

УДК 542.941.8:542.973:546.881

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

XI. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛЕННОЙ ФОРМЕ

Предыдущие сообщения этой серии обзоров [1-4] были посвящены описанию методов приготовления и характеристике структуры и фазового состава окисленных V_2O_5/Al_2O_3 -, V_2O_5/TiO_2 -, V_2O_5/ZrO_2 -, V_2O_5/SiO_2 и V_2O_5/MgO -катализаторов. В настоящей статье рассмотрены закономерности формирования различных поверхностных VO_x -структур в зависимости от природы используемого носителя, и основной акцент при этом сделан на сопоставлении и эволюции структурных характеристик нанесенных оксиднованадиевых форм по мере изменения кислотно-основных свойств минеральных подложек.

Влияние кислотно-основных характеристик носителя на диспергирование на его поверхно- сти нанесенных оксиднованадиевых соединений

Достаточно подробное исследование роли носителя при формировании структуры нанесенных оксиднованадиевых катализаторов выполнено Рузебумом и сотр. [5-7]. В работе [5] оксиднованадиевые катализаторы монослоистого типа были приготовлены хемосорбцией ванадат-ионов из водных растворов и из газовой фазы [в виде $V_2O_3(OH)_4$]. Авторами [5] было показано, что если температура термообработки не очень высока ($\leq 500^\circ C$), то можно получить приблизительно полный мономолекулярный слой оксида ванадия (V) на целом ряде оксидных носителей: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и ZrO_2 . На SiO_2 монослой оксида ванадия (V) получить не удалось (здесь образуются в основном только кристаллы V_2O_5). В случае использования в качестве носителей оксидов двухвалентных металлов (CdO , ZnO) уже при достаточно умеренных температурах ($\sim 400^\circ C$) образуются поверхностные трехмерные ванадаты. Тенденция VO_x -структур к образованию поверхностных солей хорошо коррелирует с основностью минеральной подложки. Так, кислый по своей природе V_2O_5 легко образует с сильно основным MgO поверхностные мета-, пиро- и ортованадаты магния [8]. Легкость образования и термическая стабильность оксидных монослоев V_2O_5 зависит

от отношения заряда катиона носителя к сумме радиусов катиона носителя и иона нанесенного оксида. Для SiO_2 это отношение велико, вследствие чего поверхностные соединения на нем не образуются. С другой стороны, для Al_2O_3 оно достаточно низко, и это обуславливает легкость образования при повышенных температурах прокаливания смешанных оксидов (например, $AlVO_4$). TiO_2 , CeO_2 и ZrO_2 имеют промежуточные значения этой величины, что обеспечивает формирование на их поверхности достаточно стабильных ванадийоксидных монослоев [5].

В последующих работах [6,7] с помощью методов РФА, рентгеновской флюоресцентной спектроскопии, КР-спектроскопии и температурно-программированного восстановления был выполнен качественный и количественный структурный анализ образцов оксида ванадия (V), нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 (катализаторы готовились методами ионного обмена и мокрой пропитки; содержание V варьировалось от ~1 до 40 вес.%). Найдено, что при низких концентрациях ванадия на всех исследованных носителях наблюдаются только поверхностные ванадатные фазы двухмерного характера. Согласно данным КР-спектроскопии и температурно-программированного восстановления, структура этих поверхностных ванадатов не зависит от условий приготовления образцов. При умеренных и высоких поверхностных концентрациях ванадия катализаторы, приготовленные методом мокрой пропитки, уже содержат кристаллический V_2O_5 , в то время как оксиднованадиевые образцы аналогичного состава, полученные методом ионного обмена, не содержат кристаллитов V_2O_5 . Исключение составляют катализаторы на основе SiO_2 , где кристаллический V_2O_5 образуется в обоих случаях [7].

Стабильность оксиднованадиевого монослоя при термической обработке снижается в ряду $Al_2O_3 > TiO_2 > CeO_2$, тогда как при нагревании образцов V/SiO_2 , полученных ионным обменом, по всей поверхности силикагеля распределяется, главным образом, кристаллический V_2O_5 . При прокаливании ванадийсодержащих образцов в области температур 500-800 K (~ 125-525°C) взаимодействие между оксидом ванадия (V) и оксидным носителем изменяется от сильного для оксида титана до слабого для SiO_2 [7]. Наличие взаимодействия между оксидом ванадия (V) и носителем в нанесенных оксиднованадиевых катали-

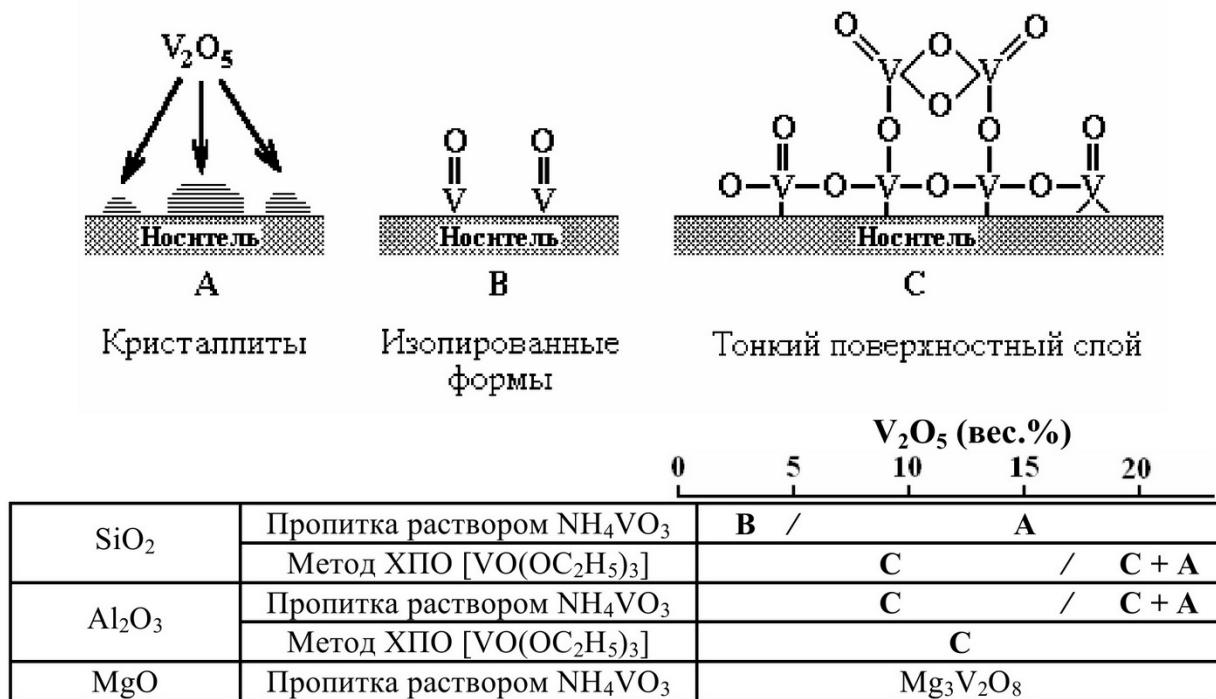


Рис. 1. Структуры различных поверхностных соединений ванадия (V) и концентрационные пределы их образования на различных оксидных носителях [12].

заторах подтверждается также экспериментами по растворению соединений ванадия (V) в 0,3 N растворе аммиака; так, часть оксида ванадия (V) в нанесенных на оксид кремния и γ -оксид алюминия V_2O_5 -катализаторах не растворяется в аммиачном растворе, тогда как ненанесенный оксид ванадия (V) растворяется полностью [9].

Серия работ по влиянию природы носителя на структуру и свойства нанесенных оксиднованадиевых катализаторов была выполнена японскими исследователями [10-13]. Акимото и др. [10] с помощью методов ЭПР, РФА и ИК-спектроскопии показали, что в V_2O_5/MgO -образцах при атомных отношениях $V/Mg \leq 30/70$ ионы ванадия находятся в высокодиспергированном состоянии, тогда как при нанесении V_2O_5 на SiO_2 уже при относительно низких содержаниях ванадия ($V/Si \geq 5/95$) оксид ванадия (V) образует кластеры; в случае V_2O_5/Al_2O_3 - и V_2O_5/TiO_2 -катализаторов ионы ванадия высоко диспергированы только при относительно низких содержаниях V_2O_5 ($V/Al \leq 10/90$, $V/Ti \leq 5/95$). Для всех нанесенных образцов относительная доля кластеров V_2O_5 возрастала с увеличением содержания в них ванадия [10]. Мията и сотр. [11] исследовали с помощью ИКФП-спектроскопии поверхностную структуру оксиднованадиевых соединений нанесенных на различные оксиды металлов (оксид титана, оксид алюминия, оксид циркония и силикагель) V_2O_5 -катализаторах. Образцы были синтезированы методом мокрой пропитки или осаждением из газовой фазы; содержание V варьировалось в пределах от 1,4 до 12 вес.%. Количественные характеристики структуры поверхностных ванадатов были по-

лучены исходя из анализа формы сильно перекрывающихся и слабых полос спектров. На катализаторах, полученных методом газофазного нанесения, в ИК-спектрах обнаружена фаза ванадата; при этом структура образующихся поверхностных ванадатов изменялась в зависимости от методов приготовления и времени циркуляции $VOCl_3$ [11]. Инумару и сотр. [12] с помощью РФА, РФЭС, ДТСРСП и КР-спектроскопии исследовали структуру оксиднованадиевых слоев, нанесенных на поверхность SiO_2 , Al_2O_3 и MgO как методами химического парофазного осаждения (ХПО) [в качестве прекурсора использовался $VO(OC_2H_5)_3$], так и путем "сухой" пропитки (в качестве прекурсора использовался водный раствор щавелевой кислоты, содержащий NH_4VO_3); содержание V_2O_5 варьировало от 1,9 до 16,9 вес.%. Оксиды ванадия на SiO_2 , приготовленные методом ХПО, представляли собой, главным образом, тонкие слои V_2O_5 . С другой стороны, при нанесении ванадия на SiO_2 методом пропитки образовывались изолированные формы (< 5 вес.%) и кристалллы оксида ванадия (> 5 вес.%). На Al_2O_3 тонкие слои присутствовали независимо от метода приготовления. На MgO ванадий находился в виде фазы $Mg_3V_2O_8$. Схематично области существования описанных типов структур оксида ванадия (V) в зависимости от содержания V_2O_5 на различных носителях представлены ниже на рис. 1.

Тонкие поверхностные слои и кристалллы V_2O_5 были активны в реакции окислительного дегидрирования спиртов (конверсия этанола при 493 K и 1-пропанола при 513 K), причем активность слоев оксида ванадия (V) была выше. Изо-

лированные формы ванадия (V) были не активны, что свидетельствует о том, что для реакции окислительного дегидрирования спиртов необходимы V-O-V-связи [12].

Для уточнения структуры оксида ванадия (V), нанесенного на различные носители (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2), в работе [13] был использован метод титрования бензальдегидом и аммиаком (метод ВАТ). Этот метод позволяет определить «свободную» поверхность носителя (т.е. поверхность, не покрытую оксидом ванадия) в нанесенных оксиднованадиевых катализаторах. По разнице между общей удельной поверхностью образцов по БЭТ и «свободной» поверхностью затем рассчитывалась поверхность нанесенного V_2O_5 . Кроме того, поверхность V_2O_5 , нанесенного на SiO_2 , была также измерена по адсорбции бензальдегида на восстановленном при 773 К $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторе, поскольку бензальдегид может адсорбироваться только на поверхности восстановленного оксида ванадия (V_2O_3), но не на SiO_2 . На основании этих измерений была установлена взаимосвязь между процентом покрытия поверхности носителя и поверхностной концентрацией V_2O_5 . Определенная из этих соотношений структура нанесенного V_2O_5 зависела, главным образом, от природы носителя и в очень небольшой степени – от его кристаллической структуры. За исключением образцов с низкими содержаниями V_2O_5 , оксид ванадия (V) образовывал мультислой на поверхности исследуемых подложек. Наиболее эффективно оксидом ванадия (V) покрывалась поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом средняя толщина V_2O_5 при 100%-й степени покрытия составляла 3 слоя. Напротив, поверхность SiO_2 покрывалась значительно хуже, а средняя толщина V_2O_5 достигала 50 слоев. TiO_2 и ZrO_2 занимают в этом ряду промежуточную позицию. Показано, что эффективность покрытия подложки и толщина нанесенного оксида ванадия коррелируют с величиной электроотрицательности катионов носителя: с ростом электроотрицательности катионов носителя (или с увеличением его кислотности) толщина слоя оксида ванадия возрастает [13].

Киенски и др. [14] предложили использовать реакцию взаимодействия три-изо-бутоксида ванадила [$\text{VO}(\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O}_3)$] с поверхностными OH-группами для формирования одинарных и двойных слоев V_2O_5 на различных оксидных подложках (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2). Авторы [14] обнаружили, что гидроксильные группы, присутствующие на поверхности прокаленного монослоистого оксиднованадиевого катализатора, могут реагировать с пропитывающим раствором с образованием второго слоя V_2O_5 . Причем при нанесении ванадия на Al_2O_3 и SiO_2 происходит количественное превращение поверхностных гидроксильных групп в ванадильные (V=O) формы, что подтверждается измерениями концентраций OH-групп и V^{5+} ; здесь образуются преимущественно монослоистые ок-

сиднованадиевые структуры, прочно связанные с носителем. Напротив, в случае MgO и TiO_2 преобладали двойные оксиднованадиевые слои, а на TiO_2 часть поверхностных гидроксильных групп вообще не реагировала с пропитывающим раствором. Высокая специфичность метода пропитки позволяет осуществлять контроль бифункционального характера катализаторов, содержащих как кислотные, так и окисляющие центры. В целом, нанесение V^{5+} -слоев на поверхность кислотных носителей приводила к росту окислительной способности катализаторов, но снижала их дегидратирующую активность [14].

В работе [15] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и КР-спектроскопии изучена возможность диспергирования V_2O_5 на поверхности различных оксидных носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MgO) путем нагревания их механических смесей с оксидом ванадия (V) при 773 К в токе сухого воздуха (60 см³/мин) в течение 48 ч. Показано, что монослоистая дисперсия V_2O_5 имеет место только в случае использования в качестве носителя оксида титана (анатаз). Авторы [14] предполагают, что термически индуцированное диспергирование оксида ванадия (V) на поверхности TiO_2 протекает не в результате газофазного процесса, а скорее за счет поверхностного транспорта (растекания) V_2O_5 . При нагревании смесей $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ происходило образование “трехмерного” бинарного оксида $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (диванадата магния). В остальных случаях никакого диспергирования не наблюдалось, т.е. на рентгенограммах и КР-спектрах термообработанных образцов сохранялись сигналы исходных оксида ванадия (V) и носителя. Таким образом, метод термического диспергирования для приготовления монослоистых оксиднованадиевых катализаторов применим только в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -образцов [15].

Молекулярная структура кластера VO_4 на поверхности различных оксидных носителей

Как и в случае с мономерными молибдатионами в нанесенных оксидномолибденовых катализаторах, немало дискуссий в литературе вызвал вопрос о молекулярной структуре VO_4 -ионов и характере их взаимодействия с поверхностью различных оксидных носителей. В частности, координация ионов ванадия в нанесенных $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах (2,8 вес.% V) исследована в работе Танаки и сотр. [16] путем анализа структуры спектров края рентгеновского поглощения в дальней и ближней областях (ДТСРСП и БТСРСП). Данные РФЭС (значения энергии уровня $\text{V} 2p_{3/2}$) указывают на то, что степень окисления ионов ванадия в этих образцах составляет 5+, а анализ сигналов ЭПР от ионов V^{4+} в восстановленных катализаторах показал, что при восстановлении соединений ванадия на поверхности как

SiO_2 , так и на поверхности Al_2O_3 образуются парамагнитные ионы VO_4^{4-} и $(\text{V}=\text{O})^{2+}$, соответственно. Хотя дисперсность оксида ванадия (V) для образцов, полученных пропиткой носителя растворами $\text{VO}(\text{асас})_2$, была выше, чем в случае образцов на основе NH_4VO_3 , спектры EXAFS и XANES (ДТСРСП и БТСРСП) не проявляли значительных различий для этих двух типов катализаторов, что указывает на идентичность преобладающего большинства поверхностных структур ванадия при низких его концентрациях. Вопреки данным ЭПР-спектроскопии, анализ XANES-спектров исследуемых образцов свидетельствует о том, что на оксиде алюминия превалируют тетраэдры VO_4 , а на оксиде кремния – ванадаты с плос-

ванные соединения VO_4 , что свидетельствовало об отсутствии структурных мостиков V-O-V [17]. Примечательно, что в этих образцах наблюдалась также полоса в КР-спектре при 900 см^{-1} , которую обычно относят к колебаниям связей V-O-V. Однако полученные Келлером и др. [18] результаты противоречат такому ее отнесению. Для уточнения природы остальных полос КР-спектра с помощью ДТСРСП-спектроскопии были исследованы точная молекулярная структура группы VO_4 (1 связь $\text{V}=\text{O}$ длиной 1.58 \AA и 3 связи V-O длиной 1.72 \AA) на поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора и ее положение относительно анионов кислорода алюмооксидного носителя и катиона Al в оксиде алюминия. С учетом структурной модели поверх-

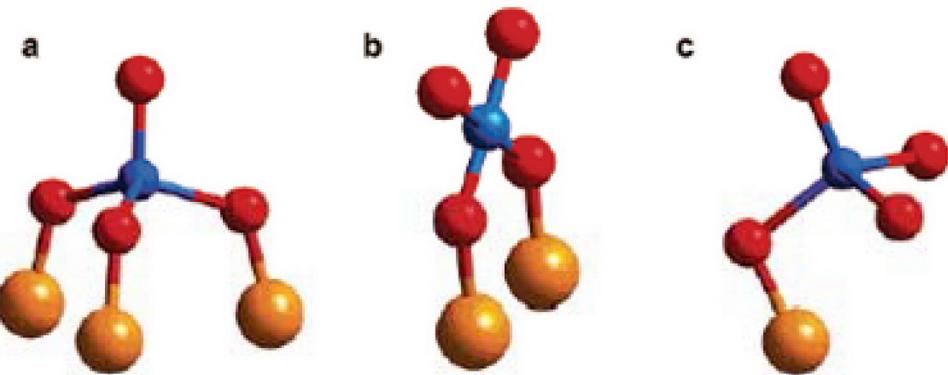


Рис. 2. Различные модели VO_4 -групп на поверхности оксидных носителей: а) классическая модель мономерной VO_4 -группы с тремя V-O-связями с носителем и одной $\text{V}=\text{O}$ -связью; б) модель с двумя V-O-связями с носителем, одной $\text{V}=\text{O}$ -связью и одной «свободной» V-O-связью (V-OH -связью); в) «зонтичная» модель с одной V-O-связью с носителем, одной $\text{V}=\text{O}$ -связью и двумя V-O-связями (V-OH -связями) [17].

ко-пирамидальной координацией; при этом часть соединений ванадия присутствует в виде микрокристаллитов V_2O_5 . Данные EXAFS-спектроскопии показывают, что структуры VO_4 на оксиде алюминия являются изолированными, тогда как большинство ванадатов на SiO_2 полимеризованы. Это означает, что структуры типа VO_4 на SiO_2 и VO_5 (или VO_6) на γ -оксиде алюминия, обычно детектируемые с помощью ЭПР-спектроскопии, не являются основными для каждого из указанных носителей даже при низком уровне концентрации ванадия [16].

Позднее в работах Келлера и др. [17,18] была подробно изучена молекулярная структура кластера VO_4 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Nb_2O_5 и ZrO_2 . Для характеристики нанесенных кластеров оксида ванадия (1 вес.% V_2O_5) после стадии дегидратации были использованы методы КР-, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ-, видимой и ближней ИК-области, ЭПР-спектроскопии и ДТСРСП-спектроскопии. Было установлено, что на поверхности всех вышенназванных носителей ион ванадия (V) тетраэдрически координирован и образован одной кратной $\text{V}=\text{O}$ -связью и тремя одинарными V-O-связями. На поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора были обнаружены только изолиро-

ванные соединения VO_4 , что свидетельствовало об отсутствии структурных мостиков V-O-V [17]. Примечательно, что в этих образцах наблюдалась также полоса в КР-спектре при 900 см^{-1} , которую обычно относят к колебаниям связей V-O-V. Однако полученные Келлером и др. [18] результаты противоречат такому ее отнесению. Для уточнения природы остальных полос КР-спектра с помощью ДТСРСП-спектроскопии были исследованы точная молекулярная структура группы VO_4 (1 связь $\text{V}=\text{O}$ длиной 1.58 \AA и 3 связи V-O длиной 1.72 \AA) на поверхности $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора и ее положение относительно анионов кислорода алюмооксидного носителя и катиона Al в оксиде алюминия. С учетом структурной модели поверх-

шью программного пакета Cerius²) [17] указывают на одинаковый характер взаимодействия V–O_b–M_{носитель} как для оксида ванадия (V), нанесенного на Nb₂O₅, так и для оксида ванадия (V), нанесенного на ZrO₂. Расстояния V–O_b и V…M_{носитель} определяются геометрией поверхности каждого носителя. Причем, согласно результатам ДТСРСП-измерений, классическая модель с тремя связями V–O_b–M_{носитель} (рис. 2, a) не подтверждается в выбранных условиях эксперимента ни для одного из исследованных ванадийсодержащих катализаторов. Дополнительные исследования с использованием ИК- и КР-спектроскопии в условиях, имитирующих ДТСРСП-эксперименты, обнаруживают присутствие V–O–H-групп, что подтверждает наличие на поверхности носителя «зонтичной» структуры типа O=V(OH)₂–O_b–M (рис. 2, c) [17].

Молекулярные структуры ионов ванадия (V) в монослойных оксиднованадиевых катализаторах

Хабер и сотр. [20] исследовали свойства V–O-слоев, нанесенных на TiO₂, Al₂O₃ и SiO₂ (образцы готовились пропиткой носителей растворами VOCl₃ в CCl₄ с последующим прокаливанием при 350°C в течение 5 ч после отгонки избытка CCl₄ и сушки образцов на водяной бане) и обсудили их с

учетом различных структурных моделей поверхности катализаторов. По их данным, на поверхности плоскости (001) TiO₂ (анатаз) формируются в основном монодисперсные VO₄-структуры, локализованные на катионных центрах с двумя терминальными и двумя мостиковыми кислородами, один из которых удаляется при восстановлении. На γ-Al₂O₃, по мнению Хабера и др. [20], по-видимому, образуются преимущественно димерные структуры пириванадатного типа (что позднее подтверждено в работе Феррейры и Вольпе [21]), тогда как на SiO₂ наблюдаются частицы плохо окристаллизованного V₂O₅. Образованием структур такого рода ванадийсодержащих соединений и определяется количество атомов кислорода на атом V, удаляемых в процессе восстановления нанесенных оксиднованадиевых катализаторов [20].

Недавно был разработан способ количественного определения доли мономерных и полимерных VO_x-образований, присутствующих в ванадийсодержащих материалах, который основан на измерениях значений края энергии поглощения в спектрах диффузного отражения образцов в УФ- и видимой областях [22,23]. Новая методика позволяет охарактеризовать распределение VO_x-образований в нанесенных дегидратированных V₂O₅/SiO₂⁻, V₂O₅/Al₂O₃⁻ и V₂O₅/ZrO₂⁻

Таблица 1. Значения края энергии поглощения и относительные концентрации поверхностных мономерных и полимерных VO₄-структур в дегидратированных нанесенных оксиднованадиевых катализаторах [23]

Катализаторы (дегидратированные)	E _g (eV)	Мономерные VO _x (%)	Полимерные VO _x (%)
1% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,63	100	0
3% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,62	100	0
5% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,50	90	10
10% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,28	50	50
15% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,10	16	84
20% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	3,01	0	100
1% V ₂ O ₅ /SiO ₂	3,55	100	0
5% V ₂ O ₅ /SiO ₂	3,52	95	5
10% V ₂ O ₅ /SiO ₂	3,52	95	5
12% V ₂ O ₅ /SiO ₂	3,52	95	5
1% V ₂ O ₅ /ZrO ₂	3,50	90	10
2% V ₂ O ₅ /ZrO ₂	3,40	73	27
3% V ₂ O ₅ /ZrO ₂	3,27	48	52
4% V ₂ O ₅ /ZrO ₂	3,12	20	80

Таблица 2. Относительное содержание оксованадиевых структур на поверхности различных оксидных носителей, формирующихся при обычных условиях окружающей среды [24]

Носитель	VO ₄	V ₂ O ₇	(VO ₃) _n	V ₁₀ O ₂₈
MgO	высокое	высокое	низкое	нет
γ-Al ₂ O ₃	нет	нет	высокое	высокое
ZrO ₂	нет	низкое	высокое	высокое
TiO ₂	нет	нет	низкое	высокое
SiO ₂	нет	нет	нет	высокое

катализаторах при концентрациях ванадия ниже уровня монослойного покрытия поверхности носителя, когда наночастицы V_2O_5 еще не образуются. В табл. 1 приведены значения края энергии поглощения и относительные концентрации мономерных и полимерных VO_4 -структур на поверхности различных оксидных носителей в дегидратированном состоянии.

Найдено [23], что изолированные поверхностные VO_x -формы присутствуют на всех дегидратированных носителях исключительно при низких степенях покрытия их поверхности. В случае дегидратированных Al_2O_3 - и ZrO_2 -носителей, при промежуточных степенях поверхностных покрытий присутствуют также и полимеризованные поверхностные VO_x -образования, а при монослойных уровнях покрытия поверхности образуются полимерные цепи оксиднованадиевых соединений; причем концентрация полимерных форм растет с увеличением содержания ванадия (рис. 3).

Део и Уочс [24] с помощью КР-спектроскопии в условиях окружающей среды определили молекулярные структуры в двухмерных слоях оксида ванадия, нанесенного на различные носители (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2). Найдено, что вид этих структур зависит от значений результирующей величины pH в точке нулевого заряда поверхности катализатора. Последние определяются природой оксидного носителя и степенью покрытия его поверхности кислотным по своему характеру слоем оксида ванадия (V). С увеличением степени покрытия носителя оксидом ванадия (V) всегда на любом оксидном носителе прослеживается тенденция к возрастанию доли более полимеризованных и более сложных по строению оксиднованадиевых соединений: ортovanадат (VO_4) → пирамиданадат (V_2O_7) → метаванадат (VO_3)_n → декаванадат ($V_{10}O_{28}$). Относительное содержание этих оксосоединений ванадия на поверхности различных оксидных носителей в нанесенных ванадийсодержащих катализаторах приведено в табл. 2 [24].

Гао и Уочс [25] применили метод спектроскопии диффузного отражения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях для характеристики координации катионов V(V) на поверхности различных носителей (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 и SiO_2) в гидратированном и дегидратированном состоянии. Краевая энергия переходов с переносом заряда от лигандов к металлу (ПЗЛМ) (E_g) была использована для определения локальных структур катионов V(V), и значения этой энергии были скоррелированы с числом ковалентных V-O-V-связей вокруг центральных катионов V(V); в качестве сравнения для этой цели использовались стандартные соединения V(V) с известной координацией ионов ванадия. Катализаторы готовились методом «сухой» пропитки промышленных носителей растворами изопропоксида ванадила в изопропаноле с последующими сушкой в токе N_2

(120°C, 1 ч, затем 300°C, 1 ч) и прокаливанием на воздухе (300°C, 1 ч, затем 450°C, 2 ч). В случае оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 , Nb_2O_5 , и CeO_2 , сильное поглощение носителей (в той же ИК-области, что и поглощение катионов V(V)) не дает возможности надежно определить структуру поверхностных оксиднованадиевых соединений ни по положению полос ПЗЛМ, ни по краевой энергии переходов (E_g). В случае же оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 , средние значения чисел ковалентных V-O-V-связей, определенные из величин краевых энергий переходов, позволяют идентифицировать поверхностные структуры соединений ванадия (в частности, изолированные VO_4 , полимеризованные VO_4 и полимеризованные VO_5/VO_6), относительное содержание которых сильно зависит от природы носителя, лигандного окружения и поверхностной плотности ионов ванадия. В табл. 3 приведены наиболее характерные поверхностные структуры, выявленные авторами [25] в гидратированных и дегидратированных оксиднованадиевых катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , ZrO_2 , and SiO_2 .

Влияние природы носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 и ZrO_2) на структуру нанесенного оксида ванадия в широком интервале поверхностных концентраций оксида ванадия (0,5-15,0 $VO_x/\text{нм}^2$) исследовано также в работе Ходакова и др. [26]. Данные РФА и УФ-спектроскопии показали, что при поверхностных концентрациях нанесенного ванадия ниже 7 $VO_x/\text{нм}^2$ оксид ванадия присутствует в виде диспергированных соединений на поверхности Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , но на поверхности SiO_2 – в виде крупных кристаллитов V_2O_5 . С увеличением поверхностной концентрации VO_x происходит эволюция поверхностных структур в направлении от изолированных монованадатов до скоплений поливанадатов и кристаллитов V_2O_5 , причем на ZrO_2 и TiO_2 поливанадаты появляются



Рис. 3. Влияние поверхностной концентрации V на долю полимерных VO_4 -форм в дегидратированных оксиднованадиевых катализаторах [23].

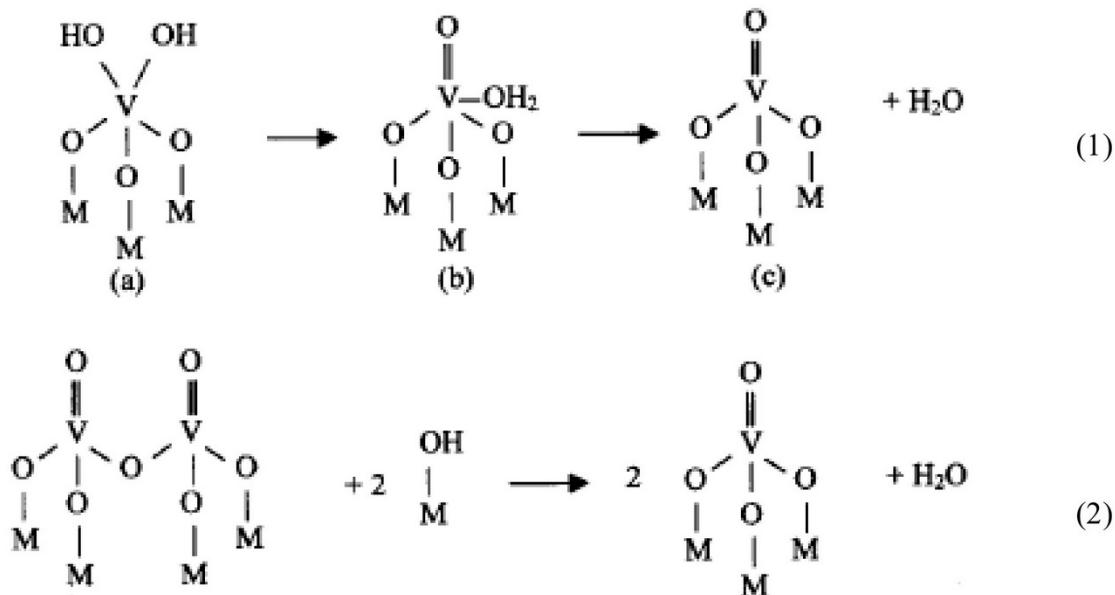


Рис. 4. Схематическое изображение процесса дегидратации нанесенных моно- и поливанадатных структур на поверхности оксидных носителей (1): (a) гидратированные диольные структуры; (b) ассоциация воды; (c) дегидратированные тетраэдрические структуры. Деполимеризация поливанадатных структур при дегидратации (2) [27].

при более низких поверхностных концентрациях ванадия, чем на Al_2O_3 и HfO_2 [26].

Олтофом и сотр. [27] с помощью ряда спектроскопических методов (БТСРСП, КР-спектроскопия и СДО) было изучено влияние адсорбированной воды и температуры прокаливания на структуру диспергированных оксидов VO_x ($0,46\text{--}11,1 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 . Нанесенный оксид ванадия на всех носителях присутствовал, главным образом, в

виде монованадатов, доля которых снижалась в ряду: $\text{HfO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. Гидратация образцов приводила к снижению доли монованадатных структур и небольшому росту количества поливанадатов. По данным спектроскопии диффузного отражения, дегидратация приводила к уменьшению среднего размера частиц оксида ванадия и небольшим изменениям координации катионов ванадия. Этот эффект в наибольшей степени характерен для VO_x/SiO_2 - и VO_x/TiO_2 -образцов,

Таблица 3
Поверхностные структуры в гидратированных и дегидратированных оксиднованадиевых катализаторах, нанесенных на различные носители [25]

Образец катализатора	E_g (эВ)	Среднее число V-O-V-связей	Структурные отнесения ^a
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (гидр.)	2,47	4,27	поли- VO_5/VO_6
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (дегидр.)	3,60	0	изол. VO_4
12% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (гидр.)	2,46	4,31	поли- VO_5/VO_6
12% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (дегидр.)	3,34	0,83	изол. $\text{VO}_4 (\delta) + \text{V}_2\text{O}_5 (m)$
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (гидр.)	3,48	0	изол. VO_4
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (дегидр.)	3,50	0	изол. VO_4
4% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (гидр.)	2,78	3,05	поли- $\text{VO}_5/\text{VO}_6 (\delta) +$ поли- $\text{VO}_4 (m)$
4% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (дегидр.)	3,13	1,67	поли- $\text{VO}_5/\text{VO}_6 (\delta) +$ изол. $\text{VO}_4 (m)$
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (гидр.)	3,88	0	изол. VO_4
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (дегидр.)	3,89	0	изол. VO_4
5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (гидр.)	3,21	1,35	изол. $\text{VO}_4 +$ поли- VO_4
5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (дегидр.)	3,28	1,07	изол. $\text{VO}_4 +$ поли- VO_4
10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (гидр.)	2,86	2,73	поли- $\text{VO}_4 +$ поли- VO_5/VO_6
10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (дегидр.)	3,02	2,10	поли- $\text{VO}_4 (\delta)$
20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (гидр.)	2,55	3,96	поли- $\text{VO}_5/\text{VO}_6 +$ поли- VO_4
20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (дегидр.)	2,67	3,48	поли- $\text{VO}_4 +$ поли- VO_5/VO_6

^a δ – доминирующая структура; m – структура, присутствующая в меньших количествах.

а также высококонцентрированных VO_x/HfO_2 -катализаторов, но относительно слабо проявлялся в случае $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и VO_x/ZrO_2 -систем. При этом данные КР-спектроскопии (полоса при 1030 cm^{-1}) указывают на появление при дегидратации изолированных монованадатных структур. В случае VO_x -структур, нанесенных на SiO_2 и Al_2O_3 , доля поливанадатов при дегидратации снижается (относительно доли частиц V_2O_5), но обратная картина наблюдается для VO_x/ZrO_2 -образцов и, особенно, в случае VO_x/HfO_2 -катализаторов. Схематично процессы дегидратации гидратированных поверхностных ванадатных структур представлены на рис. 4 [27].

Окисление катализаторов при повышенных температурах способствует: 1) увеличению степени кристалличности V_2O_5 на поверхности SiO_2 ; 2) превращению V_2O_5 в поливанадаты на поверхности Al_2O_3 и 3) появлению смешанных металлоксидных фаз на TiO_2 , ZrO_2 (ZrV_2O_7) и HfO_2 (HfV_2O_7). В случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -образцов начало взаимодействия между оксидами ванадия (V) и титана совпадает с фазовым переходом анатаза в рутил. Предполагается, что и ZrV_2O_7 и HfV_2O_7 образуются аналогичным образом, т.е. в результате взаимодействия поверхностных VO_x -структур соответственно с ZrO_2 или HfO_2 в момент, когда эти носители начинают подвергаться фазовым превращениям (переходу из тетрагональных форм в моноклинные) [27].

Катализаторы на основе V_2O_5 , нанесенного на носители, состоящие из смесей оксидов

В последние годы в качестве носителей для нанесенных оксиднованадиевых катализаторов все чаще используют сложные оксидные системы.

Так, в работе Редди и др. [28] изучена структура оксиднованадиевого катализатора, нанесенного на смешанный алюмотитановый носитель. Образец $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ с мольным отношением 1:1,3 был получен из смеси разбавленных растворов алюмината натрия и тетрахлорида титана, которые были подвергнуты гидролизу генерированным *in situ* гидроксидом аммония. Прокаленный при 773 К порошок смеси оксидов состоял из наноразмерных кристаллитов анатаза и аморфного оксида алюминия. С использованием раствора NH_4VO_3 в растворе щавелевой кислоты было нанесено ~ 16 вес. V_2O_5 на прокаленный носитель $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Для исследования термической стабильности $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ и степени дисперсности оксида ванадия (V) на его поверхности эти образцы были подвергнуты термической обработке при температурах 773–1073 К и изучены методами РФЭС, РФА, ИКФПС и хемосорбции O_2 . Изучение физико-химических свойств показало, что смешанный оксид $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ является гомогенным и после пропитки солью ванадия и прокаливания при 773 К содержит на своей поверхности монослой V_2O_5 , находящийся в высокодисперсном состоянии;

значения атомного отношения Ti/Al , определенные по данным РФЭС, указывают на покрытие частиц Al_2O_3 оксидом титана. Однако, при более высоких температурах прокаливания, вследствие градиента концентрации, происходит обогащение поверхности частиц носителя оксидом алюминия. В случае образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, увеличение температуры прокаливания приводило к снижению удельной поверхности и степени дисперсности оксида ванадия (V). Нанесенный оксид ванадия (V) оказывал также заметное влияние на фазовое превращение оксида титана (анатаз \rightarrow рутил) [28]. Значения атомных отношений V/Ti и V/Al указывают на то, что после прокаливания при 773 К оксид ванадия (V) равным образом покрывает как поверхность оксида титана, так и поверхность оксида алюминия. Однако сегрегация оксида ванадия (V) на поверхности оксида титана происходит при более высоких температурах, чем на поверхности оксида алюминия [28].

Лакшми и сотр. [29] использовали в качестве носителей образцы оксида алюминия, модифицированного 10 вес.% MO_x ($\text{MO}_x = \text{TiO}_2$, ZrO_2 , La_2O_3 или MgO). Синтезированные на их основе катализаторы VTiAl , VZrAl , VLaAl и VMgAl , на которые 12 вес.% V_2O_5 были нанесены на них методом пропитки, были охарактеризованы затем с помощью РФА, ЭПР-спектроскопии, ИКФП-спектроскопии, твердофазной ^{51}V -ЯМР-спектроскопии и хемосорбции кислорода. Оценены кислотно-основные свойства катализаторов (по разложению 2-пропанола) и измерена их активность в реакции парциального окисления метанола. Данные РФА и ИКФП-спектроскопии указывают на то, что на оксидах алюминия, модифицированных оксидами титана и циркония, образуются объемные фазы TiO_2 и ZrO_2 . Результаты ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V свидетельствуют о присутствии в катализаторах VTiAl , VZrAl и VAl как октаэдрически, так и тетраэдрически координированных оксиднованадиевых соединений, а также о присутствии тетраэдрически координированных оксиднованадиевых соединений в катализаторах VLaAl и VMgAl . ЭПР-спектры, записанные при комнатной температуре, показали наличие в исследуемых образцах ионов V^{4+} , имеющих аксиальную симметрию, тогда как данные по хемосорбции кислорода указывают на то, что в модифицированных катализаторах содержится повышенное количество оксиднованадиевых центров, способных к восстановлению (т.е. окисительно-восстановительных центров). Найдено, что модификация Al_2O_3 оксидом металла значительно влияет на степень поверхностного покрытия носителя оксидом ванадия (V) и активность ванадий-содержащего катализатора в реакции парциального окисления метанола. Таким образом, путем соответствующей модификации алюмооксидного носителя с помощью MO_x можно повысить восстанавливаемость оксида ванадия (V), что, в свою

очередь, облегчает проведение окислительно-восстановительных реакций [29].

Позднее в работе [30] с помощью методов РФА, КР-спектроскопии, РФЭС, высокоразрешающей электронной микроскопии и измерений удельной поверхности по БЭТ исследованы термическая стабильность наноразмерного твердого раствора $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ на поверхности оксида кремния и степень дисперсности V_2O_5 на поверхности сложного по составу оксида $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$. Образец $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ (с мольным отношением оксидов 1:1:2) был синтезирован по мягкому химическому маршруту из ультраразбавленного раствора с применением методики соосаждения. С помощью метода «мокрой» пропитки на прокаленный (773 К) образец $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ из водного раствора было нанесено 10 вес.% V_2O_5 , соответствующее теоретический монослою оксида ванадия (V). Полученный образец $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ был подвергнут термической обработке в интервале от 773 до 1073 К. Данные РФА указывают на присутствие кубической фазы $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ в случае $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ и кубической фазы $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ вместе с тетрагональной $\text{Ce}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ – в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ после прокаливания этих образцов при различных температурах. Диспергированный оксид ванадия (V) индуцирует внедрение большего количества циркония в решетку оксида церия, таким образом снижая значения параметров его решетки и ускоряя кристаллизацию твердых растворов Ce-Zr-O при более высоких температурах прокаливания; кроме того, он селективно взаимодействует с частью оксида церия в

композитном оксиде с образованием CeVO_4 . КР-эксперименты подтверждают высокую степень дисперсности оксида ванадия (V) и образование соединения CeVO_4 . Данные высокоразрешающей электронной микроскопии указывают на присутствие небольших частиц смешанного Ce-Zr-оксида размером ~ 5 нм на поверхности аморфного оксида кремния и подтверждают результаты, полученные другими методами [30].

Таким образом, анализ литературных данных, приведенных в настоящей работе и сведений, представленных в предыдущих обзорах [1-4], показывает, что молекулярная структура оксоединений ванадия (V), нанесенных на минеральные носители, определяется как кислотно-основными характеристиками носителей, так и содержанием и степенью взаимодействия с ними нанесенного V_2O_5 ; при этом независимо от типа минеральной подложки, с увеличением степени покрытия ее поверхности оксидом ванадия (V) и повышением температуры прокаливания наблюдается тенденция к усилению агрегации соединений ванадия и возрастанию доли более полимеризованных и более сложных по строению ванадийсодержащих кислородных комплексов: $\text{VO}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{VO}_3)_n \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$. Кроме того, если минеральные носители обладают основными свойствами (MgO , Al_2O_3 и т.д.), то увеличение температуры прокаливания ванадийсодержащих катализаторов способствует также образованию объемных фаз ванадатов металлов: $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, AlVO_4 и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 7. Приготовление и фазовый состав нанесенных оксиднованадиевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №3 . С.84-93
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 8. Структура поверхности окисленных алюминиево-ванадиевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 4. С.42-49.
3. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 9. Структура и фазовый состав окисленных ванадийтитановых и ванадийциркониевых катализаторов // Вестн. КузГТУ . 2007. № 4. С. 50-57.
4. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 10. Структура и фазовый состав окисленных ванадийсиликатных и ванадиймагниевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №5 . С.
5. Roozeboom F., Fransen T., Mars P., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 1. Preparation, Characterization, and Thermal Stability // Z. anorg. allg. Chem. 1979. Bd. 449. N 2. S. 25-40.
6. Roozeboom F., Medema J., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 2. A Laser Raman Spectroscopic Study of Oxidic Vanadium/ γ -Alumina Catalysts // Z. Phys. Chem. 1978. Bd. 111. N 2. S. 215-224.
7. Roozeboom F., Mittelmeijer M.C., Moulijn J.A., Medema J., De Beer V.H.J., Gellings P.J. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 21. P. 2783-2791.
8. Hanuza J., Jeżowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. Structure of the Active Layer and Catalytic Mechanism of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Mol.

- Catal. 1985. V. 29. N 1. P. 109-143.
9. Yoshida S., Iguchi T., Ishida S., Tarama K. Some Physico-Chemical Properties of Vanadium Oxide Supported on Silica or γ -Alumina // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 2. P. 376-380.
 10. Akimoto M., Usami M., Echigoya E. Carrier Effect on the Nature of V^{4+} and Active Oxygen Species in Vapor-pHase Oxidation of Butadiene over Supported Divanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. N 8. P. 2195-2199.
 11. Miyata H., Fujii K., Ono T., Kubokawa Y., Ohno T., Hatayama F. Fourier-Transform Infrared Investigation of Structures of Vanadium Oxide on Various Supports // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987 (I). V. 83. N 3. P. 675-685.
 12. Inumaru K., Misono M., Okuhara T. Structure and Catalysis of Vanadium Oxide Overlayers on Oxide Supports // Appl. Catal. A. 1997. V. 149. N 1. P. 133-149.
 13. Niwa M., Matsuoka Y., Murakami Y. Structure of Vanadium Oxide on Supports as Measured by the Benzaldehyde-Ammonia Titration Method // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 17. P. 4519-4524.
 14. Kijenski J., Baiker A., Glinski M., Dollenmeier P., Wokaun A. Monolayers and Double Layers of Vanadium Pentoxide on Different Carriers: Preparation, Characterization, and Catalytic Activities // J. Catal. 1986. V. 101. N 1. P. 1-11.
 15. Hönicke D., Xu J. Study of Thermally Induced Vanadate Dispersion // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 16. P. 4699-4702.
 16. Tanaka T., Yamashita H., Tsuchitani R., Funabiki T., Yoshida S. X-Ray Absorption (EXAFS/XANES) Study of Supported Vanadium Oxide Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988 (I). V. 84. N 9. P. 2987-2999.
 17. Keller D.E., Koningsberger D.C., Weckhuysen B.M. Molecular Structure of a Supported VO_4 Cluster and Its Interfacial Geometry as a Function of the SiO_2 , Nb_2O_5 , and ZrO_2 Support // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 29. P. 14313-14325.
 18. Keller D.E., De Groot F.M.F., Koningsberger D.C., Weckhuysen B.M. ΛO_4 Upside Down: A New Molecular Structure for Supported VO_4 Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 20. P. 10223-10233.
 19. Воробьев Л.Н., Бадаюва И.К., Разиков К.Х. Исследование структуры окиснованадиевых нанесенных катализаторов. I. Система $V_2O_5-SiO_2$ // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 119-125.
 20. Haber J., Kozlowska A., Kozłowski R. The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds // J. Catal. 1986. V. 102. N 1. P. 52-63.
 21. Ferreira L.F., Volpe M. A Combined Theoretical and Experimental Study of $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 149. NN 1-2. P. 33-42.
 22. Martinez-Huerta M.V., Gao X., Tian H., Wachs I.E., Fierro J.L.G., Bañares M.A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts: Relationship between Molecular Structures and Chemical Reactivity // Catal. Today. 2006. V. 118. NN 3-4. P. 279-287.
 23. Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 19. P. 9593-9600.
 24. Deo G., Wachs I.E. Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 15. P. 5889-5895.
 25. Gao X., Wachs I.E. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 6. P. 1261-1268.
 26. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. 1999. V. 181. N 2. P. 205-216.
 27. Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia E. Effects of Support Composition and Pretreatment Conditions on the Structure of Vanadia Dispersed on SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 7. P. 1516-1528.
 28. Reddy B.M., Chowdhury B., Reddy E.P., Fernández A. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of V_2O_5 Dispersion on a Nanosized $Al_2O_3-TiO_2$ Mixed Oxide // Langmuir. 2001. V. 17. N 4. P. 1132-1137.
 29. Lakshmi I.J., Alyea E.C., Srinivas S.T., Rao P.K. Influence of Metal Oxide Modification of Alumina on the Dispersion and Activity of Vanadia Catalysts // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 17. P. 3324-3328.
 30. Reddy B.M., Lakshmanan P., Loridan S., Yamada Y., Kobayashi T., López-Cartes C., Rojas T.C., Fernández A. Structural Characterization and Oxidative Dehydrogenation Activity of $V_2O_5/Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ Catalysts // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 18. P. 9140-9147.

Авторы статьи:

Петров

Иван Яковлевич

- канд. хим. наук, научн. сотр. лаб. физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемеровского филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Трясунов

Борис Григорьевич

- докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии