

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

VIII. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ АЛЮМОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Настоящая статья является продолжением обзора [1], посвященного рассмотрению структуры и катализитических свойств нанесенных оксиднованадиевых катализаторов дегидрирования углеводородов. В данном сообщении рассмотрена структура поверхности V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов в окисленном состоянии.

Алюмованадиевые катализаторы

Алюмованадиевые системы относятся к наиболее широко распространенным представителям нанесенных оксиднованадиевых катализаторов, использующимся в процессах парциального окисления и дегидрирования углеводородов.

В ранних исследованиях алюмованадиевых систем широко использовался метод электронного парамагнитного резонанса [2-5]. Такахashi и сотр. [2] проведено исследование методом ЭПР оксиднованадиевого катализатора (V_2O_5), как в ненанесенном виде, так и в нанесенном на два различных алюмооксидных носителя – Neobead (аморфный, гелеобразный) и Alundum (преимущественно α - Al_2O_3). ЭПР спектры V_2O_5 на поверхности алюнда, как и в случае чистого образца V_2O_5 , представляли собой синглетный сигнал почти лоренцевой формы с g -фактором $\sim 1,98$ и шириной линии $\Delta H \sim 85$ Гц (на алюнде – 80-120 Гц), который был отнесен к иону V^{4+} , входящему в состав нестехиометрического соединения $V_2O_{5-\delta}$, образующегося при частичном восстанов-

лении оксида ванадия (V). Совершенно другой спектр, имеющий сверхтонкую структуру, наблюдался в случае V_2O_5 , нанесенного на Neobead. Авторы [2] сделали вывод о том, что неспаренный электрон локализован на материнском ионе V^{4+} . Анализ ЭПР-спектров V_2O_5 -катализаторов, нанесенных на Neobead, показывает, что ионы V^{4+} в них являются изолированными, тогда как ионы V^{4+} в составе V_2O_5 -катализаторов, нанесенных на алюнд, образуют кластеры. Изолированные ионы V^{4+} отделены друг от друга расстояниями ~ 9 Å, тогда как в кластерах расстояния между соседними ионами V^{4+} не превышают 5 Å [2]. Позднее Йошида и др. [3] на основании анализа ЭПР-спектров показали, что на поверхности γ - Al_2O_3 ионы ванадия (V) за счет взаимодействия с носителем образуют тонкий слой V_2O_5 , в котором они стабилизированы в тетраэдрической (VO_4) координации; при высоких содержаниях V_2O_5 ($> 20\%$) на поверхности этого слоя образуются кристаллы объемного оксида ванадия (V).

Воробьев и др. [4] при исследовании спектров ЭПР импрегнированных V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов (0,5-50 вес.% V_2O_5), прокаленных в интервале температур 300-600°C, обнаружили два типа ионов V^{4+} в составе окисленных образцов, а именно: ванадильные ионы ($V=O$)²⁺ и дефектные ионы V^{4+} в решетке пентоксида ванадия. После прокаливания алюмованадиевых катализаторов при 1000°C появляется новый сигнал ЭПР (симметричный синглет с $g_{cp} = 1,954$ и $\Delta H = 140$ Э), который, по мнению авторов [4], указывает на то, что после

термообработки при 1000°C основная часть ионов V^{4+} находится уже в октаэдрическом окружении в решетке оксида алюминия. С привлечением данных ИК-спектроскопии, эти результаты позднее [5] позволили интерпретировать процесс эволюции ванадийсодержащих структур в алюмованадиевых катализаторах в зависимости от их состава и условий термообработки следующим образом (табл.). При низких концентрациях V_2O_5 (< 1 масс.%) в образцах, прокаленных в интервале 300-600°C, ионы ванадия присутствуют, главным образом, в изолированной форме, занимая октаэдрические вакансии (O_h) в приповерхностном слое решетки γ - Al_2O_3 . При более высоких концентрациях ванадия они начинают взаимодействовать друг с другом в плоскости, перпендикулярной аксиальной оси октаэдра (т.е., в плоскости квадрата), образуя мостиковые связи –V–O–V–, что сопровождается понижением симметрии иона ванадия до C_{4v} за счет удлинения связей V–O в плоскости квадрата и укорочения аксиальных V–O–связей; последние приобретают при этом ванадильный (V=O) характер. Последующее увеличение содержания ванадия в V_2O_5/Al_2O_3 -образцах (> 10 масс.%) приводит к образованию объемной фазы пентоксида ванадия, которая насылаивается на ассоциаты [5].

При температурах прокаливания выше 600°C начинается интенсивная миграция ионов ванадия в глубь матрицы алюмооксидного носителя, а выше 800°C происходит фазовое превращение самого носителя (γ - и

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; активными участниками этого процесса являются ионы ванадия в узлах кристаллической решетки носителя, которые значительно ускоряют процесс формирования структуры корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). В результате этих процессов образуется твердый раствор V_2O_5 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]. Следует добавить, что в последующих исследованиях других авторов октаэдрическая координация у изолированных ионов ванадия в низко процентных алюмованадиевых образцах не подтвердилась, и, как будет отмечено ниже, указанные ионы имеют преимущественно тетраэдрическое окружение.

Результаты сравнительных калориметрических экспериментов по ступенчатой адсорбции паров воды (303 К) на дегазированных при 773 К образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, V_2O_5 и $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показывают, что поверхность алюмованадиевых катализаторов отличается высокой гетерогенностью [6]. В случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ теплота адсорбции первонациально очень высокая (155 кДж/моль), причем около 30% поверхности носителя сорбируется

воду с теплотой адсорбции более 120 кДж/моль. Но затем, с ростом степени покрытия носителя пленкой молекул воды, теплота адсорбции быстро падает, достигая значений 55-60 кДж/моль при монослоином уровне покрытия водой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. V_2O_5 , напротив, намного менее гидрофилен (первоначальная теплота адсорбции – 90 кДж/моль), и теплота адсорбции воды значительно слабее зависит от степени покрытия оксида ванадия (V) молекулами воды, достигая конечного значения ~ 55 кДж/моль при полном монослоином покрытии. Это различие в гидрофильности двух оксидов было использовано Бэйлзом и Стоуном [6] для исследования V_2O_5 , нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в области содержаний ванадия до уровня, соответствующего монослоиному покрытию оксида алюминия оксидом ванадия (V). Были изучены образцы $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие 10, 15 и 20 вес.% V_2O_5 . При 10 вес.% V_2O_5 , что соответствует ~ 40%-ой степени монослоиного покрытия Al_2O_3 оксидом ванадия (V), уже наблюдаются

значительные изменения гидрофильных свойств оксида алюминия; при этом исчезают преимущественно самые гидрофильные участки поверхности носителя. Увеличение содержания ванадия в алюмованадиевых образцах до 15-20 вес.% V_2O_5 приводит к дальнейшим изменениям, но выраженным в гораздо меньшей степени. На основе измеренных изотерм адсорбции воды была произведена оценка степени покрытия носителя оксидом ванадия (V) в алюмованадиевых катализаторах. Основной вывод, сделанный авторами работы [6], заключается в том, что до 10 вес.% V_2O_5 в алюмованадиевых катализаторах происходит образование монослоя V_2O_5 на поверхности носителя. Но при дальнейшем увеличении концентрации ванадия заполнение поверхности протекает менее равномерно, и при 20 вес.% V_2O_5 еще остается заметная доля поверхности Al_2O_3 , которая не покрыта оксидом ванадия (V) [6].

Иномата и сотр. [7] изучили структуры оксида ванадия, нанесенного на Al_2O_3 , с помощью

Концентрационные и температурные интервалы образования различных ванадийсодержащих структур в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]

Структура	Симметрия окружения иона ванадия	Концентрация V_2O_5 (масс.%)	Температура (°C)	Примечания
Изолированные ионы (VO_6)	O_h	< 1	300-600	Занимают октаэдрические вакансии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Ассоциированные поверхностные ванадильные комплексы	C_{4v}	2,5-50	300-600	Ассоциированы посредством мостиковых связей в плоскости квадрата
Избыточная фаза V_2O_5	C_{3v}	10-20	300-1000	Кристаллическая решетка содержит большое количество дефектных ионов
Твердый раствор внедрения $\text{V}^{4+}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	O_h	0,5-5	900-1000	Ионы V^{4+} и V^{5+} , занимающие октаэдрические пустоты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Твердый раствор внедрения $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$	O_h	5-50	900-1000	

хроматографического метода прямоугольных импульсов в сочетании с различными физико-химическими исследованиями, включая РФА, ИК-, ЭПР- и УФ-спектроскопию. Для характеристики катализаторов были также выполнены эксперименты *in situ* по измерению ИК-спектров адсорбированного аммиака и бензальдегида. Выявленные в результате такого исследования структуры, образующиеся на поверхности V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов с различным содержанием V_2O_5 , представлены на рис. 1. Так, при низких концентрациях ванадия (1-2 мол.% V_2O_5) образуются V=O-содержащие структуры, и при этом возникают неактивные ионы ванадия, большинство из которых представляют собой бренстедовские кислые центры. С дальнейшим повышением концентрации V_2O_5 до 25 мол.% на поверхности носителя появляются небольшие частицы V_2O_5 , которые способствуют постепенному увеличению количества V_2O_5 -слоев и росту доли плоскостей (010) V_2O_5 . В образце состава 25 мол.% V_2O_5/Al_2O_3 2-4-слойные пластиинки V_2O_5 покрывают большую часть поверхности Al_2O_3 ; причем почти половина поверхности катализатора занята плоскостью (010) V_2O_5 . Когда содержание $V_2O_5 \geq 35$ мол.%, оксид ванадия (V) полностью покрывает поверхность Al_2O_3 . Однако, доля плоскости (010) V_2O_5 на всей поверхности катализатора не превышает ее доли для ненанесенного V_2O_5 -катализатора (т.е. $\leq 50\%$), что указывает на отсутствие кристаллографического соответствия на границе раздела V_2O_5/Al_2O_3 в V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторах, и это приводит к появлению различных кристаллических плоскостей V_2O_5 [7].

Как и в случае алюмоалибеновых катализаторов, адсорбция ионов ванадия (V) на поверхности оксида алюминия в процессе приготовления алюмованадиевых катализаторов

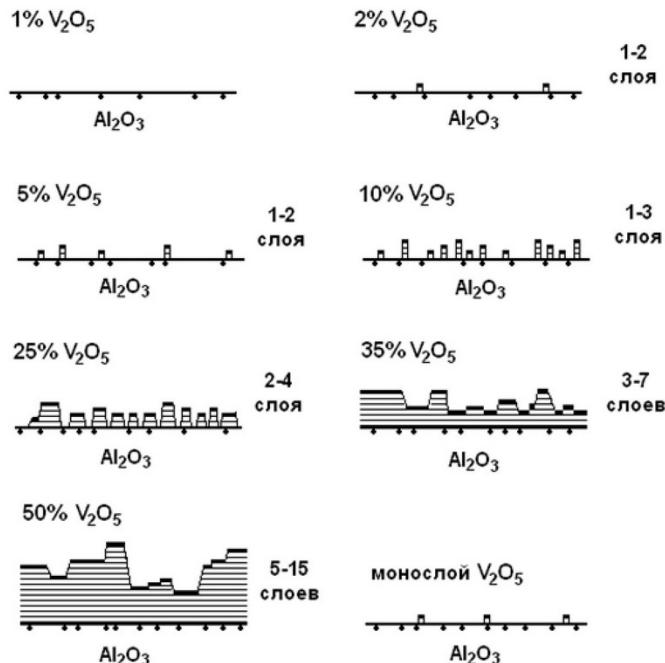


Рис. 1. Структуры V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов с различным содержанием V_2O_5 и монослоистого V_2O_5/Al_2O_3 -катализатора. Жирной линией изображена плоскость (010) оксида ванадия (V), экспонированная на поверхности катализатора; маленький черный кружок (●) – неактивный ион ванадия [7].

методом пропитки происходит в результате взаимодействия металлат-анионов с OH-группами Al_2O_3 . По данным ИК-спектроскопии [8], с увеличением содержания нанесенного V_2O_5 наблюдается постепенное удаление гидроксильных групп с поверхности Al_2O_3 вплоть до полного их исчезновения при концентрациях оксида ванадия (V), превышающих уровень монослоистого покрытия алюмооксидного носителя. Одновременно с исчезновением OH-групп оксида алюминия появляется также «новая» низкочастотная OH-полоса поглощения при $3460-3490 \text{ см}^{-1}$, предположительно отнесенная к поглощению молекул воды, связанных водородной связью с бренстедовскими кислотными центрами [8]. КР-спектры алюмованадиевых катализаторов показывают [9], что в достаточно широком интервале концентраций V_2O_5 (1-20% V_2O_5) оксид ванадия (V), нанесенный на поверхность оксида алюминия, содержит высококислаженные мономерные ок-

сокоединения ванадия (V) с одной V=O-связью; при более высоких степенях покрытия поверхности носителя в спектрах V_2O_5/Al_2O_3 -образцов дополнительно проявляются также связи V-O-V, которые указывают на образование полимерных структур. При содержаниях V_2O_5 выше $\sim 20\%$ уровень концентрации нанесенного оксида ванадия (V) превышает требуемый для монослоистого покрытия поверхности носителя, и на поверхности Al_2O_3 , наряду с дегидратированными оксидно-ванадиевыми структурами, наблюдаются также частицы кристаллического V_2O_5 [9]. Между тем, по данным Акбаша и сотр. [10], уровень монослоистого покрытия поверхности алюмооксидного носителя оксидом ванадия (V) в алюмованадиевых образцах составляет $\sim 11,8$ вес.% V_2O_5 , а выше этого значения нанесенный V_2O_5 присутствует уже в виде полислоя.

Результаты исследований структуры оксида ванадия (V), нанесенного на Al_2O_3 , методами

РФА, КР-, ИКФП-спектроскопии, спектроскопии в УФ- и видимой областях, РЭС, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V и температурно-программированного восстановления показывают [11-15], что оксид ванадия высоко диспергирован на поверхности алюмооксидного носителя в виде двухмерного поверхностного VO_x -слоя с монослойным покрытием поверхности при $\sim 9 \text{ V/nm}^2$ [13], причем природа соединений VO_x зависит от содержания оксида ванадия. Спектры диффузного отражения прокаленных алюмованадиевых катализаторов (катализаторы готовились пропиткой гидроксида алюминия раствором NH_4VO_3 с последующими сушкой и прокаливанием на воздухе в интервале 350-900°C в течение 6 ч) в УФ- и видимой областях указывают на образование на поверхности оксида алюминия как изолированных VO_4 -тетраэдров (полоса при 36400 cm^{-1}), так и VO_4 -тетраэдров, связанных мостиковыми V-O-V-связями (полоса при 35700 cm^{-1}) [16]. С увеличением содержания ванадия одновременно протекают два процесса: сшивка VO_4 -тетраэдров с образованием мостиков дополнительных V-O-V и сворачивание линейных поливанадатов в кубики с дополнением координационного числа ванадия до шести, в результате чего возникают ионы ванадия (V) с сильноискаженной октаэдрической координацией, как и в случае чистой фазы V_2O_5 [16]. Степень полимеризации поверхностных VO_x -соединений в субмонослойной области (< 1 монослоя V_2O_5) возрастает с увеличением степени оксиднованадиевого покрытия, что, в конечном счете, приводит к появлению наночастиц кристаллического V_2O_5 при содержаниях оксида ванадия (V) выше уровня монослоиного покрытия [13]. Таким образом, при низких концентрациях ванадия ($< \sim 2,3 \text{ V/nm}^2$ [11] или $< 15 \text{ вес.\% V}$ [14]) в алюмо-

ванадиевых образцах преобладают мономерные структуры с тетраэдрическим окружением ионов ванадия, при умеренных концентрациях – двухмерные поливанадаты с октаэдрическим окружением ионов V^{5+} ($2,3-7,0 \text{ V/nm}^2$), а при более высоких концентрациях ($> 7,0 \text{ V/nm}^2$) – объемные фазы V_2O_5 и AlVO_4 (ортovanадат алюминия образуется при повышенных температурах в результате твердофазной реакции V_2O_5 с алюмооксидным носителем) [11,13,14]. Данные различных физических методов исследования указывают на то, что в процессе пропитки Al_2O_3 раствором метаванадата аммония происходит сильное взаимодействие между оксованадатами и носителем. В однородно монослоином алюмованадиевом катализаторе, полученном ионным обменом поверхностных гидроксильных групп на ванадат-ионы, преобладающей ванадийсодержащей структурой является двухмерный каркас из искаженных ванадатных октаэдров, соединенных по вершинам и/или ребрам, наряду с небольшим количеством изолированных тетраэдров VO_4 [15].

В работе [17] с помощью различных методов (^{51}V ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, H_2 -ТПВ и *in situ* СДО в УФ и видимой областях) охарактеризованы соединения ванадия на алюмооксидном носителе в высококонцентрированных алюмованадиевых образцах (4,45-13,2 вес.% ванадия) после их прокаливания при температурах 773-973 K. После термообработки при 873 K в исследуемых катализаторах, помимо диспергированных изолированных и полимеризованных поверхностных соединений V^{5+} , находящихся, главным образом, в тетраэдрической координации, наблюдалась также фаза AlVO_4 . Доля ванадия, присущего в виде AlVO_4 , возрастает с увеличением содержания ванадия в катализаторах (например, при 13,2 вес.%

ванадия она достигает $\sim 60\%$), тогда как размер доменов полимеризованных соединений V^{5+} при температурах прокаливания менее 873 K слабо зависит от концентрации ванадия [17].

Йонсон и др. [18] с помощью комплекса физико-химических методов (РФА, РЭС, ЭПР-, УФ- и ИК-спектроскопия) изучили оксиднованадиевые катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы готовились пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами метаванадата аммония с последующими сушкой при 393 K (высушенные катализаторы), вакуумированием и прокаливанием на воздухе при 773 K в течение 1 ч (окисленные катализаторы) или восстановлением при 773 K с помощью CO (также в течение 1 ч). Авторы [18] обнаружили в исследованных ими катализаторах, по крайней мере, четыре формы ванадия. Распределение между этими формами зависит от концентрации ванадия. Процесс формирования структуры алюмованадиевых катализаторов в ходе их приготовления авторы [18] представляют следующим образом (рис. 2).

Уже в водном растворе ванадат-ион может присутствовать в различных формах. Например, метаванадат-ион, VO_3^- , полимеризован в цепочки из тетраэдров VO_4 , связанные между собой по вершинам, давая полианионы с OH-группами на концах. Этот раствор реагирует с поверхностью оксида алюминия, образуя поверхностные V^{5+} -содержащие соединения с тетраэдрической конфигурацией ионов ванадия (рис. 2, b). В случае низкопрочных алюмованадиевых образцов (0,1 и 0,2 вес.% V), когда образуются преимущественно одиночные (изолированные) соединения ванадия с тетраэдрической координацией. При умеренных содержаниях, в дополнение к мономерным структурам, образуются поверхностные кластеры ванадия с изменяющейся степенью агрегации. Предполага-

ется [18], что эти кластеры включают одиночные полимерные цепочки, содержащие ванадий в тетраэдрической координации (рис. 2, с и d); окисленные формы этих образцов содержат мостиковые связи V-O-V и V-O-Al. При более высоких концентрациях ванадия полимерные цепочки становятся длиннее и ближе друг к другу, что приводит к их спариванию и образованию двойных цепочек, содержащих ванадий в плоско-пирамидальной координации (полиэдры VO_5) (рис. 2, e); каждый ион ванадия здесь имеет двойную связь с терминальным кислородом, расположенным в вершине пирамиды. Соседние пирамиды соединяются ребрами, и направления их вершин с терминальными атомами кислорода взаимно противоположны (рис. 2, e). При самых высоких концентрациях ванадия (10 вес.% V), помимо вышеупомянутых структур, образуются поверхностные кристаллиты оксида ванадия, содержащие агрегаты октаэдрически координированного ванадия. Октаэдрическая координация ионов ванадия формируется за счет связывания ионов ванадия в одной цепи с терминальными атомами кислорода другой цепи [18].

Изучение взаимодействия между оксокомплексами ванадия в растворе и поверхностью Al_2O_3 при различных условиях приготовления (рН, концентрация нанесенного V, температура обработки) с помощью метода твердотельной ^{51}V -ЯМР-спектроскопии показало [19,20], что при низкой концентрации ванадия на поверхности Al_2O_3 образуются, главным образом, изолированные тетраэдрические комплексы, связанные с носителем с помощью одной или двух мостиковых кислородных связей. Увеличение концентрации ванадия приводит к образованию поверхностных кластеров, в которых часть ионов ванадия (V) находится в искаженной октаэдрической координации

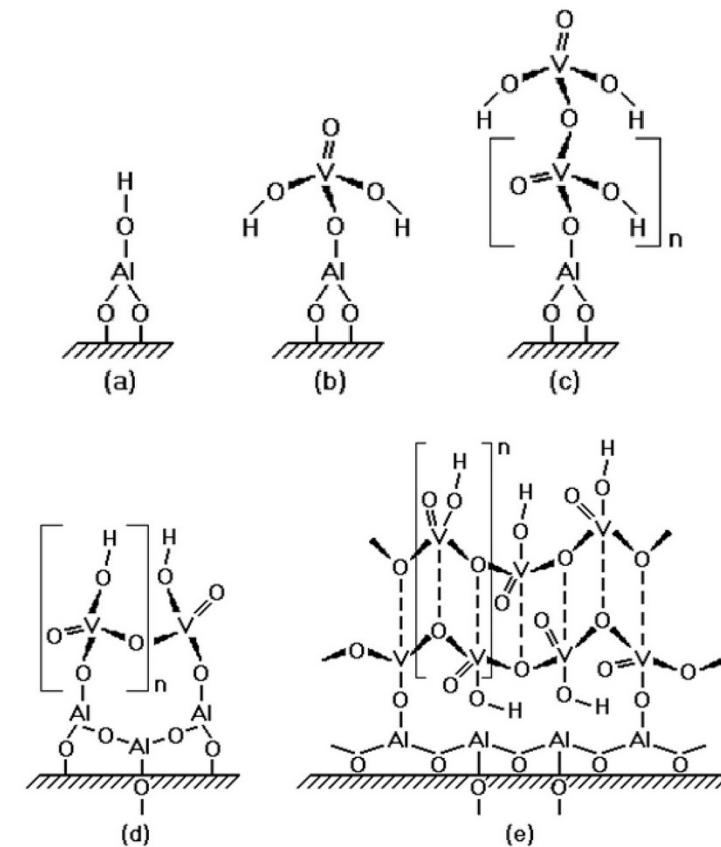


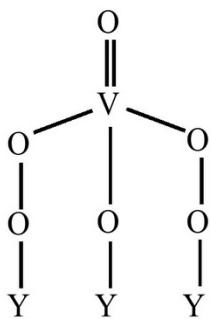
Рис. 2. Соединения ванадия, образующиеся на поверхности оксида алюминия, в процессе приготовления алюмованадиевых катализаторов [18]

(двухмерные поливанадаты). После термообработки при 500°C алюмованадиевого образца, содержащего ~ 10 вес.% V, на поверхности Al_2O_3 происходит образование объемных фаз AlVO_4 и V_2O_5 [19,20]. Аналогичным методом исследована также серия оксиднованадиевых катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 (0-6,3 вес.% V), синтезированная Бласко и сотр. [21]. Авторами [21] также было показано, что в образцах, содержащих < 5 вес.% V, присутствуют ассоциированные тетраэдры VO_4 , тогда как при более высоких концентрациях ванадия преобладают октаэдры VO_6 .

В работе Ле Кустюмера и др. [12] $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцы готовились методом пропитки алюмооксидного носителя растворами ванадата аммония в псевдоожженном слое при рН от 4 до 10. Учитывая тот факт, что для всех синтезированных катализаторов имело место рав-

новение между соединениями ванадия, находящимися в растворе и адсорбированными на поверхности оксида алюминия, отлагающиеся на носителе ванадаты были достаточно хорошо диспергированы. Результаты спектральных исследований (^{51}V -ЯМР-спектроскопия твердого тела, лазерная КР-спектроскопия и РФЭС) показали, что структура адсорбированных соединений зависит от pH пропитывающего раствора: при рН = 10 большинство адсорбированных соединений находится в искаженной тетраэдрической координации, тогда как при рН = 4 адсорбированные соединения представляют собой поливанадатные структуры с ванадием, находящимся в искаженной октаэдрической координации. Сопоставление полученных результатов с аналогичными спектральными данными для Mo- и W-содержащих катализаторов по-

казывает, что структура оксово-надатных тетраэдров на поверхности дегидратированных алюмованадиевых образцов может быть представлена следующим образом:



где Y – ионы ванадия или алюминия. Кроме того, следует отметить, что протекание реакций гидратации/дегидратации нанесенных оксованадатов в процессе приготовления алюмованадиевых катализаторов происходит подобно тому, как это имеет место в алюмомолибденовых и алюмовольфрамовых системах. Так, гидратация может протекать как при адсорбции молекулы воды на координационно-ненасыщенном центре, так и в результате процесса диссоциативной адсорбции H_2O [12].

Феррейра и Вольпе [22] для изучения природы ванадатных образований, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, использовали сочетание теоретических квантово-химических расчетов модельных ванадийсодержащих структур (с помощью полумоделического метода и метода *ab initio*) и экспериментальных исследований алюмованадиевых образцов (0,6–2,4 вес.% V) методами хемосорбции кислорода и температурно-программированного восстановления водородом. С применением метода молекуллярных орбиталей в расширенном Хюккелевском приближении был выполнен расчет энергий образования и диссоциации предполагаемых VO_x -комплексов. Анализ этих результатов показал, что наиболее вероятными поверхностными структурами здесь являются пири- или диванадаты. Данные

хемосорбции кислорода и температурно-программированного восстановления также свидетельствуют о том, что поверхность $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при низких содержаниях ванадия покрыта димерными ванадатами; в частности, количество кислорода (выраженное в виде атомного отношения O/V), требуемое для реокисления восстановленных алюмованадиевых образцов, равно приблизительно 0,5, что согласуется с образованием именно димерных ванадийсодержащих структур [22]. Авторы [22] отмечают, что спектральными методами отличить димерные (V_2O_7) ванадатные структуры от мономерных (VO_4) на поверхности оксидных носителей довольно трудно, поскольку ионы ванадия (V) в обоих случаях имеют искаженную тетраэдрическую координацию с достаточно близкими параметрами ванадийкислородных связей.

Магом и сотр. [23,24] в условиях сверхвысокого вакуума приготовлена и охарактеризована (с точки зрения структурных и электронных свойств) модельная система из нанесенных на оксид алюминия частиц оксида ванадия, представляющая собой катализаторы типа оксид₁/оксид₂. В качестве подложки была использована тонкая пленка высокоупорядоченного оксида алюминия, выраженная на поверхности сплава NiAl(110), что позволило избежать эффектов зарядки поверхности образцов при исследовании их методами сканирующей туннельной микроскопии, ИК-спектроскопии отражения-поглощения и РФЭС. Частицы оксида ванадия были получены испарением металла в среде кислорода, что приводило к росту небольших частиц оксида кругловатой формы, содержащих ванадий со степенью окисления 3+. Показано [23], что частицы сильно взаимодействуют с алюмооксидным носителем, приводя к образованию пленки оксида алюминия по-

вышенной толщины и искажению ее структуры. ИК-полосы нанесенного компонента соответствуют различным ванадийсодержащим соединениям, что позволяет изучить внутреннюю структуру частиц. Были идентифицированы локализованные на поверхности ванадильные группы (V=O), локализованные на границе поверхности раздела колебания групп, включающих ионы V, O и Al, и решеточные структуры, характерные для объемного V_2O_3 [23]. Установлено [24], что зависимость адсорбции CO при 90 K на этих образцах от размера частиц оксида ванадия имеет сложный характер. При высоких степенях покрытия носителя оксидом ванадия наблюдался только один тип адсорбируемых молекул CO, которые взаимодействуют с ванадильными группами (V=O), присутствующими на поверхности оксиднованадиевых частиц. При низких степенях покрытия, однако, наблюдаются еще три дополнительных типа адсорбируемых молекул CO. Их наличие, по-видимому, коррелирует либо с дефектами структуры катализатора, либо с особыми центрами на границе раздела оксид алюминия-оксид ванадия. Более того, частицы в этом режиме адсорбции способны адсорбировать максимальное количество молекул CO. Что касается реакционной способности предложенного модельного катализатора, то было найдено, что при термической обработке происходила лишь молекуллярная десорбция молекул CO. Однако, обработка частиц катализатора, покрытых CO, низкоэнергетическими электронами, делает реакцию возможной. Часть адсорбированного CO окисляется до CO₂ по окисительно-восстановительному механизму, т.е. с переносом решеточного кислорода, причем ванадильный кислород, по-видимому, не участвует в данной реакции [24].

В одной из недавних работ

By и сотр. [25] с помощью методов КР-спектроскопии с источником возбуждающего излучения в УФ- и видимой областях, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях и температурно-программированного восстановления в водороде охарактеризованы соединения оксида ванадия на алюмооксидных носителях (δ - и γ - Al_2O_3) с поверхностной плотностью VO_x в интервале 0,01-14,2 V/nm^2 . В дегидратированных образцах были идентифицированы три похожих типа диспергированных соединений VO_x : монованадаты, поливанадаты и V_2O_5 . При гидратации образцов, на поверхности обоих исследованных оксидов алюминия доминируют полимеризованные соединения VO_x .

Широкая КР-полоса в области 910 cm^{-1} , наблюдаемая в спектрах дегидратированных $\text{V}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов при всех содержаниях ванадия (0,01-14,2 V/nm^2), была интерпретирована авторами [25] не как колебание мостиковой связи $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (отнесение, весьма широко распространенное в современной литературе), а как колебание $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$ на границе раздела фаз. Прямое наблюдение этой связи имеет большое значение для понимания природы окисительно-восстановительного катализа, поскольку данная связь

рассматривается как ключевой активный центр реакций окисления, катализируемых нанесенным оксидом ванадия. В КР-спектрах исследованных авторами [25] $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов наблюдались два типа частотных сдвигов валентных колебаний связи $\text{V}=\text{O}$ (1013-1035 cm^{-1}): 1) сдвиг в зависимости от поверхностной плотности VO_x и 2) сдвиг в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. В первом случае сдвиг полосы $\text{V}=\text{O}$ в сторону более высоких волновых чисел при повышении поверхностной концентрации VO_x обусловлен изменением структуры соединений VO_x . Кроме того, полоса валентного колебания $\text{V}=\text{O}$ в диспергированном оксиде ванадия для одного и того же образца $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в КР-спектрах с возбуждающим излучением в УФ-области всегда проявляется при более низких волновых числах, чем в КР-спектрах с возбуждающим излучением в видимой области спектра. Этот второй сдвиг, согласно данным спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях, объясняется селективным резонансным усилением. Наличие подобного сдвига позволяет использовать метод КР-спектроскопии с возбуждающим УФ-излучением для характеристики, главным образом, изолированных и менее полимеризованных VO_x -соединений,

тогда как КР-спектроскопия с возбуждающим излучением в видимой области спектра может быть использована для характеристики высокополимеризованных VO_x -соединений и кристаллического V_2O_5 [25].

Сравнивая приведенные выше результаты работ по исследованию структуры поверхности алюмованадиевых катализаторов с аналогичными данными для алюмомолибденовых композиций [26], можно увидеть определенную аналогию в эволюции структуры поверхности соединений в рассматриваемых системах в зависимости от их состава. По крайней мере, в обоих случаях в области субмонослоистых концентраций нанесенных оксидов при низких степенях покрытия Al_2O_3 преобладают мономерные (или димерные) тетраэдрические структуры (MeO_4), а при высоких степенях покрытия (вплоть до полного монослоя) – полимерные металлокислородные структуры с преимущественно октаэдрической координацией ионов переходного металла (MeO_6). При сверхмонослоистых покрытиях Al_2O_3 ванадиевым или молибденовым компонентом образуются объемные фазы нанесенных оксидов переходных металлов (V_2O_5 и MoO_3) и/или их соединений с носителем [AlVO_4 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и катализитические 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. Takahashi H., Shiotani M., Kobayashi H., Sohma J. ESR Study of V_2O_5 Catalyst on Carriers // J. Catal. 1969. V. 14. N 1. P. 134-141.
3. 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.
4. Воробьев Л.Н., Бадалова И.К., Талипов Г.Ш. Изучение структуры алюмованадиевых катализаторов методом ЭПР // Узб. хим. ж. 1976. № 6. С. 20-22.
5. Бадалова И.К. Изучение структурных и адсорбционных свойств ванадиевых нанесенных катализаторов: Автoref. дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата: Ин-т орг. катализа и электрохимии АН КазССР. 1982. 21 с.

6. Bailes M., Stone F.S. Heterogeneity of V_2O_5/Al_2O_3 as Studied by Water Vapour Adsorption Microcalorimetry // Catal. Today. 1991. V. 10. N 3. P. 303-313.
7. Inomata M., Mori K., Murakami Y. Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts. 2. V_2O_5/Al_2O_3 // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 5. P. 761-768.
8. Turek A.M., Wachs I.E., DeCanio E. Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopic Study // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5000-5007.
9. Vuurman M.A., Wachs I.E. In Situ Raman Spectroscopy of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 12. P. 5008-5016.
10. Akbas A., Mitzel H., Hönicke D. Investigation of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalysts by FTIR // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 59. N 1. P. 59-65.
11. Argyle M.D., Chen K., Bell A.T., Iglesia E. Effect of Catalyst Structure on Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane on Alumina-Supported Vanadia // J. Catal. 2002. V. 208. N 1. P. 139-149.
12. Le Coustumer L.R., Taouk B., Le Meur M., Payen E., Guelton M., Grimblot J. Characterization by ^{51}V Solid-State NMR, Laser Raman, and Photoelectron Spectroscopy of Vanadium Species Deposited on $\gamma-Al_2O_3$ // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 5. P. 1230-1235.
13. Martínez-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.
14. Concepción P., Navarro M.T., Blasco T., López Nieto J.M., Panzacchi B., Rey F. Vanadium Oxide Supported on Mesoporous Al_2O_3 . Preparation, Characterization and Reactivity // Catal. Today. 2004. V. 96. N 4. P. 179-186.
15. 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.
16. Мелкумян Ф.Ш., Журавлев А.П., Молодоженюк Т.Б., Воробьев В.Н., Разиков К.Х. О формировании поверхностных центров с ионами ванадия на окиси алюминия // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 114-121.
17. Steinfeldt N., Müller D., Berndt H. VO_x Species on Alumina at High Vanadia Loadings and Calcination Temperature and Their Role in the ODP Reaction // Appl. Catal. A. 2004. V. 272. NN 1-2. P. 201-213.
18. Jonson B., Rebenstorff B., Larsson R., Andersson S.L.T., Lundin S.T. Activity Measurements and Spectroscopic Studies of the Catalytic Oxidation of Toluene over V_2O_5/Al_2O_3-C Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82 (I). N 3. P. 767-785.
19. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Simonova L.G., Bulgakova Yu.O. Characterization of Surface Species of Supported $V_2O_5-Al_2O_3$ Catalysts by ^{51}V NMR // J. Mol. Catal. 1991. V. 69. N 1. P. 61-73.
20. Shiju N.R., Anilkumar M., Mirajkar S.P., Gopinath C.S., Rao B.S., Satyanarayana C.V. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadia-Alumina Catalysts in the Presence of Nitrous Oxide: Structure-Activity Relationship // J. Catal. 2005. V. 230. N 2. P. 484-492.
21. Blasco T., Galli A., López Nieto J.M., Trifirò F. Oxidative Dehydrogenation of Ethane and *n*-Butane on VO_x/Al_2O_3 Catalysts // J. Catal. 1997. V. 169. N 1. P. 203-211.
22. 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.
23. Magg N., Giorgi J.B., Schroeder T., Bäumer M., Freund H.-J. Model Catalyst Studies on Vanadia Particles Deposited onto a Thin-Film Alumina Support. 1. Structural Characterization // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. N 34. P. 8756-8761.
24. Magg N., Giorgi J.B., Hammoudeh A., Schroeder T., Bäumer M., Freund H.-J. Model Catalyst Studies on Vanadia Particles Deposited onto a Thin-Film Alumina Support. 2. Interaction with Carbon Monoxide // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 34. P. 9003-9010.
25. Wu Z., Kim H.-S., Stair P.C., Rugmini S., Jackson S.D. On the Structure of Vanadium Oxide Supported on Aluminas: UV and Visible Raman Spectroscopy, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, and Temperature-Programmed Reduction Studies // J. Phys. Chem. 2005. B. V. 109. N 7. P. 2793-2800.
26. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 2. Структура поверхности окисленных алюмомолибденовых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. № 1. С. 81-89.

□ Авторы статьи:

Петров

Иван Яковлевич

- канд. хим.наук, научн. сотр. лаб. физико-химииnanoструктурированных 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