

ПОВАРОВА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ C₃-C₄
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СЕМЕЙСТВ BIMEVOX И NZP
С ИОНАМИ-ДОПАНТАМИ Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2016

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
кафедры физической и коллоидной химии
Михаленко Ирина Ивановна,
ФГАОУ ВО «Российский университет
дружбы народов»

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории разработки и исследования
полифункциональных катализаторов
Кучеров Алексей Викторович
ФГБУН «Институт органической химии
имени Н. Д. Зелинского РАН»

доктор химических наук, профессор
кафедры промышленной экологии
Вишнецкая Марина Викторовна
ФГБОУ ВПО «Российский государственный
университет нефти и газа имени И. М. Губкина»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

Защита диссертации состоится «16» февраля 2016 года в 14 час 30 мин. в конференц-зале (ауд.443) на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.204.11 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат разослан _____ 201__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.11,
к.х.н., доцент

Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Диссертация посвящена исследованию каталитической активности твердых электролитов ТЭЛ каркасного строения в реакциях дегидрирования/дегидратации спиртов C_3H_7OH и C_4H_9OH , из которых могут быть получены ценные продукты. Интерес представляют натрий цирконий фосфаты **NZP**, имеющие структуру NASICON (Na-Super-Ionic-CONductor) и относящиеся к ТЭЛ с катионной проводимостью, и перовскитоподобные сложные ванадаты висмута **BIMEVOX** с кислородной проводимостью. Эти два семейства обладают хорошими проводящими характеристиками, а также термической и химической устойчивостью. Особенность NZP и BIMEVOX – это возможность замещения структурообразующих катионов на ионы различного заряда и радиуса с сохранением геометрии каркаса, что важно при оптимизации состава катализатора. Направление превращения спирта (альдегид/кетон или олефин) зависит от соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности, которое варьируется введением активных ионов металлов на стадии приготовления тройных оксидов BIMEVOX и тройных фосфатов M-NZP. В материалах M-NZP активный компонент M может находиться в канале проводимости, замещая ион натрия, или же в анионном каркасе, замещая ион циркония. NZP исследуются в катализе с 1997 года [1,2], а BIMEVOX практически не изучены.

Для активации твердого тела применяются разные методы, способствующие образованию новых центров адсорбции и катализа. Обработка оксидов серной или фосфорной кислотой повышает кислотную функцию поверхности, а воздействие плазмы газового разряда влияет на удельную поверхность, изменяет элементный состав и степень окисления поверхностных атомов катализатора. Отметим, что использование химической и плазмохимической обработок для активации BIMEVOX-катализаторов ранее не исследовалось. Анализ влияния состава, структурного типа, проводящих свойств и модификации поверхности сложных оксидов и фосфатов на их активность в гетерогенно-каталитических реакциях спиртов C_3H_7OH , C_4H_9OH представляет интерес в научном и практическом отношении.

Актуальным и перспективным является изучение каталитических свойств ТЭЛ различного типа проводимости – M-NZP и BIMEVOX варьируемого состава, в котором выявляется взаимосвязь между количеством M, проводящими свойствами и активностью в парофазных превращениях одноатомных спиртов, а также возможность использования химических модификаций поверхности для изменения активности и селективности действия.

Цель работы – определить изменение каталитической активности при введении ионов 3d-металлов в состав ванадатов висмута ($M = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$) и натрий-цирконий фосфатов ($M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$) на примере превращений изопропанола, изобутанола, бутанола-2, а также эффект химической и плазмохимической модификаций этих материалов в катализе.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- Синтез и аттестация BIMEVOX и NZP комплексом физико-химических методов;
- Тестирование активности BICUVOX, BIFEVOX, BIZRVOX и M-NZP катализаторов дегидрирования/дегидратации спиртов с режимом повышения и понижения температуры и установление связи активности с составом, структурой и проводящими свойствами ТЭЛ;
- Исследование свойств модифицированных плазмохимической обработкой (ПХО) катализаторов M-NZP, BICUVOX, а также введением PO_4^{3-} -групп на поверхность BIZRVOX;
- Изучение термодесорбции и превращений спиртов, адсорбированных на M-NZP;
- Анализ кислотности поверхности катализаторов по адсорбции пиридина и индикаторной реакции каталитического образования красителя (КОК) методами UV-VIS-спектрофотометрии.

Научная новизна. Получены характеристики каталитической активности в парофазных превращениях изобутанола сложных ванадатов висмута, в которых ионы ванадия частично замещены ионами меди, железа и циркония. Установлено, что каталитическая активность

BIMEVOX зависит от кристаллической структуры (фазы Ауривиллиуса – α, β, γ), изменяющейся при увеличении содержания иона-допанта М. Наиболее активной является высокопроводящая аниондефицитная γ -фаза. Выход продуктов реакций спирта линейно растёт с количеством М.

Для перовскитов семейства BIMEVOX обнаружено ступенчатое изменение каталитической активности с ростом температуры, которое обусловлено изменением состояния носителей тока – ионов O^{2-} , влияющих на активность катионов M^{n+} как центров катализа. Установлена связь между каталитической активностью в реакциях спиртов и проводящими свойствами BIMEVOX, зависящих не только от количества, но и от заряда вводимого иона.

Показано, что после ПХО в тлеющем разряде O_2 наиболее активного катализатора BICUVOX в случае α -фазы выход альдегида увеличивается в 2-3 раза при 100% селективности.

Автором получены золь-гель синтезом и охарактеризованы образцы M-NZP с различным содержанием ионов $M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$, частично замещающими ионы Na^+ в каналах проводимости сложного фосфата. Для M-NZP изучена термодесорбция и реакционная способность адсорбированных спиртов iC_3H_7OH и iC_4H_9OH . Десорбция происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции (двухточечная у iC_3 и одноточечная у iC_4) и прочностью связи. Показано влияние природы М и его позиции в каналах проводимости на активность фосфатов $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ с $x = 0.125$ и 0.25 в реакции дегидрирования изопропанола. Состояние центров М тестировали по адсорбции пиридина и реакции каталитического образования красителя анилинового синего и установили наличие трех типов центров разной локализации М в решетке NASICON.

Изучена каталитическая активность в превращениях бутанола-2 сложных фосфатов $Na_3ZrM(PO_4)_3$ с ионами $M = Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ частично замещающими Zr^{4+} , для которых получены линейные корреляции параметров реакции дегидрирования спирта со стандартным потенциалом восстановления M^{2+} , сохраняющиеся и после химических модификаций образцов в кислороде.

Практическая значимость заключается в реализации способа регулирования каталитической активности сложных висмут-ванадатов и натрий-цирконий фосфатов за счет введения гетеровалентных ионов 3d-металлов и варьирования их концентрации. Образцы BIMEVOX и M-NZP являются перспективными катализаторами дегидрирования спиртов, и их активность при 100% селективности может быть повышена путем использования плазмохимической и химической обработок.

Продукты превращений адсорбированных на M-NZP спиртов различны: из $(iC_4H_9OH)_{адс}$ образуется альдегид, а из $(iC_3H_7OH)_{адс}$ – пропен, который не образуется в парофазных условиях.

Комплексное тестирования кислотности поверхности ТЭЛ по адсорбции пиридина и реакции КОК методом UV,VIS-спектроскопии позволяет установить неоднородность кислотных центров и её изменение после катализа, что важно для анализа механизмов окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакций с участием спиртов.

Апробация работы. Основные результаты исследования обсуждены на всероссийских и международных конференциях и конгрессах: Азербайджанско-Российском симпозиуме «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010), 2-ой конференции стран СНГ «Золь-гель-2012» (Севастополь, 2012), IX International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (St. Petersburg, 2012), XV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Клязьма, 2013), XI European Congress on Catalysis «EuropaCat-XI» (Lyon, 2013), 1st International Conference on Nanomaterials & Applications (Portoroz, 2013), II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (Tomsk, 2014), 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level» (Kazan, 2015), XIII Российско-китайский симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (Казань, 2015) и другие.

Публикации. По теме диссертации имеется 33 опубликованных работ, в том числе 5 статей в научных журналах рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 статьи (одна зарубежная) в научно-периодических журналах, а также 25 тезисов докладов и материалов всероссийских и международных конференций и конгрессов.

Структура и объём диссертации. Работа изложена на 171 странице машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 169 наименований; содержит 81 рисунок, 28 таблиц и 21 схему.

Работа выполнена в рамках тематики грантов: 1. «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № 14.740.12.0855); 2. «Разработка научных основ активации поверхности катализаторов дегидрирования/дегидратации на основе оксидных и каркасных твердых электролитов семейств сложных фосфатов и оксидов различного состава», РФФИ (грант № 12-03-31168); 3. НИОКР № 10010p/14255 «Разработка научных основ использования модифицированных твердых электролитов в каталитических реакциях с участием спиртов» (проект «У.М.Н.И.К.»).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования. Представлены научная новизна, актуальность и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) приводятся сведения о строении, физико-химических свойствах и применении сложных натрий-цирконий фосфатов и ванадатов висмута (рис.1).

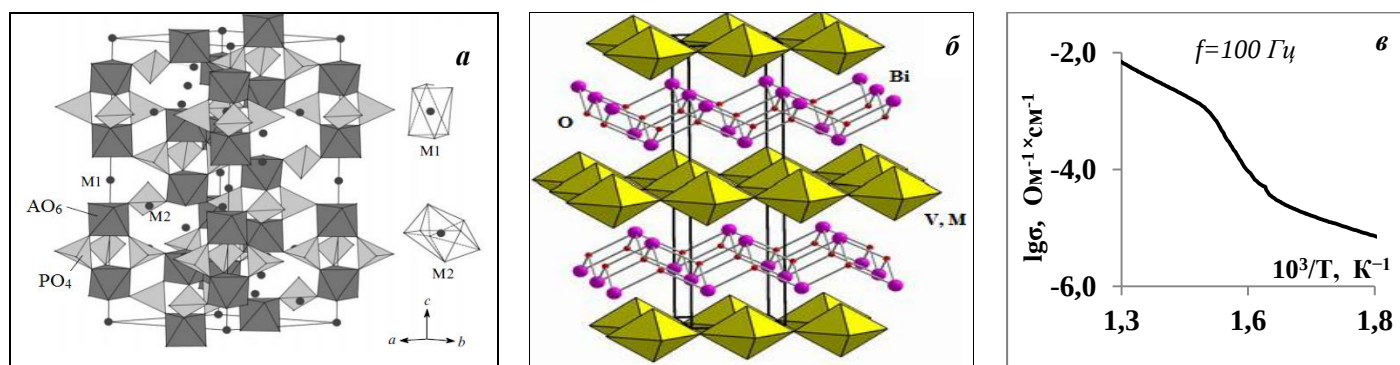


Рис.1 – Структура NASICON (а) и BIMEVOX (б) и фрагмент температурной зависимости проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ (в)

Три модификации структуры BIMEVOX – моноклинная (α), ромбическая (β) и тетрагональная (γ) стабилизируются при определенном содержании иона-допанта М. Обсуждены практическое значение исследуемых объектов, механизмы превращений спиртов, каталитические свойства и эффекты химических и плазмохимических обработок.

В экспериментальной части (глава 2) описываются методики получения BIMEVOX и M-NZP, условия модификации, характеристики объектов, полученные комплексом физико-химических методов, методики проведения каталитических и десорбционных опытов и тестирования кислотности поверхности. Твердые растворы общей формулы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIMEVOX), были получены методом твердофазного синтеза и являлись однофазными [3].

Образцы NZP с катионами M^{2+} , расположенными в каналах $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ или в анионной части каркаса $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, были синтезированы «золь-гель» методом. Модификация образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ в плазме тлеющего разряда кислорода выполнена в вакуумной газоразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц и длительностью обработки 45 и 25 мин соответственно при давлении кислорода 0.8-1 мм рт.ст.,

напряжении между электродами 1400 В, токе разряда 200 мА и температуре 200°C. Для увеличения кислотности поверхности перовскита BIZRVOX обрабатывались в H_3PO_4 .

Все образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Фазовый состав исследовался с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3М и RigakuUltimaIV), химический состав и однородность образцов контролировали с помощью растрового ионно-электронного анализа (РИЭС, Quanta 200 3D), удельную поверхность и пористость определяли с помощью метода тепловой десорбции азота (TriStar 3000), исследования поверхностных характеристик проводили с использованием сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, NtegraAura). Анализ состава поверхности выполнен методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (XSAM-800). Исследование поверхностных комплексов выполнен с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (Perkin-Elmer1700). Элементный состав образцов исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (анализатор Clever C-31).

Изучение каталитических превращений изобутанола, бутанола-2 и изопропанола, а также термодесорбции спиртов проводили в интервале 100–400°C на установке проточного типа с хроматографическим анализом веществ (газ-носитель – гелий, детектор –ДИП, колонка с PorapakQ), после выдерживания образцов в токе гелия при 400°C в течение 1 ч с последующим снижением температуры реактора до 150°C. Температурные зависимости выхода продуктов были получены в режимах повышения и понижения температуры при условии достижения стационарной активности катализатора при каждой температуре. Скорость подачи смеси гелий+спирт в реактор – $1.2 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Масса катализатора – 30 мг. Воспроизводимость результатов проверялась в повторном опыте. В области температур, в которых конверсия спирта не превышала 30%, определялись значения экспериментальной энергии активации дегидрирования ($E_a^{C=O}$) и дегидратации спирта ($E_a^{C=C}$) по аррениусовским зависимостям выхода продуктов (N) с относительной ошибкой 5-10%. Кислотность NZP анализировали, используя данные равновесной и динамической адсорбции пиридина из октана, а также индикаторной реакции КОК (спектрофотометр СФ-103).

В работе исследовано 36 образцов катализаторов, из них **21 образец BIMEVOX** с ионами $\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ и **15 образцов M-NZP** с $\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

В главах 3 и 4 приводится и обсуждается совокупность полученных результатов изучения каталитической активности BIMEVOX и M-NZP в реакциях алифатических спиртов $\text{C}_3\text{--C}_4$.

Глава 3. Исследование каталитической активности перовскитов BIMEVOX в превращениях изобутанола

Дегидрирование спирта с образованием альдегида было основной реакцией для всех образцов. Дегидратация спирта протекала только на катализаторах β, γ -BICUVOX и BIFEVOX. Особенность BIMEVOX – это ступенчатый вид аррениусовских зависимостей выхода продуктов дегидрирования и дегидратации спирта как и в случае двойного ванадата (рис.2а). Дискретность зависимостей $\ln N - T^{-1}$ объясняется изменением проводящих свойств ТЭЛ, а именно уменьшением энергии активации проводимости с ростом температуры (рис.1в). Активность BIMEVOX увеличивается с ростом x_M и наиболее активной является высоко-проводящая γ -фаза, для которой ряд активности по иону-допанту **Fe < Zr < Cu** (рис.2б,в).

Характеристики каталитических и проводящих свойств BIMEVOX суммированы в табл.1. Результаты анализа состава объема и поверхности $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$ суммированы в табл.2. По данным РФС все образцы имели объемный состав близкий к стехиометрическому с небольшим завышением содержания ванадия в случае BIFEVOX и BIZRVOX.

Сложные оксиды BICUVOX являются наиболее активными. Выходы изобутанола и изобутена увеличиваются с ростом x_{Cu} (табл.1, рис.2б). Экспериментальная энергия активации

образования альдегида на образцах β -, γ -фаз много меньше, чем у α -фазы, т.е. прочность связи спирта с поверхностью (теплота адсорбции Q) больше в соответствии с соотношением Брендстеда-Поляни-Семенова $E_a = E_a^0 - aQ$, где E_a^0 – истинная энергия активации, a – доля теплового эффекта адсорбции.

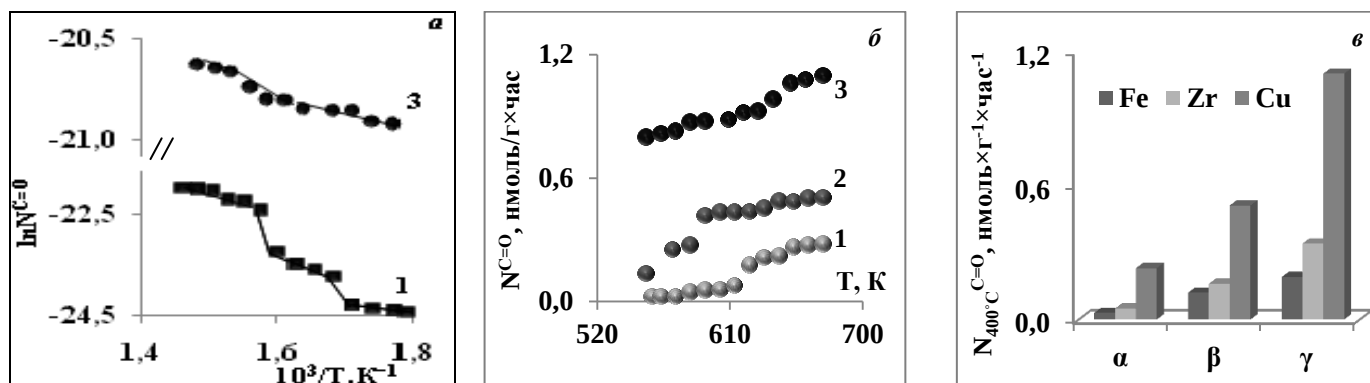


Рис. 2 – а, б) Температурные зависимости выхода альдегида ($N^{C=O}$) на $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-\delta}$ с $x=0.0$ (1), 0.10 (2) и 0.16 (3); в) Влияние иона-допанта и структуры BIMEVOX на $N^{C=O}$ при $400^\circ C$

Для $Bi_4V_2O_{11-\delta}$ значение $E_a^{C=O}$ равно 74 кДж/моль, следовательно, в активный центр катализа BICUVOX входит М в виде Cu–O и/или Cu–O–V с особым состоянием кислорода в высокопроводящей фазе, что и обеспечивает увеличение прочности связи молекулы спирта с ионом М. Рост содержания последнего изменяет структуру висмут-ванадата, увеличивает его проводящие свойства, что и способствует повышению каталитической активности.

Таблица 1 – Энергия активации проводимости $E_{a,\sigma}$ и каталитические характеристики различных фаз BIMEVOX: W_Σ – суммарная конверсия спирта и выходы альдегида и олефина при $400^\circ C$ соответственно $N^{C=O}$, $N^{C=C}$ (нмоль $\times g^{-1} \times h^{-1}$); E_a – экспериментальные энергии активации образования продуктов (кДж/моль) и логарифм предфактора $\ln N_0$

фаза	α				β			γ		
М	Cu		Fe	Zr	Cu	Fe	Zr	Cu	Fe	Zr
x_M	0.04	0.06	0.04	0.05	0.10	0.10	0.10	0.16	0.15	0.15
$E_{a,\sigma}$, эВ	0.82		0.96	1.24	0.77	0.79	0.78	0.62	0.68	0.80
W_Σ , %	22	21	14	3	68	21	23	82	32	48
$N^{C=O}$	0.20	0.23	0.01	0.03	0.51	0.12	0.16	1.1	0.19	0.34
$E_a^{C=O}$	60	58	19	103	18	32	97	8	45	83
$\ln N_0^{C=O}$	-11.4	-11.9	-17.8	-2.1	-16.7	-15.7	-2.5	-19.2	-14.3	-3.0
$E_a^{C=C}$	– нет реакции		66	–	33	103	–	44	169	–

Активность BICUVOX после ПХО возрастает в 2-3 раза только в случае образцов α -фазы, при этом селективность по альдегиду равна 100%. Глубина превращения спирта в % при $400^\circ C$ для образцов с $x_{Cu} = 0.04, 0.06$ и 0.16 составила соответственно 22/37, 21/35 и 69/53 (числитель до, знаменатель – после ПХО), а значения энергии активации дегидрирования спирта – 35, 50 и 62 кДж/моль, т.е. на образцах α -фазы после ПХО величина $E_a^{C=O}$ понижена, поэтому и наблюдается рост КА. Результаты тестирования кислотности поверхности (адсорбция пиридина A_{py} в мкмоль/г) показали, что после ПХО общее число КЦ уменьшается по сравнению исходной поверхностью в 1.5 раза: 1.0/0.57 (0.04); 0.90/0.62 (0.06); 0.91/0.71 (0.16). С повышением содержания меди x_{Cu} значения A_{py} возрастают, что коррелирует с увеличением числа активных центров катализа – значений предфактора N_0 , приведенных в табл.1. Активация α -фазы BICUVOX после ПХО связана с изменением состава поверхности. Согласно данным РФЭС она

обогащена кислородом и висмутом – отношения Bi/V и O/V завышены в 5 раз. На спектре $Bi4f$ есть плечо (156 эВ), принадлежащее восстановленной форме Bi^0 . Кислород находится в двух формах (529.8–530.1 эВ): хемосорбированные атомы и в составе оксида. Уменьшение энергии связи $V2p$ с 517.4 до 516.8 эВ и плечо в области 517.2 и 516.4 эВ указывают на присутствие V^{+4} с резким снижением содержания V после катализа (рис.3).

Таблица 2.		Брутто-формула $\gamma-Bi_4V_{2-2x}M_{2x}O_{11-8}$								
Ион-допант		Cu			Fe			Zr		
Ат.отношение		Bi/V	O/V	O/Bi	Bi/V	O/V	O/Bi	Bi/V	O/V	O/Bi
По стехиометрии		2.4	6.6	2.8	2.4	6.5	2.8	2.4	6.5	2.8
Данные РФЭС		1.9	5.4	2.8	2.0	5.8	2.8	2.0	5.5	2.7
РФЭС	До катализа	5.3	22.0	4.2	5.1	18.2	3.6	5.8	15.6	2.6
	После	4.8	21.2	9.3	3.4	17.6	5.3	1.0	17.6	17.0

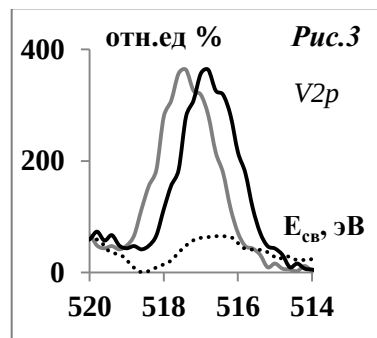


Рис. 3 – РФЭ-спектр α -BICUVOX ($x_{Cu}=0.06$):
исходный – серая линия, после ПХО – черная, после ПХО и катализа – пунктир

Сложные оксиды BIFEVOX. Общая конверсия спирта W_{Σ} увеличивается с ростом содержания железа (табл.1), но в отличие от BICUVOX значения энергии активации реакции дегидрирования $E_a^{C=O}$ линейно повышаются с ростом x_{Fe} , что указывает на уменьшение теплоты адсорбции Q изобутанола на центрах, в состав которых входят Fe, O и V.

По данным РФЭС отношение Bi/V на поверхности завышено в 2 раза, но после катализа снижается до стехиометрического (табл.2). Значения энергий связи элементов исходного образца соответствуют степени окисления Bi^{+3} и V^{+5} ($E_{свBi4f} = 158.6$, $E_{свV2p} = 516.6$ эВ). После катализа наличие дуплета 516.4 и 516.0 эВ указывает на присутствие V^{+4} .

Сложные оксиды BIZRVOX. В отличие от BICUVOX и BIFEVOX на BIZRVOX протекает только реакция дегидрирования, что говорит об отсутствии кислотных центров. С увеличением x_{Zr} конверсия возрастает и для γ -модификации достигает ~50%, как видно из данных табл.1. В качестве активного центра катализатора выступает ионная пара $Zr^{4+}-O^{2-}$, участвующая в образовании поверхностных алкоксидных комплексов, из которых образуется альдегид. Энергия активации дегидрирования линейно снижается с ростом x_{Zr} . Метод РФЭС показал наличие на поверхности исходных образцов ионов Zr^{4+} , Bi^{+3} и V^{+5} с близким к стехиометрии отношением V/Zr, но завышенным отношением Bi/V, как и в случае Cu-, так и Fe-содержащих ванадатов.

PO_4^{3-} /BIZRVOX. Для усиления дегидратирующей функции катализатора цирконий-висмут ванадат обрабатывали концентрированной фосфорной кислотой или её парами. На ИК-спектрах этих образцов присутствуют полосы поглощения (п.п.), принадлежащие оксиду и PO_4^{3-} группам: п.п. 470-540 и 670-870 cm^{-1} (связи V–O для октаэдра VO_6 и полиэдра VO_4 соответственно), п.п. ~1100 cm^{-1} (связь Zr–O), п.п. в интервалах 1050-900 cm^{-1} и 600-550 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания связи P–O ортофосфатного тетраэдра). Установлено, что PO_4^{3-} -группа координируется через катион Zr^{4+} . Фосфатные группы устойчивы к воздействию реакционной среды. После катализа увеличивается интенсивность п.п. связи V–O в VO_4 , что указывает на «открытие» ванадиевых центров. Образование бренстедовских кислотных центров (БКЦ) из льюисовских центров (ЛКЦ) при введении фосфатных групп можно представить схемой 1.

После введения PO_4^{3-} групп селективность по олефину достигает 80% и конверсия по олефину $W^{C=C}$ зависит от x_{Zr} и способа обработки фосфорной кислотой. Использование концентрированной кислоты в 2-3 раза эффективнее, чем обработка в парах кислоты: например, общая конверсия спирта на образцах с $x_{Zr} = 0.1$ и 0.15 при 400°C составила 38 и 32% (конц.)

против 16 и 7% (пары). Значения энергии активации дегидратации спирта $E_a^{C=C}$ существенно снижаются (**рис.4**). Отметим, что наибольшую активность показала β -фаза BIZRVOX, имеющая самое низкое значение энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ (табл.1), причем рост активности обусловлен не только снижением E_a , но значительным увеличением предфактора N_0 . Энергия активации дегидрирования $E_a^{C=O}$ после кислотной обработки также понижается, она мало зависит от x_{Zr} , способа обработки и составляет 50-65 кДж/моль. Уменьшение энергетического барьера реакций дегидрирования и дегидратации указывает на увеличение прочности связи спирта с поверхностью в присутствии PO_4^{3-} групп.

/Схема 1/

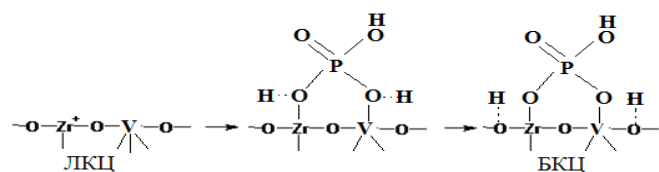
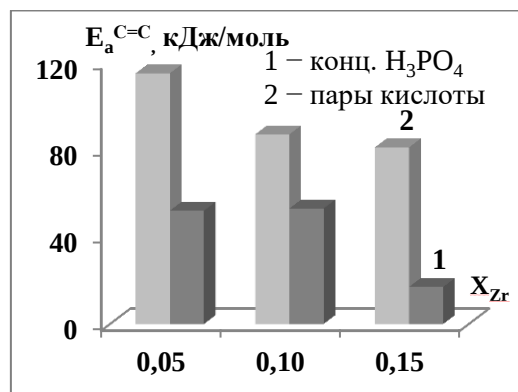


Рис. 4 – Энергии активации дегидратации изобутанола



Результаты тестирования каталитической активности BIZRVOX согласуются с изменением кислотности поверхности: адсорбция пиридина A_{py} возрастает в ~ 2 раза после обработки в H_3PO_4 , например, у образца с $x_{Zr}=0.15$ она изменяется с 0.17 до 0.29 мкмоль/г.

Взаимосвязь состава, структуры и заряда иона-допанта BIMEVOX с каталитической активностью. Для всех BIMEVOX наиболее активной является γ -фаза, а ряд активности ионов-допантов по всем модификациям один и тот же $Fe^{3+} < Zr^{4+} < Cu^{2+}$ (рис.2а). На **рис.5а** сопоставлены зависимости $E_a^{C=O}$ для исходной поверхности всех образцов BIMEVOX от содержания М. У ванадатов BICUVOX в β - и γ -модификациях наименьшая энергия активации реакции, что и определяет их высокую каталитическую активность. Большие значения $E_a^{C=O}$ у BIZRVOX компенсированы увеличением предфактора реакции (значения $\ln N_0$ в табл.1), что можно трактовать как рост числа активных центров. Особенностью BIZRVOX является наличие только одной реакции дегидрирования, а BIFEVOX – двух реакций независимо от модификации, что, по-видимому, является причиной антибатной зависимости $E_a^{C=O}-x_M$ для Zr^{4+} и Fe^{3+} . С другой стороны, у BIFEVOX выявлена аномальная зависимость проводимости (у BICUVOX и BIZRVOX она выше) по сравнению с двойным ванадатов и она увеличивается с ростом x_M , тогда как у BIFEVOX проводимость снижается с ростом x_{Fe} [3].

У β -, γ -фаз BIMEVOX наблюдаются корреляции между энергией активации дегидрирования спирта $E_a^{C=O}$ и зарядом катиона 3d-металла в ряду $Cu^{2+} < Fe^{3+} < Zr^{4+}$ (рис.5а), а также энергией активации проводимости $E_{a,\sigma}$ (рис.5б), также сохраняющиеся в повторном опыте. Для реакций окислительно-восстановительного типа понижение заряда катиона M^{n+} повышает химический потенциал электронов и облегчает их отдачу, следовательно, стадию реокисления активного иона, о чем свидетельствует уменьшение энергии активации реакции дегидрирования. Следовательно, каталитическая активность связана с проводящими свойствами твердого электролита, и на эти качества влияет не только количество М, но и заряд иона-допанта.

В условиях реакции дегидрирования на центре, в состав которого входит M^{n+} , зарядовое состояние иона-допанта может измениться, поэтому были получены корреляции между значениями $E_a^{C=O}$ и стандартным потенциалом восстановления E_{red}^0 с учетом образования восстановленных форм М (**рис.5в**). Для меди и железа эти формы различны в α - и γ -фазах.

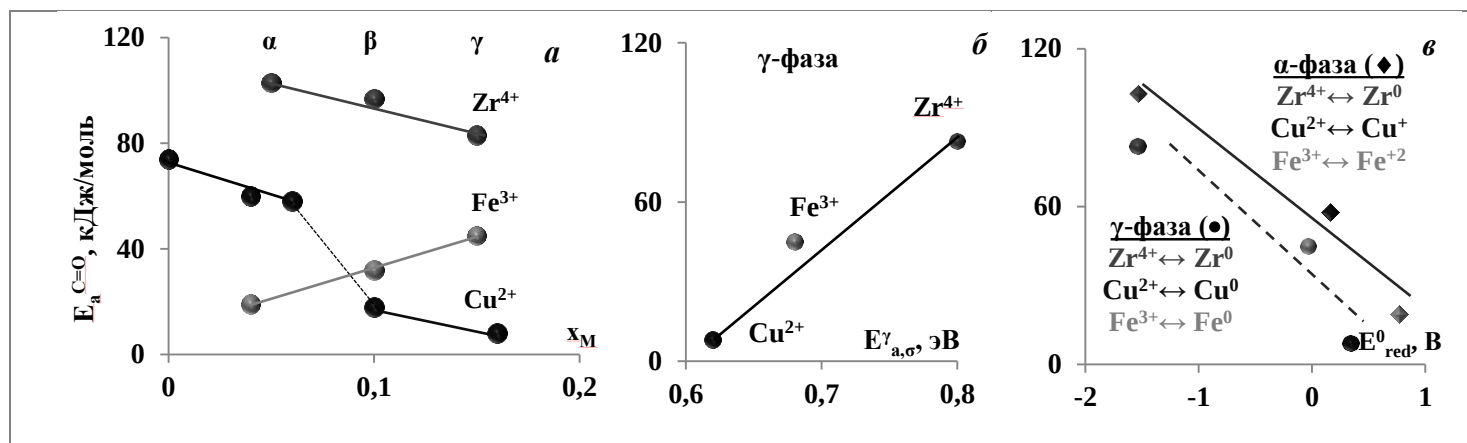
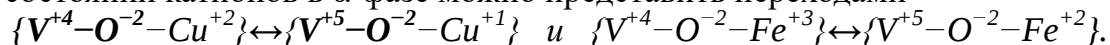
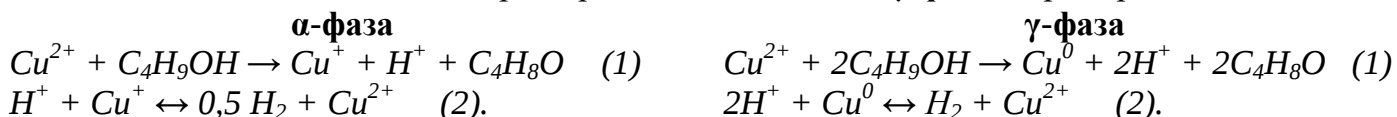


Рис. 5 – Взаимосвязь каталитических (а) и проводящих (б) свойств со структурой BIMEVOX;
в) Корреляция энергии активации дегидрирования с потенциалом восстановления иона-допанта

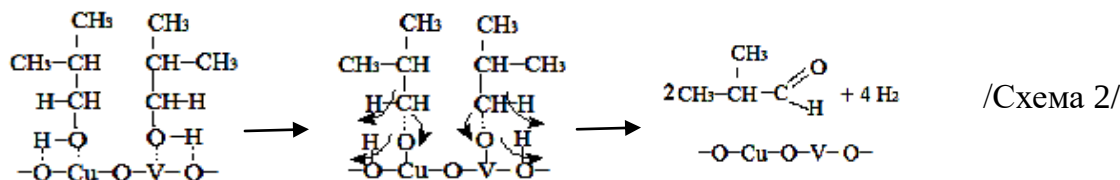
Поскольку в тройных ванадатах активный центр каталитической реакции может иметь сложный состав и переменную степень окисления катионов, были рассмотрены следующие схемы, учитывающие частичное восстановление иона ванадия (данные РФЭС) и изменения степени окисления катионов в реакциях восстановления (1) и реокисления (2). Изменение зарядовых состояний катионов в α -фазе можно представить переходами



Восстановление иона-допанта спиртом различается для α - и γ -фаз, например, для меди стадии:



Тогда координация поверхностных алкоксидных комплексов на центре сложного состава отличается стехиометрией адсорбции спирта: одноточечная для α - и двухточечная для γ -фазы (схема 2).



Температурный гистерезис. Воспроизведение активности. Было установлено влияние содержания x_M (структуры) на характер температурной зависимости, полученной в режиме нагрева $\uparrow$ и охлаждения $\downarrow$ образца. Снижение активности при понижении температуры (температурный гистерезис «по часовой стрелке») показывает изменение состояния активных центров, вызванное их частичной дезактивацией (рис.6а). Расхождение кривых выход $N^{C=O}$ – T выражали как $\Delta N\% = 100(N\downarrow - N\uparrow)/N\uparrow$. Для всей серии BIMEVOX значения ΔN увеличивались при переходе в γ -фазу (табл.3а). На рис.6б сопоставлены отношения энергии активации реакции дегидрирования: для γ -BICUVOX и α, β -BIFEVOX они $E_{a\downarrow}/E_{a\uparrow} > 1$, а у BIZRVOX $E_{a\downarrow}/E_{a\uparrow} < 1$, следовательно, при понижении температуры спирт адсорбируется на разных центрах, а именно, на центрах с пониженной и повышенной теплотой адсорбции соответственно. Содержание и природа иона M^{n+} влияют на воспроизведение активности катализаторов в повторных опытах, которую выражали как изменение выхода продукта в первый и второй день исследования $\Delta N_{2,1}\% = 100 \cdot (N_2 - N_1)/N_1$. Наименьшее уменьшение активности в повторном опыте было у BICUVOX катализаторов с сохранением энергии активации реакции. Наибольшая дезактивация наблюдалась у BIFEVOX (табл.3б), и снижение его активности связано с ростом энергии

активации реакции ($E_{a2}/E_{a1} > 1$), которое наибольшее у α -фазы. Дезактивация BIZRVOX обусловлена уменьшением числа активных центров, как и для температурного гистерезиса.

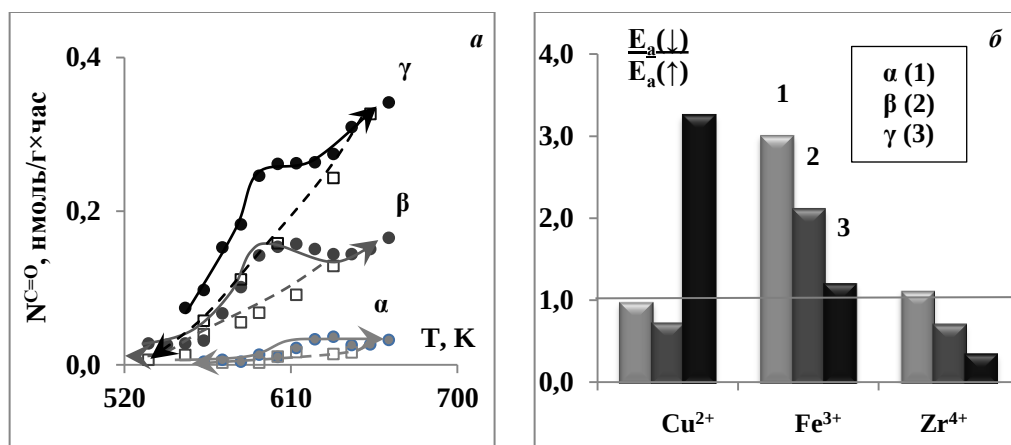


Рис. 6 – а) Температурные зависимости выхода альдегида на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$ с $x=0.05$ (α), 0.10 (β) и 0.15 (γ) в режиме нагрева ($\bullet$) и охлаждения ($\square$) образца;
б) Сравнение энергии активации дегидрирования для режима нагрева ($\uparrow$) и охлаждения ($\downarrow$) катализаторов BIMEVOX

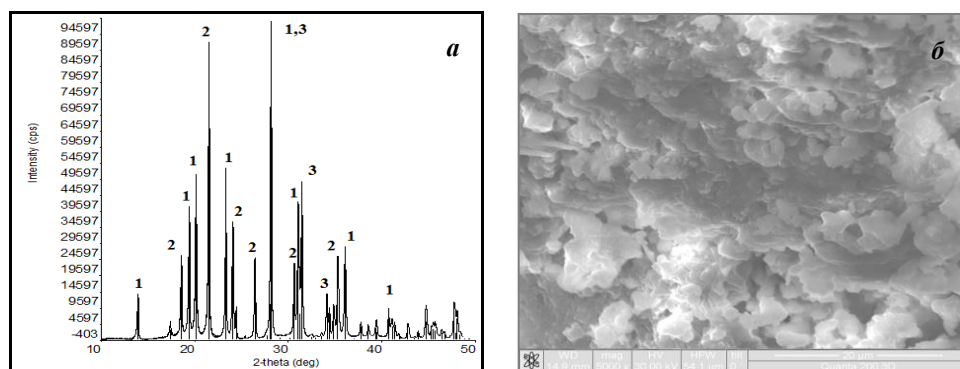
Таблица 3 – Влияние температурного режима на выход альдегида и воспроизведение активности

фаза	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Zr^{4+}
а) гистерезис $\Delta N_{\uparrow\downarrow}^{C=O}$ при $350^\circ C$			
α	-23	-70	-60
β	-16	-33	-24
γ	+6	+2	+5
б) воспроизведение $\Delta N_{2,1}$			
α	+11	-94	-67
β	0	-75	-33
γ	-4	-21	-19

Таким образом, каталитическая активность анионпроводящих твердых электролитов семейства тройных висмут ванадатов зависит от природы вводимого иона, его содержания, влияющего на структурный тип и транспортные свойства O^{2-} . Химическое модифицирование поверхности плазмохимической обработкой (BICUVOX) и введением фосфатных групп (BIZRVOX) повышает активность и изменяет селективность превращений изобутанола.

Глава 4. Исследование активности Na-Zr-фосфатов в превращениях изобутанола и изопропанола

В качестве модифицирующих ионов в состав тройных фосфатов (M-NZP), полученных золь-гель синтезом, вводятся катионы 3d-металлов $M^{2+}=Ni, Co, Cu, Zn$, частично замещающие ионы Na^+ и Zr^{4+} (рис.1а) с брутто-формулами $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ и $Na_3ZrM(PO_4)_3$ соответственно. Тройные фосфаты M-NZP относятся к мезопористым материалам и их свойства зависят от природы M^{2+} и его количества, что важно и для каталитической активности M-NZP.



Формы адсорбции

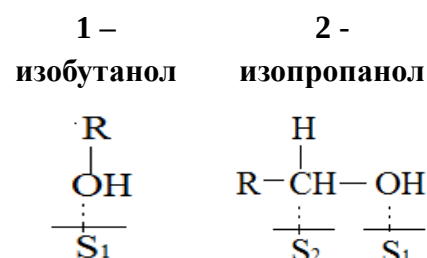


Рис. 7 – Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) поверхности образца $Ni_{0.125}$ -NZP.
Обозначения фаз: 1- $Na_{1.75}Ni_{0.125}Zr_2(PO_4)_3$; 2- ZrP_2O_7 ; 3- ZrO_2 ; в) стехиометрия адсорбции спирта

Для образцов M-NZP с $x=0.125$ и 0.25 и ионами $M^{2+}=Ni, Co, Cu$, замещающими ион Na^+ , исследовали химический и фазовый состав, а также однородность методами РФА, РИЭС и СЗМ. Значения удельной поверхности Суд увеличиваются в ряду Co–Ni–Cu и для серии $x=0.125$ составляют 1.2, 2.4 и 4.4 м²/г. Рентгенограммы полученных фосфатов (рис.7а) свидетельствуют

о близости положений и интенсивности дифракционных максимумов с данными литературы. Метод РФА показал во всех М-NZP примеси ZrO_2 и ZrP_2O_7 . По данным РЭИС состав фосфатов соответствуют теоретическому, ошибка по содержанию М не превышает $\sim 10\%$. Морфология поверхности образцов двух серий различается, так у фосфатов с $x=0.125$ частицы имеют неправильную форму и размер от 1 до 10 мкм. Пример в случае $Ni_{0.125}$ -NZP показан на **рис.7б**.

Характер адсорбции субстрата имеет определяющее значение в элементарных стадиях каталитических реакций. Поэтому **методом термодесорбции в тех же условиях, что и каталитические опыты** анализировали влияние M^{2+} на прочность связи (теплоту адсорбции) изопропанола и изобутанола с поверхностью и продукты превращений адсорбированного спирта в реакциях, параллельно протекающих с термодесорбцией. В случае iC_3H_7OH наблюдалась только дегидратация спирта, а в случае iC_4H_9OH – только дегидрирование.

Для $M_{0.25}$ -NZP показано, что десорбция iC_3H_7OH и iC_4H_9OH происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции (**рис.7в** – двухточечная и однотоочечная формы), прочностью связи и продуктами превращений. Центром S_1 является M^{2+} , а центром S_2 может быть атом кислорода PO_4 -группы решетки ортофосфата М-NZP.

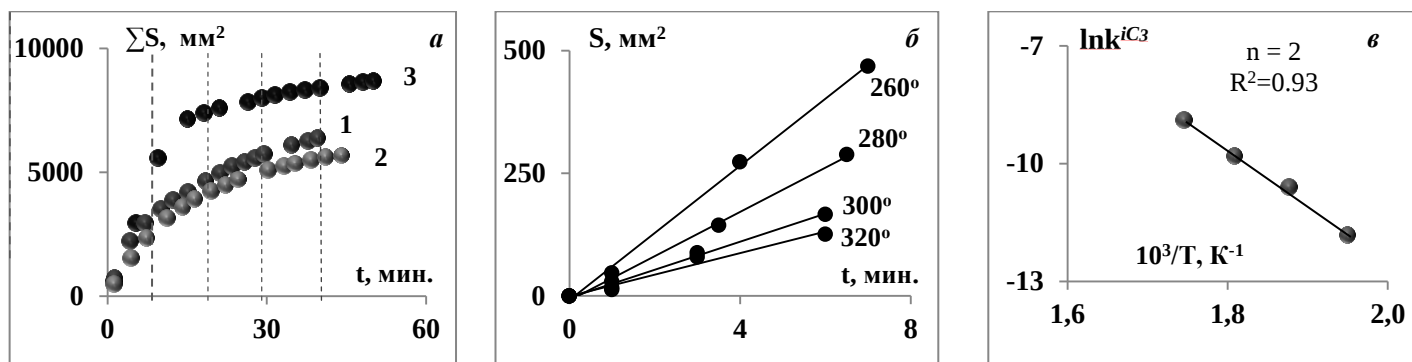


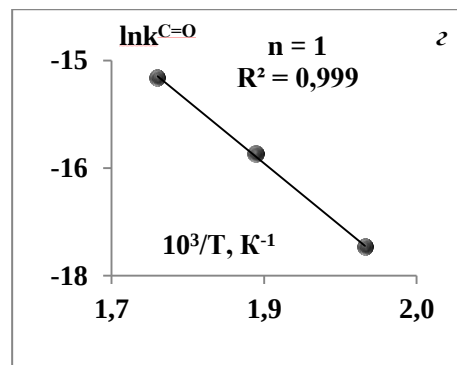
Рис. 8 – а) Общее количество изопропанола, десорбированного с $Na_{0.5}M_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$: $M^{2+} = Ni$ (1), Co (2), Cu (3), в виде суммарной площади хроматографического пика веществ; **кинетику (б) и аррениусовскую (в) зависимости десорбции изопропанола на $Na_{0.5}Cu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ при разных T**

Общее количество десорбированного спирта на поверхности М-NZP зависит от природы адсорбата и иона M^{2+} : для изопропанола увеличивается в ряду $Co < Ni < Cu$ (**рис.8а**), а для изобутанола – $Ni < Cu < Co$. Доля реакционно-способного iC_4H_9OH , превращенного в альдегид, больше, чем iC_3H_7OH в 7-10 раз, возрастает в ряду $Cu \rightarrow Ni \rightarrow Co$ и составляет 43% у Co -NZP. Однако, из адсорбированного изопропанола селективно образуется пропилен. На основании данных изучения кинетики десорбции спиртов и их превращений (**рис.8б**) были определены константы скорости десорбции k_{des} и поверхностных реакций с учетом изменения заполнения поверхности спирта с ростом температуры.

Рис.8 – в. Определение кинетического порядка для превращения изобутанола в изобутаналь на $Na_{0.5}Cu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$

Таблица 4 – Энергии активации десорбции и образования пропилена и изобутанала (E_a , кДж/моль) для образцов $Na_{0.5}M_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$

Адсорбированный спирт		а. Изопропанол			б. Изобутанол		
Порядок n	М	Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
2 (а) и 1 (б)	Десорбция	167	92	125	64	65	41
1 (а) и 1 (б)	Превращение	107	97	77	96	80	84



На **рис. 8в,г** показан пример аррениусовской зависимости десорбции k_{des} для iC_3H_7OH и реакции образования альдегида из iC_4H_9OH . Рассчитанные из этих зависимостей энергии

активации десорбции спиртов $E_{a,des}$ и образования продуктов приведены в **табл.4**. Видно, что значение $E_{a,des}$ и образования продуктов из адсорбированного изопропанола в 1.5-2.5 раза больше, чем у изобутанола в соответствии с разными формами адсорбции (значениями кинетических порядков n). Были получены линейные корреляции $E_{a,des}$ изопропанола, увеличивающейся в ряду **Ni<Co<Cu**, со значениями ионных радиусов M^{+2} в кристалле $r, \text{\AA}$ $Ni^{+2}(0,71)<Co^{+2}(0,74)\sim Cu^{+}(0,75)$. Для одноточечной адсорбции iC_4H_9OH корреляция отсутствует.

Таким образом, в работе установлено, что десорбция iC_3H_7OH и iC_4H_9OH происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции, прочностью связи, продуктами превращений с различной долей адсорбированного реакционноспособного спирта.

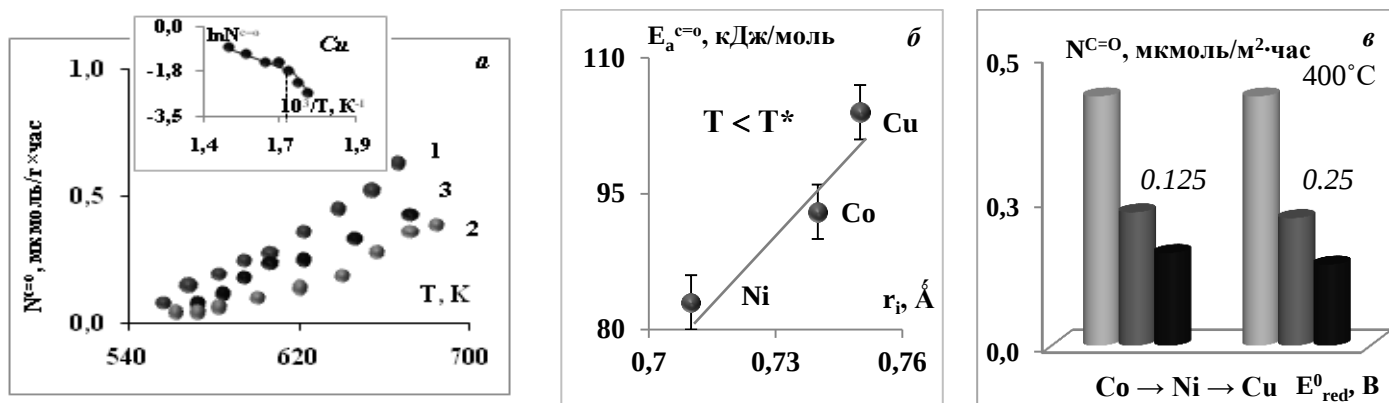


Рис. 9 – Температурные (а) и аррениуссовские (вставка) зависимости выхода ацетона на образцах $M_{0.25}\text{-N-ZrP}$ с $M^{2+}=\text{Ni}(1), \text{Co}(2), \text{Cu}(3)$; корреляции энергии активации дегидрирования с радиусом иона M^{2+} (б) и удельной каталитической активности с потенциалом восстановления E_{red}^0 (в)

А. Дегидрирование изопропанола на Ni-,Co-,Cu-N-ZrP. В отличие от условий термодесорбционных опытов в паровой фазе на образцах $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с $x=0.125$ и 0.25 , протекает только реакция дегидрирования спирта. Природа и концентрация иона M^{2+} существенно влияют на характеристики каталитической активности N-ZrP (**рис.9а**).

Таблица 5 – Параметры уравнения Аррениуса реакции дегидрирования спиртов на $M\text{-N-ZrP}$ с расположением M в катионной (а) и анионной (б) части фосфата

А. пропанол-2 – $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$					
M	x_M 0.125 (1) 0.25 (2)	$T < T^*$	$T > T^*$	$T < T^*$	$T > T^*$
		E_a , кДж/моль		$\ln N_0$	
Co	1	70		11.7	
	2	93	60	16.2	9.7
Ni	1	72	36	12.8	5.9
	2	83	44	15.4	7.4
Cu	1	106	26	19.9	2.6
	2	104	32	19.2	4.9

Б. бутанол-2 – $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$					
M	исходный образец	после ТО		после ПХО	
		E_a	$\ln N_0$	E_a	$\ln N_0$
Co	12	–16.5	16	–16.3	34
Cu	19	–14.8	38	–10.9	27
Zn	8	–19.5	10	–18.4	46

На двойном фосфате $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ дегидрирование изопропанола не протекает, значит, центрами реакции являются ионы M^{2+} . Для обеих серий $M\text{-N-ZrP}$ на аррениусовских зависимостях присутствуют изломы при температуре T^* (рис.9а, вставка). При переходе через T^* значение энергии активации дегидрирования $E_a^{C=O}$ уменьшается в 2-4 раза (**табл.5а**), что указывает на изменение состояние ионов M^{2+} . Действительно, в решетке N-ZrP возможны две позиции подвижных некаркасных ионов $M1$ и $M2$ (см. рис.1а). С ростом температуры изменение

электрофизических и кристаллографических свойств фосфата связывают с переходом $M1 \rightarrow M2$ [4]. Чувствительность каталитической реакции к положению иона M обусловлена разной формой адсорбции спирта при $T < T^*$ и $T > T^*$. Для низкотемпературной области имеется соответствие между радиусом $r, \text{\AA}$ иона-допанта M^{2+} и характеристиками катализа (**рис.9б**). Активность, отнесенная к единице массы катализаторов, увеличивается в ряду $Co < Ni < Cu$ для $x=0.125$ (1) и $Co < Cu < Ni$ для $x=0.25$ (2), ряд активности 1 коррелирует с ростом стандартного потенциала восстановления $Co^{+2}(-0.27) < Ni^{+2}(-0.25) < Cu^{+2}(+0.34 \text{ В})$. Но для активности, отнесенной к единице поверхности, имеет место обратная корреляция $Cu < Ni < Co$, одинаковая для разных количеств x_M (**рис.9в**). Этот ряд связан с облегчением реакции реокисления восстановленной формы металла $M_{red} \rightarrow M_{ox}$, считающейся лимитирующей стадией в механизме дегидрирования спиртов [1,2].

Как и в случае BIMEVOX, каталитическая активность M -NЗР изменяется в повторных опытах, изломы на зависимостях $\ln N - T^{-1}$ и сами значения T^* воспроизводятся. Состояние и число активных центров изменяются под воздействием реакционной среды. Результаты, приведенные выше, относятся к режиму повышения температуры катализатора. Проведение реакции в режиме понижения температуры подтверждает обратимость перехода $M1-M2$: две области с высоким и низким значением E_a сохраняются. Для образцов $M_{0.125}$ -NЗР также имеет место **температурный гистерезис** (**табл.6**). У образцов $Cu_{0.125}$ - и $Ni_{0.125}$ -NЗР наблюдается только отрицательный гистерезис ($\Delta N < 0$) с максимальным снижением выхода ацетона у $Ni_{0.125}$ -NЗР. В случае $Co_{0.125}$ -NЗР наблюдается гистерезис «против часовой стрелки» ($\Delta N > 0$) и двукратный рост активности катализатора связан с увеличением предфактора – наибольшее значение $\Delta \ln N_0 = \ln N_{0\downarrow} - \ln N_{0\uparrow}$. Для $M_{0.25}$ -NЗР влияние температурного режима минимально.

Таблица 6 – Температурный гистерезис в дегидрировании изопропанола на $M_{0.125}$ -NЗР

M^{2+}	$\Delta N, \% \text{ } 320^\circ\text{C}$	ΔE_a	$\Delta \ln N_0$
Co	+90	26	5.5
Ni	–57	19	3.3
Cu	+10	16	3.5

Таблица 7 – Кинетические данные реакции образования красителя и адсорбция пиридина на $M_{0.25}$ -NЗР

M $x=0.25$	Скорость КОК ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)					Адсорбция Pu (мкмоль/г)			
	W_1	$W_2 \times 10^3$	$W_3 \times 10^3$	W_1/W_2	W_2/W_3	25°C	60°C	A_Σ/A_1	$\beta, \%$
Co	0.29	0.30	0.25	970	1.2	6	32	5.3	81
Ni	0.30	0.71	0.26	423	2.7	16	56	3.5	71
Cu	0.65	5.22	1.28	125	4.1	38	71	1.9	46

Активность M^{2+} как электроноакцепторного центра /ЭАЦ/ образцов M -NЗР была проанализирована по реакции КОК (каталитическое образование красителя анилинового синего) и адсорбции пиридина. Результаты указывают на неоднородность центров реакции и адсорбции. По значениям скорости W реакции КОК (**табл.7**) были идентифицированы три типа ЭАЦ, различающихся локализацией ионов M – поверхностный (1,2) и в каналах проводимости NЗР с разными позициями M (3). Значения W_1 и W_2 увеличиваются в ряду $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$, как и адсорбция пиридина. При повышении температуры наблюдается рост адсорбции (A), что указывает на диффузию молекул тест-основания к центрам 3 типа. Соотношение A_Σ/A_1 показывает рост A_{Py} за счет заполнения малодоступных центров с активированным характером адсорбции и их относительное содержание (β) уменьшается в ряду $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$. Следовательно, полученные данные о неоднородности центров катализа и адсорбции согласуются с различной активностью в реакции дегидрирования изопропанола центров M в разных позициях.

Б. Активность образцов M -NЗР состава $Na_3ZrM(PO_4)_3$ с ионами Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} была изучена в превращениях бутанола-2. Было проанализировано влияние термической (ТО) и плазмохимической (ПХО) обработок на селективность и активность катализаторов. На исходной поверхности протекают две реакции: дегидрирование с образованием метилэтилкетона – МЭК

(основная реакция) и дегидратация с образованием бутенов. Общая конверсия спирта и выход МЭК увеличиваются в ряду $Zn \rightarrow Co \rightarrow Cu$, который повторяется и после ПХО (рис.11а). Обработка в плазме кислорода М-NZP приводит к полной дезактивации центров дегидратации бутанола-2, а выход МЭК увеличивается до 9 раз, что связано как с увеличением $S_{уд}$ образцов (рост после ПХО в ~ 2 раза), так и активацией каталитических центров. В реакции дегидрирования с лимитирующей стадией обратимого изменения зарядового состояния центра M^{+2} ряд активности по выходу кетона коррелирует с увеличением потенциала восстановления, как в случае исходных образцов, так и после активации в плазме O_2 (рис.11б).

Из сравнения параметров уравнения Аррениуса реакции дегидрирования спирта, приведенных в таблице 5б, видно, что после ПХО значения экспериментальной энергии активации образования кетона $E_a^{C=O}$ увеличиваются в 2-4 раза, что указывает на уменьшение прочности связи спирта с активным центром, которым является катион решетки M^{+2} . После ПХО число активных центров поверхности увеличивается (см. $\ln N_0$): значения N_0 повышаются по сравнению с исходным состоянием в 34000, 300 и 30 раз соответственно для Zn^{+2} , Co^{+2} и Cu^{+2} и наибольший эффект ПХО-активации у менее активного Zn-NZP. В то время как термическая обработка оказывает существенно меньший эффект активации М-NZP. Так, выход кетона на Cu- и Zn-NZP увеличилась в $\sim 1,7$ раза, а у Co-NZP он снизился. Различие термической и плазмохимической обработок в кислороде связано с тем, что первая частично окисляет поверхность без дефектообразования, а вторая – «разрыхляет», облегчая доступность субстрата к активным центрам М с пониженной теплотой адсорбции спирта, и оказывает восстановительное действие (см. данные РФЭС ниже).

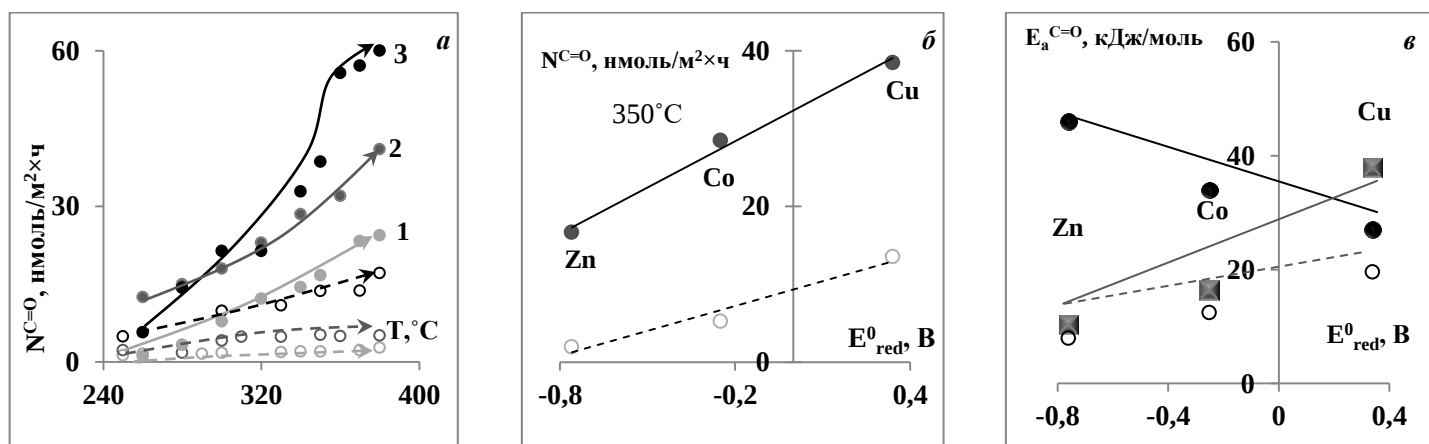


Рис. 11 – а) Температурные зависимости выхода метилэтилкетона на $Na_3ZrM(PO_4)_3$, где $M^{2+} = Zn$ (1), Co (2), Cu (3), до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) обработки в плазме тлеющего разряда O_2 ; Линейная корреляция выхода МЭК (б) и энергии активации дегидрирования бутанола (в) со значением стандартного потенциала восстановления ионов-компенсаторов до (пунктир) и после (сплошные линии) термической (■) и плазмохимической (●) обработок в кислороде

Значения $E_a^{C=O}$ были сопоставлены со стандартным потенциалом восстановления M^{2+} ионов (рис. 11в): линейная связь между $E_a^{C=O}$ и E_{red}^0 наблюдается для всех трех серий катализаторов, но после ПХО зависимость антибатная, что отражает изменение состояния каталитически активных центров М после обработки в плазме.

На всех образцах, активированных ПХО, температурный гистерезис отсутствует. В повторном опыте дегидрирующая активность М-NZP снижается вследствие увеличения энергии активации реакции образования метилэтилкетона. В режиме охлаждения снижение выхода кетона наблюдается только у Cu-NZP, что, связано с образованием Cu^+ и/или Cu^0 .

Методом РФЭС было обнаружено, что состав поверхностного слоя исходных фосфатов отличается от стехиометрического и изменяется после ПХО (табл.8). Так, у образца $Na_3ZrCo(PO_4)_3$ соотношения P/Zr и O/Zr завышены в ~ 2 раза, что говорит об избыточной концентрации

фосфатных групп на поверхности. Увеличение соотношений O/Zr и O/Co после ПХО может быть связано с наличием оксидных соединений как кобальта, так и циркония, но соотношение Zr/Co сохраняется и соответствует стехиометрии фосфата. Значения энергии связи кислорода, фосфора, циркония не изменяются после ПХО (в пределах точности 0.1 эВ). Похожий результат был получен и для **Zn-NZP**. Однако, в случае образца **Na₃ZrCu(PO₄)₃** имеет место сдвиг $E_{св}$ в область меньших энергий связи, что указывает на частичное восстановление до Cu^+ . Как и в случае Co-NZP, на исходной поверхности Cu-NZP соотношение P/Zr и O/Zr завышено в 2 раза, но после ПХО значение P/Zr уменьшается и приближается к стехиометрическому (1:3). Наибольшие различия (в ~2 раза) до и после ПХО мы видим по соотношениям O/Cu и Zr/Cu, что свидетельствует об образовании оксидных соединений меди под действием плазмы кислорода и перераспределении ионов Zr^{4+} и Cu^{2+} на поверхности.

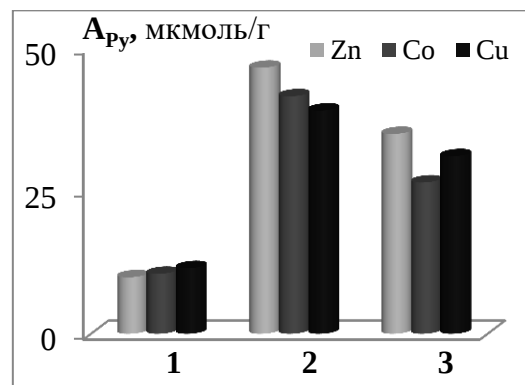
Таблица 8 – Данные РФЭС для $Na_3ZrM(PO_4)_3$ до (1) и после (2) ПХО в O_2

М		Атомные отношения						Энергия связи, эВ				
		O/P	P/Zr	P/M	O/Zr	O/M	Zr/M	C 1s	O 1s	P 2p	Zr 3d _{3/2}	M 2p
Co	1	3.6	5.0	4.2	17.9	15.1	1.2	284.8	531.4	133.6	183.5	781.8
	2	3.6	5.3	4.7	18.8	16.7	1.1	284.9	531.4	133.6	183.6	781.8 ($Co^{+2} 2p_{3/2}$)
Cu	1	4.0	5.3	4.1	20.9	16.3	1.3	284.6	531.3	133.5	183.7	933.5
	2	3.5	2.9	2.1	21.2	28.6	2.6	284.9	531.3	133.7	183.8	932.0 ($Cu^{+2} 2p_{3/2}$)

Как и в случае образцов M-NZP с ионами-допантами в катионной части, *активность M^{2+} как электроноакцепторного центра /ЭАЦ/ $Na_3ZrM(PO_4)_3$ была исследована по адсорбции пиридина*. До ПХО число ЭАЦ существенно меньше и кинетика адсорбции не регистрируется. После ПХО на поверхности появляются неоднородные центры (**табл.9**) – с сильной адсорбцией (W_1) и более слабые (скорость адсорбции W_2) с соотношением $W_1/W_2 \sim 300-400$. Природа М мало влияет на скорости тест-адсорбции W_1 и W_2 . После катализа активность этих центров не изменяется.

*Анализ кислотности поверхности образцов $Na_3ZrM(PO_4)_3$: Скорости (**таблица 9**) и равновесная адсорбция пиридина (**рис. 12**) на исходной (1), после ПХО (2) и после ПХО и катализа поверхности (3)*

W , мкмоль/г·мин	после ПХО			после ПХО и катализа		
	Co	Cu	Zn	Co	Cu	Zn
W_1	34	30	34	37	39	37
W_2	0.08	0.11	0.09	0.11	0.07	0.06
W_1/W_2	425	273	378	370	557	617



На **рис.12** сравниваются величины предельной адсорбции пиридина. Видно, что наибольшее увеличение A_{py} после ПХО наблюдается у Zn-NZP, а наименьшее у Cu-NZP, что согласуется с каталитическими данными (рис.11a). Снижение общей кислотности на 20-30% после катализа связано с частичной дезактивацией центров адсорбции пиридина, что согласуется со уменьшением каталитической активности в 2-3 раза образцов с ПХО в повторном опыте.

Таким образом, как и в случае BIMEVOX каталитическая активность катионпроводящих твердых электролитов зависит от природы иона-допанта, его количества, а плазмохимическая обработка является эффективным способом активации ТЭЛ-катализаторов каркасной структуры в превращениях алифатического спирта. Возможность локализации иона-допанта М, замещающего натрий в двух позициях канала проводимости, проявляется в каталитических свойствах, что указывает на роль не только энергетического, но и структурного фактора (лигандный эффект в катализе).

Список цитируемой литературы

- [1] Йенеалем С.Н. Каталитические превращения изопропанола на новых сложных ортофосфатах циркония // Дисс... к.х.н. М.: РУДН, 2001. – 162 с.
- [2] Пылинина А.И. Каталитические превращения бутанолов на сложных фосфатах, модифицированных плазмохимическими и термическими обработками // Дисс... к.х.н. М.: РУДН, 2005. – 165 с.
- [3] Мурашева В.В. Твердые растворы на основе ванадата висмута со структурой фаз Ауривиллиуса: синтез, структурные особенности, физико-химические свойства // Дисс... к.х.н. М.: РУДН, 2012. – 206 с.
- [4] Иванов-Шич А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПбГУ, 2000. – Т.1. – 616 с.
- [5] Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – М.: Наука, 1987. – 537 с.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены каталитические свойства сложных ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$ (BIMEVOX) с различным содержанием $\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ в превращениях изобутанола и установлена наибольшая активность у высокопроводящей тетрагональной γ -фазы образцов BICUVOX.
2. Впервые обнаружено ступенчатое увеличение каталитической активности BIMEVOX с ростом температуры, которое связано с изменением состояния носителей тока – ионов O^{2-} , входящих в состав активного центра. Энергия активации образования альдегида $E_a^{\text{C=O}}$ линейно увеличивается в ряду $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ для γ -фазы, что коррелирует с повышением энергии активации проводимости тройного висмут-ванадата в том же ряду М.
3. Установлен температурный гистерезис «по часовой стрелке» в превращениях изобутанола. Влияние температурного режима на каталитическую активность в случае γ -BICUVOX и α, β -BIFEVOX обусловлено увеличением $E_a^{\text{C=O}}$ при понижении температуры, а для γ -BIZRVOX – резким падением числа активных центров при уменьшении значения $E_a^{\text{C=O}}$.
4. Впервые показано активирующее действие плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде кислорода на активность α -фазы BICUVOX-катализаторов, связанное с частичным восстановлением ионов V^{5+} , Bi^{3+} и изменением состояния O^{2-} на поверхности. Показано на примере BIZRVOX, что введение фосфатных групп на поверхность является эффективным способом увеличения дегидрирующей и дегидратирующей активности оксида за счет понижения энергии активации каталитических превращений изобутанола.
5. Синтезированы золь-гель методом и изучены адсорбционные и каталитические свойства тройных фосфатов М-NZP состава $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с $x=0.125$ и 0.25 и $\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ в катионной части. Для $\text{M}_{0.25}$ -NZP показано, что десорбция $i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $i\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции (двухточечная у спирта $i\text{C}_3$ и одноточечная у $i\text{C}_4$), прочностью связи и продуктами превращений. Доля реакционно-способного адсорбированного $i\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, из которого образуется альдегид, растет в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co}$ и достигает 40% у Co-NZP .
6. Показано влияние на дегидрирующую активность М-NZP в отношении изопропанола природы иона-допанта М, его количества и локализации в каналах проводимости NASICON. Впервые, установлено, что переход М1–М2 с ростом температуры (изменение позиции М) сопровождается уменьшением энергии активации реакции и воспроизводится в режиме понижения температуры катализатора. Удельная активность возрастает в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co}$ с уменьшением потенциала восстановления M^{2+} . Для Co-NZP наблюдается двукратный рост активности при понижении температуры реакции – температурный гистерезис «против часовой стрелки».
7. По адсорбции пиридина и тест-реакции каталитического образования красителя исследованы кислотные (электроноакцепторные) свойства М-NZP с расположением М в катионной и анионной части структуры NASICON и показана неоднородность центров М.
8. Каталитические свойства в превращениях бутанола-2 тройных фосфатов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ с ионами $\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ в анионной части зависят от способности М к реокислению $\leftrightarrow$ восстановлению. Впервые изученное влияние на активность М-NZP плазмохимической обработки в O_2 в сравнении с термической обработкой в O_2 показало, что ПХО является более эффективным способом активации катализатора вследствие образования большого числа поверхностных центров, содержащих М, на которых прочность связи спирта понижена, следовательно, реагент более реакционноспособен.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

а) Статьи, рекомендованные ВАК РФ:

1. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитическое дегидрирование пропанола-2 на Cu,Co,Ni-содержащих Na-Zr-фосфатах с переходом M1-M2 // Журнал Физической химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С.1041-1047.
2. Михаленко И.И., Поварова Е.И., Пылинина А.И. Синтез, характеристики и кислотные свойства поверхности цирконий-фосфатных катализаторов с медью, кобальтом и никелем // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2012. – №11(130). С. 177-183.
3. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Дегидрирование изо-бутанола на медьсодержащих ванадатах висмута // Журнал Физической химии. – 2013. – Т. 87, № 4. – С. 579-583.
4. Пылинина А.И., Поварова Е.И., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. Влияние плазмохимической и термической обработок в кислороде на активность фосфатов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$) в превращениях бутанола-2 // Журнал Физической химии. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 951-956.
5. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Десорбция и реакции спиртов, сорбированных Na-Zr-M-фосфатами с ионом-компенсатором $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$ // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 282-286.

б) Статьи в других научно-периодических изданиях:

6. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Висмут-цирконий ванадаты как катализаторы дегидрирования изо-бутанола // Свиридовские чтения. – 2012. – Вып. 8. – С. 131-137.
7. Elena I. Povarova, Anna I. Pylinina, Irina I. Mikhalkenko. The Catalytic Properties of Iron-containing Bismuth Vanadates in Isobutanol Conversion // Physical Chemistry Communications. – 2014. – V. 1. – P. 5-9.
8. Оганян С.Г., Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитические превращения изобутанола на сложных перовскитоподобных ванадатах железа // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7-2. – С. 76-78.

в) Материалы всероссийских и зарубежных конференций и конгрессов:

9. Pylinina A.I., Povarova E.I., Mikhalkenko I.I. Behaviour of Zirconium-NASICON-type Phosphates $\text{Na}_3\text{MeZr}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ in the Decomposition of Butanol-2 // Abstracts of 3rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst design». Ekaterinburg. – 2009. – P. 25-26.
10. Поварова Е.И., Пылинина А.И. Исследование кислотности мезопористых катализаторов $\text{Na}_3\text{ZrMe}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ до и после плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода // Труды Всероссийской молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма». Омск. 2010. С. 343(4).
11. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Влияние перехода M1-M2 внекаркасных катионов Na(Cu, Co, Ni)-Zr-фосфатов на каталитическую активность в дегидрировании изопропанола // Тезисы Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых учёных «Физхимия-2010». Москва. – 2010. – С. 28-29.
12. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Синтез и свойства сложных фосфатов циркония, допированных ионами 3d-металлов // Материалы Азербайджанско-Российского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку. – 2010. – С. 229-230.
13. Поварова Е.И., Синельщикова О.С., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитическая активность BICUVOX с различным содержанием меди // Материалы I Всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. – 2011. – С. 333.
14. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Адсорбционное тестирование пиридином кислотности поверхности фосфатных катализаторов $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Тезисы XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции». Клязьма. 2011. Москва. – 2011. – С.310-311.
15. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитическое дегидрирование изобутанола на обработанном в плазме перовските BIMEVOX // Труды III Международной конференции российского химического общества им. Д.И.Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности». Москва. – 2011. – С.216-218.
16. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитическая активность ванадатов висмута, модифицированных ионами меди, железа и циркония // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». Том 2. Москва. – 2012. – С. 136.

17. Поварова Е.И., Данилова М.Н., Пылинина А.И. Формирование активных центров поверхности BIZRVOX под воздействием фосфорной кислоты // Сборник докладов Всеукр. конференции молодых ученых с международным участием «Химия, физика и технология поверхности». Киев. – 2012. – С. 63.
18. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Активность ионов кобальта в составе NASICON // Тезисы Второй конференции стран СНГ «Золь-гель-2012». Севастополь. – 2012. – С. 67.
19. Pylinina A.I., Povarova E.I., Mikhaleiko I.I. Features of the alcohols' dehydrogenation on the NZP-catalysts depending on the location of the ion-modifier // Abstracts of IX International Conference «Mechanisms of catalytic reactions». St. Petersburg. – 2012. – P. 247-248.
20. Оганян С.Г., Поварова Е.И., Пылинина А.И. Активация кислородной плазмой перовскитподобных BICUVOX – катализаторов дегидрирования изобутанола // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Секция «Физическая химия». Санкт-Петербург. – 2012. – С. 96-98.
21. Синельщикова О.С., Поварова Е.И., Пылинина А.И. Дегидратация и дегидрирование изо-бутанола на железосодержащих BIFEVOX // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Секция «Физическая химия». Санкт-Петербург. – 2012. – С. 538-540.
22. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. Bismuth-Zirconium Vanadates as Catalysts of iso-Butanol Dehydrogenation Reaction // Abstracts of Sviridov Readings. Minsk. – 2012. – P. 31.
23. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Десорбция и реакции спиртов, сорбированных Na-Zr-M-фосфатами (NASICON) с компенсатором $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ // Труды XV Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Клязьма. 2013.116.
24. Pylinina A.I., Povarova E.I., Mikhaleiko I.I. Copper-containing complex phosphates and oxides catalysts activity in isobutanol transformations // Abstracts of XI European Congress on Catalysis «EuropaCat-XI». Lyon. – 2013. – P.126
25. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. Creation of acid sites of BiZrVOX-perovskites by PO_4^{3-} modification // Abstracts of 1st Int. Conference on Nanomaterials & Applications. Portoroz. – 2013. – P. 79-80.
26. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Кислотные свойства и состояния спиртов $i\text{-C}_3\text{-C}_4$ сорбированных фосфатами каркасного строения // Труды Второго Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов». Дивноморское. 2013. С.220-221.
27. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Температурный гистерезис активности сложных фосфатов $\text{Na}_{0.75}\text{M}_{0.125}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированных золь-гель методом, в каталитическом дегидрировании пропанола-2 // Материалы III Всероссийской конференции с межд. участие «Успехи синтеза и комплексобразования». Часть 2. Москва. – 2014. – С. 179.
28. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Тестирование поверхностной активности сложных Na-Zr-фосфатов (NASICON) с ионами Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} // Материалы Всероссийской конференции «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (с международным участием). Санкт-Петербург. – 2014. – С.42.
29. Михаленко И.И., Поварова Е.И., Пылинина А.И. Роль структуры и проводящих свойств перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $M = \text{Cu}^{2+}$, Fe^{3+} , Zr^{4+} в каталитическом дегидрировании изо-бутанола // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Самара. – 2014. – С.140.
30. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. Temperature hysteresis of bimevoX-perovskites in isobutanol dehydrogenation reaction // III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry». Tomsk. – 2014. – P. 111.
31. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. The effect of cobalt (+2) cations and its position in NZP lattice on catalytic conversion of 2-propanol // Abstracts of Sviridov Readings. Minsk. – 2015. – P. 49
32. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhaleiko I.I. Plasma chemical treatment as method of modification of the catalytic properties of conductors type of NASICON and BIMEVOX // 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level». Kazan. 2015. P. 146.
33. Pylinina A.I., Povarova E.I., Chuklina S.G., Mikhaleiko I.I. Isobutanol dehydrogenation on perovskite type copper-containing bismuth vanadates with plasma treatments // Материалы XIII Российско-китайского симпозиума с элементами научной школы для молодежи «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ». Казань. – 2015. – P. 564-565.