

Н. И. ИЛЬЧЕНКО, В. А. ЛАВРЕНКО, В. Л. ТИКУШ,
В. С. ЗЕНКОВ, Г. И. ГОЛОДЕЦ, академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЛАТИНЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМ И АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

Установленное ранее ⁽¹⁾ значительное ускоряющее действие платины на восстановление V_2O_5 молекулярным водородом было объяснено тем, что Pt облегчает медленную стадию активации молекулярного водорода, вызывая его поверхностную диссоциацию на атомы и ионизацию с образованием положительных ионов. Каталитическое действие металлических добавок на восстановление окислов оказалось распространенным явлением, характеризующимся рядом специфических закономерностей ⁽²⁾. Настоящая работа направлена на более глубокое изучение механизма этого явления. С этой целью мы провели сравнительное исследование восстановления молекулярным и атомарным водородом как индивидуальной V_2O_5 , так и V_2O_5 содержащей небольшие количества Pt.

Кинетику восстановления изучали гравиметрически на установке с автоматической регистрацией изменения веса образца ⁽³⁾. Восстановление проводили молекулярным водородом, а также атомно-молекулярной смесью $H+H_2$, поступающей из трубки тлеющего высокочастотного разряда и содержащей ~25% атомов водорода. Давление газа равнялось 0,9 тор, опыты проводили в интервале температур 25–500°С. Способ приготовления образцов V_2O_5 и $V_2O_5 - 0,1$ вес. % Pt описан в ⁽¹⁾. В каждом опыте использовали навески, содержащие одинаковое количество V_2O_5 (0,1 г). Фазовый состав восстанавливаемых образцов исследовали электронографически (на просвет на приборе JEN-6а). Адсорбцию молекулярного и атомарного водорода на платине (пластина 10×10 мм) изучали микровесовым методом ⁽⁴⁾.

В ходе опыта по восстановлению происходит непрерывное изменение со временем τ степени восстановления окисла α , равной отношению веса удаленного кислорода к исходному весу взятой V_2O_5 . Основным стехиометрическим реакциям восстановления с образованием различных фаз соответствуют следующие величины α (%): $V_6O_{13} - 5,9$; $V_2O_4 - 8,8$; $V_2O_3 - 17,6$; $VO - 26,4$; $V - 44,0$. Термодинамический расчет показывает, что при использовании H_2 при 20–600° наиболее выгодно восстановление V_2O_5 до V_2O_3 ; этому соответствует максимальное значение α (α_{max}), равное 17,6%. При использовании атомарного водорода наиболее выгодно полное восстановление до металлического ванадия (т. е. α_{max} может достигнуть 44%).

На рис. 1, А представлена зависимость $\alpha - \tau$ для индивидуальной V_2O_5 . Даже при длительном восстановлении непротитированного окисла как молекулярным, так и атомарным водородом достигаются очень небольшие α ($\alpha_{max} < 1\%$) вплоть до 500°. В значительной мере это объясняется низким давлением газа-восстановителя. Судя по виду кинетической кривой $\alpha - \tau$ (S-образный характер ее, наличие индукционного периода, уменьшающегося с температурой), восстановление V_2O_5 молекулярным водородом носит автокаталитический характер ^(1, 5). Кинетические кривые восстановления V_2O_5 атомно-молекулярной смесью имеют такой же вид, откуда следует,

что восстановление V_2O_5 атомарным водородом протекает также автокаталитически. В рассматриваемом случае автокаталитическое действие проявляется, очевидно, фаза $V_2O_{4,31}$, как и при восстановлении α молекулярным водородом ⁽¹⁾, поскольку величины α не превышают 1%.

Замена молекулярного водорода на атомарный приводит к ускорению реакции. Для достижения величин α_{\max} и максимальной скорости r_{\max} , наблюдаемых в процессе восстановления при 500° молекулярным водородом, для смеси $H+H_2$ требуются значительно более низкие температуры (200–300°). При 500° величины r_{\max} и α_{\max} в случае атомарного водорода выше, чем при восстановлении только молекулярным водородом. При

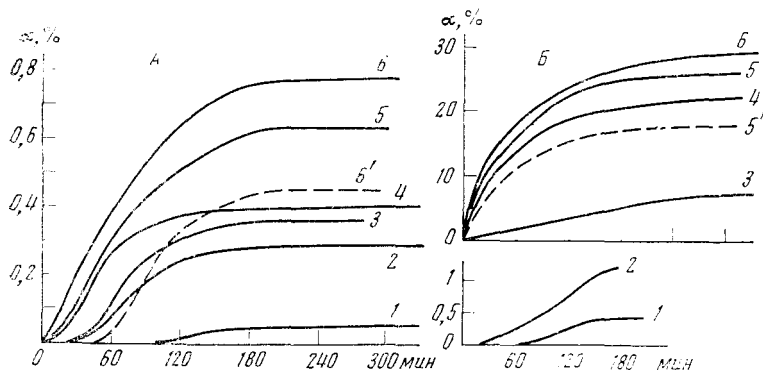


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления V_2O_5 (1) и V_2O_5 0,1% Pt (Б) смесью $H+H_2$ и (сплошные кривые) молекулярным водородом (пунктир) при $P=0,9$ тор и различных температурах: 1 – 25; 2 – 100; 3 – 200, 4 – 300, 5, 5' – 400 и 6, 6' – 500° С

замене H_2 на H резко снижается длительность индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$. Так, при восстановлении молекулярным водородом $\tau_{\text{инд}}=40-45$ мин. при 500°, тогда как при использовании атомно-молекулярной смеси $\tau_{\text{инд}}=0$ уже при 400°. Изменяется также порядок реакции по водороду. Если при восстановлении молекулярным водородом порядок по H_2 равен единице ⁽²⁾, то при восстановлении V_2O_5 атомно-молекулярной смесью порядок по водороду есть дробное положительное число, меньшее 0,5.

Кинетические кривые восстановления пентаоксида ванадия, содержащей 0,1 вес.% Pt, представлены на рис. 1Б. Сравнение с рис. 1А показывает, что в присутствии катализатора — металлической платины — скорость и глубина восстановления резко увеличиваются — настолько, что при построении этих графиков приходится использовать разный масштаб для оси ординат. В присутствии платины резко снижается также $\tau_{\text{инд}}$.

Для восстановления V_2O_5 молекулярным водородом эти эффекты были установлены ранее ⁽¹⁾ и данные настоящей работы их подтверждают. Отметим, что в рассматриваемом случае величина α_{\max} достигает предела, устанавливаемого термодинамикой для восстановления молекулярным водородом.

Новыми обнаруженными явлениями следует считать то, что, во-первых, Pt ускоряет восстановление V_2O_5 атомарным водородом и, во-вторых, восстановление этого окисла молекулярным водородом в присутствии Pt протекает значительно быстрее и глубже, чем восстановление неплатинированной V_2O_5 атомарным водородом.

Последний эффект виден из сравнения соответствующих кривых на рис. 1, 2 ($t=400^\circ$). В данных условиях α_{\max} для системы $V_2O_5 - 0,1\%$ Pt — H_2 составляет $\sim 17\%$, тогда как для системы V_2O_5 — атомно-молекулярная смесь величина α_{\max} равна всего лишь 0,63%, несмотря на более выгодную термодинамику восстановления атомарным водородом. Максимальная скорость восстановления V_2O_5 молекулярным водородом в при-

существовании Pt при 400° примерно в 30 раз превышает скорость восстановления V_2O_5 атомно-молекулярной смесью. Иными словами, введение Pt производит значительно больший эффект, чем предварительная атомизация молекул H_2 в газовой фазе.

Особенно интересен факт ускорения платиной восстановления V_2O_5 атомарным водородом. Этот эффект значителен. При 400° максимальная скорость восстановления платинированных образцов атомно-молекулярной смесью примерно в 5,5 раз выше, чем скорость их восстановления молекулярным водородом. Расчет показывает, что r_{max} при восстановлении $V_2O_5 - 0,1\%$ Pt атомарным водородом примерно в 4,5 раза выше, чем молекулярным. Скорость восстановления V_2O_5 атомарным водородом повышается на 2—3 порядка при добавлении к V_2O_5 платины. Температура восстановления атомарным водородом при введении платины снижается на 200—300°.

Кривые восстановления атомно-молекулярной смесью платинированной V_2O_5 при температурах 20—100° имеют форму, характерную для автокаталитического процесса. Введение платины резко сокращает индукционный период. Величина α_{max} при восстановлении V_2O_5 атомно-молекулярной смесью приближается к 30% (при 500°), т. е. она значительно выше, чем при восстановлении молекулярным водородом. Это согласуется с термодинамикой, допускающей при восстановлении H-атомами достижения величин α_{max} 17,6%.

Вся совокупность полученных данных позволяет составить следующий ряд систем, расположенных в порядке уменьшения скоростей восстановления: $V_2O_5 - 0,1\%$ Pt — атомарный водород $> V_2O_5 - 0,1\%$ Pt — молекулярный водород $\gg V_2O_5$ — атомарный водород $> V_2O_5$ — молекулярный водород.

Для истолкования этого ряда и других наблюдавшихся в настоящей работе эффектов рассмотрим механизм процесса восстановления на начальных его этапах, когда восстановление протекает в основном однозонально, в кинетической области, и не осложнено диффузией в твердой фазе, которая затрудняется образованием слоя твердых продуктов на периферии зерна V_2O_5 . Рентгенофазовый анализ показал (4), что такое течение процесса наблюдается, например, при восстановлении $V_2O_5 - 0,0005\%$ Pt молекулярным водородом при 480°, когда $\alpha < 6\%$; при более высоких α проявляется многозональность.

Проведенный в настоящей работе электрографический анализ образцов V_2O_5 , восстановленных атомарным водородом, указывает на то, что конечный продукт содержит фазы V_2O_5 , V_2O_4 , V_2O_3 и V, т. е. и в этом случае проявляется многозональность.

При восстановлении индивидуальной V_2O_5 молекулярным водородом в кинетической области процесс лимитирует активация (1, 5). Предварительная атомизация молекул H_2 в газовой фазе снимает одно из существенных затруднений в активации водорода — необходимость разрыва или ослабления связей H—H. Поскольку активационный барьер для реакций с участием атомов обычно значительно ниже, чем для реакций с участием насыщенных молекул, то, естественно, атомарный водород восстанавливает V_2O_5 скорее, чем молекулярный. В первом случае покрытие поверхности водородом значительно больше, чем во втором, о чем свидетельствует небольшой дробный порядок по водороду, наблюдаемый при восстановлении атомарным водородом, в отличие от первого порядка, наблюдаемого при восстановлении H_2 . При этом общий ход топохимического процесса в обоих случаях качественно подобен — наблюдается автокатализ и уменьшение индукционного периода с ростом температуры.

При введении добавок платины восстановление V_2O_5 как молекулярным, так и атомарным водородом значительно ускоряется. Ускоряющее действие платины значительно превосходит эффект ускорения, достигаемый заменой H_2 на H в газовой фазе. Отсюда следует важный вывод,

что специфическая активация водорода платиной значительно эффективнее, чем активация его путем атомизации молекул H_2 в газовой фазе, т. е. активированный платиной водород реакционноспособнее, чем газообразные H-атомы.

При восстановлении V_2O_5 молекулярным водородом платина, микрокристаллы которой находятся в виде отдельной фазы на поверхности зерен V_2O_5 (⁶) и не влияют на термодинамику процесса восстановления (⁷), действует как гетерогенный катализатор, активирующий H_2 . Молекулы H_2 , адсорбируясь на поверхности платины, атомизируются и ионизируются. Ионы водорода мигрируют далее на соседние участки восстанавливаемого окисла (очевидно, в виде H_3O^+ (²)). Естественно предположить, что и при восстановлении атомарным водородом последний адсорбируется (и, возможно, абсорбируется) платиной и ионизируется. Таким образом, ускоряющее действие платины при восстановлении V_2O_5 атомарным водородом можно связать с ионизацией водорода на платине: этот процесс протекает легче, чем адсорбция и ионизация H-атомов непосредственно на V_2O_5 . Электроны, отданные H-атомами платине, немедленно передаются восстанавливаемому окислу.

В присутствии Pt, как и без нее, процесс протекает автокаталитически. Таким образом, в системе действуют два катализатора: платина, активирующая водород, и твердый продукт восстановления, облегчающий кристаллизацию новой фазы. Участки платины, содержащие водород в активной форме, служат центрами зародышеобразования, чем можно объяснить снижение длительности индукционного периода в присутствии Pt.

Несмотря на то, что введение платины оказывает значительно большее ускоряющее влияние, чем предварительная атомизация H_2 в газовой фазе, все же скорость восстановления платинированных образцов атомарным водородом выше, чем молекулярным. Мы предположили, что концентрация ионизированного атомарного водорода, связанного с платиной и участвующего в восстановлении, заметно выше в том случае, если из газовой фазы адсорбируются не молекулы H_2 , а H-атомы. Для проверки этого предположения мы провели опыты по адсорбции атомарного и молекулярного водорода на платине при $P=0,9$ тор и $25-1000^\circ$. Оказалось, что количество водорода, адсорбированного из атомно-молекулярной смеси, выше, чем при адсорбции только молекул H_2 . Это можно объяснить тем, что адсорбция и растворение атомов водорода в платине происходит заметно легче: атомизация H_2 на поверхности платины требует преодоления дополнительного активационного барьера, отсутствующего в случае H-атомов. Таким образом, большая скорость восстановления атомарным водородом (по сравнению с молекулярным) объясняется повышенной стационарной концентрацией водорода на поверхности Pt при адсорбции газообразного атомарного водорода.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
14 VI 1974

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Ильченко, В. А. Юза, Катализ и катализаторы, т. 2, 118 (1966). ² Н. И. Ильченко, Усп. хим., г. 41, № 1, 84 (1972). ³ В. А. Лавренко, В. Л. Тихуш и др., ЖФХ, т. 48, 1300 (1974). ⁴ И. Н. Францевич, В. А. Лавренко и др., ДАН, т. 211, № 1, 161 (1973). ⁵ В. А. Ройтер, В. А. Юза, Кинетика и катализ, т. 3, 343 (1962). ⁶ Н. И. Ильченко, В. А. Юза, В. А. Ройтер, ДАН, т. 172, 133 (1967). ⁷ Н. И. Ильченко и др., ДАН, т. 187, 1085 (1969).