

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

### IX. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКИСЛЕННЫХ ВАНАДИЙТИТАНОВЫХ И ВАНАДИЙЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИ- ЗАТОРОВ

В предыдущих сообщениях [1,2] приведен краткий обзор работ по методам приготовления нанесенных оксиднованадиевых катализаторов, а также фазовому составу и структуре поверхности окисленных алюминованадиевых композиций. В настоящей статье рассматривается структура и фазовый состав окисленных ванадийтитановых и ванадийциркониевых катализаторов.

#### Ванадийтитановые катализаторы

Диоксид титана ( $TiO_2$ ) является одним из наиболее интересных носителей для катализаторов окислительно-восстановительных процессов, поскольку, в отличие от других минеральных подложек ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  и др.), при нагревании в восстановительной среде он сам легко может восстанавливаться ( $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ ) при относительно невысоких температурах (470-570 К), что оказывает значительное влияние на свойства нанесенных компонентов [3]. Для диоксида титана существуют три устойчивые полиморфные кристаллические модификации – рутил, анатаз и брукит, – из которых первая термодинамически наиболее стабильна (переход анатаза и брукита в фазу рутила обычно осуществляется в интервале 650-900°C) [4,5].

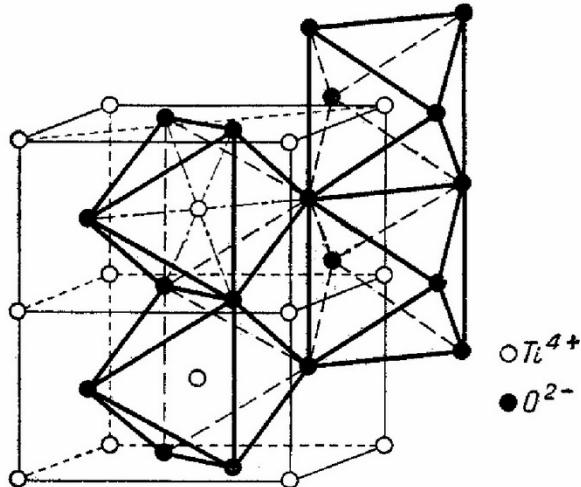


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы рутила  $TiO_2$  [4].

Элементарная ячейка рутила имеет тетрагональную структуру (пространственная группа  $P4_3/mnm$ ) со следующими параметрами:  $a = 4,5933 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9592 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 4,250 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $D_m(\rho_{\text{эксп.}}) = 4,230 \text{ г}/\text{см}^3$ . Анатаз также кристаллизуется в тетрагональной сингонии (но с разным отношением осей и менее плотной упаковкой атомов) с параметрами решетки:  $a = 3,7852 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,5139 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $I4_1/amd$ ;  $Z = 4$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 3,893 \text{ г}/\text{см}^3$ . В решетках рутила и анатаза каждый ион  $Ti^{4+}$  окружен шестью ионами  $O^{2-}$ , образующими октаэдр, а каждый ион  $O^{2-}$  окружен тремя ионами  $Ti^{4+}$  (см. рис. 1-2.). Анатаз превращается в рутил при  $\sim 1188 \text{ K}$  [3]. Кристаллическая решетка брукита имеет ромбическую симметрию (пространственная группа  $Pbca$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5,4558 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,1819 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,1429 \text{ \AA}$ ;  $Z = 8$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 4,120 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $D_m(\rho_{\text{эксп.}}) = 4,140 \text{ г}/\text{см}^3$  [4,5].

В катализе диоксид титана используется, главным образом, в виде анатаза или (реже) рутила. Ванадийтитановые системы широко применяются в качестве катализаторов таких промышленно важных процессов, как парциальное окисление углеводородов и удаление оксидов азота из газовых смесей. Поэтому изучению структуры и свойств  $V_2O_5/TiO_2$ -систем посвящено немало работ с использованием самых разнообразных методов исследования.

Так, в работе [6] с помощью хроматографической методики прямоугольных импульсов и ряда

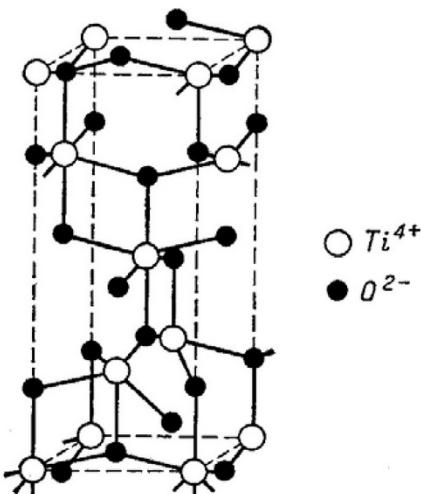


Рис. 2. Кристаллическая структура фазы анатаза  $TiO_2$  [4].

физико-химических методов исследования (РФА, ИК-спектроскопия, спектроскопия в УФ- и видимой областях, ЭПР-спектроскопия) изучены структуры оксида ванадия, нанесенного на  $\text{TiO}_2$ . Выявленные на основании полученных результатов оксиднованадиевые структуры на поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -катализаторов в зависимости от содержания ванадия представлены на рис. 3. Было найдено, что природа  $\text{TiO}_2$ -носителя незначительно влияет на структуру нанесенного оксиднованадиевого катализатора. При низких концентрациях ванадия (1-2 мол.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) терминальные  $\text{V}=\text{O}$ -структуры или плоскость (010) поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  достаточно селективно экспонированы на поверхности нанесенного оксиднованадиевого катализатора независимо от типа  $\text{TiO}_2$ -носителя. При повышении содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 5 мол.% поверхность  $\text{TiO}_2$  покрывается 1-3 слоями пластиночек  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; однако при этом поверхность оксида титана еще не полностью покрыта  $\text{V}_2\text{O}_5$  и частично доступна реагирующему молекулам на поверхности катализатора. При содержании  $\text{V}_2\text{O}_5 \sim 10$  мол.% поверхность  $\text{TiO}_2$  полностью покрыта 5-8 слоями пластиночек  $\text{V}_2\text{O}_5$ , и почти вся поверхность катализатора (~ 90%) занята плоскостью (010) оксида ванадия (V). При дальнейшем росте содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  слои пластиночек  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{TiO}_2$  становятся толще, что приводит к уменьшению доли плоскости (010)  $\text{V}_2\text{O}_5$  на поверхности катализатора. Согласно результатам ИК-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях, координация атомов кислорода вокруг иона ванадия в нанесенных катализаторах почти такая же, как и в ненанесенном  $\text{V}_2\text{O}_5$ -катализаторе, причем при нанесении  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{TiO}_2$  не наблюдается заметных изменений ни величины волнового числа валентного колебания  $\text{V}=\text{O}$ , ни положения края полосы с переносом заряда  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  [6].

Для характеристики состава и структуры  $\text{V}-\text{Ti}-\text{O}$ -катализаторов на основе рутила [образцы готовились прокаливанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  (анатаза) в кварцевом тигле при 1150-1200°C в течение 3 ч] авторами работы [7] были задействованы методы РФЭС, РФА, ИК- и ЭПР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что окисленная форма  $\text{V}-\text{Ti}-\text{O}$ -катализаторов при низких отношениях V/Ti включает нестехиометрическую фазу рутила, содержащую ионы  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$ , а также ионы  $\text{VO}^{2+}$  на поверхности образцов; причем внедренные в структуру рутила ионы  $\text{V}^{4+}$  тормозят спекание частиц  $\text{TiO}_2$ . С ростом отношений V/Ti до 6 ат.% ванадия может растворяться в рутиле с образованием кластеров ионов  $\text{V}^{4+}$  (или островков  $\text{VO}_2$ ). Избыток ванадия образует на поверхности частиц рутила (размером 25 мкм) нестехиометрические кристаллы  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; при более высоких концентрациях ванадия частицы рутила полностью встраиваются в структуру фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которая является нестехиометрической с максимальной концентрацией содержащихся в

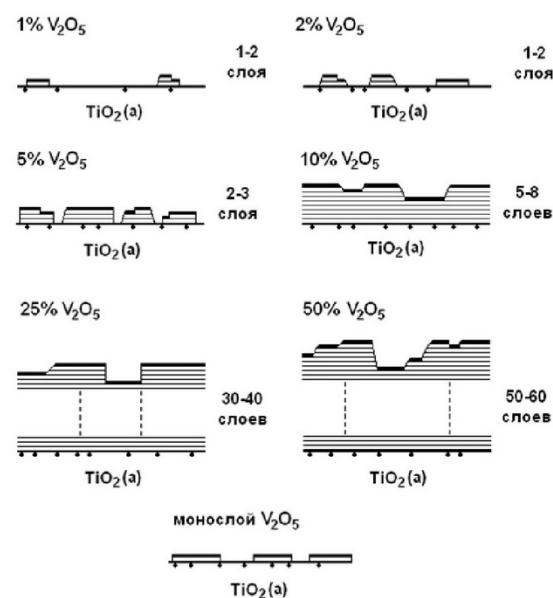


Рис. 3. Структуры  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (анатаз)-катализаторов с различным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  и монослоистого  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (анатаз)-катализатора. Жирной линией изображена плоскость (010) оксида ванадия (V), экспонированная на поверхности катализатора; маленький черный кружок (•) – неактивный ион ванадия [6].

ней ионов  $\text{V}^{4+}$ , наблюдающейся при 50 мол.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В ванадийтитановых образцах с высокими отношениями V/Ti присутствует также небольшое количество анатаза. При ~ 10 мол.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  авторы [7] наблюдали агломерацию частиц рутила, но этот эффект отсутствовал при более высоких содержаниях ванадия. Установлено [8], что использование в качестве носителя высокодисперсного анатаза с дефектной структурой при синтезе оксидных ванадийтитановых катализаторов приводит к тому, что в широкой области изменения концентраций ванадия и титана (0-100 вес.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) образуются когерентные межфазные границы сращивания между кристаллитами  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  с соотношением V : Ti = 1:1. С помощью ИКФП-спектроскопии показано [9], что в ванадийтитановых катализаторах оксид ванадия высоко диспергирован на поверхности  $\text{TiO}_2$  за счет взаимодействия с группами Ti-OH; эта взаимодействующая оксиднованадиевая фаза проявляется в виде новых ИК-полос V-OH, не наблюдавшихся на  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Причем количество  $\text{V}_2\text{O}_5$  и степень его дисперсности в  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -образцах, синтезируемым путем пропитки, можно увеличить повышением поверхностной концентрации OH-групп носителя [10,11].

Три ванадийоксидные структуры были обнаружены в ванадийтитановых катализаторах со степенью покрытия носителя ванадием до 1,6 теоретического монослоя (двухмерная пленка оксида ванадия на поверхности  $\text{TiO}_2$ ), полученных методами «мокрой» пропитки, закрепления комплек-

сов и ионного обмена [12]. Данные различных методов исследования [РФА, ЭПР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, химический анализ до и после промывки насыщенным раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ )] показывают, что при низких степенях покрытия носителя ванадий реагирует с поверхностными OH-группами  $\text{TiO}_2$ , образуя сильно взаимодействующие с подложкой и стабилизированные ионы  $\text{V}^{IV}$ , часть которых координационно не насыщена. Эта форма ванадия присутствует также и при высоких степенях покрытия вместе с другой формой ванадия, интерпретируемой как двухмерный кластер ионов  $\text{V}^V$ , слабо взаимодействующих с поверхностью  $\text{TiO}_2$ . При концентрациях ванадия выше уровня монослойного покрытия оксид ванадия присутствует в виде мультислойного кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Анализ обертона полосы  $\nu(\text{V=O})$  указывает на то, что ионы V в составе оксиднованадиевого монослоя содержат только одну оксогруппу с терминальной V=O-связью, которая имеет более высокое значение частоты  $\nu(\text{V=O})$ , по сравнению с объемной фазой  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Сдвиг этой полосы в область более низких волновых чисел, отмечаемый и в работах других авторов, вероятно, связан с присутствием адсорбированной воды [12].

Группа итальянских исследователей [13] синтезировала V-Ti-O-катализаторы на основе рутила гидролизом растворов соединений  $\text{V}^V\text{-Ti}^{IV}$  с последующим прокаливанием осадков при 673 К. С помощью методов РФА, ЭПР-спектроскопии, ИКФП-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа были идентифицированы 4 типа различных оксиднованадиевых соединений: 1) ионы  $\text{V}^{IV}$  в твердом растворе замещения на основе рутила; 2) ионы  $\text{V}^V$ , химически взаимодействующие с поверхностью рутила и образующие так называемый моносвой, который легко восстанавливается до  $\text{V}^{IV}$ ; 3) поверхностные ионы  $\text{VO}^{2+}$ , образующиеся при восстановлении в ходе катализической реакции (окисления о-ксилола во фталевый ангидрид и аммонолиза толуола до бензонитрила) из «монослойных» ионов  $\text{V}^V$  и 4) сильно разупорядоченный, плохо окристаллизованный  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Поверхностные ионы  $\text{VO}^{2+}$ , образующиеся в ходе каталитических реакций, рассматриваются как активные центры активации углеводородов. При нахождении катализаторов в реакционной среде происходит модификация их химической структуры, а степень этой модификации определяется восстанавливающей способностью газовой фазы. Если в случае аммонолиза толуола наблюдается изменение относительного количества различных форм ванадия, то в случае окисления о-ксилола отмечается лишь увеличение средней степени восстановления ионов ванадия по сравнению с тем, что было до реакции. Сравнение с V-Ti-O-образцами на основе анатаза показывает, что

кристаллическая структура  $\text{TiO}_2$  не влияет на активность V-Ti-O-катализаторов, но, возможно, оказывает влияние на количество поверхностных ионов  $\text{VO}^{2+}$ , и она сильно зависит от метода приготовления образцов и процедуры их активации [13].

В [14] были исследованы характеристики оксидного ванадийтитанового катализатора, полученного нанесением  $\text{V}_2\text{O}_5$  на мезопористый оксид титана методом молекулярно-дисперсионного дизайна (МДД). Мезопористый  $\text{TiO}_2$  был синтезирован методом EISA (самосборки, индуцированной испарением) с последующей обработкой аммиаком с целью повышения термической стабильности. В результате, полученный мезопористый оксид титана показал высокую удельную поверхность ( $\sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокую стабильность. Оксид ванадия был нанесен методом МДД с использованием комплекса ацетилацетоната ванадила, который превращался в  $\text{VO}_x$  после контролируемой прокалки в токе воздуха при 300°C. Характеристики мезоструктуры и пористости оксида титана сохраняются даже при максимальном содержании V (0,4 ммоль/г), что было подтверждено измерениями сорбции  $\text{N}_2$  при -196°C. Данные КР-спектроскопии свидетельствуют о присутствии в исследуемых V-содержащих катализаторах изолированных комплексов ванадия, тогда как спектры диффузного отражения в УФ- и видимой областях указывают на то, что при повышении концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается возрастание доли полимерных соединений ванадия [14].

Салехом и др. [15] исследовано взаимодействие  $\text{V}_2\text{O}_5$  с поверхностью  $\text{TiO}_2$ (анатаз) в интервале 110-750°C. Система  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (анатаз) была охарактеризована методами лазерной КР-спектроскопии, ИКФП-спектроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа и измерений методом БЭТ. Показано, что содержание  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (анатаз)-образцов с высоким содержанием ванадия сильно зависит от температуры прокаливания. Морфология нанесенной ванадий-оксидной фазы также зависит от температуры прокаливания. При низких температурах прокаливания (110-200°C) ванадий присутствует в виде оксалата ванадила, т.е. исходной ванадиевой соли. При промежуточных температурах прокаливания (350-575°C) оксид ванадия находится в виде монослоя оксиднованадиевых соединений, полностью покрывающих поверхность титаноксидного носителя, и в виде кристаллитов  $\text{V}_2\text{O}_5$ . При температурах прокаливания  $\geq 575^\circ\text{C}$  нанесенная оксиднованадиевая фаза реагирует с носителем  $\text{TiO}_2$ (анатаз), образуя твердый раствор  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (рутин); кроме того, часть ванадия присутствует в виде неполного монослоя оксиднованадиевых соединений на поверхности титаноксидного носителя. Эволюция структуры  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -катализаторов с увеличением температуры прокаливания схематически представлена на рис. 4.

Авторы [15] указывают на существенную роль присутствия кристаллитов  $V_2O_5$  для того, чтобы происходило образование фазы  $V_xTi_{1-x}O_2$ (рутит) в процессе взаимодействия нанесенного оксида ванадия с носителем. Более того, данные ДТСРСП-спектроскопии для  $V_2O_5/TiO_2$  (анатаз)-образцов, прокаленных при различных температурах, показывают, что перед образованием фазы  $V_xTi_{1-x}O_2$ (рутит) монослой поверхностных оксиднованадиевых соединений сначала превращается в кристаллический  $V_2O_5$ . Аналогичная си-

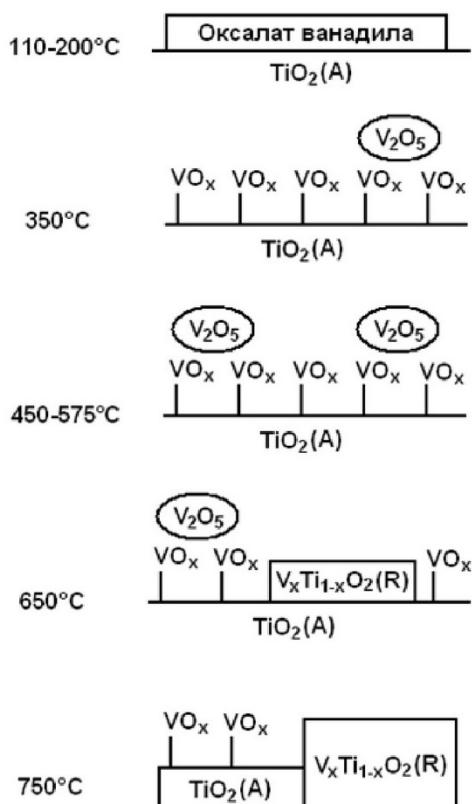


Рис. 4. Эволюция структуры  $V_2O_5/TiO_2$ -катализаторов с увеличением температуры прокаливания: A – анатаз; R – рутит [15].

туация имеет место и в случае системы  $WO_3/Al_2O_3$ : образование фазы  $Al_2(WO_4)_3$  происходит только тогда, когда в системе присутствует кристаллический  $WO_3$  [16,17]. Очень резкая потеря удельной поверхности образца 7%  $V_2O_5/TiO_2$  при температурах выше 350°C показывает, что оксид ванадия катализирует подвижность частиц оксида титана, способствуя их спеканию, поскольку  $TiO_2$ (анатаз), в отсутствие оксида ванадия (V), в этой температурной области достаточно стабилен. Таким образом, твердофазная реакция  $V_2O_5$  с  $TiO_2$ , наиболее вероятно, протекает в результате транспорта оксида титана в кристаллиты  $V_2O_5$ , а не в результате проникновения нанесенного оксида ванадия в решетку  $TiO_2$ (анатаз) [15].

Найдено [18], что при нанесении  $V_2O_5$  на  $TiO_2$

методом «сухой» пропитки величина удельной поверхности получаемых  $V_2O_5/TiO_2$ -образцов мало зависит от количества нанесенного оксида ванадия. Исследуемые катализаторы содержат только молекулярно диспергированные оксиднованадиевые структуры и кристаллический  $V_2O_5$  (при содержаниях ванадия выше уровня монослойного покрытия).

Дель Арко и др. [19] изучили поверхностные свойства нанесенных на  $TiO_2$  (анатаз) оксидов ванадия (V) и молибдена (VI) и влияние термообработки при 773 К на пористость этих образцов до и после нанесения активных компонентов. Если в случае исходного носителя и  $MoO_3/TiO_2$ -образцов в процессе прокаливания отмечалось постепенное снижение удельной поверхности, но при этом  $MoO_3$ , по-видимому, не влиял на пористую структуру носителя, то нанесение  $V_2O_5$  на  $TiO_2$  приводило к разрушению пористой структуры и резкому падению удельной поверхности, независимо от характера предварительной термической обработки носителя. При этом в обоих случаях никакой рутенизации (т.е. превращения анатаза в рутит) не наблюдалось. Эти результаты объясняны тем, что пентоксид ванадия при нанесении на оксид титана образует скопления объемной фазы  $V_2O_5$ , а при нанесении оксида молибдена (VI) образуются тонкие пленки  $MoO_3$  на поверхности оксиднотитанового носителя [19]. Хотя оба оксида ( $V_2O_5$  и  $MoO_3$ ) имеют слоистую структуру с той лишь разницей, что октаэдры  $MoO_6$  менее искажены, по сравнению с октаэдрами  $VO_6$ , эпитаксиальная модель для описания поверхности  $V_2O_5/TiO_2$ (анатаз)-образцов, в отличие от  $MoO_3/TiO_2$ (анатаз)-катализаторов, не может быть применена. Легкость эпитаксиального роста слоя  $MoO_3$  на поверхности  $MoO_3/TiO_2$ (анатаз)-катализаторов объясняется тем, что плоскости (100) и (010)  $MoO_3$  могут быть без труда «прикреплены» к соответствующим плоскостям (100) и (010) анатаза. Поскольку это невозможно в случае  $V_2O_5/TiO_2$ (анатаз)-образцов, рост нанесенной фазы оксида ванадия (V) приводит тогда к образованию островков  $V_2O_5$  (причем часть поверхности носителя остается непокрытой). Причем рост этих кристаллитов  $V_2O_5$ , протекающий неравномерно, может сближать частицы  $TiO_2$  и способствовать их спеканию и разрушению пористой структуры. Напротив, в случае  $MoO_3$ , который растет эпитаксиально на поверхности кристаллитов  $TiO_2$ , межчастичные поры не разрушаются, и резкого падения удельной поверхности  $MoO_3/TiO_2$ -образцов не происходит [19].

Никль и сотр. [20] предложили модельную систему для изучения структуры монослоев и полислоев  $V_2O_5$ , иммобилизованных на поверхности диоксида титана. Система представляет собой пластинки нитрида алюминия, на которые напылен 200-нанометровый слой золота; поверх слоя золота напыляется дополнительно 5-нанометро-

вый слой титана, который легко превращается в  $TiO_2$  при комнатной температуре на воздухе. Оксид ванадия (V) наносится на поверхность оксида титана путем закрепления комплекса три-изопропоксида ванадила (в результате поверхностной реакции последнего с гидроксильными группами  $TiO_2$ ) с последующим прокаливанием системы при 300°C на воздухе. С помощью методов РФЭС и термодесорбции адсорбированного кислорода и  $CO_2$  авторы [20] выявили четыре различные структуры на однократно и четырехкратно импрегнированных  $V_2O_5/TiO_2$ -образцах. Однократно импрегнированный образец состоит в основном из неполного (частично покрывающего поверхность носителя) неоднородного монослоя высокодиспергированных ионов  $V^{4+}$  и небольшого количества агломератов фазы оксида ванадия, находящейся в более высоком состоянии окисления, которые тесно связаны с поверхностью оксида титана. Увеличение числа пропиток приводит к повышению степени покрытия поверхности  $TiO_2$  ионами  $V^{4+}$  и, особенно, – к росту агломератов фазы оксида ванадия. С помощью высокоразрешающей микроскопии было установлено, что эти агломераты достаточно разупорядочены, и у них отсутствует дальний порядок. Степень окисления ионов ванадия возрастает при переходе от монослоев к полислоям, причем высокодиспергированный оксид ванадия однократно импрегнированного образца  $V_2O_5/TiO_2$  намного легче обменивается кислородом и прочнее адсорбирует  $CO_2$ , чем более крупные агломераты оксида ванадия на четырехкратно импрегнированном образце [20].

#### **Влияние $V_2O_5$ на спекание и фазовые превращения $TiO_2$ в ванадийтитановых катализаторах**

Как и в алюмованадиевых системах, в ванадийтитановых образцах оксид ванадия (V) ускоряет процессы спекания и оказывает минерализующее воздействие на структуру носителя. В частности, при высоких температурах он способствует фазовому превращению низкотемпературной формы  $TiO_2$  (анатаза) в высокотемпературную (рутин), что было показано в работах [8,15,21,22], где было отмечено, что с увеличением содержания ванадия этот эффект возрастает. Подробное изучение данного явления было проведено Баликдженом и др. [23] при исследовании ванадийтитановых катализаторов на основе анатаза (с мольными отношениями V/Ti в диапазоне 0,02-0,06), приготовленных методом золь-гель в инертной атмосфере. На основе комбинирования макроскопических (РФА, просвечивающая электронная микроскопия и БЭТ) и спектроскопических методов (РФЭС, КР-, ЭПР- и  $^{51}V$ -ЯМР-спектроскопия) авторы [23] установили, что большинство соединений V внедряются в объем фазы анатаза (количество поверхностных соединений V ниже предела чувствительности метода РФЭС, т.е. < 0,5-1,0

ат.%). По данным РФЭС и РФА, прокаливание в токе кислорода при температурах ниже 600°C индуцирует миграцию соединений V из объема анатаза к его поверхности, что связано со спеканием частиц анатаза. Выше 600°C образуются твердые растворы на основе рутила  $V_xTi_{1-x}O_2$ . Предельная температура, при которой частицы анатаза превращаются в рутин, зависит от мольного отношения V/Ti. Эта температура, расположенная вблизи  $650 \pm 50^\circ C$  для  $TiO_2$  без добавок ванадия, при выбранных авторами [23] условиях эксперимента постоянно возрастала с увеличением содержания ванадия, и при мольном отношении V/Ti ~ 0,06 она находилась вблизи  $750 \pm 50^\circ C$ . С другой стороны, в параллельном эксперименте, выполненном на механической смеси чистых  $TiO_2$  и  $V_2O_5$  (мольное отношение V/Ti ~ 0,05), эта температура снижалась до  $550 \pm 50^\circ C$ . Полученные результаты опровергают распространенную ранее в литературе точку зрения, что изменения значений предельной температуры, при которой материалы на основе V-содержащего анатаза, превращаются в рутин, обусловлены соединениями ванадия, внедренными в объем анатаза. В действительности, по данным авторов [23], образование рутила инициируется вблизи поверхности частиц анатаза, и требуется лишь минимальное количество поверхностных соединений V, чтобы заметно снизить предельную температуру, при которой может быть детектировано появление фазы рутила.

#### **Ванадийциркониевые катализаторы**

Близкий диоксиду титана по химическим свойствам, диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) также получил широкое распространение в качестве носителя при синтезе высокоселективных катализаторов дегидрирования углеводородов. Наиболее стабильной кристаллической модификацией  $ZrO_2$  при температурах ниже 1370 K является моноклинная (бадделеит) [3]. По своей структуре она относится к пространственной группе  $P2_1/a$ , и ее элементарная ячейка имеет следующие параметры:  $a = 5,3129 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,2125 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,1471 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99,218^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 5,824 \text{ г/см}^3$ ;  $D_m(\rho_{\text{эксп.}}) = 5,710 \text{ г/см}^3$ . Однако, наряду с моноклинной, в процессе синтеза  $ZrO_2$ , который осуществляется путем термического разложения солей циркония или осаждения из растворов солей циркония с последующей термообработкой осадков, часто образуется также и тетрагональная форма  $ZrO_2$  (рис. 5). Параметры ее элементарной ячейки следующие:  $a = 3,64 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,27 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $P4_2/nmc$ ;  $Z = 2$ ;  $D_x(\rho_{\text{расч.}}) = 5,859 \text{ г/см}^3$ . Соотношение этих модификаций зависит от условий процесса приготовления  $ZrO_2$ . Так, при размере кристаллитов  $ZrO_2$  более 30 нм частицы диоксида циркония не могут находиться при комнатной температуре в виде тетрагональной фазы и переходят в моноклинную форму; более того, длительное прокаливание тетрагонального  $ZrO_2$  при температурах выше 600°C

также способствует его необратимому превращению в моноклинную фазу [3]. В качестве носителей для оксиднованадиевых катализаторов используются обе кристаллические модификации  $ZrO_2$ , часто в виде их смеси.

В [24] изучены две серии  $V_2O_5/ZrO_2$ -катализаторов различного химического состава, термически активированные при двух различных температурах. Было найдено, что величина температуры прокаливания сильно влияет на структуру  $ZrO_2$ : так, тетрагональный оксид циркония преобладает при 500°C, но он переходит в моноклинную модификацию при 650°C. Температура прокаливания также влияет и на природу соединений оксида ванадия на поверхности  $ZrO_2$ . В случае низких содержаний ванадия после термообработки при 500°C образуются поверхностные оксиднованадиевые комплексы, но при более высоких его содержаниях появляются кристаллические структуры  $V_2O_5$ . Прокаливание ванадийциркониевых образцов с высокими содержаниями ванадия при 650°C приводит к образованию, главным образом,  $ZrV_2O_7$  [24].

Де и Кунзру [25] исследовали свойства оксида ванадия (V), нанесенного на оксид циркония, в широком интервале содержаний оксида ванадия (от 1,6 до 22,7 вес.%), т.е. концентрация  $V_2O_5$  была как ниже, так и заметно выше уровня, требуемого для монослоистого покрытия носителя. Повышение содержания оксида ванадия (V) приво-

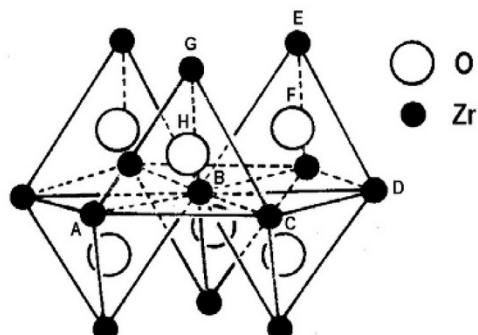


Рис. 5. Структура тетрагональной формы диоксида циркония [3]. Расстояния, нм: AB 0,35; CE 0,50; CF 0,42; AD 0,61; BH 0,21.

дило к уменьшению удельной поверхности образцов, что, вероятно, было обусловлено блокировкой пор носителя наносимыми соединениями ванадия. Данные РФА свидетельствовали о том, что оксид ванадия (V) достаточно хорошо диспергирован на оксиде циркония вплоть до поверхностной концентрации  $\sim 12 \text{ VO}_x/\text{нм}^2$ ; причем степень агрегации нанесенной оксиднованадиевой фазы (размер кристаллитов) не превышала 4 нм, поскольку никаких дополнительных рефлексов не было обнаружено [25].

Несколько методов (РФА, ЭПР-спектроскопия и низкотемпературная хемосорбция кислорода) было использовано для характеристики ванадийциркониевых катализаторов (1,83-10,38 вес.%

$V_2O_5$ ) в работе (образцы готовились пропиткой носителя растворами метаванадата аммония с последующей прокалкой при 500°C в течение 4 ч) [26]. Рентгенофазовый анализ показал, что исходный диоксид циркония представлял собой смесь моноклинной и тетрагональной модификаций, и никаких соединений между  $V_2O_5$  и  $ZrO_2$  при выбранных условиях приготовления образцов обнаружено не было; в  $V_2O_5/ZrO_2$ -катализаторах с низким содержанием  $V_2O_5$  преобладала моноклинная фаза, тогда как при высоких содержаниях  $V_2O_5$  – превалировала тетрагональная. Обычно тетрагональная форма  $ZrO_2$  образуется при температурах прокаливания выше 1200°C, а при меньших температурах более стабильной является моноклинная фаза. Увеличение доли тетрагональной фазы с ростом содержания ванадия в образцах, прокаленных при 500°C, указывает на то, что  $V_2O_5$  ускоряет протекание фазового перехода моноклинный  $ZrO_2 \rightarrow$  тетрагональный  $ZrO_2$ , как это имеет место и в случае ускорения фазового перехода анатаз  $\rightarrow$  рутил в ванадийтитановых катализаторах. Даные по низкотемпературной хемосорбции  $O_2$  свидетельствуют о том, что оксид ванадия (V) образует монослои на поверхности  $ZrO_2$  при  $\sim 6,53$  вес.%  $V_2O_5$ , который не непрерывен и имеет кластерный характер; при его восстановлении генерируются координационно-ненасыщенные центры ванадия, способные хемосорбировать кислород. При более высоких содержаниях ванадия, по мнению авторов [26], в дополнение к «кластерному» монослою добавляется «постмонослой», который после восстановления не способен хемосорбировать кислород. Спектры ЭПР  $V_2O_5/ZrO_2$ -катализаторов проявляют тонкую структуру и указывают на присутствие на поверхности окисленных образцов ионов  $V^{4+}$  в аксиальном симметричном окружении. Значения  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  практически не меняются с увеличением содержания ванадия, тогда как значения  $A_{\perp}$  увеличиваются с ростом содержания  $V_2O_5$ . Это свидетельствует о том, что связь между  $V_2O_5$  и  $ZrO_2$  сильно изменяется при увеличении концентрации ванадия и указывает на то, что, по крайней мере, один из атомов кислорода. Входящих в координационную сферу иона  $V^{4+}$ , принадлежит  $ZrO_2$ . Как считают авторы [26], катализически активным в окислительно-восстановительных реакциях (например, при селективном окислении метанола в формальдегид) является именно «кластерный» монослой  $V_2O_5$ . Сравнение с другими носителями показывает, что оксид ванадия (V) на  $ZrO_2$  диспергируется лучше, чем на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ .

Исследование ванадийциркониевых образцов с помощью КР-спектроскопии и поверхностной реакции изотопного обмена  $^{18}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}_2$  показало [27], что при достаточно высоких степенях монослоистого покрытия поверхности оксидноциркониевого носителя ванадием (4%  $V_2O_5/ZrO_2$ ), когда

кристаллическая фаза  $V_2O_5$  еще не наблюдалась, оксид ванадия (V) в дегидратированном состоянии присутствует, главным образом, в виде спаренных (диванадатных) структур с ионами ванадия (V), находящимися в псевдотетраэдрической координации с одной терминальной ванадийкислородной связью  $V=O$  (рис. 6); аналогичного рода структуры характерны и для  $Nb_2O_5$ , нанесенного на  $ZrO_2$ . Следует отметить, что точно такие же структуры постулированы ранее в работе Феррейра и Вольпе [28] в качестве доминирующих на поверхности окисленных алюмованадиевых катализаторов.

Высокоповерхностный аморфный оксид циркония и тетрагональный  $ZrO_2$  с умеренной поверхностью были использованы в качестве носителей для оксиднованадиевых катализаторов в работе [29]. Изучались три варианта импрегнирования носителей соединениями ванадия: 1) пропитка коллоидным раствором оксида ванадия (метод, предложенный авторами [29]); 2) стандартная пропитка раствором метаванадата аммония; 3) закрепление комплекса ацетилацетоната ванадила. С помощью спектроскопических методов (ИКФП-спектроскопии, КР-спектроскопия, спектроскопии в УФ- и видимой областях, ЭПР и РФЭС) и РФА было показано, что структура оксиднованадиевых соединений зависит от свойств прекурсора, природы носителя и метода приготовления. Образцы, полученные методом закрепления комплексов и последующего прокаливания, содержат только поверхностные поливанадаты, независимо от типа носителя, тогда как пропитка  $NH_4VO_3$  с последующим прокаливанием приводит к образованию кристаллического  $V_2O_5$  как на аморфном оксиде циркония, так и на тетрагональном  $ZrO_2$ . Нанесение коллоидного оксида ванадия на тетрагональный оксид циркония генерирует окристаллизованный  $V_2O_5$ , в то время как на аморфном оксиде

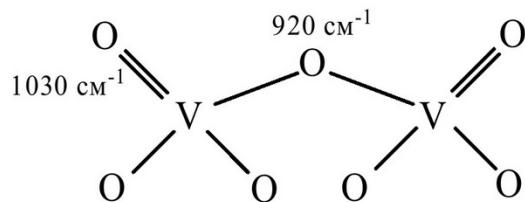


Рис. 6. Схематическое изображение преобладающей оксиднованадиевой структуры на поверхности  $ZrO_2$  в дегидратированном состоянии; здесь же показаны наблюдаемые значения частот колебаний связей  $V=O$  и  $V-O-V$  в КР-спектрах [27].

циркония образуются поливанадаты; склонность аморфного оксида циркония захватывать ионы ванадия способствует кристаллизации его в тетрагональный и моноклинный  $ZrO_2$  в интервале температур между 500 и 600°C. Во всех случаях при термообработке образцов в инертной среде при умеренных температурах (без воздействия восстанавливающими агентами) с помощью методов ЭПР и РФЭС фиксировалось значительное количество поверхностных ионов  $V^{4+}$  [29].

Таким образом, после термообработки ванадийтитановых и ванадийциркониевых катализаторов при умеренных температурах на их окисленной поверхности при низких концентрациях  $V_2O_5$  преобладают изолированные мономерные и/или димерные ванадатные структуры, тогда как при повышенных содержаниях ванадия на поверхности этих образцов превалируют поливанадаты и кристаллы объемной фазы  $V_2O_5$ . Термообработка  $V_2O_5/TiO_2$ - и  $V_2O_5/ZrO_2$ -катализаторов при температурах выше 600 °C приводит к образованию твердых растворов  $V_xTi_{1-x}O_2$  и объемной фазы  $Zr_2V_2O_7$ , соответственно.

## 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 алюмованадиевых катализаторов // Вестн. КузГТУ. 2007. №4 . С.42-49.
3. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир. 1978. – 484 с.
4. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. Т. 2. – М.: Мир. 1972. – 872 с.
5. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука. 1983. – 240 с.
6. Inomata M., Mori K., Miyamoto A., Uji T., Murakami Y. Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts. 1.  $V_2O_5/TiO_2$  (Anatase),  $V_2O_5/TiO_2$  (Rutile), and  $V_2O_5/TiO_2$  (Mixture of Anatase and Rutile) // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 5. P. 754-761.
7. Andersson A., Andersson S.L.T. Characterization of Vanadium Oxide Catalysts in Relation to Activities and Selectivities for Oxidation and Ammonoxidation of Alkylpyridines // Solid State Chemistry of Tungsten Oxide Supported on Alumina // Solid State Chem. in Catalysis (R.K. Grasselli and J.F. Brazdil, Eds.). – ACS Symp. Ser. 279 (186th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington D.C. Aug. 18 - Sept. 2. 1983). – Amer. Chem. Soc.: Washington D.C. 1985. P. 121-142.
8. Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Алькаева Е.М., Андрющекевич Т.В., Лапина О.Б., Бургина

- E.B., Довлитова Л.С., Малахов В.В., Литвак Г.С.* Формирование оксидных ванадийтитановых катализаторов // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 4. С. 628-640.
9. Topsøe N.-Y. Characterization of the Nature of Surface Sites on Vanadia-Titania Catalysts by FTIR // J. Catal. 1991. V. 128. N 2. P. 499-511.
  10. Martín C., Rives V. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Oxidation Catalysts. I. Preparation and Characterization by XRD and IR Spectroscopy // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. N 2. P. 381-386.
  11. Martín C., Rives V. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Oxidation Catalysts. II. Texture Properties // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. N 2. P. 393-398.
  12. Busca G., Centi G., Marchetti L., Trifirò F. Chemical and Spectroscopic Study of the Nature of a Vanadium Oxide Monolayer Supported on a High-Surface-Area TiO<sub>2</sub> Anatase // Langmuir. 1986. V. 2. N 5. P. 568-577.
  13. Cavani F., Centi G., Foresti E., Trifirò F., Busca G. Surface Structure and Reactivity of Vanadium Oxide Supported on Titanium Dioxide. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (Rutile) Catalysts Prepared by Hydrolysis // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84 (I). N 1. P. 237-254.
  14. Segura Y., Chmielarz L., Kustrowski P., Cool P., Dziembaj R., Vansant E.F. Preparation and Characterization of Vanadium Oxide Deposited on Thermally Stable Mesoporous Titania // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 2. P. 948-955.
  15. Saleh R.Y., Wachs I.E., Chan S.S., Chersich C.C. The Interaction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with TiO<sub>2</sub> (Anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and *o*-Xylene Oxidation // J. Catal. 1986. V. 98. N 1. P. 102-114.
  16. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Dispenziere N.C., Jr. Laser Raman Characterization of Tungsten Oxide Supported on Alumina: Influence of Calcination Temperatures // J. Catal. 1985. V. 92. N 1. P. 1-10.
  17. Soled S., Murrell L.L., Wachs I.E., McVicker G.B., Sherman L.G., Chan S., Dispenziere N.C., Baker R.T.K. Solid State Chemistry of Tungsten Oxide Supported on Alumina // Solid State Chem. in Catalysis (R.K. Grasselli and J.F. Brazdil, Eds.). – ACS Symp. Ser. 279 (186th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington D.C. Aug. 18 - Sept. 2. 1983). – Amer. Chem. Soc.: Washington D.C. 1985. P. 165-182.
  18. Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G. Oxidative Dehydrogenation of Propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts: Understanding the Effect of Support by Parameter Estimation // Appl. Catal. A. 2004. V. 265. N 1. P. 103-113.
  19. Del Arco M., Holgado M.J., Martín C., Rives V. Effect of Thermal Treatments on the Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Systems // J. Catal. 1986. V. 99. N 1. P. 19-27.
  20. Nickl J., Schlägl R., Baiker A., Knözinger H., Ertl G. Preparation and Characterization of a Model System for the Study of Monolayers and Multilayers of Vanadia Supported on Titania // Catal. Lett. 1989. V. 3. N 5-6. P. 379-388.
  21. Bond G.C., Tahir S.F. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. Preparation, Characterization and Catalytic Activity // Appl. Catal. 1991. V. 71. N 1. P. 1-31.
  22. Reddy B.M., Chowdhury B., Reddy E.P., Fernández A. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Dispersion on a Nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxide // Langmuir. 2001. V. 17. N 4. P. 1132-1137.
  23. Balikdjian J.P., Davidson A., Launay S., Eckert H., Che M. Sintering and Phase Transformation of V-Loaded Anatase Materials Containing Bulk and Surface V Species // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 38. P. 8931-8939.
  24. Pieck C.L., Bañares M.A., Fierro J.L.G. Propane Oxidative Dehydrogenation on VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts // J. Catal. 2004. V. 224. N 1. P. 1-7.
  25. De M., Kunzru D. Oxidative Dehydrogenation of Propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst // Catal. Lett. 2004. V. 96. NN 1-2. P. 33-42.
  26. Chary K.V.R., Rama Rao B., Sunandana C.S., Subrahmanyam V.S. Characterization of Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts by Low Temperature Oxygen Chemisorption, X-Ray Diffraction and ESR Studies // Rec. Adv. Catal. and Catal. React. Eng. – Hyderabad (India). e.a. 1986. P. 652-663.
  27. Weckhuysen B.M., Jehng J.-M., Wachs I.E. In situ Raman Spectroscopy of Supported Transition Metal Oxide Catalysts: <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-<sup>16</sup>O<sub>2</sub> Isotopic Labelling Studies // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 31. P. 7382-7387.
  28. Ferreira L.F., Volpe M. A Combined Theoretical and Experimental Study of VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 149. NN 1-2. P. 33-42.
  29. Enache D.I., Bordes-Richard E., Ensueque A., Bozon-Verduraz F. Vanadium Oxide Catalysts Supported on Zirconia and Titania. 1. Preparation and characterization // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. N 1. P. 93-102.

□ 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