

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК (542.46.42+542.921.6):546.742'175:546.881.5'39

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, О.В. Золотарев, А.Г. Бяков

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
NiO-V₂O₅-КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ
МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ И ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА НИКЕЛЯ (II)**

NiO-V₂O₅-содержащие системы хорошо известны как эффективные катализаторы селективного восстановления оксидов азота [1], гидрирования CO [2], риформинга метана с помощью CO₂ [3], гидропереработки фракций сырого бензола [4], частичного окисления спиртов [5] и окислительного дегидрирования углеводородов [6-8]. Ранее [9-12] нами было показано, что эти системы проявляют также высокую активность в процессах неокислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов (этилбензола, этилтолуолов), причем дегидрирующие свойства указанных систем связана в основном с состоянием ионов ванадия, активность которых возрастает в присутствии ионов никеля.

Согласно [13-15], при термообработке на воздухе смесей исходных оксидов никеля (II) и ванадия (V), в зависимости от состава композиций, возможно образование трех соединений: NiV₂O₆, NiV₂O₇ и Ni₃V₂O₈ (соответственно мета-, пиро- и ортованадатов никеля). Причем установлено [16], что в ходе спекания смесей V₂O₅ и NiO формирование структуры ортованадата никеля (Ni₃V₂O₈) протекает через последовательное образование метаванадата никеля (NiV₂O₆) и пированадата никеля (Ni₂V₂O₇). Малиньски и сотр. [5] показали, что при прокаливании в интервале температур 600-700°C никельванадиевого катализатора состава V/Ni = 1, синтезированного на основе V₂O₅ и Ni(NO₃)₂·6H₂O, образуется сравнительно плохо окристаллизованная фаза, в составе которой были идентифицированы Ni₂V₂O₇ и в меньших количествах – Ni(VO₃)₂ и Ni₃(VO₄)₂. С помощью рентгенофазового анализа чешские исследователи [17,18] в NiO-V₂O₅-образцах, полученных на основе метаванадата аммония и гексагидрата нитрата никеля (II) и прокаленных на воздухе при 400°C (4 ч), обнаружили только смесь фаз NiO и V₂O₅. В аналогичных системах, подвергнутых термообработке на воздухе при 500°C (6 ч), нами [12], помимо фаз оксидов никеля (II) и ванадия (V), были идентифицированы фазы метаванадата и пированадата никеля (II). В то же время китайские авторы [8] в близких по составу катализаторах (но прокаленных при 600°C в течение 6 ч) зафиксировали образование ортованадата никеля (II). При

этом данные о формировании структуры и фазового состава бинарных NiO-V₂O₅-образцов, приготовленных на основе NH₄VO₃ и Ni(NO₃)₂·6H₂O, – т.е. солей, которые часто используются при синтезе нанесенных NiO-V₂O₅-содержащих катализаторов методом пропитки [1-4,8-12], – в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе нами была предпринята попытка изучения генезиса структуры и фазового состава NiO-V₂O₅-катализаторов, полученных на базе метаванадата аммония и гексагидрата нитрата никеля (II), с помощью методов термического анализа, РФА и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

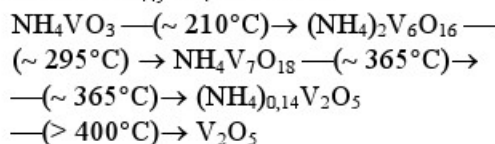
Бинарные оксидные никельванадиевые катализаторы готовились смешением в различных соотношениях водных растворов солей соответствующих металлов – гексагидрата нитрата никеля Ni(NO₃)₂·6 H₂O и метаванадата аммония NH₄VO₃ – с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (500°C, 6 ч) на воздухе выпаренных осадков. Кроме того, с целью изучения формирования фазового состава и структуры NiO-V₂O₅-катализаторов в ходе их термообработки, высушенные при 120°C никельванадиевые образцы с мольными отношениями NiO:V₂O₅ = 100:0, 75:25, 40:60, 20:80 и 0:100 прокаливали также в течение 4 ч при температурах 180, 300 и 700°C, а образец состава NiO:V₂O₅ = 75:25 – при температурах 220, 400, 500 и 700°C в течение 3 ч.

Дериватограммы высушенных при 120°C прекурсоров NiO-V₂O₅-катализаторов с различными соотношениями NiO:V₂O₅ были получены на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия) в интервале температур 20-800°C (линейная скорость нагрева – 10°C/мин; навеска образца – 0,4-0,7 г; в качестве эталона сравнения использовался прокаленный при 1200°C α-Al₂O₃). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов проводился на дифрактометре HZG-4,0 (Германия). Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного CuK_α-излучения (Ni-фильтр); ускоряющее напряжение составляло 30-35 кВ; ток на трубке – 10-20 мА.

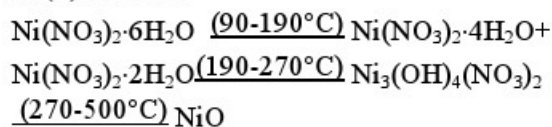
При проведении фазового анализа полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей рентгеновских рефлексов (I/I_0) сопоставлялись с известными табличными данными (американская картотека ASTM [19]). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения катализаторов записывались на ИК-спектрометре Specord 75 IR (Carl Zeiss Jena, Германия) в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$; при этом исследуемые образцы готовились в виде таблеток с КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные термического анализа. Дериватограммы высушенных при 120°C Ni-V-содержащих осадков, полученных после выпаривания растворов, приведены на рис. 1. На дериватограмме прекурсора образца состава NiO:V₂O₅ = 0:100, которая практически ничем не отличалась от дериватограммы исходной соли метаванадата аммония, наблюдались 2 эндозффекта при $200-225^\circ\text{C}$ (экстремум при 210°C) и $290-320^\circ\text{C}$ (экстремум при 295°C) и 2 экзозффекта при $360-385^\circ\text{C}$ (экстремум при 365°C) и $400-430^\circ\text{C}$ (экстремум при 210°C) (все перечисленные эфффекты сопровождалось потерей массы). Ранее [20] при сопоставлении этих данных с результатами структурных исследований (РФА и ИК-спектроскопия) образующихся промежуточных продуктов нами было показано, что процесс разложения NH₄VO₃ на воздухе завершается при температурах выше 400°C формированием ромбической фазы V₂O₅ и может быть представлен следующей схемой:



Дериватограмма прекурсора образца состава NiO:V₂O₅ = 100:0 (рис. 1) также практически ничем не отличалась от дериватограммы исходной соли никеля [Ni(NO₃)₂·6 H₂O] и характеризовалась 4-мя основными эндотермическими эфффектами с экстремумами при $50-55$, 160 , 250 и 305°C (первый эфффект – с очень небольшой потерей массы, остальные – с заметной потерей массы). Как было показано нами в работе [21], первый эндотерм обусловлен плавлением Ni(NO₃)₂·6 H₂O, сопровождающимся его частичным разложением, а остальные эндозффекты связаны с процессами термического разложения гексагидрата нитрата никеля (II) по схеме:



Практически все термические эфффекты, наблюдаемые при разложении исходных солей ванадия (V) и никеля (II), проявляются также и на дериватограммах прекурсоров смешанных NiO-V₂O₅-образцов, соответственно обогащенных ок-

сидом никеля (II) ($> 75 \text{ мол.}\% \text{ NiO}$) или V₂O₅ ($< 30-40 \text{ мол.}\% \text{ NiO}$). Однако интенсивность термических эфффектов, обусловленных разложением исходных солей, при концентрациях NiO в интервале $30-75 \text{ мол.}\%$ сравнительно низкая, вместе с тем на дериватограммах этих образцов проявляется довольно интенсивный экзозффект в области $\sim 260^\circ\text{C}$ с потерей массы, который может быть связан с разложением нитрата аммония, образующегося при взаимодействии исходных солей никеля и ванадия (рис. 1). Как известно [22], NH₄NO₃ разлагается на воздухе при $T \sim 250^\circ\text{C}$ преимущественно до N₂O и воды с большим выделением тепла. Присутствие заметных количеств NH₄NO₃ в составе высушенных NiO-V₂O₅-образцов подтверждается также и данными рентгенофазового анализа (табл. 1); причем после промывки высушенных Ni-V-содержащих осадков водой интенсивность рефлексов NH₄NO₃ на их рентгенограммах значительно снижалась.

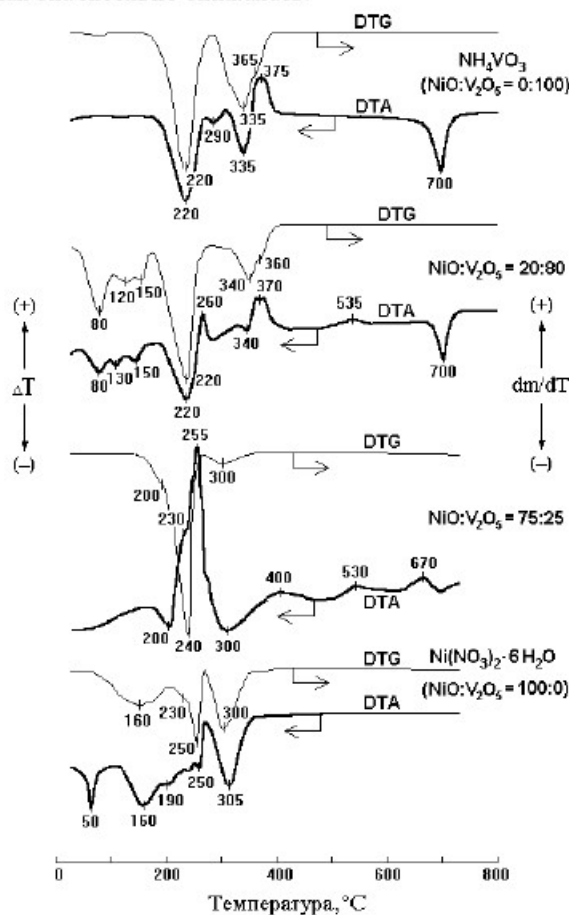


Рис. 1. Дериватограммы высушенных при 120°C (4 ч) прекурсоров бинарных NiO-V₂O₅-композиций.

Несколько экзозффектов без потери массы в интервале $400-700^\circ\text{C}$ на дериватограммах высушенных прекурсоров NiO-V₂O₅-катализаторов (с максимумами при ~ 400 , ~ 530 и $\sim 670^\circ\text{C}$) (см. рис. 1), с учетом литературных данных [16], а также приведенных ниже результатов рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов, возможно,

следует отнести к образованию и/или кристаллизации различных ванадатов никеля. Как и в случае чистых солей ванадия (V) и никеля (II), термические эффекты, наблюдаемые на дериватограммах высушенных прекурсоров NiO-V₂O₅-образцов, были необратимы и при повторной записи термограмм не проявлялись.

Фазовый состав продуктов, образующихся в ходе термообработки при различных температурах (120, 180, 300, 500 и 700°C) осадков, полученных при смешении и выпаривании растворов метаванадата аммония и нитрата никеля (II), представлен в табл. 1. Необходимо учитывать, что в данной таблице представлены только кристаллические фазы, присутствующие в исследуемых образцах и идентифицированные с помощью РФА, которые не дают полной картины фазового и химического состава исследуемых систем (включающих также и аморфные фазы). Однако некоторые дополнительные сведения об их структуре (и структуре содержащихся в их составе аморфных фаз) могут быть получены при изучении ИК-спектров и/или результатов термического анализа исследуемых образцов.

Образцы, подвергнутые термообработке при 120°C. Как было отмечено выше, одним из продуктов, присутствующих в этих осадках, является нитрат аммония (что, в принципе, можно было ожидать и заранее, исходя из состава выбранных исходных солей). NH₄NO₃, согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 1), содержится практически во всех образцах, термообработанных при 120°C, за исключением прекурсоров катализаторов состава NiO:V₂O₅ = 100:0 и NiO:V₂O₅ = 0:100; фазовый состав последних представлен соответственно кристаллическими фазами гексагидрата нитрата никеля (II) и смесью кристаллических фаз NH₄VO₃·H₂O и NH₄VO₃. Высушенные

при 120°C на воздухе прекурсоры NiO-V₂O₅-катализаторов промежуточного состава, помимо нитрата аммония, содержат кристаллические фазы безводного и одноводного метаванадата аммония (при концентрациях NiO < 40 мол.%), тетрагидрата нитрата никеля (II) (при концентрациях NiO ≥ 75 мол.%), а также смесь Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ и (NH₄)₂V₁₂O₂₉ (при концентрации NiO ~ 40 мол.%). Прекурсоры катализаторов с 40-75 мол.% NiO довольно аморфны, и могут содержать в своем составе и другие соединения, не указанные в табл. 1.

Наиболее характерные области поглощения в ИК-спектре NH₄VO₃ обусловлены валентными (3189, 2923, 2792 см⁻¹) и деформационными (1416 см⁻¹) колебаниями ионов NH₄⁺, а также валентными колебаниями терминальных и мостиковых V-O-связей ванадийкислородного каркаса (912, 667 и 498 см⁻¹) [23,24]. ИК-спектр образца состава NiO:V₂O₅ = 0:100 после термообработки при 120°C (рис. 2) содержит характерные для NH₄VO₃ полосы поглощения при 3190, 2920, 2800, 1400, 915, 675 и 490 см⁻¹, а также ряд полос – при 3500 и 1640 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания H₂O), при 2995 и 2950 см⁻¹ (валентные колебания иона NH₄⁺) и при 880, 835, 730, 540 и 450 см⁻¹ (колебания ванадийкислородных связей), – которые, с учетом данных РФА, могут быть обусловлены присутствием фазы NH₄VO₃·H₂O (см. табл. 1). Кроме того, имеющиеся в этом спектре двух небольших характерных полос при 990 и 965 см⁻¹, по-видимому, обусловлено присутствием в исследуемом материале небольших примесей структур типа гексаванадата аммония (см. ниже раздел **Образцы, подвергнутые термообработке при 180°C**).

В ИК-спектре прекурсора образца состава NiO:V₂O₅ = 100:0 (рис. 2), как и в спектре

Таблица 1. Фазовый состав образцов бинарных NiO-V₂O₅-катализаторов, прокаленных при различных температурах

Химический состав (мол.%)		Фазовый состав катализаторов ^а				
		Температура прокаливания ^б (°C)				
NiO	V ₂ O ₅	120	180	300	500	700
0	100	NH ₄ VO ₃ ; NH ₄ VO ₃ ·H ₂ O	(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆ ·H ₂ O	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
20	80	NH ₄ VO ₃ ; NH ₄ VO ₃ ·H ₂ O; NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆ ·H ₂ O	V ₂ O ₅ ; Ni(VO ₃) ₂	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
40	60	NH ₄ NO ₃ ; Ni ₃ (NO ₃) ₂ (OH) ₄ (NH ₄) ₂ V ₁₂ O ₂₉	(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆ ·H ₂ O	Ni(VO ₃) ₂ ; V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ ; Ni(VO ₃) ₂ Ni ₂ V ₂ O ₇	V ₂ O ₅ ; Ni(VO ₃) ₂
75	25	Ni(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O; NH ₄ NO ₃	Рентгеноаморфный	NiO	Ni ₂ V ₂ O ₇ ; NiO	Ni ₃ (VO ₄) ₂
90	10	Ni(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O; NH ₄ NO ₃ (следы)	Рентгеноаморфный	NiO	NiO	не опр.
100	0	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni ₃ (OH) ₄ (NO ₃) ₂	NiO	NiO	NiO

^а Фазы расположены в порядке снижения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

^б При T = 500°C время прокаливания – 6 ч, при остальных температурах время прокаливания – 4 ч.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наиболее характерными являются полосы поглощения в области 3200-3600 и $\sim 1610 \text{ см}^{-1}$, обусловленные соответственно валентными ($\nu_{\text{O-H}}$) и деформационными колебаниями ($\delta_{\text{H-O-H}}$) кристаллогидратной воды, а также полосы, связанные с антисимметричными и симметричными колебаниями нитратных групп в области $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ (ν_1); поглощение в диапазонах 650-850 и 450-550 см^{-1} , по-видимому, обусловлено деформационными колебаниями нитратных групп (ν_2 и ν_4), а также крутильными, веревными и маятниковыми (ρ_t , ρ_w и ρ_r) колебаниями молекул воды [25-27]. С увеличением содержания

никеля в ИК-спектрах прекурсоров $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов растет интенсивность полос поглощения воды (3200-3600 и 1600-1640 см^{-1}) и нитратных групп (1450-1470, 1380 и 800-825 см^{-1}); кроме того, в образцах с 40 и 75 мол.% NiO проявляются также полосы при 1515-1530 и $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к поглощению нитратных групп в основном нитрате никеля [21]. С другой стороны, при увеличении концентрации никеля полосы, связанные с поглощением $\text{V}=\text{O}$ и $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -связей ванадийкислородного каркаса в NH_4VO_3 -подобных структурах (915-925, 880-885, 675-690, 535-540 и 490 см^{-1}), постепенно исчезают; но при этом появляется ряд полос (950-990, 580-610 см^{-1}),

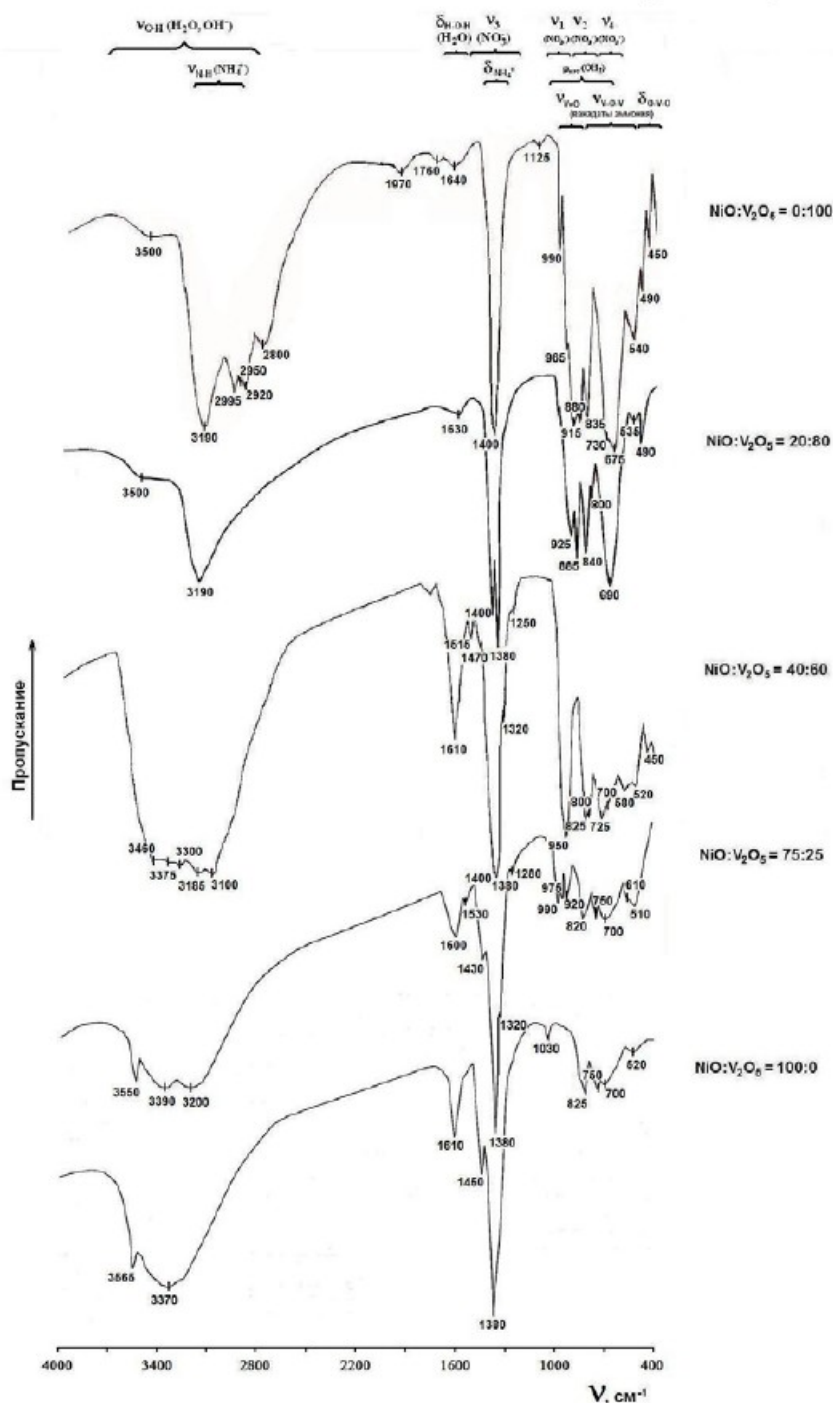


Рис. 2. ИК-спектры никельванадиевых образцов, высушенных на воздухе при 120 °С (4 ч).

которые, с учетом данных РФА, могут принадлежать поливанадатным структурам типа $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (валентные колебания $\text{V}=\text{O}$ и $\text{V}-\text{O}-\text{V}$), а также структуре основного нитрата никеля (II), $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ (деформационные колебания $\text{Ni}-\text{O}-\text{H}$ [27]).

Образцы, подвергнутые термообработке при 180°C. Вследствие разложения нитрата аммония в ходе его прокаливания на воздухе [22], рефлексы от фазы NH_4NO_3 на рентгенограммах Ni-V-

содержащих осадков полностью исчезают уже после термообработки образцов при 180°C (в течение 4 ч). Как показывает анализ рентгеновских данных, представленных в табл. 1, термический распад Ni-V-содержащих осадков с относительно невысокими концентрациями никеля (≤ 50 мол.% NiO) протекает через образование при $\sim 180^\circ\text{C}$ промежуточного соединения с кристаллической структурой типа одноводного гексаванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot\text{H}_2\text{O}$; сигналы данной фаз на-

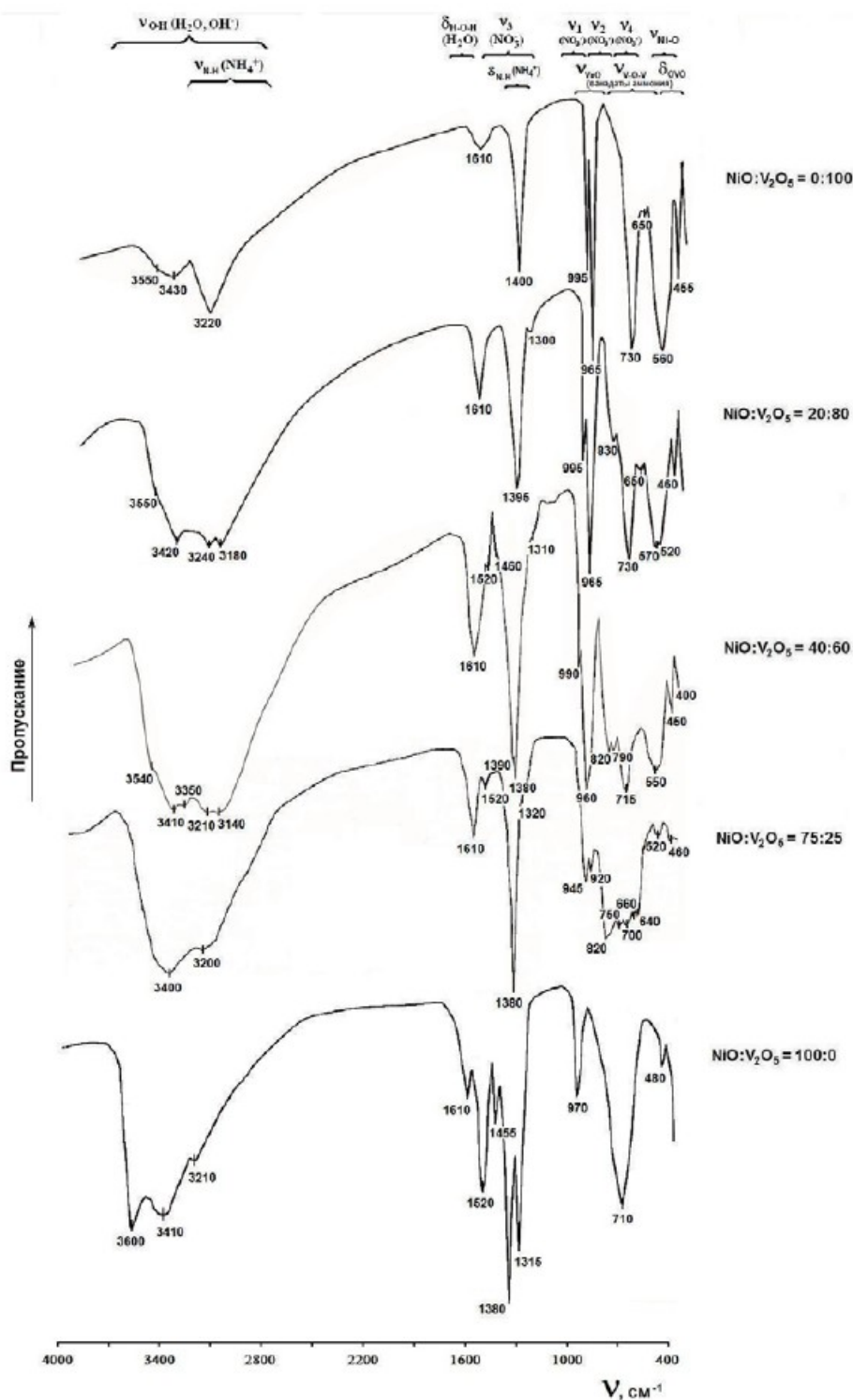


Рис. 3. ИК-спектры никельванадиевых образцов, прокаленных на воздухе при 180°C (4 ч).

блюдаются вплоть до ~ 40 мол.% NiO.

Образование структур типа гексаванадата аммония в образцах, содержащих ≤ 40 мол.% NiO и прокаленных при 180°C , подтверждается также результатами ИК-спектроскопических исследований. Для ИК-спектра гексаванадата (или триванадата) аммония весьма характерна дублетная полоса поглощения с максимумами при 1010 и 972 cm^{-1}

в области валентных колебаний ванадилных ($\text{V}=\text{O}$) связей [28], по которой обычно и производится идентификация $(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$ [28-30]. Помимо указанного дублета, в спектре $(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$ имеются также полосы поглощения в области 3200 - 3220 и 1400 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания иона аммония) и ряд полос в диапазоне 400 - 900 cm^{-1} , обусловленных колеба-

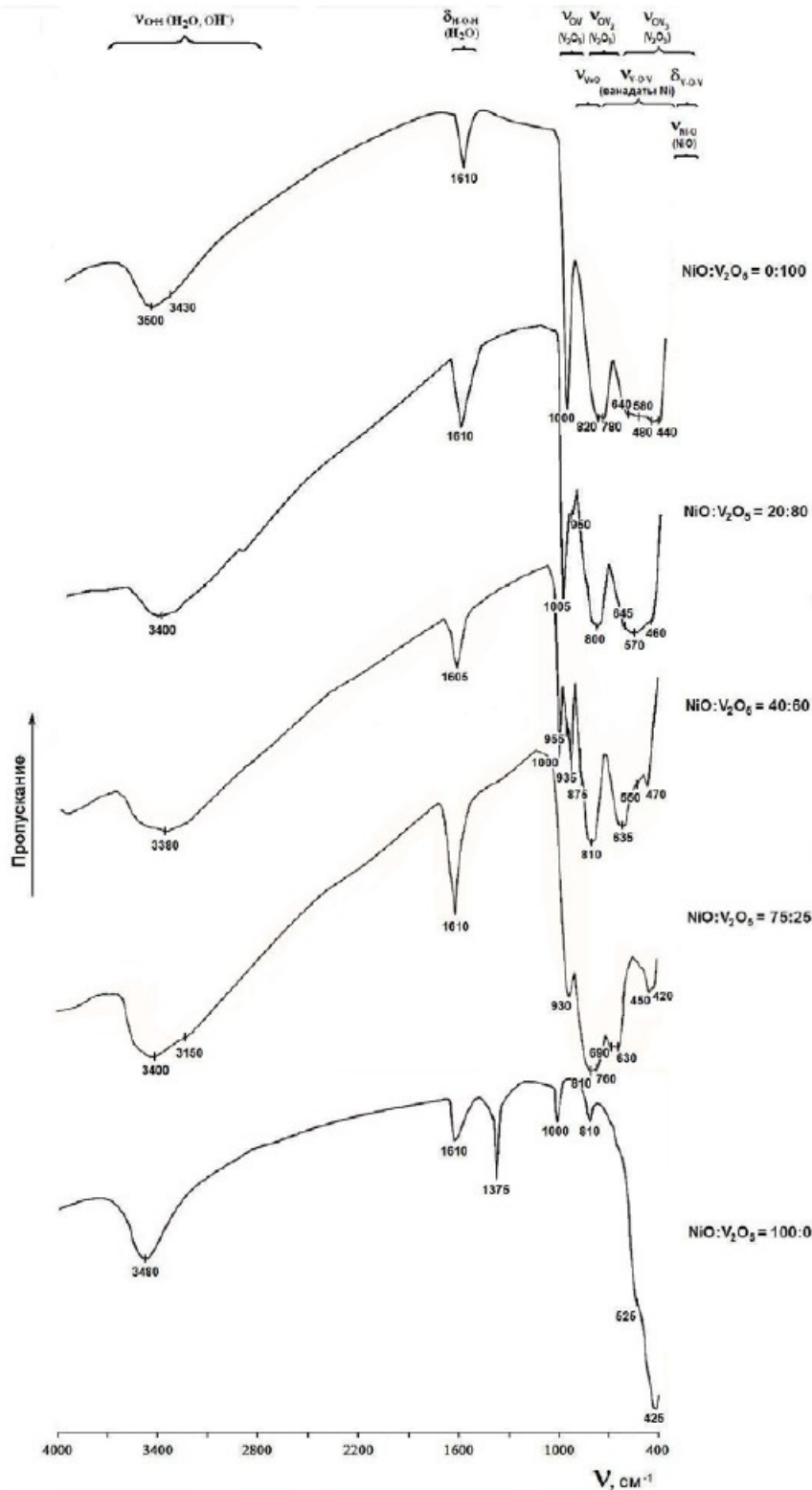


Рис. 4. ИК-спектры никельванадиевых образцов, прокаленных на воздухе при 300°C (4 ч).

ниями мостиковых ванадийкислородных связей [28-31]. В ИК-спектре образца состава $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 0:100$, прокаленного при 180°C (рис. 3), наблюдается характерный дублет с максимумами при 995 и 965 см^{-1} , который может быть отнесен к поглощению ванадийных связей в структуре гексаванадат-иона.

Кроме того, в этом спектре присутствуют линии, характерные для мостиковых V-O-V-связей ($730, 650, 560$ и 455 см^{-1}), полосы, связанные с поглощением иона NH_4^+ (3220 и 1400 см^{-1}). Но имеются также и полосы поглощения воды ($3400-3600$ и 1610 см^{-1}), что согласуется с данными РФА о наличии в составе исследуемого продукта гидратированной формы гексаванадата аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (табл. 1).

Причем полосы поглощения гидратированного гексаванадата аммония, как и соответствующие ему рефлексы на рентгенограммах, сохраняются в образцах, прокаленных при 180°C , по крайней мере, до 40 мол.% NiO (табл. 1 и рис. 3).

Образцы с более высокими содержаниями никеля, прокаленные при той же температуре, рентгеноаморфны, за исключением прекурсора катализатора состава $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:0$, на рентгенограмме которого наблюдались относительно слабые сигналы фазы $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$. В ИК-спектрах обогащенных никелем образцов усиливается интенсивность полос поглощения OH-групп ($3200-3600\text{ см}^{-1}$) и добавляется ряд линий ($\sim 1520, \sim 1460, 1380, 1310-1320, \sim 820, 700-715$ и $640-660\text{ см}^{-1}$), характерных для поглощения NO_3^- -ионов в гидратированных нитратах никеля (II) и основном нитрате никеля (II) [21,23-25].

Образцы, подвергнутые термообработке при 300°C . Согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 1), Ni-V-содержащие осадки, прокаленные при температуре 300°C , содержат только фазы оксидов составляющих металлов (т.е. NiO и V_2O_5) и $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ (в случае образца с 40 мол.% NiO). Причем среди кристаллических фаз при концентрациях NiO < 40 мол.% преобладающей фазой является V_2O_5 , а при концентрациях NiO > 40 мол.% – NiO. Для образца с 40 мол.% NiO преобладающей является кристаллическая фаза $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ (метаванадат никеля).

ИК-спектры образцов, прокаленных при 300°C (рис. 4), не содержат полос поглощения ионов аммония. В них также отсутствуют полосы поглощения нитратных групп (за исключением прекурсора катализатора состава $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:0$, в котором сохраняются полосы поглощения NO_3^- -групп при $1375, 1000$ и 810 см^{-1}); однако линии спектра воды ($3200-3600$ и 1610 см^{-1}) проявляются для всех исследованных составов. В спектрах прекурсоров катализаторов с 75 и 100 мол.% NiO (рис. 4), помимо линий нитратных групп и воды, фиксируются довольно интенсивные полосы поглощения (при $420-425$ и 525 см^{-1}), характерные для оксида никеля (II) [35]; эта фаза обнару-

живается в данных образцах и рентгенографически (табл. 1).

По литературным данным [32-34], для V_2O_5 в ИК-спектре характерны три основные полосы поглощения: $996-1020$ (ν_{OM}), $806-830$ (ν_{OM_2}) и широкая полоса в интервале $440-660\text{ см}^{-1}$ (ν_{OM_3}). Наличие соответствующих полос ($1000-1005, 800-820$ и $440-650\text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах исследуемых образцов четко прослеживается вплоть до 40 мол.% NiO (рис. 4). Но, в дополнение к ним, в образцах с 20 и 40 мол.% NiO наблюдается также поглощение при $950-955\text{ см}^{-1}$, которое присуще симметричным валентным колебаниям OVO-групп (ν_s {OVO}) в метаванадатах двухвалентных металлов [36], а в образце с 40 мол.% NiO имеется еще и пик поглощения при 935 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями V-O-связей (ν_s {VO₃}) в пированадатах двухвалентных металлов [36]. Наличие фазы $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ (метаванадата никеля) в составе образцов с 20 и 40 мол.% NiO и фазы $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (пированадата никеля) в составе образца с 40 мол.% NiO подтверждается данными РФА (табл. 1).

Образец с 75 мол.% NiO был довольно аморфным (на его рентгенограмме проявлялись лишь широкие рефлексы от NiO). В то же время характеристические линии поглощения V_2O_5 и $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ ($1000-1005$ и $950-955\text{ см}^{-1}$) в его ИК-спектре отсутствовали (рис. 4), но проявлялся ряд пиков, которые совпадают с набором полос, присущих структуре пированадата никеля ($930-940, 810, 760, 690, 630$ и $\sim 450\text{ см}^{-1}$) [36].

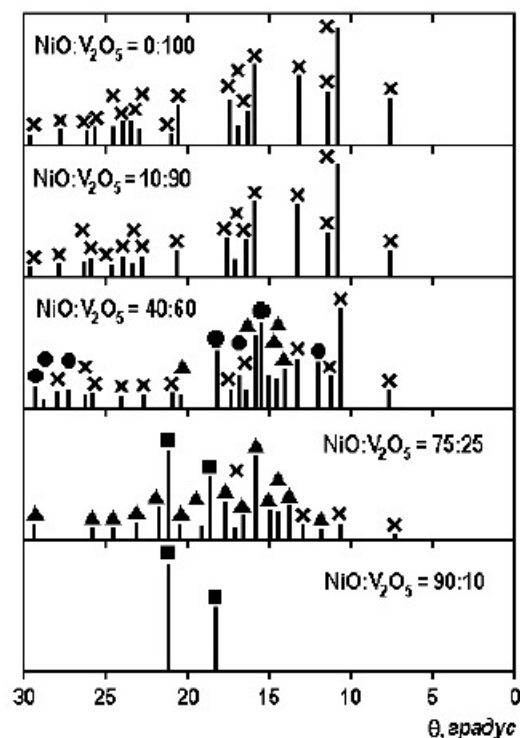


Рис. 5. Штрих-диаграммы бинарных NiO-V₂O₅-катализаторов, прокаленных при 500°C в течение 6 ч: x - V_2O_5 ; ● - $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$; ▲ - $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$; ■ - NiO.

Образцы, подвергнутые термообработке при 500 и 700°C. Фазовый состав бинарных NiO-V₂O₅-катализаторов, прокаленных при 500°C, представлен как фазами оксидов соответствующих металлов NiO и V₂O₅ (при содержаниях NiO ≥

90 мол.% и ≤ 20 мол.%, соответственно), так и фазами мета- и пированадатов никеля (~ 40-75 мол.% NiO) (рис. 5 и табл. 1). Наличие взаимодействия между составляющими оксидами в системе NiO-V₂O₅ подтверждается также немонотонным

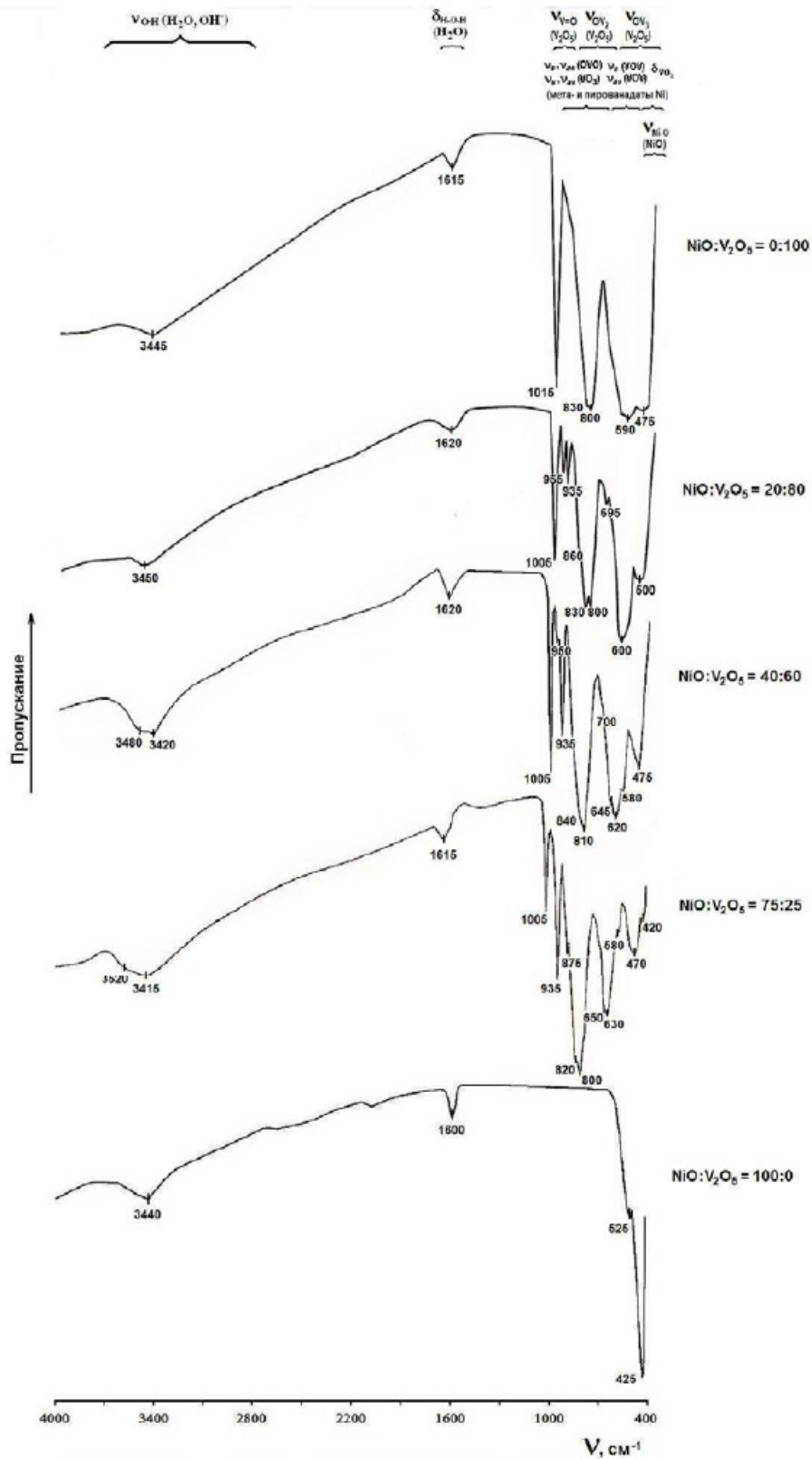


Рис. 6. ИК-спектры никельванадиевых образцов, прокаленных на воздухе при 500 °С (6 ч).

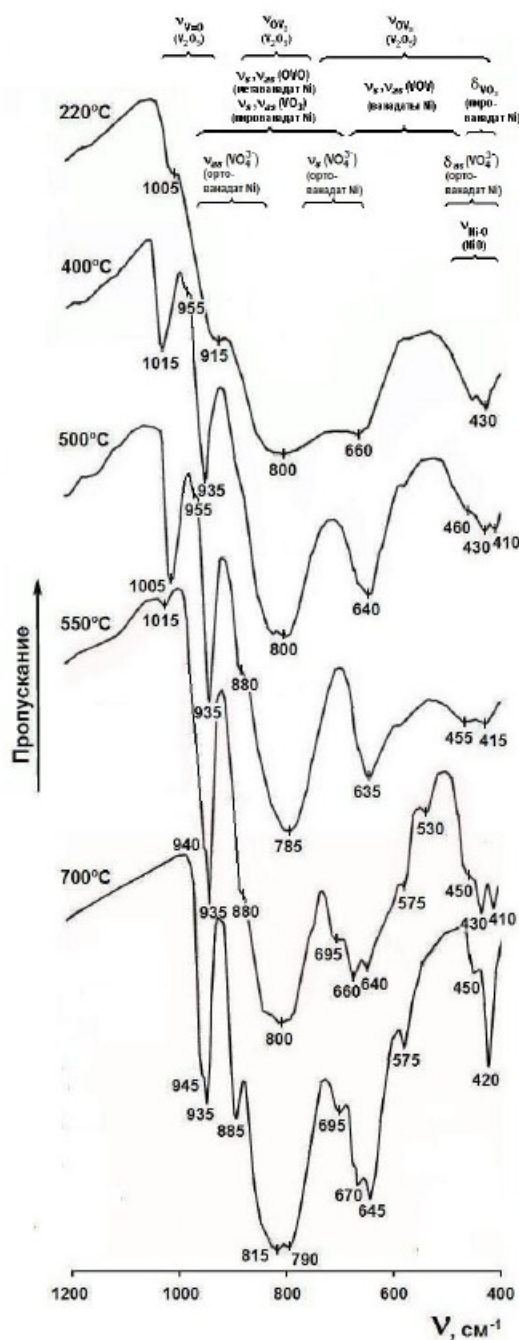


Рис. 7. ИК-спектры никельванадиевого образца состава $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 75:25$, прокаленного при различных температурах в течение 3 ч.

характером зависимости удельной поверхности никельванадиевых образцов от их состава, которая проходит через максимум при ~ 75 мол.% NiO [21]. Экстремальный характер зависимости удельной поверхности $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ образцов от состава отмечался также в работах [17,18].

Данные рентгенофазового анализа прокаленных при 500°C $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ -катализаторов, полученные в нашей работе, в целом согласуются с результатами других авторов. Рентгенограммы $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ образцов с содержанием $\text{NiO} \leq 20$ мол.% практически не отличались от рентгенограммы V_2O_5 (т.е. в данном интервале составов преобладала структура исходного пентоксида ванадия).

Хотя новых фаз и заметного изменения параметров орторомбической решетки V_2O_5^1 при введении небольших количеств NiO (< 20 мол.%) не наблюдалось ($a = 11,471-11,516 \text{ \AA}$; $b = 4,360-4,373 \text{ \AA}$; $c = 3,565-3,567 \text{ \AA}$), ряд других данных указывает на наличие взаимодействия между оксидами никеля (II) и ванадия (V) в рассматриваемом концентрационном интервале со-

¹ Кристаллическая решетка пентоксида ванадия имеет орторомбическую симметрию с пространственной группой $D_{2h}-P_{mnn}$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 11,51 \text{ \AA}$; $b = 4,37 \text{ \AA}$ и $c = 3,56 \text{ \AA}$ [37].

ставов NiO-V₂O₅ образцов:

- с ростом содержания NiO от 0 до 20 мол.% в ИК-спектрах NiO-V₂O₅ образцов (рис. 6) наблюдается смещение полосы поглощения V=O групп в сторону меньших частот: от 1015 см⁻¹ для исходного V₂O₅ до 1005 см⁻¹ для образца состава NiO-V₂O₅=20:80; при этом усиливается поглощение в области 520-580 см⁻¹ (валентные колебания мостиковых V-O-V групп [32-34]) и появляется небольшая полоса при ~ 955 см⁻¹, возможно, обусловленная симметричными колебаниями OVO-групп в метаванадате никеля (II) [36], который не обнаруживался рентгенографически вследствие низкого содержания и/или высокой дисперсности частиц данной фазы;

- с повышением содержания NiO возрастает дисперсность NiO-V₂O₅-образцов, что отражается на увеличении их удельной поверхности [21];

- кроме того, в интервале 0-20 мол.% NiO возрастает каталитическая активность NiO-V₂O₅-образцов в реакции дегидрирования этилбензола в стирол (T = 600°C, τ_к = 1 с) [21]; причем наблюдаемое улучшение дегидрирующих свойств рассматриваемых катализаторов нельзя объяснить просто образованием дополнительных фаз NiO или метаванадата никеля, не фиксируемых рентгенографически (вследствие их высокой дисперсности и/или низкого содержания); данные соединения, как показали эксперименты [21], не обладали заметной дегидрирующей активностью при выбранных условиях проведения реакции.

Примечательно, что ранее Мучка [17], исследуя ЭПР-спектры аналогичным образом приготовленных (но прокаленных при 400°C) NiO-V₂O₅ образцов, обнаружил, что при добавлении к V₂O₅ до 20 мол.% NiO интенсивность сигналов от ионов V⁴⁺ быстро снижается до определенного значения, тогда как при дальнейшем увеличении содержания никеля вплоть до 80 мол.% NiO их интенсивность практически не меняется. Это согласуется с теорией полупроводников о снижении концентрации ионов V⁴⁺ при введении примесных ионов Ni²⁺, чья степень окисления ниже степени окисления большинства ионов, составляющих оксид (т.е. ионов V⁵⁺). Приведенные выше данные свидетельствуют о наличии определенного рода взаимодействия между ионами никеля и ванадия в бинарных NiO-V₂O₅-катализаторах в интервале содержаний NiO от 0 до 20 мол.%, несмотря на то, что фазовый состав этих образцов в указанной области концентраций никеля представлен только фазой

V₂O₅. Взаимодействие NiO с V₂O₅ в этом случае может проявляться как во внедрении ионов Ni²⁺ в структуру оксида ванадия (V) с образованием твердых растворов NiO в V₂O₅ (возможно, ванадиевых бронз типа α, мало отличающихся по структуре от исходного V₂O₅ [38]), так и в поверхностном "контактном электронном обмене" между частицами V₂O₅ и покрывающими их высокодисперсными соединениями никеля (II) [17].

При содержаниях NiO > 20 мол.% в ИК-спектрах прокаленных при 500°C NiO-V₂O₅ образцов (рис. 5) отмечалось постепенное ослабление интенсивности полосы поглощения при 1000-1020 см⁻¹ (валентные колебания V=O групп в V₂O₅ [32-35]), связанное с уменьшением доли пентоксида ванадия в исследуемых катализаторах, и постепенное увеличение интенсивности полосы поглощения при ~ 935 см⁻¹, которую можно отнести к симметричным валентным колебаниям терминальных V=O групп (ν_s(VO₃)) в структуре пирванадата никеля [36].

Максимальная интенсивность полосы при 935 см⁻¹ наблюдалась в образцах состава NiO:V₂O₅=50:50 и 75:25. Кроме того, в образцах состава NiO:V₂O₅=30:70 и 40:60 проявлялась полоса поглощения с максимумом при ~ 955 см⁻¹, которая, согласно [36], характерна для полностью симметричных валентных колебаний OVO-групп в ИК-спектрах метаванадатов двухвалентных металлов (ν_s(OVO)), а, учитывая фазовый состав вышеупомянутых образцов (см. рис. 5 и табл. 1), ее вполне можно отнести к соответствующим симметричным колебаниям OVO-групп в метаванадате никеля. В ИК-спектре образца с наивысшим содержанием никеля (100 мол.% NiO) преобладает поглощение в области 400-500 см⁻¹ (рис. 6), которое обусловлено валентными колебаниями связей Ni-O в оксиде никеля (II) [35], что хорошо согласуется с данными РФА (табл. 1). В ИК-спектрах прокаленных при 500°C NiO-V₂O₅-образцов (рис. 6) присутствуют также небольшие полосы поглощения от адсорбированной воды (3400-3500 и 1600-1629 см⁻¹), интенсивность которых несколько возрастает с повышением содержания никеля симбатно увеличению удельной поверхности исследуемых катализаторов [21].

Необходимо отметить, что в образце состава NiO:V₂O₅=75:25 (стехиометрический состав ортованадата никеля), прокаленном при 500°C, фаза Ni₃(VO₄)₂ отсутствовала (рис. 5 и табл. 1), хотя образование этого соединения можно было ожи-

Таблица 2. Фазовый состав образца NiO:V₂O₅=75:25, прокаленного при различных температурах^a

Температура (°C)	220	400	500	550	700
Фазы ^b	NiO	NiO Ni ₂ V ₂ O ₇ Ni(VO ₃) ₂ V ₂ O ₅	NiO Ni ₂ V ₂ O ₇ Ni(VO ₃) ₂ V ₂ O ₅	Ni ₃ (VO ₄) ₂ NiO Ni ₂ V ₂ O ₇	Ni ₃ (VO ₄) ₂

^a Время прокаливания – 3 ч.

^b Фазы расположены в порядке уменьшения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

дать для данного соотношения оксидов никеля (II) и ванадия (V) [13-15]. Изучение изменений фазового состава данного образца с увеличением температуры термообработки показало (табл. 2), что кристаллическая структура ортованадата никеля появляется после прокаливания при $T \sim 550^\circ\text{C}$ и окончательно формируется лишь при температурах прокаливания $\geq 700^\circ\text{C}$. С повышением температуры прокаливания выше 500°C в ИК-спектрах образца $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 75:25$ исчезают полосы поглощения (и соответствующие рефлекссы на рентгенограммах) от фаз NiO ($410\text{-}430\text{ см}^{-1}$), V_2O_5 ($1000\text{-}1015\text{ см}^{-1}$), мета- ($\sim 955\text{ см}^{-1}$) и пированадатов никеля (II) ($930\text{-}935\text{ см}^{-1}$) (табл. 2 и рис. 7). При этом в ИК-спектре прокаленного при $T \sim 550^\circ\text{C}$ образца (рис. 7) фиксируется ряд полос поглощения (при $940\text{-}945$, $880\text{-}885$, 670 , 575 и $410\text{-}420\text{ см}^{-1}$), которые, с учетом данных РФА и литературных данных [36], очевидно, следует отнести к структуре $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$; с ростом температуры прокаливания интенсивность этих сигналов только возрастает. Из анализа фазового состава образца с $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5 = 75:25$, прокаленного при различных температурах в течение 3 ч (табл. 2), можно сделать вывод, что кристаллической структуре $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ предшествует ряд промежуточных фаз: рентгеноаморфные соединения ванадия ($T \leq 220^\circ\text{C}$), фаза NiO ($220^\circ\text{C} \leq T < 700^\circ\text{C}$), метаванадат ($400^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) и пированадат ($400^\circ\text{C} \leq T \leq$

550°C) никеля. Примечательно, что образец состава $\text{NiO}:\text{V}_2\text{O}_5=75:25$, прокаленный при 500°C в течение 6 ч, уже не содержит фазы метаванадата никеля (см. табл. 1 и рис. 6), которая еще присутствует в нем после прокаливания в течение 3 ч (табл. 2 и рис. 7). Фазовый состав исследуемых $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов с другими соотношениями компонентов после прокаливания при 700°C практически не отличался от фазового состава образцов, прокаленных при 500°C (табл. 1).

Таким образом, процесс формирования фазового состава бинарных $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -катализаторов, приготовленных на основе NH_4VO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, протекает, в зависимости от состава катализаторов, через промежуточное образование структур типа $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{12}\text{O}_{29}$, $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ и/или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов после термообработки при $T \geq 300^\circ\text{C}$ представлен, в основном, кристаллическими фазами ванадатов никеля (II) [$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ или $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$] и/или оксидов соответствующих металлов. При этом структура ортованадата никеля, $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ (или $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$), в случае $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образца с 75 мол.% NiO окончательно формируется лишь после его прокаливания при $T \sim 700^\circ\text{C}$, а ее образованию предшествует появление мета- и пированадатов никеля (II) (соответственно $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vuurman M.A., Stufkens D.J., Oskam A., Deo G., Wachs I.E.* Combined Raman and IR Study of $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MO}_x = \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{NiO}, \text{CoO}$) Catalysts under Dehydrated Conditions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. N 17. P. 3259-3265.
2. *Karasek R., Inci Işli A., Aksoylu A.E., Önsan Z.I.* CO Hydrogenation over Bimetallic Nickel-Vanadium Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 192. N 2. P. 263-271.
3. *Valentini A., Carreno N.L.V., Probst L.F.D., Lisboa-Filho P.N., Schreiner W.H., Leite E.R., Longo E.* Role of Vanadium in $\text{Ni}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 255. N 1-2. P. 211-220.
4. *Бяков А.Г., Зубицкий Б.Д., Трясунов Б.Г., Петров И.Я.* Поликомпонентный катализатор для переработки фракций бензола // *Кокс и химия*. 2009. № 5. С. 27-30.
5. *Malinski R., Gallus-Olender J.* X-Ray and Thermal Analysis of a Nickel-Vanadium Catalyst for Methanol Oxidation // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 11. N 4. P. 377-381.
6. *Mamedov E.A., Cortes Corberan V.* Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks // *Appl. Catal. A.* 1995. V. 127. NN 1-2. P. 1-40.
7. *Juarez Lopez R., Godjajeva N.S., Cortes Corberan V., Fierro J.L.G., Mamedov E.A.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Supported Vanadium-Containing Oxides // *Appl. Catal. A.* 1995. V. 124. N 2. P. 281-296.
8. *Zhaorigetu B., Li W., Xu H., Kieffer R.* Correlation between the Characteristics and Catalytic Performance of Ni-V-O Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane // *Catal. Lett.* 2004. V. 94. N 1-2. P. 125-129.
9. *Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И.* Получение мезитилена и псевдокумола из ароматических C_9 -фракций различного происхождения // *Кокс и химия*. 1987. № 8. С. 33-35.
10. *Petrov I.Y., Zolotarov O.V., Tryasunov B.G.* Dehydro-treatment of Coal-Derived C_9 -Aromatics to Obtain Mesitylene // *Prospects for Coal Science in the XXIst Century (Coal Science'99): Proc. 10th Int. Conf. on Coal Sciences, Taiyuan, Shanxi, People's Republic of China, September 12-17, 1999* (B.Q. Li and Z.Y. Liu, Eds.). Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press, 1999. V. 2. P. 985-988.
11. А.с. 1398162 СССР (1988). Катализатор для дегидрирования этилтолуолов / *О.В. Золотарев, В.Н. Доншак, И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, Э.И. Эльберт* (СССР). – № 4072556/31-04; Заявлено 05.05.86 г.; Зарегистрировано в Госреестре СССР 22.01.88 г.
12. *Петров И.Я., Золотарев О.В., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г.* Влияние химического состава и степени восстановления нанесенных и нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ никельванадиевых катализаторов на их активность в ре-

акции дегидрирования этилбензола // Вестник КузГТУ, 2010. № 3. С. 104-113.

13. *Cirilli V., Burdese A., Brisi C.* Sulla corrosione dei metallic ad alta temperatura daparte dell'anidride vanadica. Nota 1. Ricerche su sistemi metallo-vanadio-ossigeno // Met. ital. 1956. Т. 48. N 7. P.309-316.

14. *Clark G.M., Pick A.N.* DTA Study of the Reactions of V_2O_5 with Metal (II) Oxides // J. Therm. Anal. 1975. V. 7. N 2. P. 289-300.

15. *Кожеевников В.Л., Котик М.Л., Чешницкий С.М., Золотухина Л.В., Сурат Л.Л., Сирина Т.Н., Фотиев А.А.* Фазовые соотношения в системе NiO- V_2O_5 // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 9. С. 2322-2324.

16. *Слободин Б.В., Тугова Н.П., Аранова И.А.* Последовательность фазовых превращений при термическом взаимодействии NiO с V_2O_5 // Ж. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 11. С. 2919-2922.

17. *Miřka M.* Decomposition of Hydrogen Peroxide on Nickel Oxide-Vanadium Pentoxide Catalysts and Effect of Ionizing Radiation on Them // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1984. V. 49. N 1. P. 1-13.

18. *Pospiřil M.* Study of Reduction Kinetics of Mixed Oxides NiO- V_2O_5 with Hydrogen // J. Thermal Anal. 1983. V. 27. N 1. P. 77-88.

19. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia. PA (USA), 1997.

20. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Котлярова Е.С.* Исследование состава и структуры продуктов температурно-программированного разложения метаванадата аммония на воздухе // Вестник КузГТУ, 2002. № 3. С. 57-66.

21. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Бяков А.Г.* Термическое разложение гексагидрата нитрата никеля (II) на воздухе // Вестник КузГТУ, 2011. № 6. С. 87-95.

22. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.

23. *Heyns A.M., Venter M.W., Range K.-J.* The Vibrational Spectra of NH_4VO_3 at Elevated Temperatures and Pressures // Z. Naturforsch. 1988. V. B42. N 7. P. 843-852.

24. *De Waal D., Heyns A.M., Range K.-J., Eglmeier C.* Infrared Spectra of the Ammonium Ion in Ammonium Metavanadate NH_4VO_3 // Spectrochim. Acta. 1990. V. 46A. N 11. P. 1639-1648.

25. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

26. *Taylor T.J., Dollimore D., Gamlen G.A., Barnes A.J., Stuckey M.A.* Degradation Studies on Nickel Nitrate Hexahydrate. Part 3. Raman and Infrared Analysis // Thermochem. Acta. 1986. V. 101. P. 291-304.

27. *Maneva M., Petroff N., Pankova M.* On the Thermal Decomposition of $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$ and Its Deuterated Analogue // J. Therm. Anal. 1990. V. 36. N 2. P. 577-587.

28. *Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Перелеева Л.А., Цветкова М.П.* Анализ колебательных спектров MV_3O_8 , где $M = K, Rb, Cs, NH_4$ // Ж. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1811-1816.

29. *Strydom C.A., De Waal D.* The Thermal Decomposition of $(NH_4)[VO(O_2)(NH_3)]$ // J. Therm. Anal. 1990. V. 38. N 4. P. 943-951.

30. *Фотиев А.А., Рустамов А.Г., Мамбетов А.А.* Синтез гексаванадата аммония и его термические свойства // Ж. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 11. С. 3021-3025.

31. *De Waal D., Heyns A.M., Range K.-J., Eglmeier C.* Infrared Spectra of the Ammonium Ion in Ammonium Hexavanadate $(NH_4)_2V_6O_{16}$ // Spectrochim. Acta. 1990. V. 46A. N 11. P. 1649-1657.

32. *Beattie I.R., Gilson T.R.* Oxide Phonon Spectra // J. Chem. Soc. A. 1969. N 16. P. 2322-2327.

33. *Абдуллаев А.А., Беляев Л.М., Васильев А.Б., Добржанский Г.Ф.* Колебательные спектры кристаллов пентоксида ванадия // Физ. методы исслед. неорган. материалов. М. 1981. С. 188-195.

34. *Манухин А.В., Плаксин О.А., Степанов В.А.* Колебательные спектры и химическая связь в V_2O_5 // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 251-254.

35. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука. 1981. 143 с.

36. *Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д.* Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 166 с.

37. *Haber J., Witko M., Tokar R.* Vanadium Pentoxide. I. Structures and Properties // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. NN 1-2. P. 3-22.

38. *Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К.* Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.

□ Авторы статьи:

Петров Иван Яковлевич, канд. хим. наук, научный сотр. лабор. наноструктурированных углеродных материалов Института углехимии и хими- ческого материаловедения СО РАН. E-mail: ipetrov@kemcity.ru	Трясунов Борис Григорьевич, докт. хим. наук, проф. каф. химической техноло- гии твердого топлива и экологии КузГТУ. Тел.: 8-903-047-00-16	Бяков Алексей Геннадьевич, канд. хим. наук, старший препод. каф. химической технологии твердого топли- ва и экологии КузГТУ. Тел.: 8-906-98-09-43	Золотарев Олег Владимирович, предприниматель Тел.: 8-903-07-00-338
--	---	---	---