

Л. В. БАБЕНКОВА, В. К. СОЛНЫШКОВА, Н. М. ПОПОВА,  
академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

## ОБ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА НА РУТЕНИЕВОЙ ЧЕРНИ

Литературные данные об адсорбции водорода на рутении немногочисленны и противоречивы. Существуют различные мнения о возможной степени заполнения его поверхности адсорбированным водородом — от 3%<sup>(1)</sup> до величины, значительно превышающей монослойное покрытие<sup>(2, 3)</sup>. Теплоты адсорбции водорода, по данным разных авторов, колеблются в широких пределах — от 28–38 ккал/моль для газовой фазы<sup>(4, 5)</sup> до 5–11 ккал/моль в растворах<sup>(6, 7)</sup>. Дискуссионным является вопрос о возможности растворения водорода в решетке этого металла<sup>(8, 9)</sup>. О состоянии адсорбированного на рутении водорода высказываются только предположения<sup>(1–10)</sup>.

В данной работе описываются результаты изучения сорбции водорода рутениевой чернью методом температурно-программированной десорбции. Рутениевая чернь готовилась по методу Зелинского из оксихлорида рутения марки ч. и по данным спектроскопии содержала окислы рутения. Довосстановление окислов проводилось в токе H<sub>2</sub> при 140–150°С в течение 1 часа. Полученный образец (7 г) промывали током аргона (50–20°; 2 часа), переносили (а в дальнейшем и хранили) на воздухе в бюкс и вновь анализировали на содержание окислов. Результаты исследования и.к.с. свидетельствовали об их отсутствии. Приготовленная чернь была свободна от водорода, так как в процессе нагрева ее до 500° (одновременно проводили хроматографический анализ) не обнаруживалось выделения каких-либо газов.

Рентгенографический анализ показал, что Ru-чернь кристаллизуется в гексагональную решетку с параметрами:  $a=2,70$ ;  $c=4,28$  Å. Поверхность контакта, определенная методом БЭТ по адсорбции криптона, составила 22,0 м<sup>2</sup>/г.

Термодесорбцию водорода из Ru-черни проводили в режиме линейного нагрева катализатора от –100 до 600° (скорость нагрева 10°/мин). В отличие от методики<sup>(11)</sup> мы применили линейный нагрев в области отрицательных температур. Последний осуществлялся с помощью нагревательного элемента, помещенного в сосуд Дьюара с жидким азотом. Одна часть нагревателя «подавала» пары азота, другая — служила для их подогрева и обеспечивала нагрев реакционного сосуда в низкотемпературной области.

Типичные термохроматограммы выделения водорода с двух образцов Ru-черни (адсорбция водорода при 100°, 1 час) представлены на рис. 1а. Как видно, водород десорбируется в интервале –100÷480° в виде четырех неразделенных областей с максимальными скоростями десорбции при температурах:  $T_{M_1}=-5\div-20^\circ$ ,  $T_{M_2}=34-44^\circ$ ;  $T_{M_3}=114-178^\circ$ ;  $T_{M_4}=375-398^\circ$ . Общее количество выделившегося водорода составило в среднем 8,3 мл на 1 г черни.

Наличие четырех максимумов десорбции свидетельствует об энергетической неоднородности водорода на Ru-черни. Для оценки прочности связи водорода, выделяющегося в каждой области, определялись порядок и энергия активации его десорбции<sup>(12)</sup>. С целью разграничения областей выделения и исследования характера неоднородности поверхности, соответствующей каждой десорбционной области, применялась «ступенчатая» тер-

модесорбция (<sup>13</sup>). Термостатирование образцов (исследовалась чернь 2,2' (рис. 1а)) проводилось при  $-70, -30, 5, 50, 100, 160, 280, 330^\circ$ .

Результаты показали, что десорбция водорода в низкотемпературной области ( $-100 \div +5^\circ$ ) подчиняется уравнению 1-го порядка и протекает с  $E_{\text{дес}}$ , изменяющейся от 3,1 до 6,3 ккал/моль (рис. 1б). Это указывает на

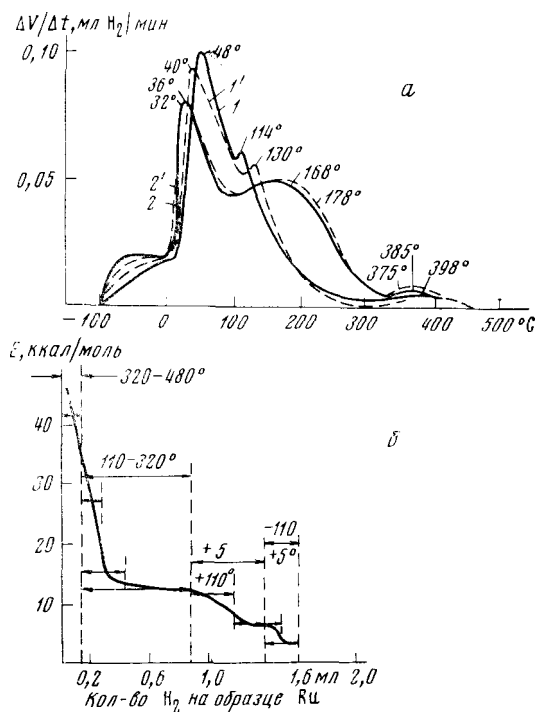


Рис. 1. Термодесорбция водорода из Ru-черни (а) и зависимость энергии активации десорбции от заполнения поверхности водородом (б). I, I' и 2, 2' — опыты на повторимость для двух образцов Ru-черни

то, что наиболее слабосвязанный водород на Ru энергетически неоднороден. Во второй области десорбции 50% водорода может выделяться в изотермическом режиме при  $5^\circ$  по 1-му порядку с постоянной  $E_{\text{дес}}$ , равной 6,1 ккал/моль, что свидетельствует или о наличии однородных центров на поверхности или о растворении водорода в рутении. Оставшаяся часть водорода в этой области десорбируется только в режиме линейного нагрева с  $E_{\text{дес}}=11,8$  ккал/моль (1-й порядок). При переходе к третьей десорбционной области изменяется порядок процесса (второй), и  $E_{\text{дес}}$  с уменьшением заполнения поверхности возрастает от 12,6 до 27,0 ккал/моль (рис. 1б). В высокотемпературном интервале ( $280-480^\circ$ ) водород выделяется по 2-му порядку с  $E_{\text{дес}}$ , колеблющейся для ряда параллельных опытов от 34,4 до 45,0 ккал/моль (в среднем 40,8 ккал/моль), что связано, вероятно, с малым содержанием десорбируемого газа и, следовательно, большой ошибкой метода расчета\*.

Таким образом, найденная зависимость  $E_{\text{дес}}$  от заполнения поверхности водородом (рис. 1б) свидетельствует о том, что поверхность Ru-черни представляет совокупность участков с различным характером неоднородности.

\* Для I, II и III областей выделения разброс в значениях  $E_{\text{дес}}$  из пяти параллельных опытов составлял 0,5; 1,5; 3,0 ккал/моль соответственно.

Нами исследовалась зависимость количества и форм водорода от условий адсорбции. Изучение влияния продолжительности адсорбции водорода показало, что при  $100^\circ$  основная его масса (82%) сорбируется практически сразу (1 мин.); при увеличении времени обработки от 1 до 60 мин. дополнительно поглощается  $\sim 15\%$ , а до 120 мин.— еще около 3% водорода\*.

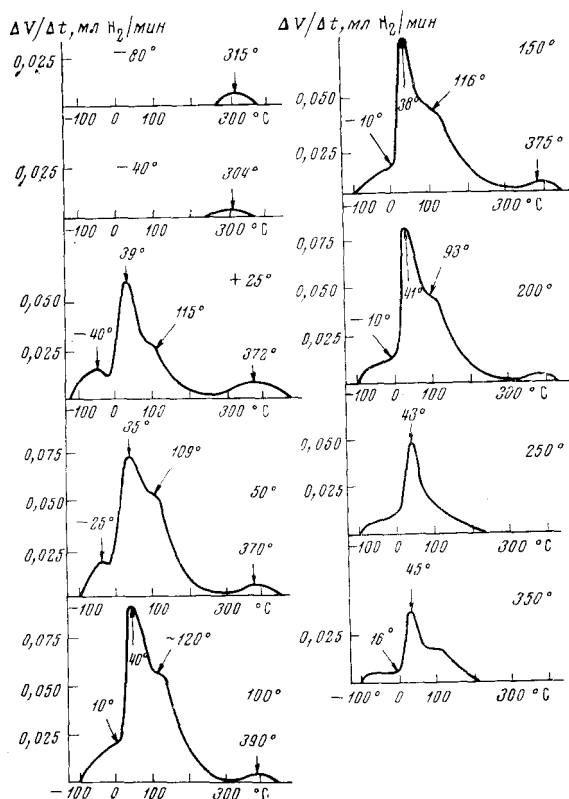


Рис. 2. Влияние температуры адсорбции водорода на количество и формы десорбированного с Ru-черни водорода (образец I, I')

В процессе медленного поглощения водорода во времени происходит увеличение содержания водорода, выделяющегося во II—III температурных областях. Температура, при которой проводилась адсорбция водорода на Ru-черни, варьировалась в широком интервале от  $-80$  до  $350^\circ$  (рис. 2).

Рассматривая влияние температуры адсорбции на состояние водорода в Ru-черни, можно сказать, что при отрицательных температурах ( $-80, -40^\circ$ ) адсорбция водорода происходит на самых активных центрах поверхности (интервал десорбции  $250 \div 375^\circ$ ), не требующих энергии активации, как предполагается в (14). Величина удельной адсорбции (в мл  $H_2$  на  $1\text{ м}^2$  поверхности) мала и составляет  $0,02\text{ мл/м}^2$ . Повышение температуры адсорбции до  $25\text{--}200^\circ$  приводит к появлению трех форм слабосвязанного водорода (область  $-100 \div 350^\circ$ ). При этом наблюдается упрочнение энергии связи рутения с водородом, сорбированным в IV форме (сдвиг температурной области от  $250\text{--}375$  до  $350\text{--}455^\circ$ ). Величина удельной адсорбции возрастает и при максимальном содержании водорода в катализаторе ( $T_{\text{адс}}=100^\circ$ ) составляет  $0,38\text{ мл/м}^2$ . Последующее увеличение

\* Во всех последующих опытах обработка образцов водородом проводилась в течение 1 часа.

температуры адсорбции до  $250^{\circ}$  ( $S=7,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $350^{\circ}$  ( $S=6,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ведет к дальнейшему росту удельной адсорбции до 0,53 и 0,44 мл/г соответственно и исчезновению наиболее прочносвязанной формы адсорбированного водорода. Последнее можно объяснить спеканием мелкодисперсных структур катализатора, обладающих наибольшей энергетической ненасыщенностью.

При расчете соотношения  $[\text{H}]/\text{Ru}_s^*$  оказалось, что контакту, сорбирующему максимальное количество водорода ( $T_{\text{адс}}=100^{\circ}$ ), соответствует величина  $[\text{H}]/\text{Ru}_s=1,5$ . Это свидетельствует о том, что часть водорода либо находится в молекулярной форме на поверхности, либо адсорбция сопровождается растворением водорода в металле. Опыты по термостатированию, указывающие на наличие некоторой доли энергетически однородного водорода в области температур  $+5-350^{\circ}$ , также могут свидетельствовать о возможности протекания обоих процессов. Если исключить возможность растворения водорода в Ru-черни, то, согласно нашим расчетам, водород, десорбирующийся в режиме линейного нагрева до  $140-150^{\circ}$ , представляет молекулярную, а выделяющийся свыше этой температуры — атомарную формы хемосорбции. Интересно отметить, что в условиях, когда отсутствует наиболее прочносвязанная форма водорода ( $T_{\text{адс}}=250$  и  $350^{\circ}$ ), величина  $[\text{H}]/\text{Ru}_s$  возрастает в среднем до 2,0 (2,2 для  $T_{\text{адс}}=250^{\circ}$  и 1,9 для  $T_{\text{адс}}=350^{\circ}$ ), а основная масса водорода (91–93%) десорбируется именно до  $150^{\circ}$ . Это может указывать на заполнение поверхности в основном молекулярно-хемосорбированным водородом.

Таким образом, взаимодействие водорода с рутениевой чернью сопровождается образованием нескольких состояний водорода, различающихся, вероятно, сдвигом электронной плотности как для атомарной, так и молекулярной форм хемосорбции.

Институт органического катализа  
и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
18 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. A. Knorr, Chem. Abstr., v. 56, 2018 (1962). <sup>2</sup> E. Müller, K. Schwabe, Zs. Electrochem., В. 154, 143 (1931). <sup>3</sup> И. В. Гостунская, А. И. Тринко и др., ДАН т. 193, № 5 (1970). <sup>4</sup> D. Stewenson, J. Chem. Phys., v. 23, 1, 203 (1955). <sup>5</sup> Н. Н. Кавтарадзе, ЖФХ, т. 32, № 6 (1958). <sup>6</sup> Ю. А. Подвязкин, Г. П. Грелушкина, ЖФХ, т. 44, № 10, 2529 (1970). <sup>7</sup> Р. Б. Таран, Г. П. Хомченко, Вестн. МГУ, т. 6, 83 (1968). <sup>8</sup> Е. К. Тусеева, А. М. Скундин, В. С. Багоцкий, Электрохимия, т. 9, № 10 (1973). <sup>9</sup> В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, 1960, стр. 127. <sup>10</sup> Д. В. Соколовский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, Алма-Ата, «Наука», 1973. <sup>11</sup> Д. В. Соколовский, Н. М. Попова и др., Сб. тр. III Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972. <sup>12</sup> R. S. Hansen, V. J. Mimeaut, Experimental Methods in Catalytic Research, N. Y., 1968, p. 220. <sup>13</sup> В. И. Якерсон, В. В. Розанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 7, 1461. <sup>14</sup> S. Tsuchiya, Y. Atepotiya, R. J. Svetanovic, J. Catal., v. 49, № 3 (1970). <sup>15</sup> Р. Х. Буштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Виленская, Электрохимия, т. 3, № 3, 349 (1967).

\*  $\text{Ru}_s$  — число поверхностных атомов рутения, определявшееся из расчета, что на  $1 \text{ см}^2$  поверхности размещается  $1,3 \cdot 10^{15}$  атомов (<sup>15</sup>).