

Perevoznikov S. S., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Kukareko V. A., Kononov A. G.
Structure, mechanical properties and electrochemical behavior of electrodeposited Ni–P alloys // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 123.

The peculiarities of Ni–P alloy electrodeposition in the presence of saccharine in electrolyte, as well as structure, mechanical properties and corrosion stability of the deposited coatings have been studied. The addition of saccharine in electrolyte has no effect upon the rate of Ni–P electrodeposition, but it hinders the phosphorus inclusion into nickel. Maximum hardness (7000–7170 MPa) was found for amorphous–crystalline Ni–P coatings deposited without saccharine and for polycrystalline ones obtained with saccharine. Corrosion stability of amorphous Ni–P coatings in chloride-containing medium appeared to be significantly higher than that of crystalline alloys. Ni–P coatings deposited with saccharine are dissolved more vigorously under anodic polarization as compared with coatings deposited without saccharine.

УДК 544.473-039.63-386

**Е. И. ПОВАРОВА, А. И. ПЫЛИНИНА,
И. И. МИХАЛЕНКО**

ВИСМУТ-ЦИРКОНИЙ ВАНАДАТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНОЛА

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Твердые растворы на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$, где ванадий частично замещен на другой катион ME, образуют семейство твердых электролитов BIMEVOX с высокой кислородно-ионной проводимостью при умеренных температурах. Несмотря на значительный объем экспериментальных данных [1, 2], общепризнанная теория ионного транспорта в материалах BIMEVOX до сих пор не построена. Ванадат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ содержит слои катионов $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов $[\text{VO}_{3,5-\delta}\square_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$, имеющими «естественные» вакансии анионной подрешетки (\square), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Слои $[\text{VO}_{3,5-\delta}\square_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$ разбиты в ряды из тетраэдров и кислород-дефицитных октаэдров. Кислородные вакансии, которые вовлечены в ионную проводимость, расположены в центральной части вокруг атомов ванадия в октаэдрах [3].

В качестве ME могут быть использованы катионы практически любого зарядового состояния (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} и др.). Замещение ионов ванадия оказывает влияние на структурный тип перовскитов. При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической α -, β -модификации, при увеличении

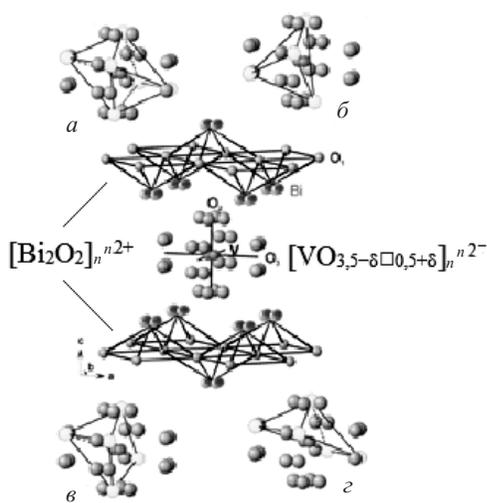


Рис. 1. Варианты окружения V—O
в $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [1]

концентрации катиона происходит образование тетрагональной высокопроводящей γ -модификации [4]. Природу высокой анионной проводимости в оксидах семейства BIMEVOX связывают с высокой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода в «ванадиевом» слое и способностью катионов находиться в различном координационном окружении. Отмечают также позитивную роль высокой поляризуемости неподеленной пары электронов катиона висмута [5].

Кислородное окружение вокруг атома ванадия (V—O в $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) можно представить четырьмя полиэдрами (рис. 1): октаэдр (а), тетраэдр (б), тригональная бипирамида (в), тригональная пирамида (з) с межатомными расстояниями, сравнимыми с размерами атома

кислорода. Для такой структуры слоя электропроводность отдельных кристаллов в γ -фазе в высокой степени анизотропна: значение ее в направлении, параллельном граням, на два порядка выше, чем в перпендикулярном направлении.

Системы с перовскитоподобной структурой, к которым относится ванадат висмута, представляют определенный интерес для катализа, так как в них возможно замещение поливалентных катионов различного радиуса в различном соотношении при сохранении структуры. Эта способность данных систем позволяет получать катализаторы и адсорбенты с прогнозируемыми свойствами. Авторы работы [6] обнаружили, что в сложном оксиде кобальта кислород, связанный с замещающим катионом, принимает непосредственное участие в процессах окисления угарного газа, при этом дефектность кислородной подрешетки сложного оксида является решающим фактором, влияющим на его активность в этих процессах. Ими же было установлено, что в парциальном окислении участвует решеточный кислород катализатора, а полное окисление осуществляется за счет адсорбированного кислорода. Предполагается [7], что ионы кислорода играют роль адсорбционных и активационных центров в реакции окисления метилового спирта и угарного газа. Активность сложных оксидов кобальта зависит также от степени окисления и электронной конфигурации ионов кобальта на поверхности катализатора. Кроме того, поскольку взаимодействие кислорода с поверхностью катализатора включает стадию ионизации, следовательно, подвижность электронов способствует высокой каталитической активности, которая, в свою очередь, определяется составом и структурой оксида.

В работе [8, 9] было установлено, что α , β , γ -модификации перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ (Me = Cu, Fe) имеют разную активность в каталитических превращениях изобутанола. Реакции алифатических спиртов в направ-

лении образования различных продуктов (олефины, альдегиды/кетоны) можно рассматривать как метод идентификации каталитических центров реакций окислительно-восстановительного и кислотного-основного типов. Центром реакции дегидрирования изобутанола на BICUVOX является ионная пара $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ с наибольшей активностью у высокопроводящей γ -фазы [8]. Данная работа является продолжением исследований каталитических свойств BIMEVOX с замещением иона ванадия на ион циркония.

Цель работы – определить влияние содержания иона Zr^{+4} в BIZRVOX на активность превращения изобутанола.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{11-\delta}$, где $x_{\text{Zr}} = 0,05$ (образец 1), 0,10 (2), 0,15 (3), были получены методом твердофазного синтеза и подробно охарактеризованы [10]. В качестве исходных веществ использовали оксиды висмута(III), ванадия(V) и циркония(IV) квалификации «х. ч.». Все вещества предварительно прокаливали в течение 2 ч при 870 К, а затем стехиометрические смеси гомогенизировали в среде этилового спирта. Отжиг таблетированной шихты проводили при температурах в интервале 450–1100 К с промежуточными перемешиваниями. Суммарное время отжига составило 30 ч.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были определены фазовый состав и параметры кристаллической структуры. Структурные фазовые переходы в полученных образцах исследовали методами дифференциально-термического термогравиметрического анализа (ДТА/ДТГ). Было установлено, что образцы с $x_{\text{Zr}} = 0,05$ и 0,1 находятся в полиморфных модификациях с превращениями $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$, а $x_{\text{Zr}} = 0,15$ – в кристаллической высокопроводящей γ -модификации [10].

Методом РФЭС был проанализирован состав поверхностного слоя образца 3 (табл. 1). Состав соответствует брутто-формуле $\text{Bi}_4(\text{V}_{0,32}\text{Zr}_{0,10})_2\text{O}_{11-\delta}$, а по стехиометрии должно быть $\text{Bi}_4(\text{V}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})_2\text{O}_{11-\delta}$. Атомное отношение V / Zr занижено в 1,8 раза, а отношение Bi / V завышено в ~3 раза из-за снижения содержания ванадия. Соотношение Bi / Zr также отличается от стехиометрического. По значениям энергии связи были определены зарядовые состояния элементов: Bi^{+3} , ванадий и цирконий (шумный спектр $\text{Zr}3d$) находятся в степени окисления ниже +5 и +4 соответственно.

Таблица 1

Состав поверхностного слоя образца
BIZRVOX состава $\text{Bi}_4(\text{V}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})_2\text{O}_{11-\delta}$

Элемент	O1s	Bi4f	V2p	Zr3d
Ат. %	2,7	1,00	0,16	0,05

Изучение реакций превращения изобутанола проводили в каталитической установке проточного типа с хроматографическим анализом веществ (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, разделение на колонке с фазой Порапак-Q

при температуре 125 °С). Пары спирта в потоке гелия из барботера подавали в микрореактор с широкопористым стеклянным фильтром, на который в виде тонкого слоя насыпали порошок катализатора массой 0,03 г. Скорость потока смеси составляла $1,2 \text{ дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. В данных условиях в системе нет диффузионных ограничений. По результатам анализа вычисляли конверсию и выход продукта (N , моль $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) и селективность.

Перед началом опыта образец подвергали термообработке в токе гелия при 430 °С в течение 1 ч. Каталитический опыт проводили в интервале температур 250–400 °С при повышении с условием достижения при каждой температуре стационарной активности, т. е. постоянного значения выхода продукта. Для проверки стабильности катализатора с каждым образцом проводили повторный опыт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии BIZRVOX протекает только реакция дегидрирования, что говорит об отсутствии кислотных центров, ответственных за реакцию дегидратации. Влияние температуры на глубину превращения спирта W % в реакции дегидрирования с катализаторами $\text{Vi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ ($x_{\text{Zr}} = 0,05, 0,10$ и $0,15$) представлено на рис. 2. С увеличением содержания циркония конверсия повышается и для кристаллической γ -модификации достигает ~ 50 % в случае исходной поверхности, тогда как на образцах 1 и 2 она не превышает 10 % и 25 % соответственно.

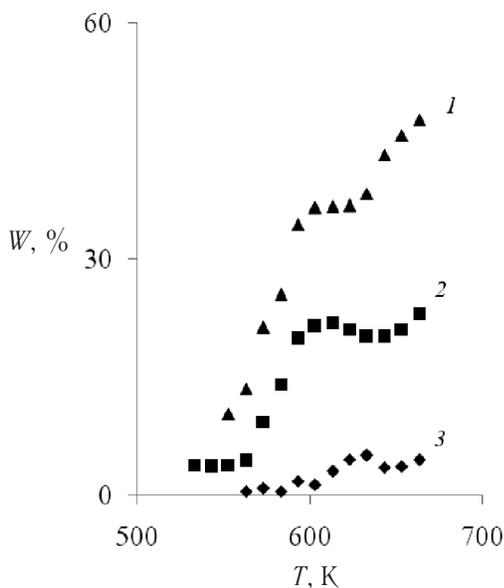


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии спирта в альдегид на исходной поверхности катализатора $\text{Vi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$: $x_{\text{Zr}} = 0,05$ (1), $0,10$ (2), $0,15$ (3)

Кривые температурной зависимости W не монотонны в случае реакции на исходной поверхности (см. рис. 2). В повторных опытах зависимости $W-T$ монотонные, конверсия спирта снижается. Только у образца с $x_{\text{Zr}} = 0,15$ активность при высоких температурах не изменяется. Сравнивая выход изобутаналя при 400 °С (см. табл. 1), видно, что в случае исходной поверхности активность γ -фазы в 5 и 10 раз выше, чем у полиморфных модификаций образцов 1 и 2 соответственно. Для «рабочей» поверхности превышение активности γ -фазы $\text{Vi}-\text{Zr}$ -ванадата составляет 4 и 16 раз. Отметим, что при температуре реакции 400 °С активность γ -фазы выше на 30 % от первоначальной активности, тогда как активность образцов с $x_{\text{Zr}} = 0,05$ и $0,1$ уменьшается.

Для области температур, где степень превращения спирта не превышает 20 %, были построены аррени-

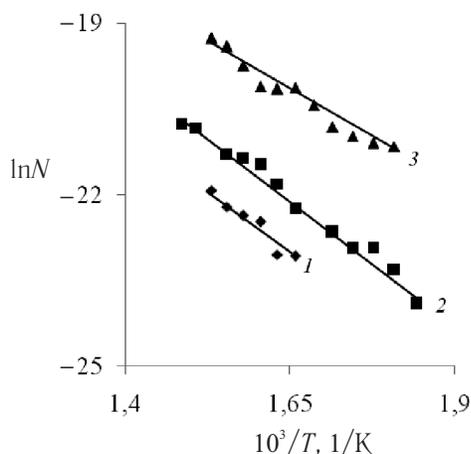


Рис. 3. Аррениусовские зависимости выхода изобутанала на катализаторах $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$: $x_{\text{Zr}} = 0,05$ (1), 0,10 (2), 0,15 (3)

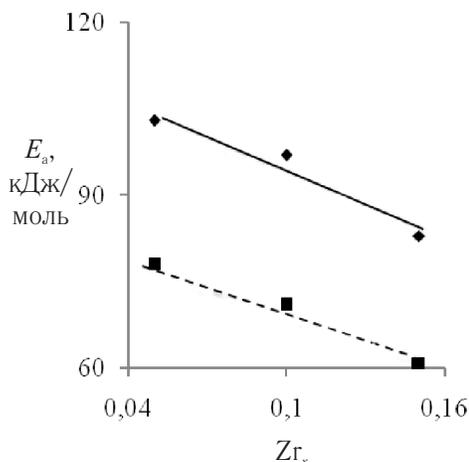


Рис. 4. Влияние содержания циркония на энергию активации образования изобутанала в первом (сплошная линия) и повторном (пунктир) опытах

уссовские зависимости выхода альдегида N (скорости реакции), из которых были определены значения кажущейся энергии активации E_a и логарифма предфактора $\ln N_0$ реакции дегидрирования.

Во всех случаях зависимости $\ln N - T^{-1}$ линейные во всем изученном интервале температур. В качестве примера на рис. 3 показаны результаты повторной серии опытов. В отличие от ранее изученных Cu -содержащих катализаторов BICUVOX [8] образцы BIZRVOX не имеют явно выраженных ступенчатых зависимостей $\ln N$ от T^{-1} , которые связаны с уменьшением энергии активации проводимости твердого электролита $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-\delta}$. Энергии активации реакции дегидрирования изобутанола уменьшаются с увеличением Cu_x с 60–70 кДж/моль (α -фаза) до 5 кДж/моль (γ -фаза).

Характеристики каталитической активности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Каталитическая активность $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$: конверсия спирта (W %), выход альдегида (N , ммоль/г · ч) при 400 °С, энергия активации (E_a , кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (N_0 , ммоль/г · ч) реакции дегидрирования изобутанола

№ образца	x_{Zr}	Исходная поверхность				Повторный опыт			
		W	N	E_a	N_0	W	N	E_a	N_0
1	0,05	5	0,32	103	0,12	4	0,26	78	$5,5 \cdot 10^{-4}$
2	0,10	23	1,65	97	0,10	14	0,96	71	$3,7 \cdot 10^{-4}$
3	0,15	48	3,41	83	0,05	60	4,3	61	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Из данных табл. 2 видно, что значения E_a реакции образования изобутанала на образцах 1 и 2, в которых одновременно присутствуют две фазы, существенно отличается от монофазного образца 3. Значение E_a линейно снижается с ростом x_{Zr} . У образца γ -фазы ($x_{Zr} = 0,15$) энергия активации реакции в 1,2 раза ниже, чем у полиморфных образцов. Уменьшение экспериментальной энергии активации может быть объяснено изменением прочности связи спирта и альдегида с поверхностью в силу линейного соотношения Бренстеда – Поляни – Семенова $E_a = E_a^0 - \alpha Q_A - \beta Q_B$ [11], где Q_A , Q_B – теплоты адсорбции спирта и альдегида соответственно, E_a^0 – истинная энергия активации реакции, α , β – доли тепловых эффектов. С ростом содержания циркония линейно уменьшается и предэкспоненциальный множитель реакции N_0 , связанный с числом активных центров образования альдегида. В повторном опыте значения E_a и N_0 меньше, чем для исходной поверхности, но их линейная зависимость от x_{Zr} сохраняется (рис. 4). Снижение активности обусловлено уменьшением на три порядка значений N_0 , тогда как E_a реакции уменьшается в 1,5 раза. Изменение числа и состояния активных центров дегидрирования спирта можно объяснить частичным восстановлением ионов $V^{+5} \rightarrow V^{+3}$ и $Zr^{+4} \rightarrow Zr^{+2}$ в присутствии водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение содержания циркония в катализаторе на основе ванадата висмута ряда твердых растворов $Bi_4(V_{1-x}Zr_x)_2O_{11-\delta}$ с $x = 0,05; 0,10; 0,15$ (BIZRVOX) приводит к увеличению выхода изобутанала за счет уменьшения кажущейся энергии активации реакции дегидрирования. Последнее может быть объяснено увеличением прочности связи спирта с активными центрами поверхности. Как и у BICUVOX-катализаторов, наибольшую дегидрирующую активность демонстрирует высокопроводящая γ -фаза. Исследование состава поверхностного слоя данного образца показало, что атомное содержание ванадия и циркония занижено по сравнению со стехиометрическим. Зарядовое состояние элементов на поверхности: Bi^{+3} , ванадий и цирконий находятся в степени окисления ниже +5 и +4 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуковский В. М., Буянова Е. С., Емельянова Ю. В. [и др.] // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 547–554.
2. Емельянова Ю. В., Жуковский В. М., Буянова Е. С. [и др.] // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 6. С. 772–776.
3. Mairesse G., Vannier R. N. [et al.] // Solid State Ionics. 1995. Vol. 80. № 1–2. P. 11–17.
4. Мурашева В. В., Полетаева Н. А., Фортальнова Е. А. [и др.] // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 12. С. 1–8.

5. Орлова В. А., Юрьева Э. И., Буянова Е. С. // Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)». Кемерово, 2007. Сб. докл. Т. 1. С. 349–352.
6. Tejusa L. G., Fierro J. L. G., Tascon J. M. D. // Adv. Catal. 1989. Vol. 36. P. 237–328.
7. Машина Е. В., Боровских Л. В., Кустов А. Л. [и др.] // ЖФХ. 2005. Т. 79. С. 253–257.
8. Поварова Е. И., Пылинина А. И., Михаленко И. И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 6. С. 1041–1047.
9. Синельщикова О. С., Поварова Е. И., Пылинина А. И. // VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Сб. докл. СПб., 2012. С. 538–540.
10. Фортальнова Е. А., Мурашева В. В., Сафроненко М. Г. [и др.] // Известия РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1160–1163.
11. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М. : Изд-во «Академкнига». 2004. 679 с.

Поступила в редакцию 09.04.2012.

УДК 544.473-039.63-386

Поварова Е. И., Пылинина А. И., Михаленко И. И. **Висмут-цирконий ванадаты как катализаторы реакции дегидрирования изобутанола** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 131.

Изучены каталитические свойства растворов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{11-8}$ с $x = 0,05, 0,10$ и $0,15$ (BIZRVOX). Увеличение содержания циркония в ванадате висмута приводит к увеличению выхода изобутанола за счет уменьшения кажущейся энергии активации реакции. Наибольшую дегидрирующую активность демонстрирует высокопроводящая γ -фаза BIZRVOX ($x = 0,15$). Исследование поверхностного слоя данного образца показало, что атомное содержание ванадия и циркония занижено по сравнению со стехиометрическим. Зарядовое состояние элементов — Bi^{+3} , ванадий и цирконий находятся в степени окисления ниже +5 и +4.

Библиогр. 1 назв., ил. 4, табл. 2.

Povarova E. I., Pylinina A. I., Mikhalenko I. I. **Bismuth-zirconium vanadates as catalysts of isobutanol dehydrogenation reaction** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 131.

The catalytic properties of solid solutions $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{11-8}$ with $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 (BIZRVOX) have been studied. The increase in zirconium content in bismuth vanadate caused the growth of the isobutanol outcome on the reason of a decrease in the activation energy of reaction. Highest conductive γ -phase BIZRVOX ($x = 0.15$) shows the greatest activity in aldehyde formation.