \beta}$ для образцов с $d = 560$ и 1000 Å несколько выше тех, что сообщались в работе [8] (рис. 3), в которой адсорбция кислорода также исследовалась на нанесенных частицах серебра. К сожалению, в этой работе не указаны размеры частиц. Исходя из приведенных в [8] величин удельной поверхности и содержания серебра в катализаторе, оценка, в приближении сферической формы частиц, дает значение среднего размера частиц $d \sim 16000$ Å. Как видно из рис. 4, с уменьшением размера частиц от 16000 до 560 Å происходит рост начального коэффициента прилипания, $S_{0, \beta}^{16000 \text{ \AA}} < S_{0, \beta}^{1000 \text{ \AA}} < S_{0, \beta}^{560 \text{ \AA}}$ во всем интервале температур. Этот эффект, как указывалось выше, можно объяснить ростом степени дефектности поверхности с уменьшением размера частиц. Поскольку S_0 для Ag(111) $\sim 10^{-6}$, а на всех других гранях $S_0 \geq 10^{-4}$, то вероятнее всего, что поверхности средних и крупных частиц серебра, для которых $S_{0, \beta}$ при $T = 470$ К равен 26×10^{-6} и 15×10^{-6} соответственно, представляют собой в основном грань (111) с относительно высокой плотностью ступеней и дефектов.

При переходе к малым частицам начальный коэффициент прилипания не возрастает, как можно было бы ожидать, а наоборот существенно падает, причем при $T = 470$ К в 5 раз (рис. 4). Отметим, что такое уменьшение скорости адсорб-

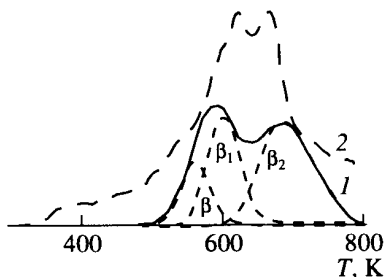


Рис. 5. ТД-спектры кислорода образца с $d = 1000 \text{ \AA}$, полученные после его адсорбции при давлении 5000 Па и $T_{\text{адс}} = 470 \text{ К}$ (1) и после активации в реакционных условиях (2).

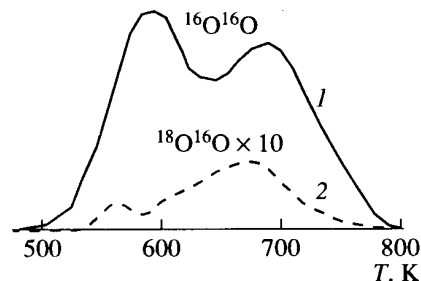


Рис. 6. ТД-спектры $^{32}\text{O}_2$ (1) и $^{34}\text{O}_2$ (2), полученные после последовательной обработки образца с $d = 1000 \text{ \AA}$ в $^{36}\text{O}_2$ и $^{32}\text{O}_2$, как описано в тексте.

ции кислорода на малых частицах коррелирует с резким падением скорости реакции (см. таблицу).

Адсорбция кислорода при 470 К и высоких давлениях приводит к появлению в спектрах ТД высокотемпературных пиков. В качестве примера на рис. 5 представлены ТД-спектры кислорода для образца с $d = 1000 \text{ \AA}$, полученные после экспозиций в течение 15 мин при давлении кислорода 5000 Па. При этих давлениях наблюдается несколько ТД-пиков с $T_{\text{max}} \sim 560$ (β), ~ 610 (β_1) и ~ 690 К (β_2). Как видно из рис. 5, на ТД-спектрах активированного в реакционных условиях катализатора обнаруживаются те же состояния адсорбированного кислорода, что и при адсорбции кислорода в вакуумной системе. T_{max} десорбционных пиков на обоих спектрах практически совпадают.

Для ответа на вопрос, происходит ли обмен между низкотемпературным β и высокотемпературными β_1 , β_2 -состояниями, был выполнен следующий эксперимент. При низких давлениях (5×10^{-3} Па, $T = 473$ К) образец с $d = 1000 \text{ \AA}$ в течение 5 мин выдерживали в смеси, обогащенной кислородом ^{18}O на 90%, в результате чего кислородом ^{18}O заполнялось только β -состояние. Далее при той же температуре производилась адсорбция обычного кислорода при давлении 5000 Па, т.е. в условиях, когда происходит образование β_1 , β_2 -состояний кислорода. Последующая термодесорбция показала наличие в высокотемпературных состояниях $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (рис. 6). При этом количество $^{34}\text{O}_2$ в β_2 -состоянии существенно больше, чем в β_1 и β .

Дальнейшее повышение давления кислорода до 15000 Па приводило к тому, что в ТД-спектрах обнаруживались лишь высокотемпературные формы кислорода, которые десорбировались при температурах от 600 К вплоть до плавления серебра. Важно отметить, что накопление большого количества высокотемпературных форм кислорода приводит к значительному падению скорости адсорбции кислорода с образованием β -состояния, поскольку нам не удалось зарегистрировать

это состояние даже при экспозициях 10^5 L , где $1\text{L} = 10^{-6}$ Торр/с. Скорость адсорбции приближается к прежнему значению лишь после длительного отжига серебра в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных следует, что для нанесенных частиц серебра с размером $> 500 \text{ \AA}$ наблюдаемые адсорбционные закономерности вполне соответствуют таковым для массивного серебра. В первую очередь, это совпадение с литературными данными энергетических характеристик β -состояния ($T_{\text{max}} = 560\text{--}580 \text{ К}$), которое большинством авторов приписывается хемосорбированной форме кислорода, близкой по своим свойствам кислороду в поверхностном оксиде Ag_2O .

Термодесорбционный пик β -кислорода (рис. 2а, 2б) хорошо описывается (среднеквадратичная ошибка 3–5%) уравнением 2-го порядка $d\theta/dt = v\theta^2 \exp(-E_{\text{дес}}/kT)$ с $v = kN_c = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $E_{\text{дес}} = 170 \text{ кДж/моль}$, где N_c – количество адсорбционных центров на единице поверхности – $5.67 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ [3] (в этом случае значение k попадает в область нормальных значений константы скорости десорбции по второму порядку $10^{-8}\text{--}1 \text{ м}^2/\text{с}$). Величина $E_{\text{дес}}$ близка к теплотам адсорбции кислорода, измеренным на монокристаллах и порошках серебра. Кроме этого, температурная зависимость начального коэффициента прилипания выражается формулой $S_0 = A \exp(-E_{\text{адс}}/kT)$, а сами значения S_0 по порядку величины близки к таковым для наиболее плотноупакованной грани $\text{Ag}(111)$.

Однако при переходе к малым частицам Ag ($d = 160 \text{ \AA}$) наблюдаются существенные отклонения от классического поведения. Это проявляется в появлении α -состояния кислорода, которое доминирует в ТД-спектрах (рис. 2). Значение энергии активации десорбции для него, определенное по Редхеду [24], составляет 92 кДж/моль, что почти в два раза меньше, чем для хемосорбированно-

го β -состояния. Такая низкая энергия связи кислорода с поверхностью серебра, нехарактерная для диссоциативной формы адсорбции, а также обнаруженное ранее отсутствие изотопного обмена для состояния кислорода с такой же T_{\max} десорбции [2, 13] позволяет полагать, что это состояние обусловлено адсорбцией кислорода в молекулярной форме. Кроме того, для малых частиц изменяются и энергетические характеристики взаимодействия атомарного кислорода с серебром. Наблюдаемое уширение β -пика для малых частиц нельзя объяснить латеральным взаимодействием адсорбированных атомов кислорода. В самом деле, если взаимодействие является притягивающим, то должен наблюдаться резкий спад скорости десорбции кислорода при температурах выше T_{\max} [25, 26]; если же имеет место противоположный знак взаимодействия, то уширение пика в сторону высоких температур должно происходить одновременно со сдвигом его максимума в противоположную сторону [26]. Удовлетворительного описания десорбции β -кислорода удалось достичь лишь после введения зависимости энергии активации десорбции от покрытия: $E_{\text{дес}}(160 \text{ \AA}) = (186 - 10\theta) \text{ кДж/моль}$. Формально эта зависимость может означать более высокую энергетическую неоднородность поверхности малых частиц по сравнению с крупными. Наконец, при переходе к малым частицам Ag происходит резкое, 5-кратное снижение $S_{0,\beta}$ (рис. 4), а его температурная зависимость $S_{0,\beta}(T)$ перестает удовлетворять экспоненциальному закону (рис. 3).

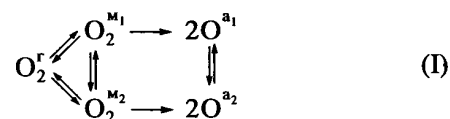
Вероятнее всего, столь резкие изменения параметров адсорбции O_2 при переходе к малым частицам связаны с существенным изменением электронных и структурных свойств поверхностных слоев серебра по сравнению с объемом металла. Действительно, при изучении методом РФЭС тех же образцов установлено, что при размерах частиц менее 500 \AA в приповерхностной области происходит образование дефектной фазы с отличной от массивных образцов проводимостью [21]. В том же диапазоне размеров наблюдалось исчезновение сигнала ^{109}Ag ЯМР (сдвиг Найта), обусловленное влиянием дефектных поверхностных слоев на электронные свойства объема металла [19]. Наконец, вышеперечисленные эффекты приводили к 20-кратному снижению скорости реакции эпексидирования (см. таблицу) [18]. Последнее объяснялось резким снижением доли регулярной поверхности серебра, способной адсорбировать кислород с образованием поверхностного оксида и активировать этилен в виде его π -комплекса с Ag^+ .

Таким образом, можно заключить, что с уменьшением размера частиц происходит изменение структуры и морфологии поверхностных слоев от преимущественно регулярных (плоских) до практически полностью дефектных (округ-

ленных). Особенно резко это происходит в узком диапазоне размеров около 500 \AA . Поэтому можно полагать, что резкие изменения адсорбционных характеристик кислорода, в частности появление α -состояния, связаны именно с этим явлением. В таком случае площадь α -пика может характеризовать долю округленных участков поверхности частиц. Из данных рис. 2 видно, что площадь α -пика резко увеличивается с ростом дисперсности серебра. Так, для частиц с $d = 160 \text{ \AA}$ она в 5 и 10 раз выше, чем в случае частиц с $d = 560$ и 1000 \AA соответственно.

Нами предпринята попытка объяснить полученные экспериментальные зависимости $S_0(T)$ для разных частиц в рамках модели диссоциативной адсорбции кислорода через молекулярное предсорбционное состояние [3, 27]. При этом предполагалось, что поверхность частиц состоит из участков двух типов: I – плоские участки поверхности частиц с ориентацией, близкой к грани (111); II – округленные участки, где атомы Ag находятся в ином, по сравнению с массивными образцами, локальном окружении (так называемая “огрубленная” поверхность). Адсорбция кислорода на участках I-го типа протекает через молекулярное состояние с $E_{\text{дес}} = 50 \text{ кДж/моль}$ (m_1) [3], а на дефектных участках – через молекулярное состояние α (m_2), наблюдаемое в данной работе. Диффузия молекулярного и атомарного кислорода между участками I и II типа учитывалась как обратимая реакция.

В результате кинетическая схема имеет следующий вид.



Здесь O^{a_1} и O^{a_2} означают β -состояния кислорода, адсорбированного на регулярной и дефектной поверхностях соответственно. Процедура расчета и определения параметров описаны ниже. Полученные расчетные зависимости $S_0(T)$ представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, экспериментальные данные довольно хорошо описываются в рамках предложенной модели.

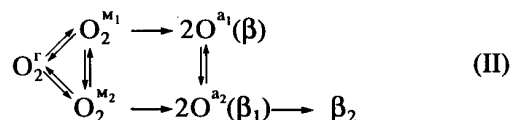
При высоких давлениях кислорода имеет место существенное снижение доли β -состояния и рост высокотемпературных β_1 - и β_2 -состояний. При этом температура максимума десорбционного пика β_2 возрастает от 670 до 690 К при увеличении давления O_2 от 500 до 5000 Па, заметно увеличивается (в 2 раза) и его площадь. Аналогичный эффект наблюдали на поликристаллических образцах в [14, 28]. Сопоставление данных этих работ с нашими позволяет предположить, что пик β_2 соответствует “ковалентному” (электро-

фильному) состоянию кислорода. Этот кислород локализован на дефектных участках поверхности, увеличение давления O_2 способствует увеличению дефектности, а следовательно, и росту количества “ковалентного” кислорода [28]. Рост степени “огрубления” поверхности с увеличением давления O_2 объясняется стабилизацией дефектных состояний серебра адсорбированным кислородом. Недавно [29] методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) проведены прямые наблюдения процесса “огрубления” поверхности $Ag(110)$, приводящего при повышении давления O_2 к образованию на гладкой поверхности протяженных “ям” и “оврагов”. Важность “ковалентного” кислорода для реакции эпоксицирования заключается в том, что именно этот кислород непосредственно переходит в молекулу этилена с образованием этиленоксида [30]. Однако, в отличие от поликристаллической фольги, β_2 -состояние на нанесенных катализаторах появляется при более мягких условиях адсорбции, а десорбируется несколько раньше. Так, в случае образца с $d = 1000 \text{ \AA}$ это состояние образуется при $T_{адс}$ приблизительно на 100 К ниже. По-видимому, это связано с тем, что диспергированное серебро вследствие размерного эффекта [18, 19, 21] уже содержит достаточное количество дефектных (округленных) участков поверхности, необходимых для образования β_2 -состояния.

Другое существенное отличие заключается в том, что в ТД-спектрах нанесенного серебра обнаруживается еще одно состояние β_1 , которое на массивных образцах не наблюдалось. Обращает на себя внимание близость T_{max} хемосорбированного кислорода в случае малых частиц Ag (рис. 2) к положению β_1 -пика для крупных частиц (рис. 5). Поскольку поверхностные слои малых частиц Ag практически полностью дефектны, а высокотемпературное состояние β_1 в случае крупных частиц появляется только при повышенных давлениях O_2 и температурах, когда поверхность становится более дефектной, можно предположить, что мы имеем дело с одним и тем же состоянием кислорода, т.е. O^{a_2} в схеме (I) идентично β_1 . Природа этого состояния кислорода будет обсуждена ниже.

Изотопные эксперименты (рис. 6) четко указывают на эффективный перенос метки ^{18}O из β_1 - и β_2 -состояния, а также ^{16}O обратно в β -состояние. Поскольку отношения количеств $^{32}O_2$ и $^{34}O_2$ в различных состояниях $\frac{\beta(^{32}O_2)}{\beta(^{34}O_2)} \cong \frac{\beta_1(^{32}O_2)}{\beta_1(^{34}O_2)}$, а $\frac{\beta_1(^{32}O_2)}{\beta_1(^{34}O_2)} > \frac{\beta_2(^{32}O_2)}{\beta_2(^{34}O_2)}$, можно утверждать, что обмен между β и β_1 протекает значительно быстрее,

чем между β_1 и β_2 . Тогда схему (I), справедливую для низких давлений O_2 , в общем случае можно представить следующим образом.



Необратимость последней стадии отражает затрудненность обмена между высокотемпературными состояниями кислорода. Эта схема, вернее, фрагмент $\beta \rightleftharpoons \beta_1 \rightarrow \beta_2$ хорошо согласуется с данными работы [31], в которой исследовалась динамика переноса кислородной метки при постоянном химическом составе реакционной смеси. В частности, установлено, что электрофильный “эпоксицирующий” кислород (β_2) образуется из нуклеофильного (β) через промежуточное приповерхностное состояние. При этом последнее находится в равновесии с β -состоянием кислорода так, что они, по крайней мере, изотопно неразличимы. Кроме этого, обмен электрофильного кислорода с приповерхностным был также затруднен, что хорошо согласуется с результатами данной работы. Таким образом, можно полагать, что β_1 -состояние обусловлено кислородом, внедренным в приповерхностные слои серебра. Однако этот кислород не следует считать растворенным, поскольку в этом случае должен наблюдаться непрерывный широкий пик, характерный для диффузионных процессов. Наиболее вероятно, что β_1 -состояние обусловлено образованием достаточно устойчивых оксидоподобных структур с атомами Ag из дефектной фазы.

Спектры ТД кислорода активированных катализаторов весьма похожи на те, что получены после адсорбции кислорода при высоких давлениях и температурах на свежеприготовленных образцах (рис. 5). Это позволяет сделать вывод о том, что при воздействии реакционной смеси образуются практически те же состояния кислорода, причем при более низких температурах. Это хорошо согласуется с выводами работ [28, 30], где аналогичные исследования проводились на массивных образцах серебра.

Исходя из полученных экспериментальных данных, резкую зависимость скорости реакции эпоксицирования от размера частиц серебра катализатора можно объяснить следующим образом. С уменьшением размера частиц, особенно при $d < 500 \text{ \AA}$, резко снижается скорость диссоциативной адсорбции кислорода с образованием β -состояния или поверхностного оксида $Ag^+ - O_2 - Ag^+$. Как следствие, это приводит к существенному снижению концентрации катионов серебра, способных активировать этилен в виде его π -комплексов с Ag^+ – промежуточного соединения в направлении

реакции эпоксидирования [18]. В результате пропорционально доле регулярной поверхности резко снижается и скорость реакции эпоксидирования этилена.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Найдено несколько термодесорбционных состояний кислорода на нанесенных серебряных катализаторах: 1) молекулярное α с $T_{\max} = 350$ К, 2) атомарные: β с $T_{\max} = 560$ – 580 К, β_1 с $T_{\max} = 600$ – 620 К и β_2 с $T_{\max} = 670$ – 700 К. Установлено, что для частиц Ag размером >500 Å последние два образуются лишь при повышенных температурах и давлениях кислорода, и связаны, по-видимому, с дефектными поверхностными слоями серебра.

2. Для частиц Ag размером <500 Å обнаружено резкое снижение $S_{0, \beta}$ и увеличение θ_{α} , обусловленные резким возрастанием дефектности серебра. Величина покрытия молекулярным кислородом может служить мерой дефектности поверхности частиц Ag.

3. Предложена кинетическая схема формирования различных состояний кислорода на серебре, учитывающая изменение его структурных особенностей при изменении размера частиц. В области низких давлений кислорода получено количественное описание температурных зависимостей начального коэффициента прилипания кислорода с образованием атомарного состояния.

4. Установлена корреляция между скоростью адсорбции кислорода с образованием β -состояния и скоростью реакции эпоксидирования этилена, подтверждающая более ранние данные о необходимости регулярных состояний серебра для активации этилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 93-03-04821 и 94-03-08284) и Международного научного фонда (грант № RP8000).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет параметров кинетической схемы (I)

В расчете считалось, что общее количество адсорбционных мест на участках поверхности I и II типа равно и составляет $5.67 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ [3].

Поскольку молекулярный α -кислород адсорбируется только на дефектных участках поверхности серебра, и покрытие β -состоянием малых частиц при $T_{\text{адс}}$ в ~ 3 раза меньше покрытия для α -состояния, разумно принять, что доля поверхности II типа (n_{II}) на этих частицах составляет 0.75. Соответственно для частиц размером 560 и 1000 Å доля поверхности второго типа будет в 5 и 10 раз меньше, т.е. составит 0.15 и 0.07. Значения n_i определяются из формулы $n_I = 1 - n_{II}$.

Все константы скорости выражались стандартным образом: $k = \nu \exp(-E_a/RT)$. Энергии активации десорбции и адсорбции для молекулярного состояния на поверхности I типа принимались равными $E_{\text{дес}}^{M_1} = 50$ и $E_{\text{адс}}^{M_1} = 12$ кДж/моль [3]. Для участков II типа значение $E_{\text{дес}}^{M_2}$ бралось равным 92 кДж/моль, величина $E_{\text{адс}}^{M_2} \approx 12$ кДж/моль вычислена из формулы $S = C \exp(-E_{\text{адс}}^{M_2}/RT)$, где S – начальный коэффициент прилипания кислорода с образованием α -состояния; C – вероятность неупругого отражения молекулы, которая для $O_2/\text{Ag}(111)$, по данным работы [32], равна 0.23.

Значения для энергий активации диффузионных процессов между молекулярными состояниями вычислялись по формулам: $E_{\text{диф}}^{M_1} = E_{\text{дес}}^{M_1}/3 = 16$ кДж/моль, $E_{\text{диф}}^{M_2} = (E_{\text{дес}}^{M_2} - E_{\text{адс}}^{M_2}) - (E_{\text{дес}}^{M_1} - E_{\text{адс}}^{M_2}) + E_{\text{диф}}^{M_1} = 66$ кДж/моль, между атомарными – $E_{\text{диф}}^{A_1} = E_{\text{дес}}^{A_2} = E_{\text{дес}}^{A_1}/3 = 59$ кДж/моль, в которых $E_{\text{дес}}^{A_2}$, $E_{\text{дес}}^{A_1}$ принимались равными 176 кДж/моль и независимыми от покрытия. Отметим, что окончательный результат оказался нечувствительным к изменению $E_{\text{дес}}^{A_2}$, $E_{\text{дес}}^{A_1}$ в пределах 10%.

Частоты колебаний адсорбированных атомов и молекул полагались равными $\nu^a = \nu^m = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [3]. При оценке диффузионных предэкспоненциальных факторов мы исходили из следующей модели взаимного расположения регулярных и дефектных участков поверхности. Адсорбционные центры расположены в узлах квадратной решетки. Предполагалось, что адсорбционные места того типа, доля которого на поверхности составляет менее половины (его обозначим буквой Б, а другой тип буквой А), группируются в островки определенного размера – $N \times N$ атомов. Тогда средняя доля соседних центров типа А по границе с центрами типа Б равна $4N/4N^2 = 1/N$, средняя же доля соседних центров типа Б у центров типа А будет выражаться формулой $4N/4N^2(n_A/n_B) = n_B/Nn_A$, где n_A и n_B – доли центров А и Б соответственно. Отсюда следует, что предэкспоненциальные множители в выражениях констант скорости диффузии молекул и атомов с центров типа Б на центры типа А будут равны ν^m/N и ν^a/N соответственно. В обратном направлении, с А и Б – $\nu^m n_B/Nn_A$ и $\nu^a n_B/Nn_A$. Оказалось, что конечный результат является нечувствительным к варьированию N , так как при увеличении N^2 от 1 до максимально возможного значения, равного $n_B N_{\text{пов}}$ ($N_{\text{пов}}$ – число атомов на поверхности), среднеквадратичная погрешность σ изменялась менее чем на 5%.

Для простоты модели мы не учитывали возможность диссоциации молекул кислорода на границах между регулярными и дефектными участками поверхности.

Расчет по приведенной выше кинетической схеме проводили неявным методом с помощью формул дифференцирования назад [33].

Величины остальных параметров: $E_{\text{дис}}^{M_1}$, $E_{\text{дис}}^{M_2}$, $v_{\text{дис}}^{M_1}$, $v_{\text{дис}}^{M_2}$ определяли по методу наименьших квадратов так, чтобы достигалось наилучшее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями $S_0(T)$ (ошибка σ составляет ~15%). Значения энергий подбирались с точностью 0.5 кДж/моль и составили $E_{\text{дис}}^{M_1} = 49.5$ и $E_{\text{дис}}^{M_2} = 73$ кДж/моль, а частот – $v_{\text{дис}}^{M_2} = 3.2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ для всех частиц и $v_{\text{дис}}^{M_1} = 1.9 \times 10^{11}$, 2.2×10^{10} , $1.2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ соответственно для частиц с $d = 160$, 560 и 1000 Å. Гораздо большие значения $v_{\text{дис}}^{M_1}$, чем для грани Ag(111) – $1.7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ [3], можно объяснить более высокой концентрацией дефектов на диспергированном серебре, чем на поверхности монокристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engelgardt H.A., Menzel D. // Surf. Sci. 1976. V. 57. № 1. P. 59.
2. Grant R.B., Lambert R.M. // Surf. Sci. 1984. V. 146. № 2/3. P. 256.
3. Campbell C.T. // Surf. Sci. 1985. V. 157. № 1. P. 43.
4. Bowker M., Barteau M., Nadix R.J. // Surf. Sci. 1980. V. 92. № 2/3. P. 528.
5. Haul R., Neubauer G., Fisher D. et al. // Proc. 8 Int. Congr. on Catal. Berlin, 1984. V. 5. P. 265.
6. Bukhtiyarov V.I., Boronin A.I., Prosvirin I.P., Savchenko V.I. // J. Catal. 1994. V. 150. № 2. P. 268.
7. Bowker M., Pudny P., Roberts G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. № 8. P. 2635.
8. Dean M., Bowker M. // Appl. Surf. Sci. 1988–1989. V. 35. № 1. P. 27.
9. Sobyenin V.A., Gorodetskii V.V., Bulgakov N.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 3. № 2. P. 223.
10. Albers H., van der Wal W.J.J., Bootsma G.A. // Surf. Sci. 1977. V. 68. № 1. P. 47.
11. Kondarides D.I., Verykios X.E. // J. Catal. 1993. V. 143. № 2. P. 481.
12. Dean M., Bowker M. // J. Catal. 1989. V. 115. № 1. P. 138.
13. Kitson M., Lambert R.M. // Surf. Sci. 1981. V. 109. № 1. P. 60.
14. Rehren C., Isaac G., Schlögl R., Ertl G. // Catal. Lett. 1991. V. 11. № 3. P. 253.
15. Meima G.R., Vis R.J., van Leur M.G.J. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1990. V. 85. № 2. P. 279.
16. Grant R.B., Lambert R.M. // J. Catal. 1985. V. 92. № 2. P. 364.
17. Rigas N.C., Svoboda G.D., Gleaves J.T. Catalytic Selective Oxidation. / Eds. Oyama S.T., Hightower J.W. N.Y.: ACS Symp. Series, 1993. V. 14. P. 183.
18. Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S. // Appl. Catal. 1995. V. 126. № 1. P. 67.
19. Mastikhin V.M., Goncharova S.N., Tapilin V.M. et al. // J. Molec. Catal. A: Chemical. 1995. V. 96. № 1. P. 175.
20. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N. et al. // J. Catal. 1995. V. 154. № 1. P. 194.
21. Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Kvon R. et al. // J. Phys. Chem. (в печати).
22. Kaye G.W., Laby T.H. Tables of Physical and Chemical Constants. L.–N.Y.–Toronto: Longmans, Green and Co., 1959.
23. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. Минск: Изд-во Наука и Техника, 1971. С. 51.
24. Readhead P.A. // Vacuum. 1962. V. 12. № 1. P. 203.
25. Bowker M. // Surf. Sci. 1980. V. 100. № 3. P. L472.
26. Zhdanov V.P. // Surf. Sci. 1983. V. 133. № 2/3. P. 469.
27. Backx C., de Groot C.P.M., Biloen P. // Surf. Sci. 1981. V. 104. № 1. P. 300.
28. Bukhtiyarov V.I., Boronin A.I., Savchenko V.I. // J. Catal. 1994. V. 150. № 2. P. 262.
29. Pai W.W., Bartelt N.C., Peng M., Reutt-Robey J.E. // Surf. Sci. 1995. V. 330. № 3. P. L679.
30. Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Kvon R.I. // Surf. Sci. 1994. V. 320. № 1/2. P. L47.
31. Булушев Д.А., Бальжинимаев Б.С. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 149.
32. Spruit M.E.M., Kuipers E.W., Geuzenberg F.H., Kleyn A.W. // Surf. Sci. 1989. V. 215. № 3. P. 421.
33. Арушанян О.Б., Залеткин С.Ф. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений на фортране. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 166.