

Министерство образования и науки Российской Федерации



Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»
Факультет физико-математических и естественных наук

На правах рукописи

ПОВАРОВА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА

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

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор И.И. Михаленко

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Каталитические превращения алифатических спиртов	7
1.1.1. Практическое значение реакций с участием спиртов C_3-C_4	7
1.1.2. Механизм реакций дегидратации и дегидрирования спиртов	10
1.2. Перовскиты семейства сложных оксидов висмута и ванадия с различными металлами /BIMEVOX/	19
1.2.1. Строение, получение, физико-химические свойства, области применения	19
1.2.2. Каталитические свойства перовскитов	27
1.3. Сложные натрий-цирконий фосфаты семейства /NASICON/	31
1.3.1. Строение, получение, физико-химические свойства, области применения	31
1.3.2. Каталитические свойства натрий-цирконий фосфатов /NZP/	40
1.4. Модифицирование катализаторов химической и плазмохимической обработками	46
1.4.1. Изменение кислотных свойств поверхности катализаторов нанесением фосфатных и сульфатных групп	46
1.4.2. Влияние плазмохимической обработки на кислотность и активность фосфатных и оксидных катализаторов	48
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1. Получение твердых электролитов BIMEVOX и NZP	52
2.1.1. Методика синтеза семейства BIMEVOX ($M = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$)	52
2.1.2. Методика синтеза образцов семейства натрий-цирконий фосфатов M-NZP, где $M^{2+} = Co, Ni, Cu, Zn$	53

2.2. Методика обработок образцов VIMEVOX и M-NZP.....	55
2.2.1. Термическая обработка.....	55
2.2.2. Плазмохимическая обработка в тлеющем разряде кислорода.....	55
2.3. Физико-химические методы исследования VIMEVOX и M-NZP	56
2.4. Методика каталитических и десорбционных опытов.....	59
2.4.1. Каталитические превращения спиртов	59
2.4.2. Термодесорбция спиртов.....	61
2.5. Тестирование кислотно-основных свойств поверхности спектрофотометрическим методом	62
2.5.1. Адсорбция пиридина	62
2.5.2. Реакция каталитического образования красителя.....	63
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЕРОВСКИТОВ VIMEVOX В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА.....	65
3.1. Сложные оксиды VICUVOX	66
3.1.1. Каталитическая активность в превращениях изобутанола	66
3.2.2. Активность VICUVOX после плазмохимической обработки в O ₂	74
3.2.3. Данные физико-химических методов исследования VICUVOX.....	78
3.3. Сложные оксиды VIFEVOX	81
3.3.2. Каталитическая активность в превращениях изобутанола	81
3.2.2. Данные физико-химических методов исследования VIFEVOX	86
3.3. Сложные оксиды BIZRVOX.....	89
3.3.1. Каталитическая активность в превращениях изобутанола	89
3.3.2. Данные физико-химических методов исследования BIZRVOX.....	94
3.3.3. ИК-спектры и каталитическая активность образцов BIZRVOX, модифицированных фосфатными группами	97

3.4. Взаимосвязь состава, структуры и заряда иона-допанта ВІМЕVОХ с каталитической активностью	107
Заключение к главе 3.	115
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Na-Zr-ФОСФАТОВ В.....	117
ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА И ИЗОПРОПАНОЛА	117
4.1. Образцы M-NZP с ионами $M^{2+}=Ni, Co, Cu$, замещающими ион Na^+ в каналах проводимости	118
4.1.1. Данные физико-химических методов исследования	118
4.1.2. Термодесорбция и реакционная способность адсорбированных изобутанола и изопропанола.....	123
4.1.3. Дегидрирование изопропанола на $Ni, Co, Cu - NZP$	132
4.1.4. Тестирование кислотности поверхности по реакции	141
образования красителя и адсорбции пиридина	141
4.2. Образцы M-NZP с ионами $Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$, замещающих ион циркония Zr^{4+} в анионной части.....	146
4.2.1. Влияние плазмохимической и термической обработок в кислороде на активность M-NZP в превращениях бутанола-2.....	146
4.2.2. Анализ состава поверхности методом РФЭС	152
4.2.3. Тестирование кислотности поверхности M-NZP	154
Заключение к главе 4.....	157
ВЫВОДЫ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	161

ВВЕДЕНИЕ

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 **VIMEVOX** с кислородной проводимостью. Эти два семейства обладают хорошими проводящими характеристиками, а также термической и химической устойчивостью. Особенность NZP и VIMEVOX – 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 кислотных и окислительно-восстановительных свойств поверхности, которое варьируется введением активных ионов металлов на стадии приготовления тройных оксидов VIMEVOX и тройных фосфатов M-NZP. В материалах M-NZP активный компонент M может находиться в канале проводимости, замещая ион натрия, или ион циркония в анионном каркасе. NZP исследуются в катализе с 1997 года [1,2], а VIMEVOX 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 VIMEVOX-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 ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$) и натрий-цирконий фосфатов ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

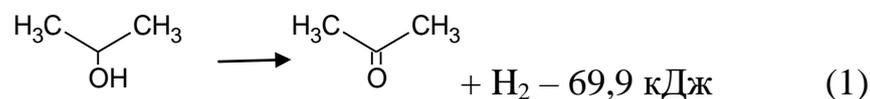
В литературном обзоре обсуждаются реакции алифатических спиртов, их практическое значение, в том числе и каталитические превращения с анализом механизмов реакций. Объектами исследования настоящей работы являются сложные оксидные и фосфатные катализаторы, относящиеся к твердым электролитам (ТЭЛ) с электронно-ионной и ионной проводимостью соответственно. Поэтому приводятся сведения о строении, физико-химических свойствах и применении сложных ванадатов висмута /BIMEVOX/ и натрий-цирконий фосфатов /NASICON/. Рассмотрены результаты каталитических превращений одноатомных спиртов на данных системах. В заключение обсуждается модифицирующее влияние химических и плазмохимических обработок на состав поверхности и каталитическую активность сложных оксидов и фосфатов.

1.1. Каталитические превращения алифатических спиртов

1.1.1. Практическое значение реакций с участием спиртов C_3-C_4

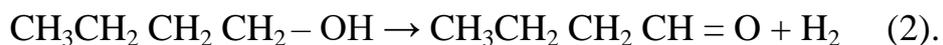
Дегидрирование спирта. В настоящее время процессы окисления (дегидрирования) алифатических спиртов играют большую роль для промышленной химии [1,2,3]. Каталитическое дегидрирование спиртов – распространённый метод получения карбонильных соединений. Первичные спирты при нагреванием с металлическими катализаторами окисляются до альдегидов, вторичные – до кетонов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта через трубку с катализатором (чаще всего используются оксидные соединения Cu, Ag, Cr или Zn) при 200-300°С [4,5].

На реакции дегидрирования изопропанола основан один из промышленных способов получения ацетона – исходного сырья для синтеза многих важных химических продуктов, таких как уксусный ангидрид, кетен, метилизобутилкетон, метилметакрилат и др. В качестве катализатора реакции (1) используют, например, ZnO/пемза при 380°С:



Повышение температуры способствует сдвигу равновесия реакции в сторону образования ацетона. Степень превращения спирта в ацетон при 225°С составляет 84%, при 325°С – 97%, при 525°С – 100% [6]. Выход ацетона при этом ~ 90%.

Одним из методов, используемых на практике довольно длительное время, является каталитическое дегидрирование первичных и вторичных спиртов в присутствии смешанного оксида меди-хрома при температуре около 300°С [7], например, разложение бутанола-1 идет преимущественно с образованием альдегида (реакция 2)



Практическое применение бутанола-2 основано на его каталитическом дегидрировании с образованием метилэтилкетона (МЭК), который широко применяется в качестве растворителя перхлорвиниловых, нитроцеллюлозных, полиакриловых лаков и клеев. Процесс дегидрирования вторичного спирта проводится в жидкой фазе в интервале температур 130-180°С с использованием в качестве катализаторов никеля Ренея или хромита меди [8]. Но описанный процесс обладает рядом недостатков – малый выход продукта и малый срок службы катализатора, помимо этого получение МЭК сопровождается большим количеством побочных продуктов. В работе [9] был изучен способ получения МЭК разложением втор-бутанола на биметаллическом Ni-Cr катализаторе при температуре 150°С, который позволил значительно сократить побочные продукты. Но при селективности 85% выход продукта составлял всего 55%.

Реакция дегидрирования спиртов имеет другой важный аспект практического значения, т.к. помимо карбонильных соединений в продуктах выделяется водород, который является ценным энергетическим материалом. Авторы работы [10] предложили использовать катализатор в виде дигидридного рутениевого комплекса для переработки био-спиртов (био-этанола и био-бутанола) с хорошей производительностью при температурах 60-100°С. В литературе очень большой объем публикаций по биоэтанола, тогда как использование био-бутанола обсуждается редко.

Дегидратация спирта. В настоящее время каталитическая дегидратация спиртов представляет собой альтернативный способ получения непредельных углеводородов, являющихся исходным звеном в полимерной и топливной промышленности. Продуктами реакции внутримолекулярной дегидратации спиртов C_2-C_4 являются олефины.

Анализ литературы показал [11,12], что многие спирты успешно дегидратируются в газовой фазе при температуре 300-400°C над оксидами алюминия или хрома (III), фосфатом аммония и другими катализаторами. При более высоких температурах дегидратация спиртов приводит к образованию простых эфиров, а при еще более жестких условиях - к образованию углеводородов и воды. В работе [13] каталитическую дегидратацию изопропанола на окиде ванадия (V), допированного ионами щелочных металлов, авторам удалось провести в области более низких температур ~ 180-300°C. Показано, что содержание щелочного металла увеличивает селективность по олефину, не изменяя при этом значение энергии активации реакции дегидратации. Наибольшее практическое значение среди олефинов представляет изобутилен: последующая димеризация которого в инертной среде, согласно патенту, приводит к образованию изооктана, повышающего октановое число бензина [14].

Изобутилен может быть получен при каталитической дегидратации изобутанола, реакция идет с разрывом одной связи C-H и одной связи C-OH, поэтому этот процесс эндотермический и протекает с приемлемыми выходами только при повышенных температурах. Так, изобутилен с высоким содержанием был получен пропусканием спирта через медную трубку, заполненную $ZnCl_2$, при 450°C авторами работы [15]. В исследовании [16] описан метод, в котором в качестве катализатора использовали P_2O_5 /пемза в интервале температур 430-480°C. Селективность по изо-олефину составила 72% и 28% н-бутиленов.

Дегидратация изобутанола на Al_2O_3 также требует больше энергетических затрат: процесс следует проводить при 360°C и слегка повышенном давлении. Изобутилен освобождают от воды путем охлаждения, а удаление примесей паров

спирта проводят сжижением под давлением 5 атм. В результате получается 98%-ный изобутилен [14].

Изобутилен также может быть получен из н-бутилового спирта по реакции 3



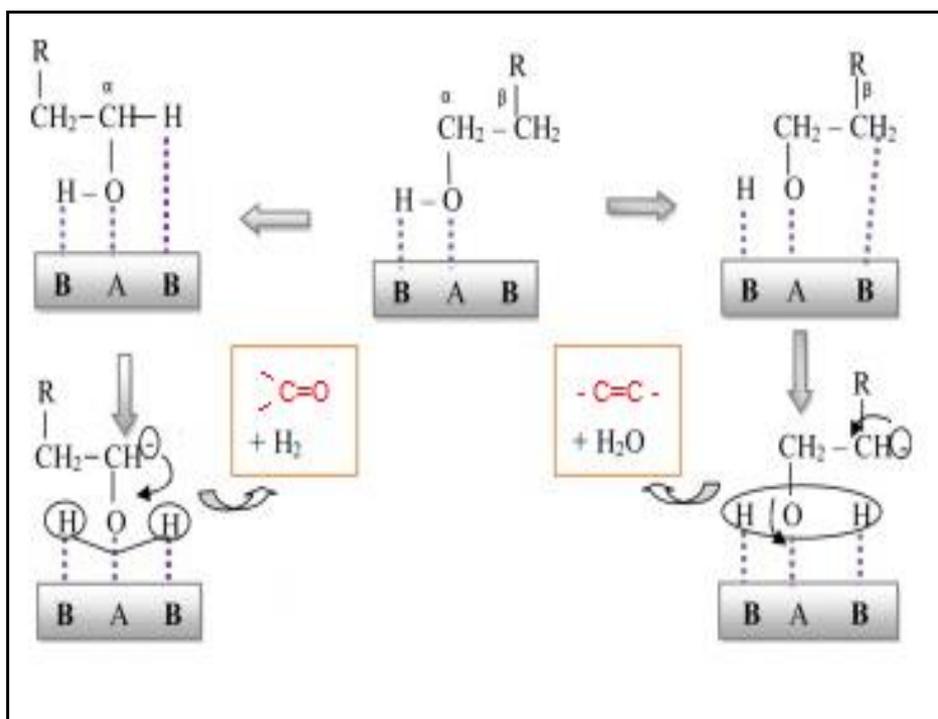
Автором этой работы [16] удалось на катализаторе AlPO_4 получить изобутилен из первичного н-бутилового спирта при 300°C , но выход его составил всего 27%.

Таким образом, продукты дегидрирования и дегидратации спиртов $\text{C}_3\text{-C}_4$ являются ценными химическими продуктами, а образующийся водород может быть востребован в энергосберегающих технологиях.

1.1.2. Механизм реакций дегидратации и дегидрирования спиртов

В гетерогенном катализе выделяют два граничных типа гетерогенно-каталитических механизмов, в которых определяющую роль играют особенности адсорбции реагентов на поверхности контакта: *кислотно-основной* и *окислительно-восстановительный*. Кислотно-основной катализ протекает на активных центрах поверхности, способных передавать или принимать протон от реагентов или же способных к химическому взаимодействию с реагентами без разделения пары электронов. Окислительно-восстановительный катализ происходит на центрах поверхности, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул [17].

Спирты превращаются по двум основным направлениям: в сторону дегидратации с образованием олефина и воды (типично кислотно-основной процесс) или в сторону дегидрирования с образованием водорода и альдегида/кетона (окислительно-восстановительный тип реакции). Поэтому данные превращения можно рассматривать как модельные реакции для выявления активных центров различной природы. Из приведенной ниже схемы видно, что в реакциях дегидратации и дегидрирования могут участвовать и кислотные центры А и основные центры В.

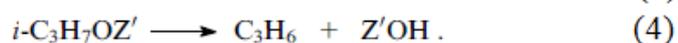
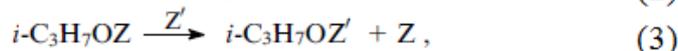
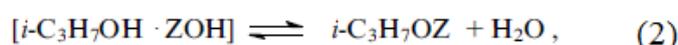
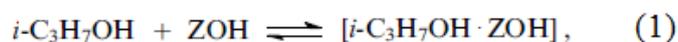


/Схема 1/

Рассмотрим более подробно методы и результаты исследования механизмов этих реакций.

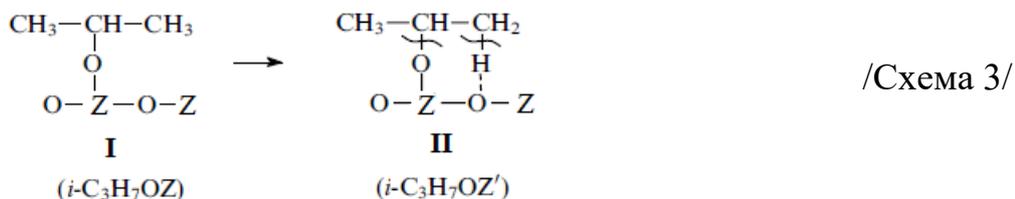
Дегидратация спиртов. В монографии О.В.Крылова [17] рассмотрены механизмы дегидратации спиртов на оксидных катализаторах типа Al_2O_3 , WO_3 , TiO_2 и др., а также алюмосиликатах и алюмофосфатах. Активными центрами реакции являются кислотные центры Льюиса. В образовании олефинов участвуют поверхностные алкоксиды, водородно-связанные комплексы и карбениевые ионы, которые идентифицируются *in situ* методами ИК-спектроскопии и ^{13}C ЯМР.

Многие исследователи считают, что реакция дегидратации протекает по ассоциативному механизму. Образование ассоциативных комплексов при дегидратации изопропанола на Al_2O_3 ранее было доказано кинетическим и калориметрическим методом. Авторы работы [18] предложили следующую четырехстадийную схему образования олефина:



/Схема 2/

В скобках показаны поверхностные комплексы, Z , Z' – разные центры на поверхности оксида. На первой стадии образуется комплекс типа 1, а третья стадия (возможно, лимитирующая) представляет собой поверхностную диффузию изопропоксидных групп к другому активному центру Z' , включающему поверхностный атом кислорода. Стадия диффузии представлена на схеме 3:

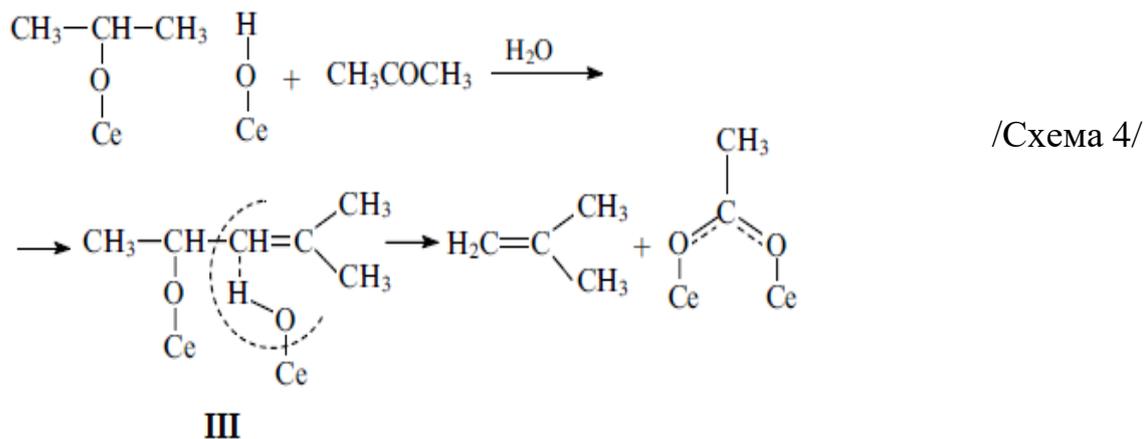


Энергия активации этой стадии составляет $106 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Измеренный тепловой эффект первой стадии равен $26 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. В результате происходит образование водородно – связанных ассоциативных комплексов (II) и алкоксидных групп (I), которые в основном и покрывают поверхность в стационарных условиях. Образование пропилена на заключительной стадии реакции происходит как на кислотных, так и основных центрах. Нерешенным остается вопрос, участвуют ли в образовании конечного продукта все алкоксидные группы (центры) или только часть (центры Z').

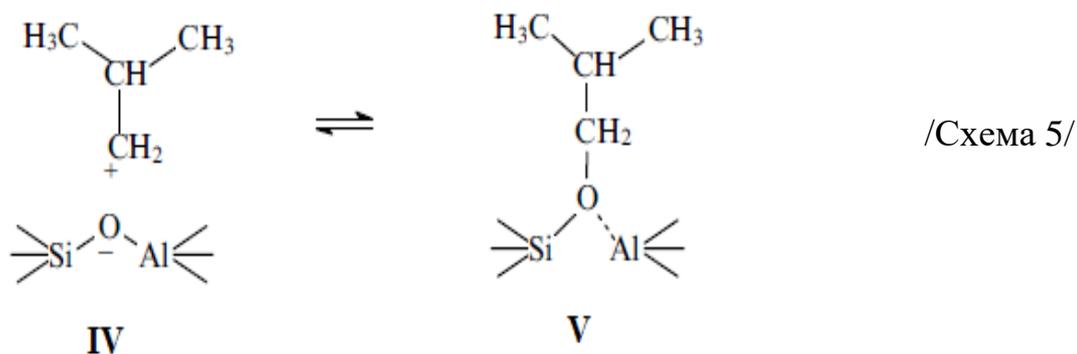
При изучении дегидратации спиртов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ на поверхности Al_2O_3 методом ИК-спектроскопии были обнаружены промежуточные алкоксидные группировки, что позволило сделать вывод, о том, что алкоксид является прочно хемосорбированным соединением. Удаление спирта из газовой фазы при 260°C приводит к исчезновению полос Н-связанного или координационно-связанного спирта, несколько медленнее исчезают полосы алкоксида, а полосы карбоксилатов не изменяются. Константы скорости дегидратации, найденные на основании анализа ИК-спектров и по выходу газообразных продуктов, совпадают. Следовательно, алкоксид является промежуточным веществом [17 с.274].

В работе [19] был подтвержден ассоциативный характер протекания реакции дегидратации. На основании ИК-спектров, снятых после нагрева CeO_2 в изопропанолe при $150\text{-}400^\circ\text{C}$, было показано, что кроме прямой дегидратации

происходит альдольная конденсация с ацетоном, образующимся при дегидрировании спирта:

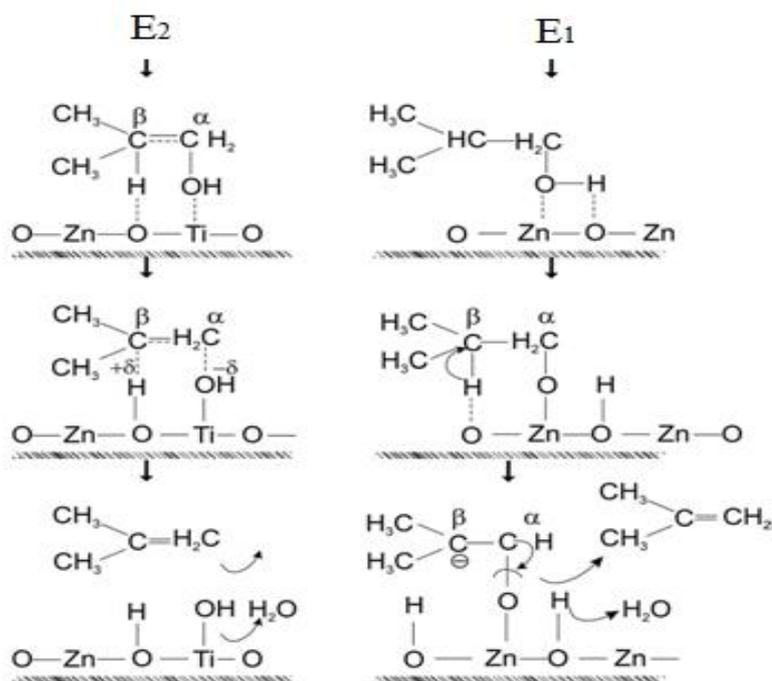


Механизм дегидратации спиртов также был изучен методом ЯМР *in situ*. Дегидратация *трет*-бутанола и изобутанола при 100°C на цеолите HZSM-5, согласно данным ЯМР, протекает с образованием изобутилена, воды и олигомера C₈ [17 с.275]. Промежуточным веществом может быть коротко-живущий ион карбония IV в схеме 5.



Молекула спирта локализуется в пересечении каналов цеолита. При этом алкоксид V является промежуточным соединением в реакции изобутанола, но не *трет*-бутанола.

В работе [20] авторы изучали механизм модельной реакции разложения изобутанола на бинарных системах, таких как ZnO, TiO₂/ZnO и Cr₂O₃/ZnO. Известно, что дегидратация спиртов может протекать по двум известным механизмам элиминирования, E₁ и E₂, как показано на схеме 6:

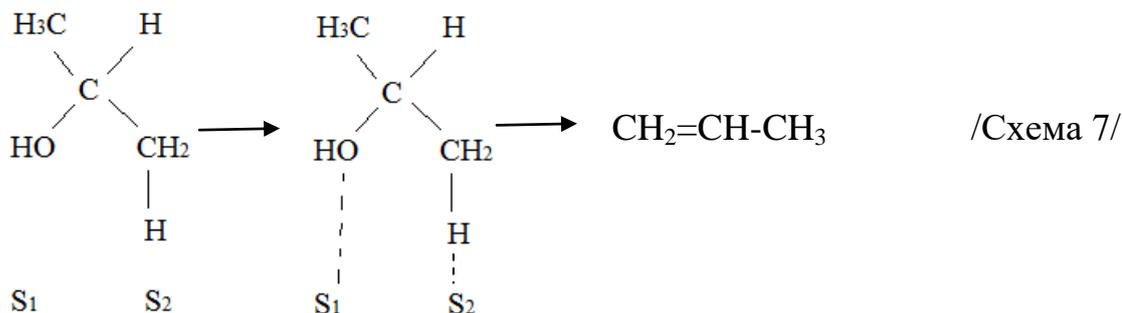


/Схема 6/

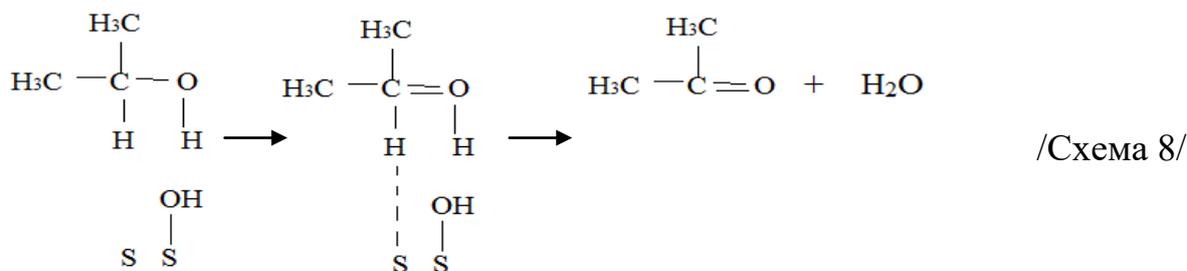
Было установлено, что по первому пути спирт превращается только на простой системе ZnO, а бинарные системы TiO₂/ZnO и Cr₂O₃/ZnO – по второму пути. Механизм E₁ осуществляется через промежуточный алкоксидный комплекса, образованный за счет кислотно-основных центров Льюиса Zn²⁺-O²⁻. Дальнейшее формирование олефина приводит к отрыву β-водорода и образования карбоаниона с последующим отщеплением молекулы воды. Авторами было показано, что ZnO обладает сильными основными центрами, содержащие анионы кислорода, которые и катализируют реакцию дегидратации, протекающей по механизму E₁. Иначе протекает механизм E₂, в котором OH-группу и β-водород одновременно адсорбируются на кислотном центре Льюиса и основном центре Бренстеда, таких как Ti⁴⁺-O²⁻ и Cr³⁺-O²⁻. Механизм протекает только через образование прочно хемосорбированного комплекса, без образования карбоаниона. Введение в структуру катализатора более электроотрицательных катионов (Ti⁴⁺, Cr³⁺) увеличивает прочность связи OH-группы и β-водорода с поверхностью, тем самым способствуя образованию олефина.

Исследование взаимодействия изопропанола на оксиде ванадия (V), описанном в работе [21], дало возможность авторам предположить, что дегидратация спирта начинается с одноточечной адсорбции на катионе ванадия

V^{4+} (S_1) с последующей двухточечной адсорбцией на V^{4+} и V^{5+} (S_2). В этом случае пропилен образуется по механизму E_2 (схема 7):



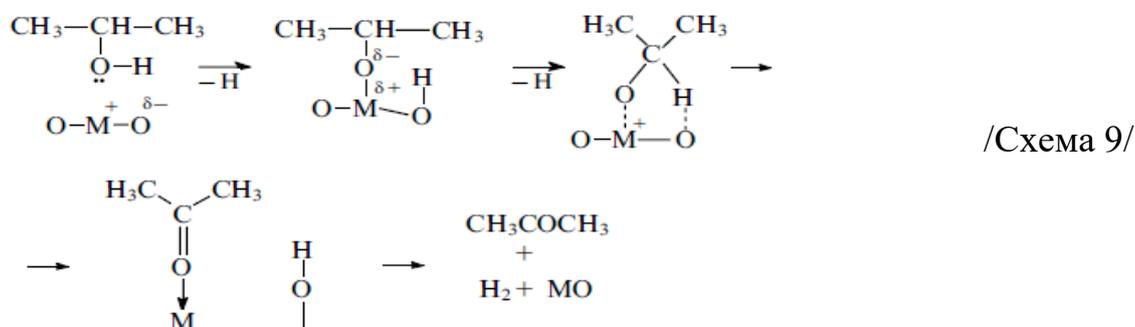
Такое присоединение спирта к поверхности ОН-группы и β -водорода приводит к деформации связей. Подобным образом может быть получен и ацетон по механизму двухточечной адсорбции (схема 8):



Следует отметить еще один важный класс катализаторов – фосфаты, который практически все могут участвовать в кислотно-основных реакциях органического синтеза. В литературном обзоре работы [22] рассмотрен процесс дегидратации изопропанола на метафосфатах магния, кальция и бария. Установлено, что наличие большего количества поверхностных РОН-групп определяет высокую каталитическую активность и селективность метафосфатов и именно они являются активными центрами разложения спирта. Поверхность смешанных фосфатов типа $\text{CrPO}_4\text{-AlPO}_4$ также содержит кислотные группы [22]. Было показано, что присутствие AlPO_4 увеличивает кислотные и каталитические свойства в реакции дегидратации на CrPO_4 . Изучив превращение изопропилового спирта на этих системах, было показано, что спирт превращается в олефин на кислотном центре, а в ацетон – на основном. Таким образом, по селективности продуктов можно оценить соотношение льюисовских и брэндстедовских центров на поверхности таких катализаторов.

Дегидрирование спиртов. При дегидрировании спиртов на оксидной поверхности в ИК-спектрах также обнаруживаются полосы, отвечающие алкоксидным структурам, но для протекания реакции в этом направлении необходимо наличие по соседству с кислотным центром сильного основного (нуклеофильного) центра.

Согласно данным работы [23], в которой изучались превращения пропанола-2 при 150°C на Fe₂O₃, конверсия изопропилового спирта наблюдалась только в отсутствие слабо связанного спирта (схема 9), блокирующего соседние центры, т.е. протекание реакции по ассоциативному механизму здесь невозможно.

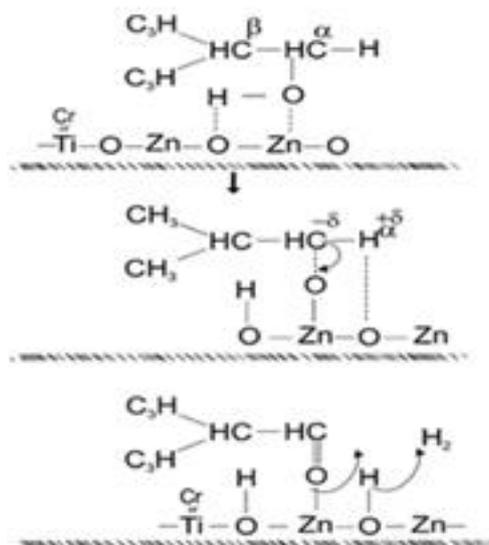


ИК-полосы при 2910 и 2960 см⁻¹, наблюдающиеся при дегидрировании изопропанола, были приписаны еноляту, который является промежуточным звеном между алкоксидным комплексом и конечным продуктом.

В литературном обзоре работы [22] ИК-спектроскопическим методом было установлено существование поверхностных алкоголятов на поверхности хром-молибденового оксидного катализатора в процессе адсорбции спиртов. Показано, что образуемые еноляты превращаются в карбонильные соединения через стадию образования альдегидоподобного поверхностного соединения. Различия в спектральных проявлениях алкоголятов, образующихся при адсорбции изопропанола на поверхности оксида хрома и Cr-Mo-O, ярко прослеживается по полосам поглощений $\nu(\text{C}=\text{O})$ - и $\nu(\text{C}-\text{H})$ -колебаний и обусловлены образованием алкоксидных групп на поверхности хром-молибденового оксидного катализатора с участием ионов молибдена.

Образование промежуточного алкоксидного комплекса в реакции дегидрирования на оксиде цинка было показано в работе [20]. Дегидрирование

изобутанола начинается с хемосорбции гидроксильной группы на кислотном центре $Zn^{2+}-O^2$, расщеплением связи O–H и образованием алкоксидного комплекса (схема 10).



/Схема 10/

Адсорбция α -водорода на основном центре комплекса способствует дальнейшему образованию альдегида. Введение ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} способствует формированию центров, которые могут стабилизировать промежуточные алкоксидные группировки. Поэтому $Ti-O-Zn$ и $Cr-O-Zn$ группы являются эффективными центрами реакции дегидрирования.

В работе представлены результаты исследования окисления метанола на монослойном V_2O_5/TiO_2 катализаторе [24]. Показано, что в мягких условиях реакция протекает преимущественно по двум конкурирующим маршрутам, приводящим к образованию диметоксиметана и метилформиата. В условиях реакции методом ИК-спектроскопии на поверхности катализатора идентифицированы адсорбированные молекулы метанола, метокси-группы, диоксиметиленовые и формиатные группы. Установлено, что диоксиметиленовые комплексы являются интермедиатами образования диметоксиметана, а реакция поверхностных формиатов с метанолом приводит к образованию метилформиата. Согласно данным *in situ* РФЭС и XANES спектроскопии при окислении метанола происходит обратимое восстановление катионов V^{5+} до V^{4+} и V^{3+} , в то время как состояние катионов титана не меняется. Следовательно, по мнению авторов,

реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму с участием кислорода оксидных ванадиевых форм.

Таким образом, мнения разных авторов о промежуточных соединениях реакции каталитического дегидрирования алифатических спиртов расходятся меньше, чем в случае реакции дегидратации. В реакции дегидрирования наряду с образованием алкоксидных группировок возможно и образование енолятов или енолят-анионов.

В литературе мало данных, относящихся к каталитическим системам, обладающих проводящими свойствами **твердых электролитов (ТЭЛ)** с ионной и электронно-ионной проводимостью.

Ионные (суперионные) проводники – твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные - стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величины проводимости, сравнимые с характеристиками сильных жидких электролитов. В отличие от жидких, твердые электролиты показывают проводимость или катионов или анионов, но не обоих. К носителям тока с катионной проводимостью относятся NASICON, а с анионной проводимостью – BIMEVOX с небольшим вкладом электронной проводимости.

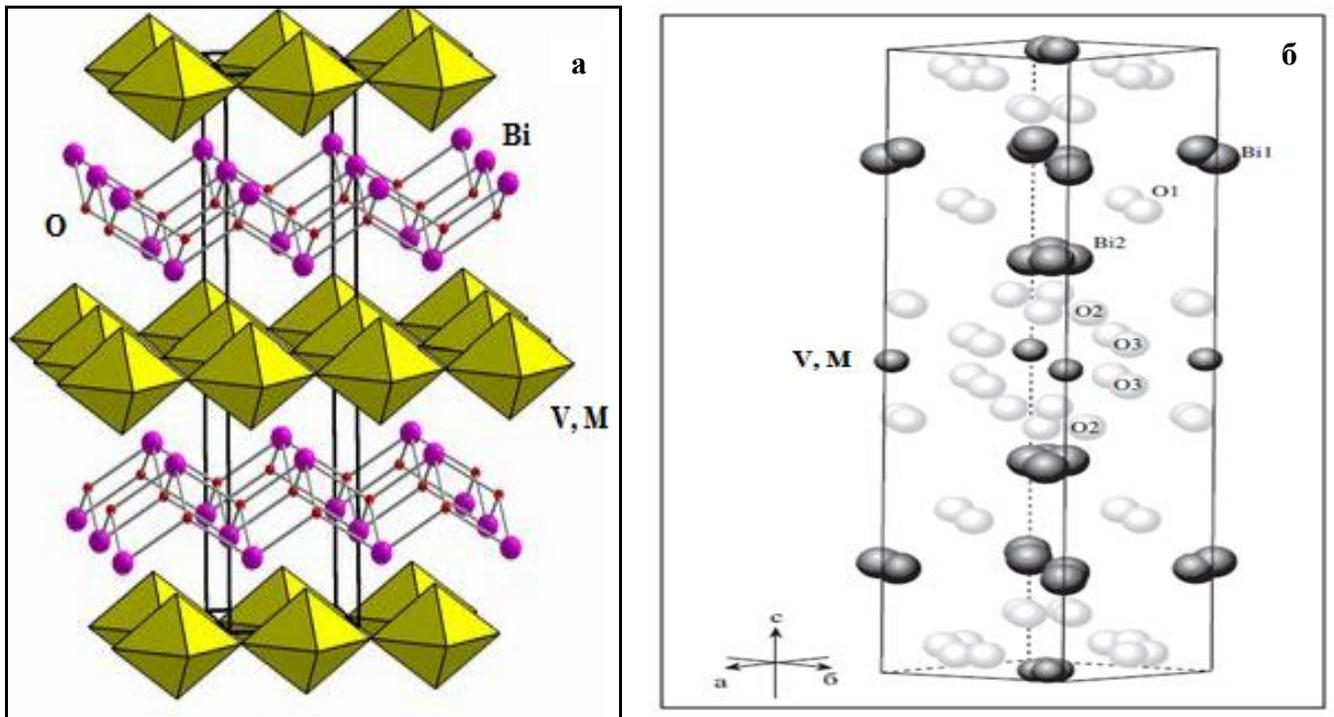
1.2. Перовскиты семейства сложных оксидов висмута и ванадия с различными металлами /BIMEVOX/

Последние несколько десятилетий внимание исследователей привлекает новый класс кислород-ионных проводников. Данные материалы получили название фаз Ауривиллиуса [25], в честь ученого впервые сообщившего об их свойствах как сегнетоэлектриков. Первые публикации об их высокой проводимости ($\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при температуре 600°C) появляются только в 70-80-х годах [26-28].

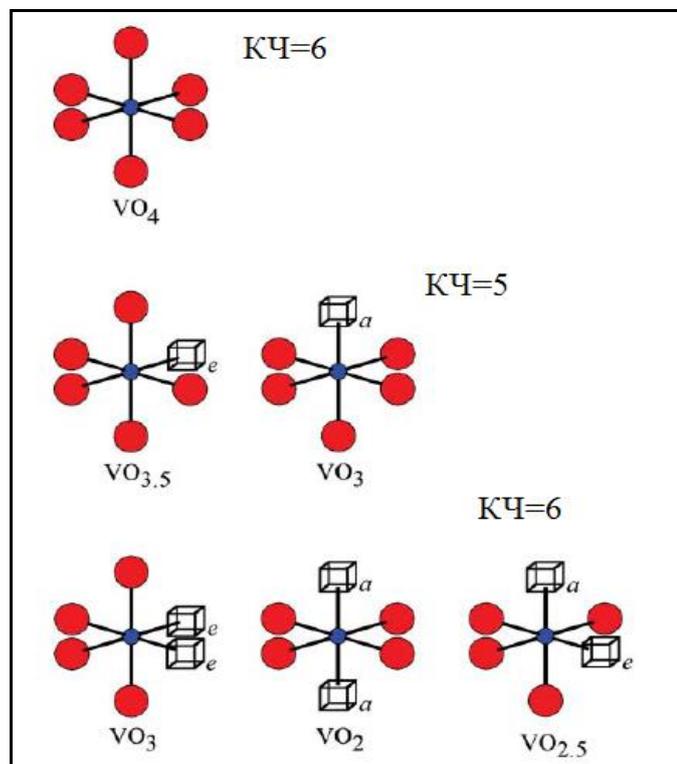
1.2.1. Структура, получение, физико-химические свойства, области применения

К фазам Ауривиллиуса можно отнести достаточно большее семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных материалов [29-31]. Чистый и модифицированный катионами различной природы ванадаты висмута образуют семейство соединений BIMEVOX, которые в настоящее время активно исследуются [32,33].

Структура. Химический состав ванадата висмута описывается общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$. В кристаллической структуре перовскита катионы Bi^{3+} находятся в тетраэдрической координации, а катионы V^{5+} – в октаэдрической. Ионы висмута Bi^{3+} образуют слои катионов $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов $[\text{VO}_{3,5-\delta}\square_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$, имеющими «естественные» вакансии анионной подрешетки (\square), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Слои $[\text{VO}_{3,5-\delta}\square_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$ разбиты в ряды из тетраэдров и кислород-дефицитных октаэдров [31]. Кислородные вакансии, которые вовлечены в ионную проводимость, расположены в центральной части вокруг атомов ванадия в октаэдрах, что видно из **рис.1.1** [34]. При увеличении числа кислородных вакансий в оксидах $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ координационное число катиона ванадия может понижаться от 6 до 4 или 5 (**рис.1.2**) [35]. Можно ожидать существование твердых растворов, где различные катионы металлов будут замещать ванадий и формировать твердые растворы, выделенные в отдельное семейство BIMEVOX [36].



Рисонок 1.1 – Структура и элементарная ячейка $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ [34]



Рисонок 1.2 – Координационное окружение ванадия в BIMEVOX [36]:
а – экваториальные вакансии, е – апикальные вакансии

Однофазный $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ – это твердый раствор, содержащий от 66.7 до 70.4 мол.% Bi_2O_3 . Ванадат висмута может существовать в нескольких полиморфных модификациях – α (моноклинная структура), β (ромбическая), γ (тетрагональная). Тетрагональная γ -модификация занимает особое место в ряду полиморфных модификаций ванадата висмута благодаря высоким транспортным характеристикам при сравнительно низких температурах [36,37]. Кислородное окружение вокруг атома ванадия V–O в $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ можно представить четырьмя полиэдрами (**рис. 1.3**): октаэдр (а), тетраэдр (б), тригональная бипирамида (в), тригональная пирамида (г) с межатомными расстояниями, сравнимыми с размерами атома кислорода [38]. Для такой структуры слоя электропроводность отдельных кристаллов в γ -фазе в высокой степени анизотропна.

Приведем некоторые литературные данные из диссертационной работы Мурашевой В.В., в которой исследовались строение и свойства твердых растворов, полученных на основе ванадата висмута [39].

В ИК-спектрах двойного ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ имеются полосы поглощения в области $\sim 500 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний V–O в полиэдре VO_5 , $\sim 610 \text{ см}^{-1}$ – полиэдр VO_4 , а также широкая полоса поглощения в области $\sim 700\text{-}850 \text{ см}^{-1}$ – колебания в полиэдре VO_6 (**рис. 1.4**).

Полиморфные модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ имеют «основную» ромбическую элементарную ячейку с усредненными параметрами: $a_m \approx 5.53 \text{ \AA}$, $b_m \approx 5.61 \text{ \AA}$, $c_m \approx 15.28 \text{ \AA}$ при 20°C . Для различных модификаций можно записать параметры ячейки a, b, c:

$$\begin{array}{ll} \alpha \text{ – моноклинная:} & a \approx 6a_m, b \approx b_m, c \approx c_m \\ \beta \text{ – ромбическая:} & a \approx 2a_m, b \approx b_m, c \approx c_m \\ \gamma \text{ – тетрагональная:} & a \approx a_m/\sqrt{2}, c \approx c_m \end{array}$$

В семействе BIMEVOX для формирования растворов с α -, β -, γ - типом структуры в качестве замещающего ванадий катиона М могут быть использованы ионы практически любого зарядового состояния (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} и др.).

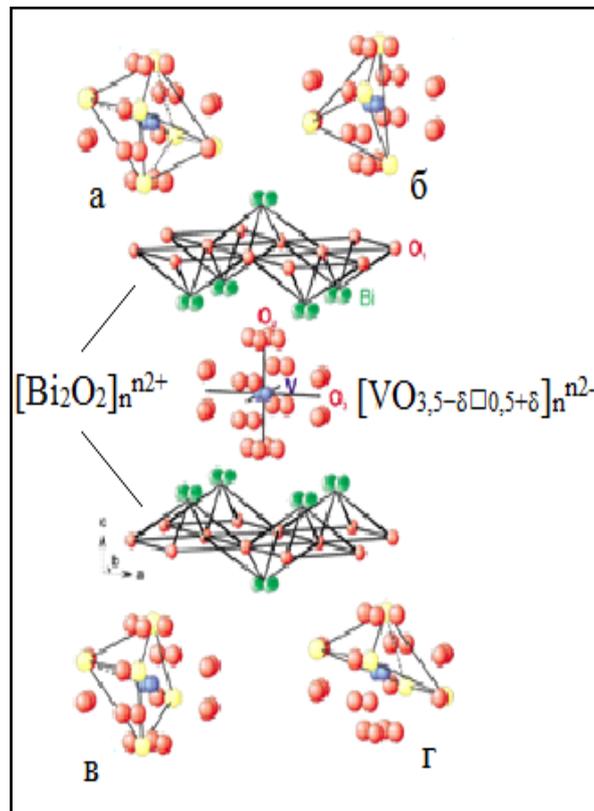


Рисунок 1.3 – Варианты окружения V–O в $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ [38]

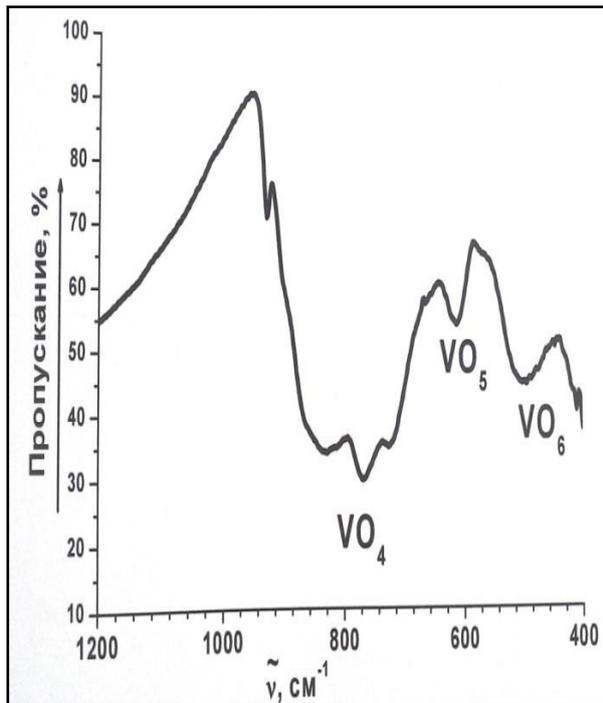


Рисунок 1.4 – ИК-спектр ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ [39 с.52]

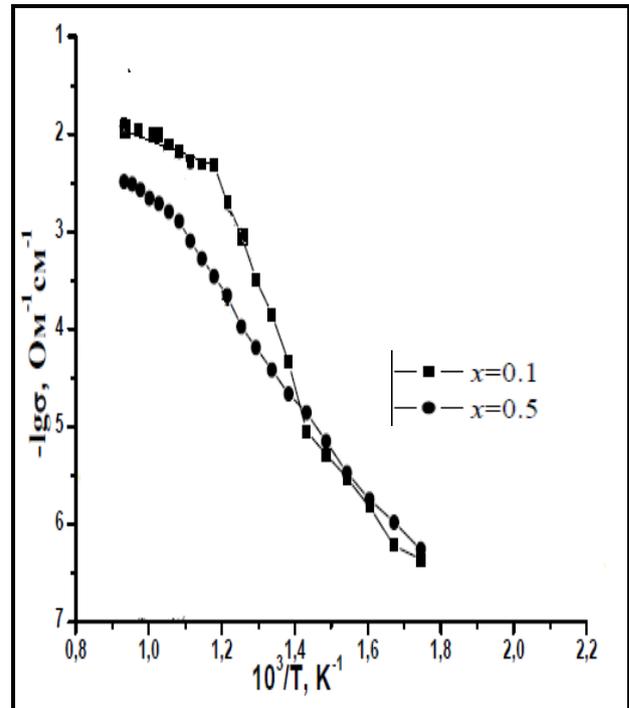


Рисунок 1.5 – Проводимость BIFEVOX, полученного методом твердофазного синтеза [46]

При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в α -моноклинной или β -орторомбической модификации, при увеличении концентрации катиона происходит образование γ -тетрагональной высокопроводящей модификации [40]. Модифицирование составов твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ путем замещений катионов V^{5+} преимущественно направлено на стабилизацию тетрагональной модификации, у которой наблюдается наибольшая проводимость при наименьшем значении энергии активации [32,41]. Структурные изменения позволяют получать катализаторы и адсорбенты с прогнозируемыми свойствами.

Получение. Двойной ванадат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ и твердые растворы состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где М – высокозарядные катионы, получают разными методами: гидротермальный синтез [42], цитратно-нитратный метод [42-44,46] и пиролиз полимерно-солевых композиций [42,45,46] с использованием жидких прекурсоров.

Чаще всего висмутсодержащие оксидные соединения получают из смесей оксидов или карбонатов соответствующих веществ по классической **керамической методике (метод твердофазного синтеза)**. Сначала стехиометрические смеси исходных оксидов висмута (III), ванадия (V) и металла-допанта гомогенизируют в этаноле. Далее проводят ступенчатый отжиг таблетированной шихты при заданных температурах 500-800°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры и перетиранием после каждого отжига [47-49]. Однако в этом случае проблематично получить однородность зерен и малые размеры частиц порошка, т.к. от этого зависит стабилизация γ -модификации.

Имеется мнение, что $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ в строго стехиометрической форме практически не существует. Методом РФА было установлено, что в Bi_2O_3 - V_2O_5 уже на первой стадии образуются промежуточные продукты состава $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ и BiVO_4 , присутствующие вплоть до конца синтеза. Многие авторы появление BiVO_4 при синтезе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ связывают с возможностью замещения ванадия

висмутом в его подрешетке, а саму примесь не учитывают, считая ванадат висмута однофазным [36,50].

Авторы работы [51] изучали фазообразование $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$. На кривой ДТА наблюдался экзотермический эффект при 550°C , что свидетельствовало об образовании двойного ванадата. По данным ДТА и РФА при введении оксидов металлов различной степени окисления температура начала взаимодействия понижается до 450°C , а при 500°C на рентгенограммах уже фиксируются рефлекс ванадата висмута. Образование фазы $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ и твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ на ее основе заканчивается при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ в зависимости от типа оксида.

При введении в исходную смесь ванадат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ оксидов низкозарядных катионов (например, Fe, Cu) практически во всех случаях в качестве промежуточных фаз на средних стадиях синтеза образуются ванадаты соответствующих металлов, например, ванадаты меди $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_{10}$, железа $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ и феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В работе [52] установлено, что конечным продуктом синтеза BiFeVOX в области концентраций $0.2 < x < 0.7$ является твердый раствор $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ со структурой γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ (пространственная группа $I4/mmm$). При росте концентрации внедряющего катиона до $x = 0.7$ на рентгенограммах появляются рефлекс примесных фаз: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При малом содержании железа $x < 0.1$ происходит формирование моноклинной α -структуры (пространственная группа $C2/m$). Область существования β -модификации ограничена концентрацией с $x = 0.175$.

Таким образом, при заданных концентрациях вводимого допанта образуется твердый раствор определенного типа. Кроме того, замещающие ионы отличаются по заряду и ионному радиусу от V^{5+} и Bi^{3+} , что ценно для регулирования каталитических свойств таких систем.

Физико-химические свойства и применение:

а) Электронно-ионная проводимость. В литературе имеется много работ, посвященных изучению электропроводности твердых растворов типа BiMeVOX

[37,41]. Однако, общепризнанная теория ионного транспорта в данных материалах отсутствует. Замещение ионов ванадия оказывает влияние на структурный тип перовскита и формирование структурных дефектов, ответственных за мобильность кислорода в кристаллической решетке, что отражается на их транспортных свойствах [36,41,53]. Помимо этого природу высокой анионной проводимости в оксидах семейства VIMEVOX связывают с высокой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода в «ванадиевом» слое и способностью катионов находиться в различном координационном окружении, речь о котором шла выше. На проводимость VIMEVOX влияет также и метод синтеза [52].

Авторы работы [34] с помощью квантовых методов расчета установили взаимосвязь между особенностями электронного спектра, химической связью и транспортными свойствами высокопроводящей γ -модификации $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$. При моделировании электронной структуры $\gamma\text{-V}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ с помощью линейного метода ЛМТО авторы учитывали разные варианты разупорядочения по позициям $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ (рис. 1.1). Предложено пять модификаций кислородных вакансий. Анализ химических взаимодействий, выполненный по расширенному методу Хюккеля показал, что заселенность перекрываний кристаллических орбиталей для связи $\text{V}-\text{O}$ выше, чем для связи $\text{V}-\text{O}$. Результаты расчетов суммарных заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей показали слабое связывание кислорода с ближайшими атомами металла координационного окружения, что предпочтительно для транспорта атом кислорода в γ -структуре по сравнению с β -модификацией. Таким образом, по мнению авторов, ионный транспорт в высокопроводящей γ -фазе $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ осуществляется с участием атомов кислорода типа $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$. Что было подтверждено и в работах [38, 54].

б) Фазовые переходы. Фазовые переходы в сложных оксидах висмута связывают с несколькими факторами. Во-первых, фазовые переходы, происходящие за счет упорядочения вакансий кислородной подрешетке, были изучены с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии

(ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА) в работах [53, 55]. При переходе $\alpha \leftrightarrow \beta$ в режиме нагрев-охлаждение на полученных кривых наблюдался гистерезис. В результате проведения рентгенодифракционного анализа в кристалле $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ были обнаружены изменения в структуре при переходе от моноклинной α -фазы в β -ромбическую, а затем в тетрагональную γ -модификацию.

Во-вторых, данные работы [50] указывают, что при нагревании твердого раствора $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ возможна потеря кислорода, приводящая к восстановлению V^{5+} до V^{4+} . Именно восстановление способствует переходу от ромбической модификации в тетрагональную, изученного в [51].

Вид температурных зависимостей общей проводимости является типичным для сложных ванадатов висмута. На **рис. 1.5** в качестве примера приведены температурные зависимости проводимости BIFEVOX [46]. При малых концентрациях допантов на зависимости $\lg\sigma-10^3/T$ наблюдаются изломы от прямолинейных высокотемпературных участков к прямолинейным низкотемпературным. При малых концентрациях допанта наблюдаются типичные $\gamma \rightarrow \beta$ (850 К) и $\beta \rightarrow \alpha$ (725 К) последовательные фазовые переходы, отвечающие смене структур и характеризующиеся изменением энергии активации проводимости твердых растворов. Переход в упорядоченную γ -модификацию при понижении температуры сопровождается сменой наклона зависимости $\lg\sigma-10^3/T$ и повышением энергии активации до 0,5-0,7 эВ [46].

в) Применение. Особое внимание к сложным анионодефицитным перовскитам со смешанной электрон-ионной проводимостью обусловлено тем, что они могут быть использованы в качестве катодов и анодов высокотемпературных электрохимических устройств [56,57], в том числе в твердооксидных топливных элементах [58, 59], кислородопроводящих керамических мембран [60-63]. Твердые электролиты с перовскитоподобной структурой являются хорошими катализаторами реакций окисления, например, удаления выхлопных газов от дизельного топлива [60,64,65], а также реакций окисления-восстановления субстратов различной природы [60,66,67].

1.2.2. Каталитические свойства перовскитов

Сложные ванадаты висмута с перовскитоподобной структурой представляют определенный интерес для катализа, так как они обладают высокой термической стабильностью и способны к замещению ванадия поливалентными катионами различного радиуса в различном соотношении при сохранении структуры. Благодаря таким замещениям увеличивается не только каталитическая активность, но и подвижность кислорода, тем самым создавая дополнительные окислительно-восстановительные центры.

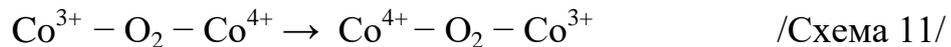
Несмотря на большой объем данных по структурным и электрофизическим характеристикам BiMgVO_x , в литературе очень ограничено количество работ, посвященных изучению их каталитических свойств, в том числе и в реакциях с участием спиртов. В связи с этим, мы рассмотрим некоторые реакции, на перовскитоподобных катализаторах разного состава.

Большое количество работ посвящено реакциям окисления различных веществ с участием перовскитов [68-70], т.к. с их помощью можно исследовать зарядовое состояние металлов и структурные дефекты поверхности. В 70-е годы Либби и Педерсен открыли возможность использования перовскитов для окисления углеводородов [71], в том числе, парафинов, олефинов, ароматических и кислородсодержащих органических соединений [72]. Механизм превращений углеводородов в основном состоит в том, что сорбированный на ионе металла углеводород окисляется кислородом решетки катализатора. Металл при этом восстанавливается в низшее валентное состояние, а затем вновь взаимодействует с кислородом и переходит в первоначальную форму.

В работе [70] изучено окисление CO на модифицированных манганитах лантана в интервале температур 200-300°C. Установлено, что высокой активностью в реакции окисления, сопоставимой с активностью оксидов марганца, обладают дефектные перовскиты. Авторы сделали вывод о малом влиянии слабосвязанного кислорода на процесс окисления CO .

При изучении окисления угарного газа авторами работы [68] было обнаружено, что в сложном оксиде кобальта кислород, связанный с замещающим

катионом, принимает непосредственное участие в каталитической реакции (схема 11),



при этом дефектность кислородной подрешетки сложного оксида является решающим фактором, влияющим на его активность в этом процессе. Авторы считают, что полное окисление осуществляется за счет адсорбированного кислорода, тогда как в парциальном окислении участвует решеточный кислород катализатора. Этот факт был подтвержден и в реакции окисления метанола [69], в которой ионы кислорода играют роль адсорбционных и активационных центров. Активность сложных оксидов кобальта зависит также от степени окисления и электронной конфигурации ионов кобальта на поверхности катализатора. Поскольку взаимодействие кислорода с поверхностью катализатора включает стадию ионизации, следовательно, подвижность электронов способствует высокой активности, зависящей от состава и структуры оксида.

В работе [73] изучали каталитическое окисления метанола на аниондефицитных кобальтатах. Полная конверсия спирта достигалась при 230-250°C. Это говорит о том, что превращение спирта протекает на центрах, в состав которых не входит подвижный кислород (подвижность кислорода возрастает только с 550°C).

Различия в каталитической активности оксидных материалов нельзя интерпретировать различиями в подвижности решеточного кислорода, на возможность участия которого указывал еще Боресков [74]. Так в работе [59] было установлено, что подвижный кислород не является активным центром окисления метанола на $\text{Bi}_2\text{V}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{5.4}$, а, по всей видимости, центр катализа – это ионная пара $\text{O}^{2-}-\text{M}^{n+}$.

Каталитическая активность в реакции окисления СО на ванадате лантана, допированного ионами меди и церия, была изучена и в работе [75]. Авторами было установлено, что метод синтеза влияет на активность: так ванадат лантана, синтезированный по стандартной керамической методике, проявил более высокую активность по сравнению с образцами, полученными по методу

полимерно-солевых композиций. Показано, что с увеличением содержания ионов церия в $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ происходит увеличение каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода. При введении меди в качестве второго допанта каталитическая активность увеличивается скачком. При постоянном количестве цезия каталитическая активность увеличивается и с увеличением содержания меди, тогда как при фиксированном содержании меди количество цезия не влияет на нее. Это позволило сделать авторам вывод о том, что не ион цезия является активным каталитическим центром в реакции окисления CO, а катион меди, имеющий переменную степень окисления.

Теми же авторами [75] было показано, что сложные ванадаты висмута являются неэффективными катализаторами реакции окисления сажи. Но добавление ионов цезия позволяет значительно увеличить их активность. При двойном допировании цезием и медью также наблюдается рост каталитической активности, который может быть связано, по мнению авторов, с появлением двух типов каталитических центров. Ионы меди, способные менять степень окисления, являются источником электронов, а ионы цезия – центрами неустойчивых карбонатных комплексов. Данные центры, по-видимому, не оказывают негативного влияния друг на друга, а наоборот возникает аддитивный эффект. Поэтому, в присутствии элемента, способного изменять степень окисления, скорость распада активного карбонатного комплекса увеличивается, что приводит к росту активности.

В изучении процесса каталитического окисления углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_3$ на BINIVOX в работе [76] было установлено, что никель-содержащий ванадат способен окислять до 25% метана в синтез-газ при 650°C , что является низкой температурой для такой реакции. Каталитическое дегидрирование $\text{C}_2\text{-C}_3$ проходит через стадию образования олефинов с последующим окислением до монооксида углерода.

Те же авторы в работе [60] при изучении каталитического дегидрирования и окисления пропана и пропилена на медь- и кобальт-замещенных BIMEVOX установили, что каталитическое поведение VICUVOX и VICOVOX близко к

BINIVOX. Активными центрами поверхности являются катионы висмута, ванадия и ионы модификатора. Природа допирующего металла влияет только на частичное окисление олефина, в то время, как влияние иона-модификатора на окисление алкана не выявлено. Эти выводы были подтверждены в работе [56], в которой изучалось каталитическое дегидрирование пропана на сложном медьсодержащем ванадате висмута состава $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$.

Таким образом, допирование малозарядными ионами структуры перовскита приводит к высокой каталитической активности в процессах мягкого окисления и дегидрирования олефина, и малой эффективности для глубокого окисления углеводородов. По всей видимости, это связано с образованием связи между координационно ненасыщенным 3d-металлом и избыточной электронной плотностью C=C связи.

Отметим еще и другой аспект интереса к сложным ванадатам, у которых обнаружена и фотокаталитическая активность. Например, в работе [77] изучено фоторазложение родамина В под воздействием УФ-облучения на двойном ванадате висмута и установлено, что образцы, полученные методом соосаждения имеют высокую фотокаталитическую активность, по сравнению с образцами полученными по керамической технологии. Таким образом, фотоактивность связана с удельной поверхностью образцов, которая, как известно, различна в зависимости от метода синтеза.

Действительно, морфология и структурный фактор играет важную роль у такого типа реакций, что было подтверждено в исследовании [78], в котором было изучено УФ-разложение органических красителей (родамина В (Rh В) и метиленового синего (МС)) на α - и γ - ванадатах висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и показано, что моноклинная α -структура более активна по сравнению с тетрагональной γ -модификацией, что связано с разной структурой фаз и различием в удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$ в 2 раза больше у α - фазы).

1.3. Сложные натрий-цирконий фосфаты семейства /NASICON/

Большее внимание химиков-катализаторов привлекает еще один класс твердых электролитов, обладающих высокой катионной проводимостью. Среди таковых можно отметить фосфаты поливалентных элементов со структурой NASICON (Na Super Ionic CONductor) [79], отличающихся высокой подвижностью катионов при сравнительно низких температурах и обладающих термической и химической устойчивостью [80].

Высокая ионная проводимость в фазах переменного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ была обнаружена Хонгом в 1976 г. [81,82]. Проводимость электролита $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($\sigma \approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 300°C) оказалась сравнимой с проводимостью Na- β -глинозема, что обусловило значительный интерес к семейству NASICON.

1.3.1. Строение, получение, физико-химические свойства, области применения

Строение. Структурное семейство NASICON образуют фосфаты поливалентных элементов общей формулой $\text{MA}_2(\text{PO}_4)_3$, где М – ионы щелочных металлов (Li, Na, K), а катион А – ионы переходных 3d-металлов (Zr, Th, Fe, Sc и др.). К этому структурному типу принадлежит также природный минерал коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, впервые описанный в работе [83].

В плане моделирования новых соединений с заданными свойствами наибольший интерес вызывает натрий-цирконий фосфаты /NZP/. Каркасная кристаллическая структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (группа симметрии $R\bar{3}c$, $a = 8.804 \text{ \AA}$, $c = 22.758 \text{ \AA}$) составлена из тетраэдров PO_4 , соединенных по вершинам с октаэдрами AO_6 . Основу структуры составляет трехмерная связь, образующая каркас смешанного типа из дискретных AO_6 и одиночных PO_4 [79]. В объединении полиэдров разного сорта в единый структурный мотив участвуют все атомы кислорода, т.е. каждый октаэдр соединен с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр – с четырьмя октаэдрами. Ионы M^+ занимают 2 набора положений: ионы М(1) лежат в искаженных $[\text{MO}_6]$ – октаэдрах, а М(2) – в пустотах каркаса,

образованных 10 атомами кислорода. На **рис. 1.6** изображена каркасная структура NASICON, состоящая из тетраэдров и октаэдров. Здесь же показаны протяженные каналы проводимости с позициями проводящих ионов M1 и M2.

Согласно литературным данным, на ИК-спектрах NZP можно выделить отдельные полосы, характеризующие колебаниям фосфат-анионов [84]:

- ~ 550-645 см^{-1} , относящиеся к ассиметричным деформационные колебания иона PO_4 [85];
- ~ 910-1100 см^{-1} – валентные симметричные и ассиметричные колебания иона PO_4 ;
- ~ 1200 см^{-1} – вклад электронной плотности Zr в колебание связи P–O;
- ~ 710-750 см^{-1} – вклад пирофосфатных связей.

Структура NASICON доказывается методом РФА: на дифрактограммах имеется максимсальная относительная интенсивность дифракционных максимумов при углах 2θ : 20.1, 23.2, 28.0, 30.8 и 35.2 [85]. Помимо этого, часто наряду с целевой фазой фиксируется в значительном количестве и пирофосфат циркония ZrP_2O_7 .

Получение. Существует обширная литература о методиках синтеза фосфатов состава $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, принадлежащих к семейству NASICON. Основные подходы к синтезу основаны на реакциях, протекающих в твердых фазах [81,82,86-88], в растворах [89-96], в расплавах хлоридов и нитратов щелочных металлов [96], а также на получении полимерных пленок из фосфатов и нитратов соответствующих металлов [97].

Наибольшее распространение из керамических методик получил метод **твердофазного синтеза** $\text{MA}_2(\text{PO}_4)_3$. В качестве исходных веществ чаще всего используют хлориды, нитраты, карбонаты или оксиды соответствующих металлов M и A. Тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов (**рис.1.7а**) подвергают термообработке при определенных температурах с

промежуточным диспергированием на каждой стадии. Недостатки твердофазного синтеза заключаются в том, что для образования конечного продукта требуется длительное время, более высокие, чем в других методах синтеза, температуры отжига и тщательное диспергирование порошков на каждой стадии [98]. Повысить реакционную способность шихты позволяет механохимическое активирование [99], которое способствует образованию новых активных центров на поверхности.

Другой вариант твердофазного синтеза, при котором $MA_2(PO_4)_3$ образуется при более низкой температуре (50-150°C), основан на использовании реакции гидрофосфата d-металла и среднего фосфата щелочного металла [100]:



Последние годы внимание многих исследователей направлено на усовершенствование *растворных технологий* – методов «мокрой» или «растворной» химии. На **рис.1.8** показаны сравнительные схемы процессов синтеза материалов NASICON с помощью этих различных методов. Данные методики приводят к образованию гелей: например, в процессе соосаждения гидроксидов из растворов алкоколятов [89-92] или во время синтеза прекурсоров из солей лимонной кислоты [93]. Последний вариант является основой цитратного метода, предложенного Печини [94].

Гидротермальный метод [95,97] позволяет расширить область существования жидкой фазы и осуществить синтез фосфатов с хорошо сформированными кристаллами при невысоких температурах (200-350°C).

Самую большую популярность среди растворных технологий получил «*золь-гель*» синтез NASICON, основанного на гелеобразовании в водных золях или гидролитической полимеризации алкоксидов и других органических соединений металлов (**рис.1.7б**). Стехиометрические количества водных растворов солей щелочных и переходного металлов сливают при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляют раствор фосфорной кислоты. Полученный гель высушивают при $\sim 80^\circ\text{C}$ с дальнейшей поэтапной термообработкой и диспергированием.

На **рис. 1.9** показана схема синтеза порошка NASICON золь-гель методом из прекурсоров лимонной кислоты [96]. На первом этапе P_2O_5 растворяют в дистиллированной воде с образованием растворов фосфорной кислоты (H_3PO_4). Затем растворы натриевой и циркониевой солей лимонной кислоты смешивают с полученными водными растворами в соотношениях, соответствующих элементному составу $NaZr_2(PO_4)_3$. Для того чтобы величина pH раствора оставалась равной 6, необходимо постоянное добавление аммония. В процессе дальнейшего нагрева происходит удаление воды и полимеризация осадка с образованием аморфного геля. Из прекурсоров NASICON может быть синтезирован в процессе дальнейшей температурной обработки: кристаллизация протекает при $T \sim 900-1100^\circ$.

К преимуществам растворных технологий относятся простота приготовления и контроля состава растворов, размера и морфологии частиц порошков, а также достижения высокой степени гомогенности и чистоты продуктов. Время процесса сокращается, а температура получения продукта понижается по сравнению с условиями взаимодействия в твердой фазе.

Анализ литературы, посвященной синтезу фосфатов состава $MA_2(PO_4)_3$, показывает, что при синтезе химически однородных фосфатов следует применять прекурсоры с определенными и воспроизводимыми химическим и фазовым составом и активностью, что обеспечивает формирование конечных кристаллических продуктов при более низких температурах [101].

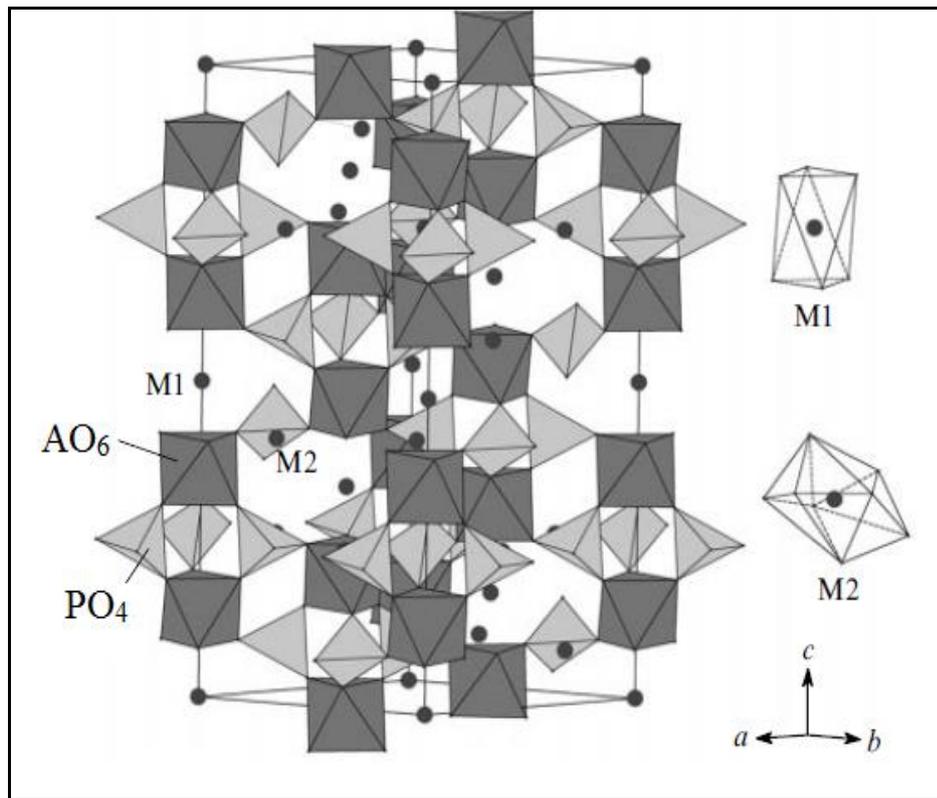


Рисунок 1.6 – Структура NASICON [96]

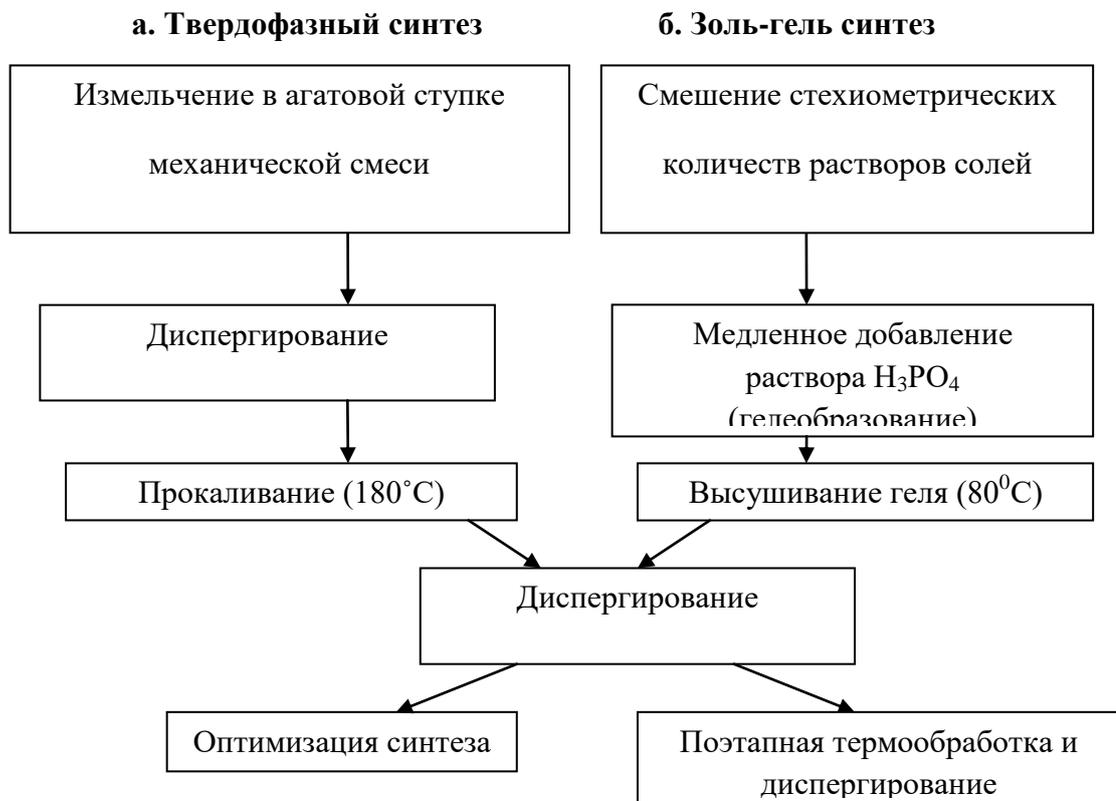


Рисунок 1.7 – Схемы получения фосфатов $MA_2(PO_4)_3$

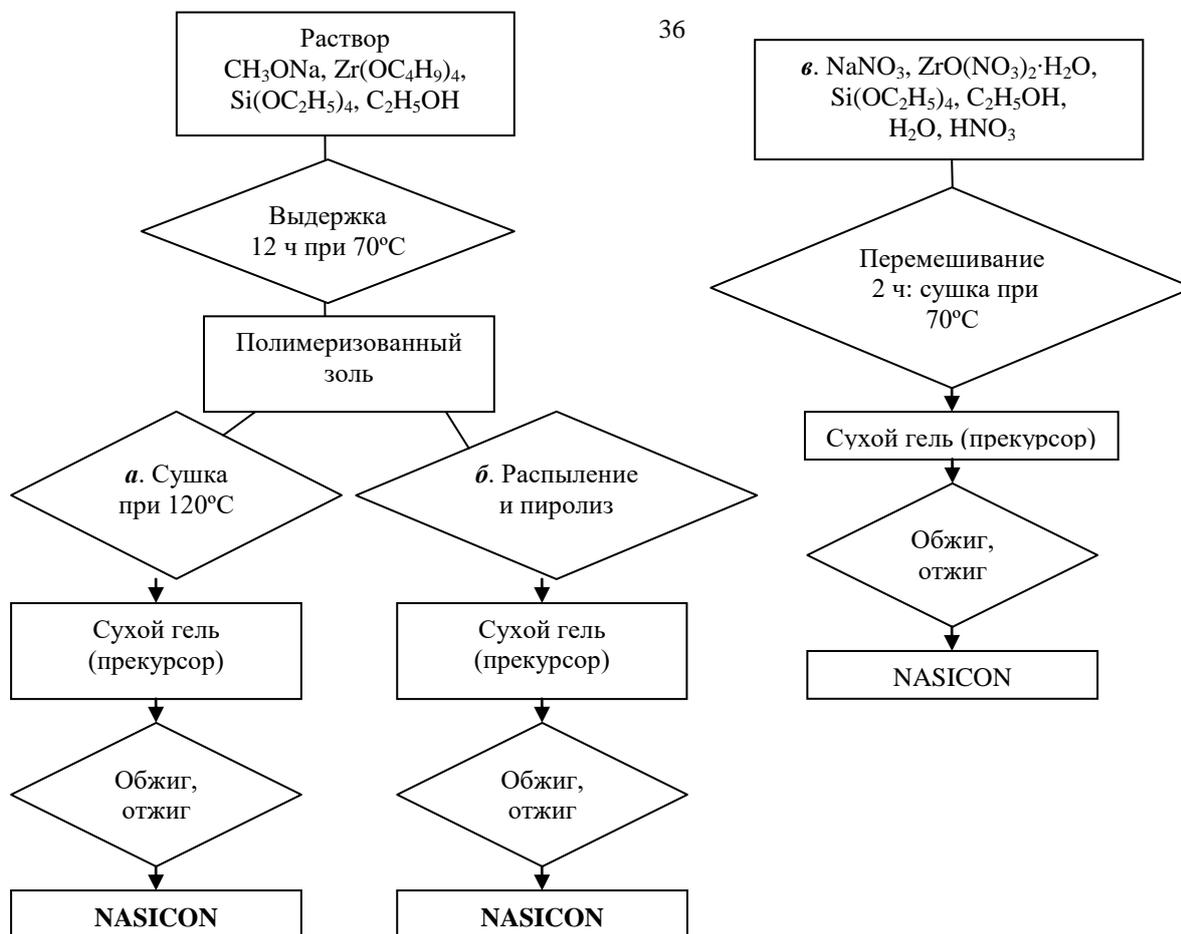


Рисунок 1.8 – Методы синтеза NASICON. а — пиролиз алкоксидов; б — пиролиз распыленного раствора; в — осаждение из водного раствора

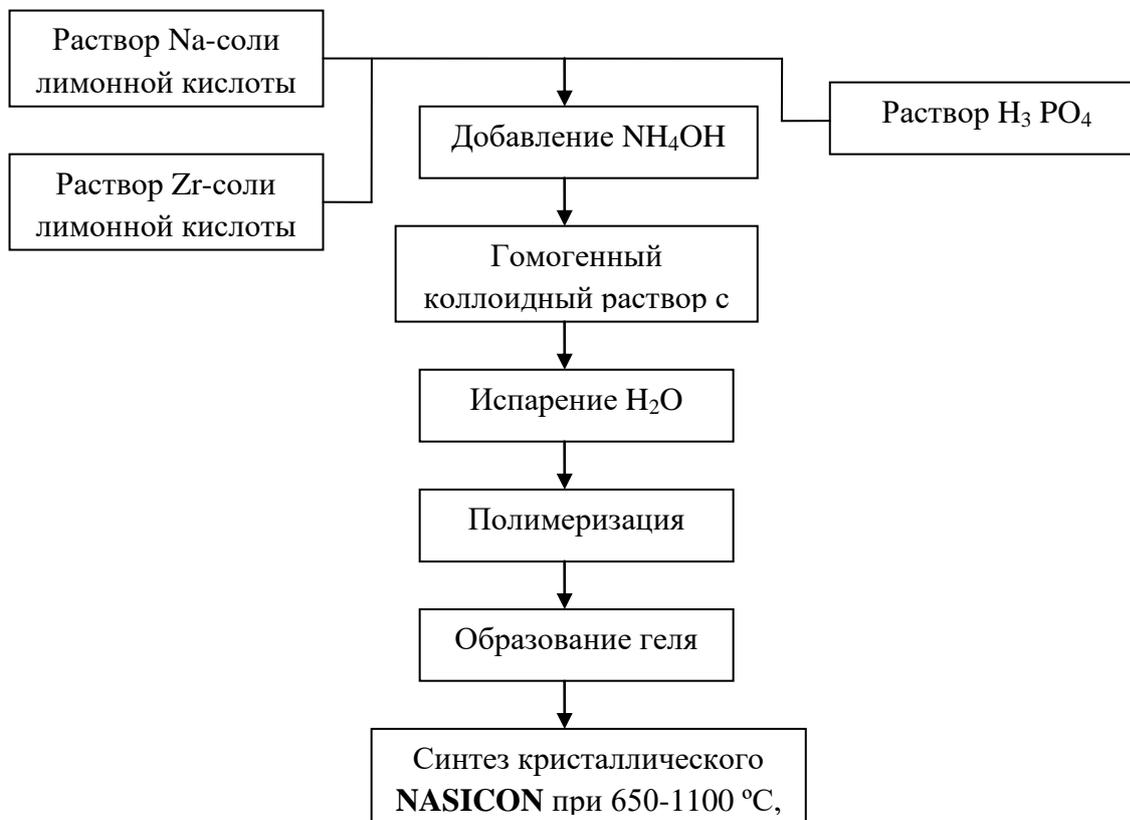


Рисунок 1.9 – Схема получения мелкодисперсного порошка NASICON золь-гель методом

Физико-химические свойства и применение:

а) Ионная проводимость. Вовлечение всех атомов кислорода в структуре NASICON в связь с высокозарядными катионами, позволяет значительно уменьшить их электронодонорные свойства. Это в сочетании с частичной занятостью внекаркасных полостей ионами натрия и отсутствием стерических затруднений при перемещении последних приводит к высокой катионной проводимости [79, 102].

Уровень проводимости фосфатов $MA_2(PO_4)_3$ можно регулировать путем изменения размеров проводящих каналов посредством гетеровалентного замещения каркасообразующих катионов, что позволяет изменять заселенность вакантных мест подвижными ионами в кристаллической решетке [103, 104]. Частичное замещение ионов А в фосфатах $MA_2(PO_4)_3$ катионами металлов в более низких степенях окисления приводит к увеличению концентрации ионов М во внекаркасных позициях, что сопровождается ростом ионной проводимости [103]. Аналогично, замещение ионов А на ионы с более высоким зарядом приводит к формированию повышенной концентрации катионных вакансий.

Для измерений электропроводности чисто фосфатного NASICON, т.е. $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP), были использованы [105, 106] монокристаллические образцы, ориентированные вдоль разных кристаллографических направлений. Результаты измерений объемной проводимости кристаллов при различных температурах приведены на **рис. 1.10**. Основная особенность полученных температурных зависимостей $\sigma = f(T)$ заключается в существовании точки излома в области $T \approx 200-270^\circ\text{C}$, что фиксируется при измерении по всем направлениям: энергии активации проводимости составляют 0.29 и 6.52 эВ в высоко- и низкотемпературной областях соответственно. Для объяснения наблюдаемых эффектов рассматриваются структурные особенности NZP. Ионы натрия могут находиться между ZrO_6 -октаэдрами, занимая позиции М1 в искаженных кислородных октаэдрах либо позиции М2 в неправильных кислородных полостях (рис. 1.6). При комнатной температуре все ионы Na^+ полностью заселяют только позиции М1, а все позиции М2 остаются вакантными. При высоких температурах

ионы Na^+ начинают частично занимать позиции M2, поэтому каналы проводимости связывают позиции M1 и M2, образуя трехмерную сеть. В этом случае лимитирующим фактором переноса ионов Na^+ будет переход $\text{M1} \rightarrow \text{M2}$, который включается в «каналы проводимости» по всем кристаллографическим направлениям.

Согласно исследованиям [107], в кристаллах NZP при низких температурах может происходить расщепление кислородных позиций (статическое разупорядочение), которое исчезает в высокотемпературной области ($T \approx 700^\circ\text{C}$). Этот факт подтверждается и нелинейными температурными изменениями постоянных решетки: разрыв наблюдается в диапазоне $280\text{--}480^\circ\text{C}$, однако в [106] указано на аномальное поведение параметров элементарной ячейки выше 200°C (рис. 1.11).

б) Теплофизические свойства. Изучение теплофизических свойств соединений со структурой NZP таких как – теплоемкость, теплопроводность и теплового расширения – позволяет определять термостойкость материала при его тепловой обработке в ходе производства или использовании.

Для различных представителей семейства NZP удельная теплоемкость составляет $200\text{--}600 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ в интервале $273\text{--}650 \text{ K}$ (рис.1.12) и при $T > 500 \text{ K}$ изменяется незначительно [108,109]. Важным свойством теплоемкости является практическая независимость от макроструктуры материала – распределению пор по размерам и форме. Большинство веществ семейства NZP обладают анизотропией теплового расширения и значительным, по абсолютной величине, термическим коэффициентом линейного расширения. Когда нагревают соединение, например $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, самые слабые связи Na–O удлиняются больше, чем прочные связи Zr–O и P–O. Размер тригональной антипризмы вокруг позиции M1 (рис.1.6) при нагревании увеличивается и удлиняет колонку из полиэдров вдоль оси c, вследствие чего связанные по вершинам октаэдры ZrO_6 и PO_4 разворачиваются, что вызывает искажение углов в полиэдрах [96].

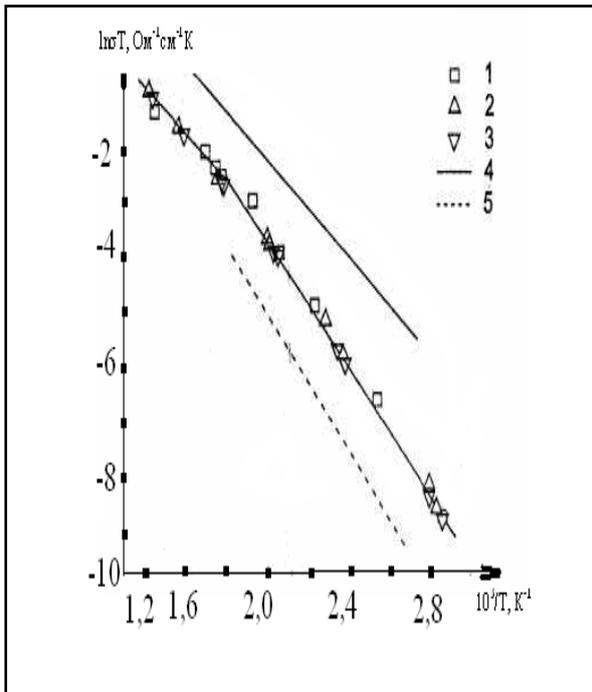


Рисунок 1.10 – Проводимость $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.
1-3 – монокристалл; 4 – монокристалл;
5 – керамика

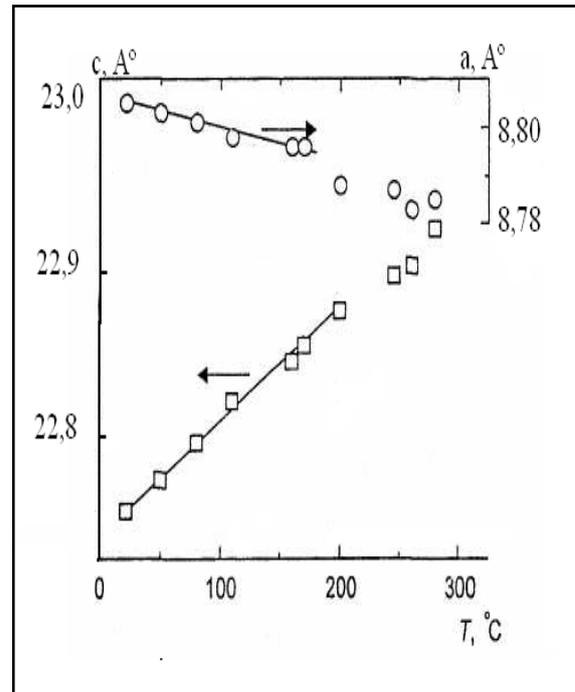


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости постоянных решетки монокристаллов

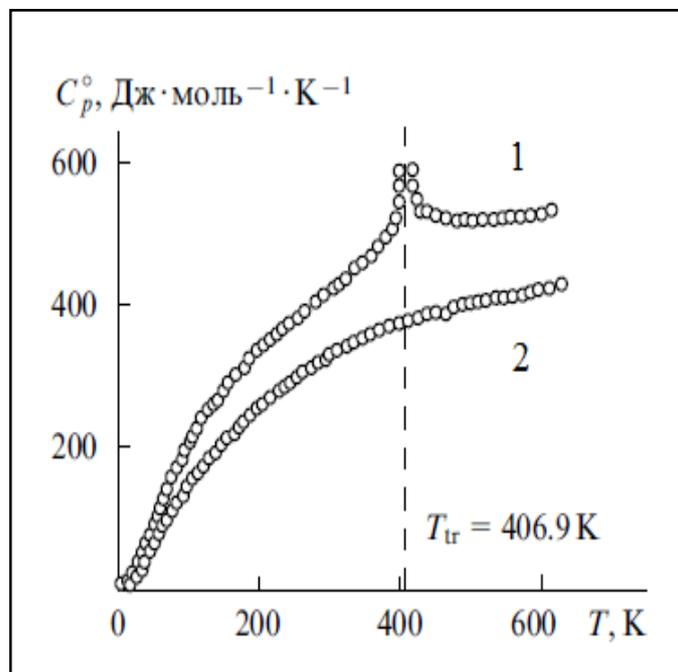


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости теплоемкости $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (1) и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2). T_{tr} – температура фазового перехода

Для прогноза областей применения и совершенствования технологии изготовления керамики необходимо знать ее теплопроводность. Уменьшение пористости в структуре NZP повышает стойкость к механическому разрушению, а ее увеличение приводит к повышению теплоизоляционных свойств системы. Керамики семейства NZP при нулевой пористости имеют меньшую теплопроводность ($0.5-1.4 \text{ Вт}\times\text{м}^{-1}\times\text{К}^{-1}$ в интервале 298-673 К), чем диоксид кремния ($1.95-2.44 \text{ Вт}\times\text{м}^{-1}\times\text{К}^{-1}$ в интервале 373-1673 К) – главный компонент промышленных огнеупоров.

в) Применение. Сложные натрий-цирконий фосфаты типа NASICON используются как модельные системы для изучения явления изоморфизма, а также механизмов теплового расширения кристаллических фосфатных материалов [110,111] и ионной проводимости. Материалы, входящие в семейство NASICON, перспективны как эффективные люминофоры [112,113]. На основе сложных фосфатов натрия создаются высокочувствительные сенсоры для детектирования и определения концентрации выхлопных газов (CO_2 , CO, NH_3 , H_2S , SO_2) [114-116]. Представляется перспективным использовать NASICON в виде нанесенных тонкопленочных материалов для приборов на основе твердотельных ионных проводников [117].

Как уже отмечалось выше, состав NZP легко варьировать, замещая полностью или частично ионы натрия или ионы циркония. Целенаправленное введение в структуру NZP различных ионов открывает перспективы использования таких веществ в качестве активных и селективных катализаторов с микропористой структурой, которую образуют каналы ионной проводимости [22,84,118-121].

1.3.2. Каталитические свойства натрий-цирконий фосфатов /NZP/

Согласно литературным данным, на поверхности сложных натрий-цирконий фосфатов /NZP/ могут протекать как кислотно-основные (например, реакции дегидратации), так и окислительно-восстановительные реакции (дегидрирования), что обсуждалось в разделе 1.2.

Способность каркаса $A_2(PO_4)_3^{-1}$ удерживать катионы одного элемента в разных степенях окисления (например, Cu^+ и Cu^{+2}) способствует протеканию обратимых окислительно-восстановительных реакций, что позволяет использовать такие фосфаты, как $CuZr_2(PO_4)_3$ в качестве катализаторов дегидрирования спиртов [122]. Введение ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в эти структуры создает новые окислительно-восстановительные центры [123], так добавление ионов Cu^{2+} стимулирует реакцию дегидрирования циклогексана [124]. Сложные фосфаты $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $M = Mn, Co, Cu$ являются активными катализаторами изомеризации алканов и их селективного окисления [99]. В процессах изомеризации пентана и гексана в области температур 450-550°C натрий-цирконий фосфаты проявили большую активность с селективностью по продуктам превращения 50-100%. Большая каталитическая активность, по мнению авторов, связана с поверхностной концентрацией сильных Льюисовских центров.

Замещенные сложные фосфаты циркония – активные катализаторы в превращениях одноатомных спиртов. Исследование структуры синтезированных сложных фосфатов семейства NASICON проводятся на протяжении 15 лет в НГГУ им. Н.И. Лобачевского. В совместных работах с ИНХС РАН им. А.В.Топчиева и РУДН изучаются каталитические свойства таких систем. Активность сложных фосфатов зависит от природы компенсатора и его положения в структуре NASICON.

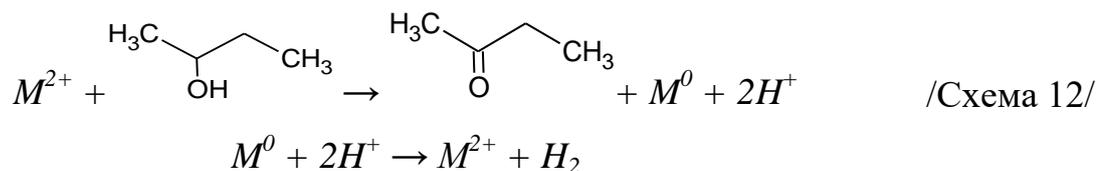
Впервые каталитическая активность сложных фосфатов была исследована в превращениях изопропанола в работе [22]. Показано, что на двойном натрий-цирконий фосфате $NaZr_2(PO_4)_3$ протекает только реакция внутримолекулярной дегидратации. Замещение ионов натрия катионами цезия влияет на процесс разложения спирта и в продуктах образуется простой эфир. Замена на ионы 3d-металлов катионов натрия или циркония приводит к частичному изменению направления процесса, наблюдается параллельно протекающая реакция дегидрирования. По мнению авторов, в состав активных центров поверхности,

ответственных за превращение спирта, входят ионы-модификаторы и окружающее его анионы кислорода каркаса, т.е. ионная пара $M^{n+}-O^{2-}$.

Модификация натрий-цирконий-фосфатов /NZP/ путем внедрения в каркас ионов переходных металлов позволяет регулировать селективность и избирательность окислительно-восстановительных процессов. Так в случае образцов состава $Na_{1-x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$, катализирующих реакции дегидрирования и дегидратации бутиловых спиртов [119, 125] было показано, что содержание меди, а также строение спирта влияют на скорость и селективность реакции дегидратации. С увеличением содержания меди, замещающей ионы натрия, изменяется активность и селективность. В ряду бутанол-2→изобутанол→бутанол-1 выявлено уменьшение общей конверсии спирта и селективности по отношению к реакции дегидратации, что связано с изменением кажущейся энергии активации этой реакции, которая зависит от прочности связи спирта с поверхностью. Для дегидрирования ряд активности противоположный: бутанол-1→изобутанол→бутанол-2. Также ранее этими авторами было показано [126], что на двойном натрий-цирконий фосфате протекает только реакция дегидратации спирта C_4 . Это позволило сделать вывод о том, что ион циркония не является центром реакции дегидрирования, для которой необходим центр M^{n+} с переменной степенью окисления, участвующий в процессах восстановления-реокисления [121,127].

Замещение катионов циркония ионами 3d-металлов (Cu, Co, Zn) в анионной части тройного ортофосфата циркония $Na_3ZrM(PO_4)_3$ [128] влияет на природу и число каталитически активных центров и, как следствие, приводит к увеличению активности в реакции дегидрирования на примере бутанола-2. Рост активности в ряду $Zn \rightarrow Co \rightarrow Cu$ связан с увеличением предэкспоненциального множителя ($\ln N_0$), характеризующий число активных центров поверхности. Значения $\ln N_0$ и экспериментальных энергий активации реакции дегидрирования линейно коррелируют с потенциалом восстановления двухвалентных ионов E_{Redox}^0 . По мнению авторов, чем легче ион-компенсатор обменивается электронами со

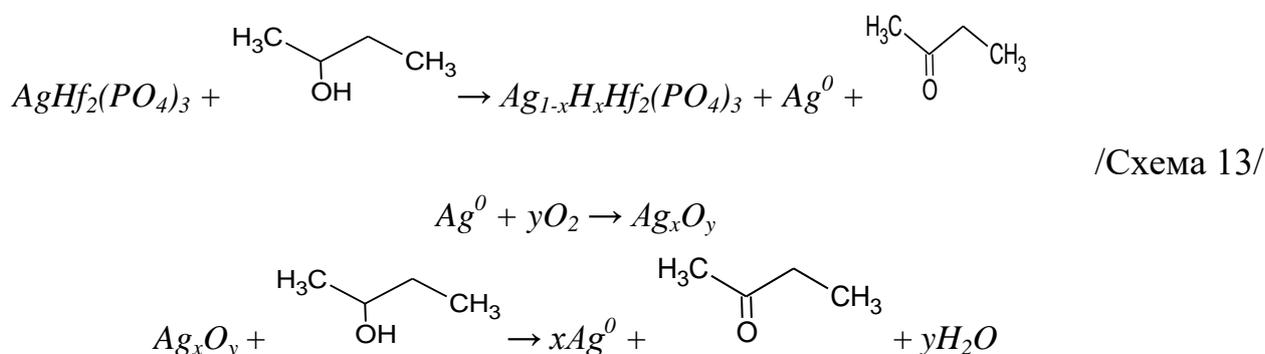
спиртом и водородом, тем выше селективность превращения спирта в кетон, которое идет по схеме 12:



По всей видимости, лимитирующая стадия реакции дегидрирования связана с обратимым изменением зарядового состояния активного центра тройного Na-Zr-M-фосфата, в который входит ион-компенсатор M^{2+} .

В работе [129] исследовали влияние замещения ионов циркония в $AgZr_2(PO_4)_3$ на катионы гафния $AgHf_2(PO_4)_3$ с близкими кристаллографическими характеристиками, а также их каталитические свойства в превращениях бутанола-2. Было подтверждено влияние центрального катиона в фосфатной структуре на активность образцов. Так значения энергий активации реакции дегидрирования составляют 72 и 40 кДж/моль для циркония и гафния соответственно. Это позволило сделать вывод о положительном влиянии катионов гафния на окислительно-восстановительный процесс.

Позже ряд авторов в работе [121] изучали окислительное дегидрирование бутанола-2 на сложном серебро-гафний-фосфате $AgHf_2(PO_4)_3$. Было показано, что реакция дегидратации подавлялась полностью в присутствии кислорода. Спирт взаимодействует с катализатором с образованием метилэтилкетона, металлического серебра и протонированной формы катализатора по следующей схеме 13:

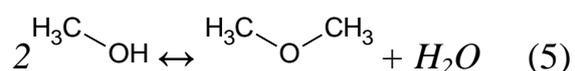


Введение кислорода в реакцию увеличивает роль реакции дегидрирования за счет взаимодействия металлического серебра с кислородом с образованием оксида серебра Ag_xO_y , который, по мнению авторов, очень активный.

При исследовании каталитических свойств $AgZr_2(PO_4)_3$ и $CuZr_2(PO_4)_3$ [84] в превращениях этанола было показано, что изучаемые системы могут выступать эффективными катализаторами синтеза ацетальдегида. В качестве активных центров являются частицы введенного металла (Ag и Cu), которые восстанавливаются в процессе взаимодействия катализатора с восстановительной реакционной средой. Максимальные селективности по целевому продукту для Cu-содержащего катализатора (84%) наблюдаются в условиях дегидрирования, а для Ag-содержащих систем (79-99%) – окислительного дегидрирования.

Для каталитических превращений этанола в работе [130] исследовано влияние катионных и анионных замещений в двойном фосфате циркония на ионы щелочных и d-металлов. Показано, что образцы, полученные по методу Печени (см. раздел 1.3.1), более активны по сравнению с образцами, синтезированными по стандартной керамической методике, удельная поверхность которых отличается в 10-15 раз. В зависимости от состава сложного фосфата и температуры в продуктах реакции можно было наблюдать диэтиловый эфир, ацетальдегид, этилен и углеводороды C_3-C_4 . По мнению авторов, активными центрами поверхности выступают центры Льюиса (например, Zr^{4+}), на которых и происходит адсорбция спирта. Замещение циркония катионами d-металлов инициирует перераспределение электронной плотности между ионами, оказывающее существенное влияние на реакционную способность этих центров.

Авторы [131] изучали каталитические свойства щелочно-земельных цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения $M_xZr_2(PO_4)_3$ ($x = 1$, M – Na, K, Rb, Cs; $x = 0.5$, M – Mg, Ca, Ba) в реакции дегидратации метанола, продуктом которой является диметиловый эфир. Все исследованные фосфаты показали воспроизводимую в разных сериях опытов каталитическую активность в реакции дегидратации метанола:



Наименее активным катализатором по выходу продуктов межмолекулярной дегидратации спирта был фосфат рубидия-циркония (при температуре 693 К конверсия метанола достигала лишь 11%). Изученные фосфаты по каталитической активности располагаются в ряд: $Zr_3(PO_4)_4 \approx NaZr_2(PO_4)_3 > KZr_2(PO_4)_3 > Mg_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 \approx CsZr_2(PO_4)_3 \approx Ca_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 > Ba_{0,5}Zr_2(PO_4)_3 > RbZr_2(PO_4)_3$. В работе [132] также исследовалась каталитическая активность сложных фосфатов с двумя ионами-допантами $M^{2+}_{0,5(1+x)}M^{3+}_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba$; $M^{3+} = Fe, Cr$) в реакциях превращения метанола. Все фосфаты имели высокую степень превращения спирта ($\sim 90\%$) и показали хорошую воспроизводимость. Продуктов реакции дегидрирования обнаружено не было. По мнению авторов этих работ, активность исследованных фосфатов в реакции дегидратации метанола связана с их кислотными свойствами. На их поверхности присутствуют кислотные центры Бренстеда, группы –ОН, которые при отрыве протона образуют соответствующие анионы, и Льюиса – координационно-ненасыщенные катионы (Zr^{4+}), обладающие высоким зарядом и поляризующим действием (акцепторы электронной плотности), которые и являются возможными центрами адсорбции спирта [133,134].

Введение не только ионов, но и оксидных группировок в структуру двойного фосфата циркония позволило координально изменить каталитический процесс с участием метанола. Так те же авторы в работе [135] изучали каталитическую активность сложного молибдат-фосфата циркония общей формулой $Na_{1-y}Zr_2(MoO_4)_y(PO_4)_{3-y}$ ($y=0, 0.25, 0.5$) в инертной атмосфере аргона. В результате было установлено, что на базовом фосфате $NaZr_2(PO_4)_3$, т.е. при содержании $(MoO_4)_{y=0}$, протекает межмолекулярная дегидратация со 100% селективностью по диметиловому эфиру, что в 2-5 раз больше, по сравнению с результатами работы [131]. Введение молибдатной группировки способствует созданию активных центров реакций дегидрировании и внутримолекулярной дегидратации (в продуктах наблюдается формальдегид). Так при содержании $(MoO_4)_{y=0.25}$ фосфат становится более активным в реакции дегидратации и менее активным в дегидрировании метанола, по сравнению с $(MoO_4)_{y=0.5}$. Замена аргоновой

атмосферы на кислородную позволило увеличить активность обоих образцов в реакции окислительно-восстановительного типа. Таким образом, авторы пришли к выводу, что активность $\text{MoO}_4\text{-NZZP}$ зависит от свойств поверхности и содержания оксида молибдена в составе фосфата.

Таким образом, сложные фосфаты сохраняют каркасное строение кристаллической решетки типа NASICON при катионном и анионном замещении различными ионами, в том числе и ионами с прогнозируемой каталитической активностью. Результатом таких замещений является регулирование направления параллельно протекающих химических реакций, изменение выхода целевых продуктов и устойчивость к дезактивации.

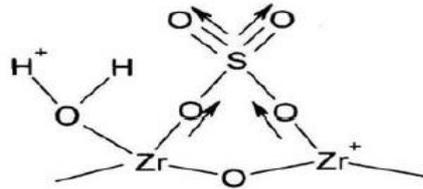
1.4. Модифицирование катализаторов химической и плазмохимической обработками

1.4.1. Изменение кислотных свойств поверхности катализаторов нанесением фосфатных и сульфатных групп

Для усиления кислотной функции поверхности катализатора её модифицируют анионами (анион-модифицированные оксиды металлов и реже сами металлы). Чаще всего используется введение на поверхность соединений серы или фосфора. Анион-модифицирование катализаторов позволяет увеличить избирательность и селективность конкретно заданного процесса, например промотированный $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является высокоактивным катализатором изомеризации и олигомеризации бутенов, а также алкилирования изобутана бутенами [136].

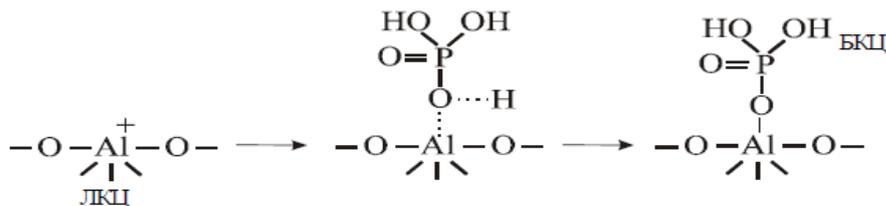
В исследовании [137,138] проводили сульфатирование оксидов металлов с целью получения экологических видов топлива. Авторы отметили, что наибольшее увеличение кислотности поверхности наблюдалось у ZrO_2 [137]. Для сульфатсодержащих оксидов алюминия, титана и циркония было установлено наличие Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), связанных с группами M-OH . Кроме того, для сульфатированных оксидов титана и циркония предполагают возникновение дополнительного типа протона, расположенного между атомами

кислорода группы SO_4^{2-} и кислородом ближайшей группы $\text{M}-\text{OH}$. Прокаливание образцов после сульфатирования приводит к формированию Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), представляющих собой координационно ненасыщенные катионы металлов [136], согласно схеме.



/Схема 14/

Авторы работы [139] установили, что промотирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фосфорной кислотой приводит к увеличению селективности и выхода продукта в процессе аммонолиза уксусной кислоты. Вероятно, что H_3PO_4 при нанесении взаимодействует с ЛКЦ, блокирует их и способствует формированию БКЦ (см. схему 15), ответственных за реакцию аммонилиза.



/Схема 15/

Повышение концентрации активных центров Брендстеда было подтверждено методом неводного индикаторного титрования, который показал изменение концентрации КЦ в зависимости от кислотной функции Гаммета H_0 адсорбируемого индикатора.

Введение анион-модифицирующих добавок позволяют увеличить не только активность материалов в кислотно-основных превращениях, но и, в некоторых случаях, активировать реакции, идущие по окислительно-восстановительному механизму. Этот факт был подтвержден в работе [140], в которой изучались промотированные фосфорной кислотой серебряные катализаторы окисления этиленгликоля. Нанесение PO_4^{3-} на поверхность Ag -образца повышало конверсию спирта, селективность целевого продукта и снижало протекание побочных реакций по сравнению с непромотированным катализатором. Авторы показали, что под воздействием реакционной среды промотированный Ag -

катализатор способен образовывать металлические частицы, взаимодействующие с кислородом и стабилизированные фосфатными группами, которые и являются центрами окисления этиленгликоля.

Таким образом, поверхность сульфатированных и фосфотированных металлов и металл-оксидных катализаторов обладает свойствами сильных твердых кислот, что позволяет в мягких условиях проводить реакции превращения углеводов и кислородсодержащих соединений.

1.4.2. Влияние плазмохимической обработки на кислотность и активность фосфатных и оксидных катализаторов

Функциональные свойства оксидных и фосфатных катализаторов могут быть изменены в результате нетрадиционных физико-химических воздействий, например, лазерного, радиационного облучения и различных видов плазмы, которые положительно влияют на адсорбционные и каталитические характеристики. Под действием плазмы может изменяться элементный состав и степень окисления атомов поверхностного слоя, т.е. окислительно-восстановительные свойства материала.

Использование плазмохимических обработок (ПХО) оксидных и фосфатных катализаторов активно исследуется последние 15 лет на Химическом факультете МГУ (лаборатория катализа и газовой электрохимии) и на кафедре физической и коллоидной химии РУДН. Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются агрессивные реагенты.

Одним из эффективных плазмохимических методов активирования поверхности адсорбентов и катализаторов является обработка в газовом разряде [141, 142]. Особый интерес представляет низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде, аргоне, парах воды и воздухе. Преимущество воздействия низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на твердое тело обусловлено режимом ее существования: низкие давления плазмообразующих газов (0.1-2 мм рт. ст.), низкие температуры (373-673 К), малые времена воздействия (до нескольких минут), достаточно большие концентрации активных частиц.

В результате плазмохимической обработки в относительно мягких условиях тлеющего разряда на поверхности формируются структурные дефекты [143] и, как следствие, образуются центры с новыми свойствами. Поэтому плазму используют для синтеза каталитически активных веществ, нанесения промотирующих добавок на поверхность, активирования и регенерации катализаторов, модифицирования силикагелей, цементов, цеолитов [144,145]. Было установлено, что обработка в кислородной и аргоновой плазмах повышает однородность и селективность сорбентов, используемых в газовой хроматографии, а также активность, стабильность и селективность катализаторов на основе цеолитов [144].

В работах [146,147] исследовалось влияние плазмохимических обработок в различных условиях на активность и селективность нанесенных платиновых катализаторов дегидрирования циклогексана. Результаты РФА [147] показали, что у образцов, после взаимодействия с ВЧ-Н₂-плазмой, наблюдается перестройкой структуры, которая проявляется в изменении формы частиц платины, а после каталитических опытов она восстанавливается. После обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в О₂ средний диаметр частицы уменьшается на ~15% и снижается активность в реакции дегидрирования за счет роста энергии активации и уменьшения числа активных центров на единицу поверхности.

В исследовании [148] изучалось влияние кислородной и водородной плазмы тлеющего разряда на активность и кислотность поверхности нанесенных катализаторов Мⁿ⁺-ZrO₂ (Мⁿ⁺ = Ag⁺, Cu²⁺, Au³⁺). После обработки плазмой кислорода каталитическая активность в дегидрировании бутанола-2 увеличивается, что связано с уменьшением энергии активации реакции. Установлено, что скорость дегидрирования спирта (E_a) уменьшается в ряду Ag→Au→Cu, что линейно коррелирует с потенциалом восстановления активного центра Мⁿ⁺. По мнению авторов, значение E⁰_{redox} можно использовать как критерий активности Мⁿ⁺-ZrO₂ при учете разной степени восстановления Мⁿ⁺ – активного центра реакции дегидрирования спирта. В условиях катализа плазма в кислороде обладает восстановительными свойствами и, как следствие, уменьшает

зарядовое состояние промотирующих ионов, что подтверждается линейной зависимостью энергии активации дегидрирования от ионного радиуса однозарядных катионов. Обработка в водородной плазме не приводит к увеличению каталитической активности M^{n+} - ZrO_2 , т.к. не влияет на нанесенные металлы, вследствие чего происходит восстановление M^{n+} до металлической фазы, которая мало активна в катализе. Кислотность поверхности по данным тест-адсорбции пиридина после ПХО в O_2 растет в том же ряду, что и каталитическая активность, а после ПХО в H_2 изменяется мало, что и подтверждает наличие восстановленных форм M^0 , не являющихся кислотными центрами.

В серии работ проведенных в нашей лаборатории изучалось влияние плазмохимической обработки (ПХО) на адсорбционно-каталитические свойства сложных фосфатов циркония семейства NZP [125,126,149-151]. Каталитическая активность образцов семейства $Na_{1-x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$, где $x = 0.15, 0.25, 0.35$, была исследована в превращениях бутанола-2 [125,126]. Установлено, что после ПХО в кислороде активность в дегидрировании полностью подавляется, а выход олефинов увеличивается в 1.5-3 раза. Эффект обработки заключается в образовании центров, на которых энергия связи спирта с поверхностью понижена. Обнаружено, что каталитическая активность также зависит и от содержания ионов меди, которые входят в состав активных центров. Исследование кислотности поверхности до и после ПХО по адсорбции пиридина показало, что она линейно возрастает с увеличением содержания катионов меди, а также с ростом температуры и длительности адсорбции. Последнее указывает на миграцию тест-молекул в микропоры (каналы проводимости) фосфата, которой способствуют находящиеся в них ионы Cu^{2+} [150].

В работе [125] изучали влияние природы плазмообразующего газа для модификации кислотных и каталитических свойства поверхности сложных фосфатов. Оказалось, что число центров адсорбции пиридина одинаковое на поверхности образцов после ПХО в O_2 и H_2 , но после обработки в плазме Ag оно увеличено в 3 раза, что связано с ростом дефектности поверхности. Наличие

активированной адсорбции как и в исследовании [150] связано с диффузией молекул пиридина в каналы проводимости фосфата.

Одновременно той же группой авторов [149] определялось влияние плазмохимических обработок в кислороде, аргоне и водороде литий-железо ортофосфатов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на превращения бутанола-2. Характер активирующего действия зависел от выбора плазмообразующего газа: так, после ПХО в водороде усиливалась дегидратирующая активность $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет дезактивации центров реакции дегидрирования и увеличения прочности связи адсорбированного спирта с поверхностью. Те же катализаторы тестировались в реакциях бутанола-1 после термических обработок в кислороде и водороде [151] для сопоставления с эффектом ПХО. Установлено, что в случае простых термических обработок не наблюдается существенного изменения активности $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако, обработка в O_2 , как и в случае ПХО в водороде, приводит к формированию активных центров дегидратации спирта, у которых понижена энергия связи спирта с поверхностью по сравнению с контрольным образцом.

Действительно, эффект плазмохимической обработки каталитических систем зависит от выбора плазмообразующего газа: наибольшая активация сложных фосфатов получена для ПХО в кислороде с рядом $\text{O}_2 > \text{H}_2 > \text{Ar}$.

Данные об использовании плазмохимической модификации свойств сложных оксидов семейства VIMEVOX отсутствуют.

Таким образом, синтез и создание многих полезных свойств металлических, оксидных и фосфатных катализаторов в существенной степени может способствовать «мягкое» воздействие плазмы. Следовательно, ПХО является эффективным способом повышения активности и изменения его селективности действия катализатора благодаря изменению числа и природы активных (кислотных) центров поверхности твердого тела.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе описываются методики получения BIMEVOX твердофазным синтезом и NASICON семейства NZP «золь-гель» методом, условия их модификации, характеристики с использованием комплекса физико-химических методов, методики проведения каталитических и десорбционных опытов, а также адсорбционного тестирования кислотности поверхности образцов спектрофотометрическим методом.

2.1. Получение твердых электролитов BIMEVOX и NASICON

2.1.1. Методика синтеза семейства BIMEVOX ($M = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$)

Твердые растворы сложных ванадатов висмута семейства BIMEVOX были получены методом твердофазного синтеза на кафедре неорганической химии РУДН*. Методика синтеза и результаты исследования структуры, электропроводности и других физико-химических свойств данных материалов приводятся в работах [40,152].

В качестве исходных компонентов для синтеза BI(ZR/FE)VOX использовали предварительно прокаленные в течение 2 ч при 870 К оксиды марки «х.ч.» Bi_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 и Fe_2O_3 . Для получения BICUVOX использовали оксиды Bi_2O_3 (“ч.”), V_2O_5 (“ч.д.а.”) и CuO (“ч.д.а.”), прокаленные при 660°C в течении 2 ч. Стехиометрические смеси исходных оксидов гомогенизировали в среде этилового спирта. Отжиги таблетированной шихты проводили при температурах в интервале 500-830°C с промежуточными перемешиваниями. Суммарное время отжига составило 32 и 45 часов для BI(ZR/FE)VOX и BICUVOX, соответственно. Для стабилизации фазового равновесия, а также для получения плотных керамик, необходимых для дальнейших исследований физико-химических свойств, образцы спекали при 800-820°C с последующим медленным охлаждением в муфельной печи до комнатной температуры.

* Автор выражает благодарность к.х.н. Е.А. Фортальной и к.х.н. В.В. Мурашевой за синтез образцов и исследование их физико-химических характеристик.

2.1.2. Методика синтеза образцов NASICON семейства натрий-цирконий фосфатов M-NZP, где $M^{2+} = Co, Ni, Cu, Zn$

Были получены образцы с катионами M^{2+} , расположенными в каналах проводимости (серия А) и в анионной части каркаса NZP (серия В). Синтез был выполнен автором по методу «золь-гель», в котором была использована методика, описанной в статье [131]. Синтез осуществлялся в несколько этапов: золь-гель процесс, высушивание геля и термообработки ксерогеля. На рис. 2.1 представлена общая схема синтеза NASICON.

Серия А. Содержание M^{2+} в сложном фосфате $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ задавали $x = 0.25$ и 0.125 . В этом составе ион-компенсатор M^{2+} замещает ионы натрия, находящиеся в каналах проводимости решетки NASICON. Исходными веществами были реактивы марки х.ч.: оксид циркония ZrO_2 , фосфорная кислота H_3PO_4 , хлорид натрия и хлориды кобальта, никеля и меди (+2). Стехиометрические количества водных растворов NaCl и ZrO_2 (для предотвращения гидролиза предварительно растворяли в соляной кислоте) сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляли соль переходного металла и медленно по каплям раствор фосфорной кислоты согласно стехиометрии. Образовавшийся при нагревании гель высушили при 80° и $110^\circ C$ и подвергли термообработке при 600° и $800^\circ C$ в течении 8 ч с промежуточным растиранием на каждой стадии. Образцы представляли собой поликристаллические порошки с характерной для иона M^{2+} окраской: голубой (медь), бледно-зеленой (никель), сиреневой (кобальт).

Серия В. Золь-гель синтез образцов M-NZP с общей формулой $Na_3ZrM(PO_4)_3$ выполнен по той же методике*. В этих образцах ионы $M^{2+} = Co, Zn, Cu$ замещают ион Zr^{4+} , находящийся в анионной части (каркасе) фосфата. Образцы в виде порошка имели характерную окраску: образец, содержащий медь был голубого, цинк – белого, кобальт – сиреневого цвета.

* Автор благодарит д.х.н. В.И. Петькова и д.х.н. А.И. Орлову за образцы, синтезированные на кафедре строения вещества ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

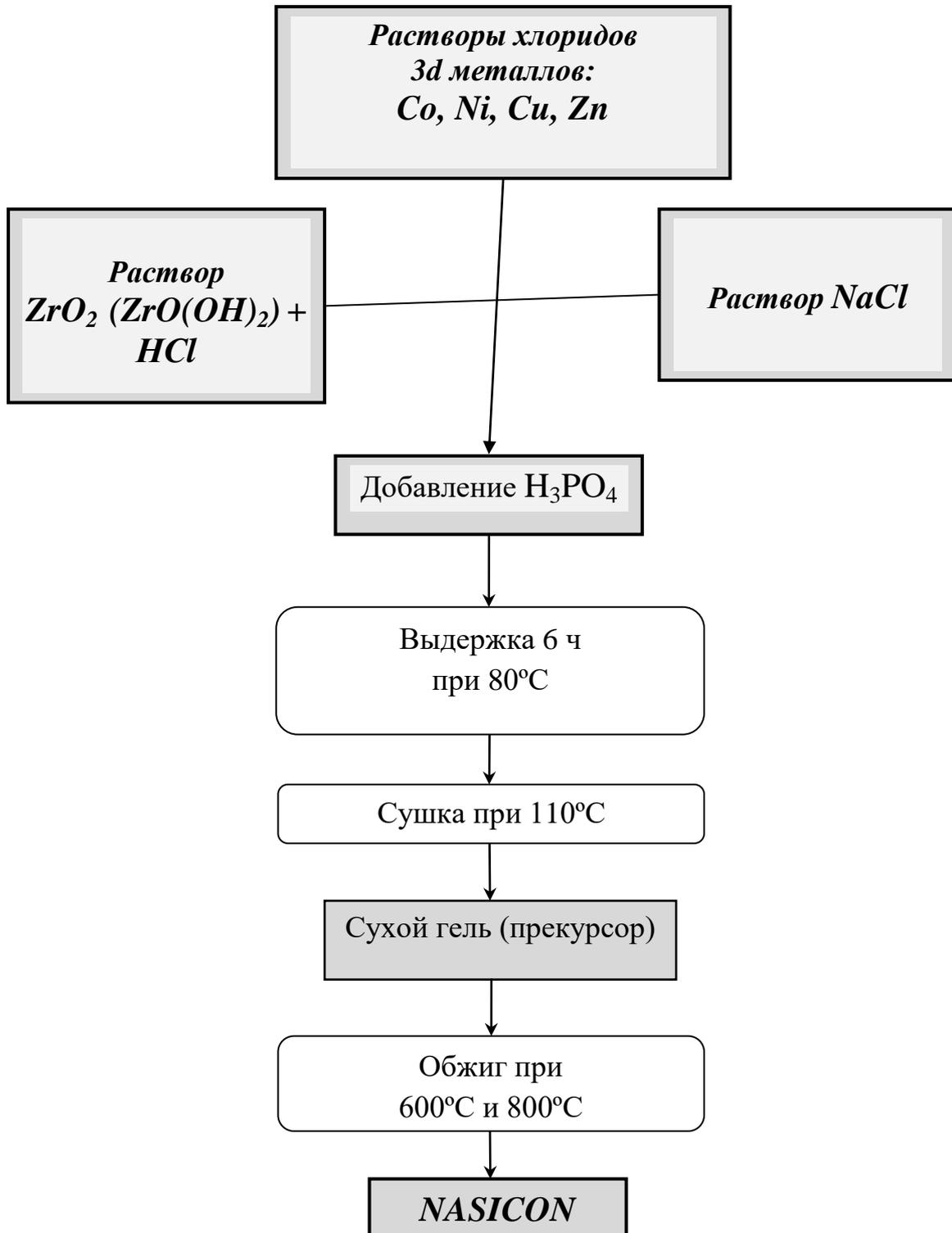


Рисунок 2.1 – Схема синтеза NASICON

2.2. Методика обработок образцов BIMEVOX и M-NZP

2.2.1. Термическая обработка

Перед началом каталитических и адсорбционных опытов проводилась стандартная термическая обработка всех образцов в токе гелия в течение 1 ч при температуре 400°C и скорости подачи газа $w = 1.2 \text{ л} \times \text{ч}^{-1}$. Охлаждение после термообработки также проводили в атмосфере гелия до температуры начала каталитического опыта (250°C).

Предварительная окислительная обработка образцов M-NZP серии В проводилась непосредственно в реакторе кислородом воздуха в течение 40 минут при 400°C и скорости подачи газа $w=1.1 \text{ л} \times \text{ч}^{-1}$.

2.2.2. Плазмохимическая обработка в тлеющем разряде кислорода

Исследуемые образцы состава $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ и BICUVOX были обработаны плазмой тлеющего разряда кислорода в вакуумной газоразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц*. Откачка образца до 10^{-4} мм рт. ст. и проточный режим работы установки обеспечивал отвод газообразных продуктов с последующей их концентрацией в низкотемпературной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Условия обработки приведены в табл.2.1.

Таблица 2.1.

Условия плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде кислорода:

P – давление плазмообразующего газа; U – напряжение между электродами;

I – ток разряда; t – температура газового разряда

Образцы	P, мм рт.ст	I, мА	U, В	t, °C	длительность
$\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, M= Zn, Cu, Co	1	200	1400	200	45 мин.
BICUVOX	0.8				25 мин.

Образец $\text{Na}_3\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_3$ после ПХО имел слабый зеленый оттенок, а образец с кобальтом местами почернел, но после нахождения образца на воздухе черный цвет снова изменялся на исходный сиреневый, образец с цинком цвет не изменил. Образцы BICUVOX цвета после ПХО не изменили.

* Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. Т.В. Ягодковой за проведение плазмохимической обработки образцов в лаборатории катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

2.2.3. Нанесение фосфатных групп на поверхность BIZRVOX

Для увеличения кислотных свойств сложнооксидных катализаторов BIMEVOX проводилось введение фосфатных групп на поверхность образцов, содержащих цирконий $\text{V}_4(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{11-\delta}$ с $\text{Zr}_x = 0.05, 0.10$ и 0.15 . Было выбрано два способа введения PO_4^{3-} групп с использованием концентрированной 85% фосфорной кислоты (марки «ч», ОАО «Реахим»). **Способ 1** – выдерживание порошка в парах кислоты в течение 72 часов при температуре 70°C в эксикаторе. **Способ 2** – выдерживание порошка в кислоте при комнатной температуре в течение 72 часов с последующей сушкой при 150°C в течение 4 часов.

2.3. Физико-химические методы исследования BIMEVOX и M-NZR

Все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Рентгенофазовый, растровый ионно-электронный анализ, анализ пористости по БЭТ, сканирующая зондовая микроскопия были проведены автором в Центре коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ*. Анализ состава поверхности методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии выполнен в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН**. Исследование поверхностных комплексов методом ИК-Фурье спектроскопии проведен в Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН***. Рентгено-флюоресцентный анализ образцов проведен в Центре коллективного пользования «Физико-химические исследования новых материалов и каталитических систем» РУДН****.

* Автор выражает благодарность декану естественно-географического факультета БелГУ д.х.н., проф. О.Е. Лебедевой за предоставленную возможность проведения физико-химических исследований образцов.

** Автор благодарит к.х.н., с.н.с. А.В. Наумкина и к.х.н., с.н.с. И.О. Волкова за исследование образцов методом РФЭС.

*** Автор выражает благодарность зав. лабораторией спектроскопии д.х.н., проф. Н.П. Соколовой за проведение ИК-спектроскопического анализа.

**** Автор благодарит аспирантку кафедры физической и коллоидной химии РУДН Е.Б. Маркову за помощь в проведении исследований.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Анализ структуры, параметров и фазового состава исследуемых образцов проводили методом РФА на дифрактометрах ДРОН-3М (Россия) и Rigaku Ultima IV (Япония), оснащенного CuK_α , K_β фильтр - Ni. Напряжение и сила тока составляли 40 кВ и 40 мА соответственно. Диапазон углов 2θ изменялся в интервале 10 - 70 град. Скорость записи составляла 1 град/мин. Фазовый состав определяли по стандартной методике в программе PDXL с помощью базы порошковых рентгенографических стандартов PDF - 2 (JCPDS ICDD) (2008).

Рентгенографические данные полученных ванадатов и фосфатов свидетельствуют о близости положений и интенсивности дифракционных максимумов с литературными значениями [39,81,84,153], что позволяет отнести их к структуре VIMEVOX и NASICON.

Растровый ионно-электронный анализ

Химический состав и однородность образцов контролировали с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D (США), который оснащен системой локального нанесения вольфрама из газовой фазы «W deposition», а также интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверх ультратонким окном – диапазон элементов Be-U) и цифровой камерой Digiview II высокого разрешения с высокочувствительной матрицей. На поверхность образца для улучшения контрастности напыляли тонкую углеродную пленку. Затем проводился тщательный осмотр поверхности и сканирование выборочного участка.

Сканирующая зондовая микроскопия

Исследования поверхностных характеристик проводили с использованием метода СЗМ с помощью зондового микроскопа Ntegra Aura (Россия), оснащенного сканирующая СЗМ головкой, сканером с емкостными датчиками X,Y,Z 100 мкм×100 мкм×10 мкм и системой слежения луча за зондом. Поле сканирования образца составляло 50×50×5 мкм. Вакуум во время измерений достигал 10^{-2} Торр.

Определение удельной поверхности

Удельную поверхность образцов определяли с помощью анализатора удельной поверхности TriStar 3000 (США), основанного на применении метода тепловой десорбции азота с поверхности твердых тел. Удельная поверхность определяется по одно- и многоточечному методу БЭТ. Объем и размер пор были определены по модели ВЖН из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0.98$. В качестве газа-носителя использовали гелий, а газа-адсорбата – азот. Образец массой 1.3-1.7 г адсорбировал жидкий азот при $T = -195.9^\circ\text{C}$. После производился замер массы образца. Ошибка определения удельной поверхности составляла 10%.

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 (Россия) с использованием излучения $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$ с энергией 1486.6 эВ, в качестве внутреннего стандарта была выбрана линия C1s образца ($E_{\text{св}} = 285$ эВ). Вакуум во время измерений был $2 \cdot 10^{-9}$ торр.

ИК – спектроскопический анализ

Дополнительная информация о химическом составе образцов была получена на основании ИК-спектроскопии с использованием ИК-спектрометра SPECORD 75IR (Германия). Спектры были получены на приставке диффузного отражения в области $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr . В качестве фона снимали спектр KBr .

Рентгено-флуоресцентный анализ

Элементный состав синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской флуоресценции на спектрометре Clever C-31 (Россия), оснащенного рентгеновской трубкой с напряжением 50 кВ, силой тока 2000 мА, Rh - анодом и программным обеспечением SmartXRF, позволяющий проводить количественный анализ без использования стандартных образцов. Скорость счета детектора достигала 100000 имп./сек. Точность позиционирования пробы составляла 0.01 мм.

2.4. Методика каталитических и десорбционных опытов

2.4.1. Каталитические превращения спиртов

Изучение реакций превращения изопропанола, изобутанола и бутанола-2 проводили в проточной каталитической установке в интервале температур 250-400°C с хроматографическим анализом (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, колонка с Porapak Q). Схема установки представлена на **рис. 2.2**. Катализатор массой 0.03 г в виде тонкого слоя помещался на пористый стеклянный фильтр микрореактора для исключения диффузионных ограничений в процессе превращения спирта.

Перед опытом изучаемый образец выдерживали в токе гелия при 410°C в течение 1 ч, затем барботажную смесь паров спирта и гелия подавали в реактор со скоростью 1.2 л×ч⁻¹. После достижения стационарного состояния температуру опыта изменяли и проводили следующие измерения в условиях нового стационарного состояния. Таким образом, температуру изменяли от 250 до 400°C в сторону ее увеличения, а затем понижали до исходной температуры. В этих условиях глубина превращения спирта не превышала 30%, что позволяло рассчитывать энергию активации реакции.

Следующий эксперимент после высокотемпературной предварительной обработки в токе гелия начинали с той же минимальной температуры, повторяя весь ход предыдущего опыта. Это позволяло судить о воспроизводимости и стабильности катализатора.

Выход продуктов N (моль/ч×г) рассчитывали по формуле

$$N = \frac{S \cdot C_0 \cdot w}{S_0 \cdot m \cdot 22,4} \cdot k, \quad (2.1)$$

где: S – площадь хроматографического пика продукта реакции, зарегистрированного в условиях стационарного режима работы катализатора, мм²;
 S_0 – площадь хроматографического пика спирта, зарегистрированного в тех же условиях в отсутствии каталитической реакции, мм² (площади рассчитывали как произведение высоты пика на ширину пика на полувысоте);
 w – скорость газа-носителя, л/ч;
 C_0 – исходное количество спирта в молях, определенное из калибровочных графиков (рис.2.3);
 m – масса навески катализатора, г;
 k – поправочный коэффициент, зависящий от природы анализируемого вещества.

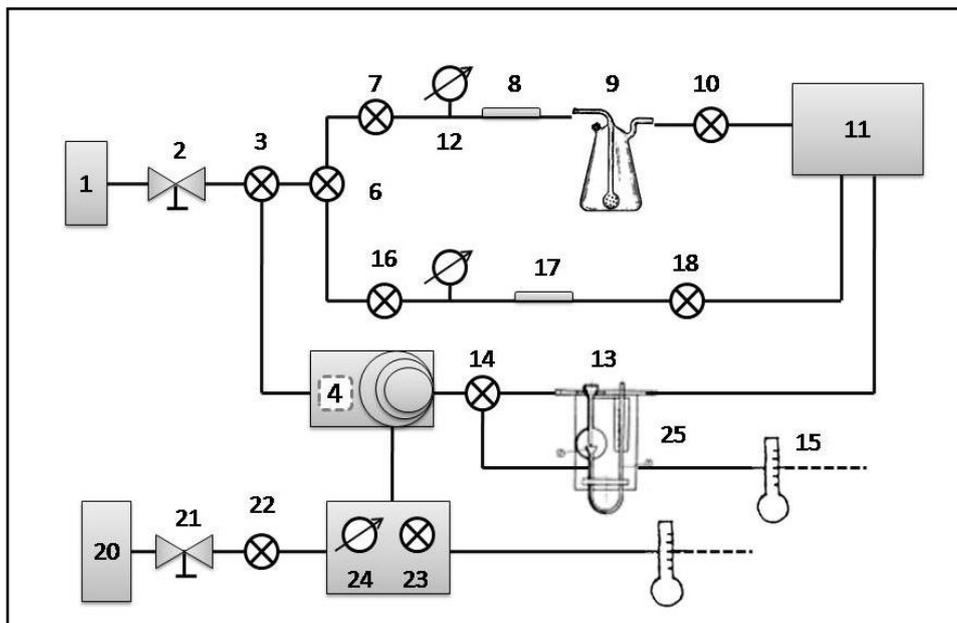


Рисунок 2.2 — Схема хроматографической установки для изучения каталитических превращений бутиловых спиртов: 1-баллон с He; 2,21-редуктор; 3,6,7,10,18,22,23-краны; 4-хроматографическая колонка; 5-детектор ионизации пламени; 8,17-капилляры; 9-барбатер; 11-смеситель; 12,19-манометр; 13-реактор; 25-печь; 20-баллон с H_2

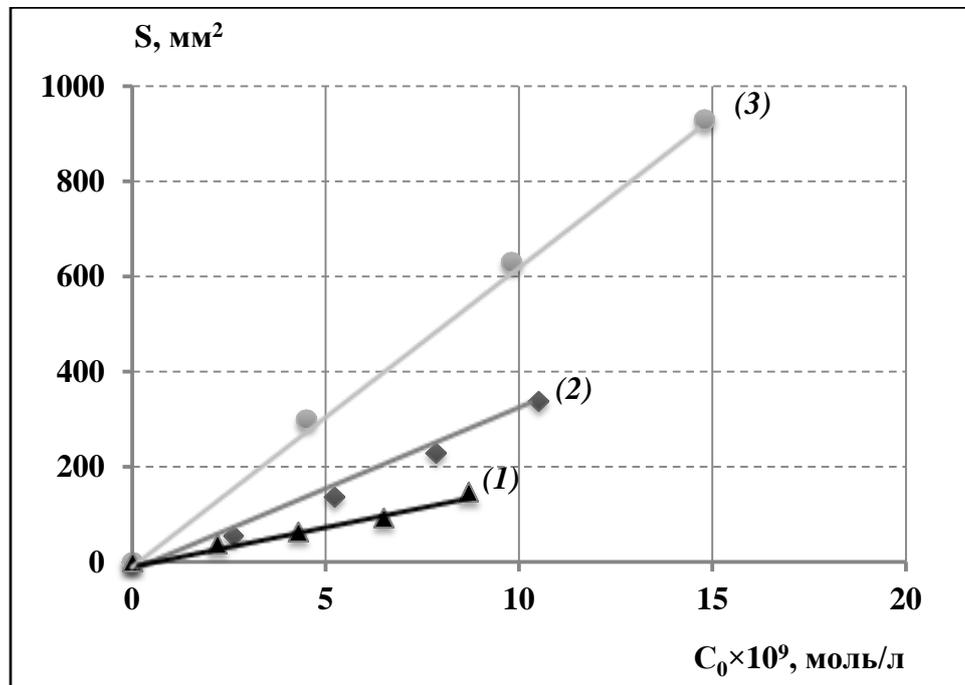


Рисунок 2.3 — Калибровка детектора ДИП по изопропанолу (1), изобутанолу (2) и бутанолу-2 (3)

2.4.2. Термодесорбция спиртов

Для изучения характера поверхностного взаимодействия реагентов и продуктов реакций использовали метод термодесорбции. Была изучена термодесорбция и сопутствующие ей каталитические превращения изо-пропанола и изо-бутанола для образцов NASICON, модифицированных ионами 3d-металлов в катионной части каркаса (серия А).

Термодесорбцию спиртов изучали в интервале температур 240-320°C на установке проточного типа с хроматографическим анализом состава газовой смеси. Данный интервал температур является областью каталитической активности образцов NASICON-типа, поэтому наряду с термодесорбцией протекают реакции в адсорбционном слое. Количество десорбированного спирта и продуктов N (мкмоль/г×час) его превращения рассчитывали по формуле (2.1). Перед десорбцией образец массой 100 г насыщали парами спирта в течение 5 часов при $T = 220^\circ\text{C}$ при скорости потока $1.2 \text{ л}\times\text{ч}^{-1}$. Затем барботажную смесь спирта с гелием заменяли на гелий и регистрировали состав газовой смеси в режиме нагрева образца с шагом в 20°C . При заданных температурах нагрев останавливали и в изотермических условиях определяли десорбцию и каталитическую активность. Суммарное время опыта составляло 60 минут.

Из линейных временных зависимостей количества десорбированного спирта, с коэффициентом регрессии не хуже 0.98, определялись скорости десорбции W и затем константы скорости десорбции по формуле

$$k = \frac{W}{\theta^n} \quad (2.2)$$

где W – скорость десорбции, n – порядок десорбции, θ – степень заполнения. Значения скоростей реакций дегидратации ($W^{C=C}$) и дегидрирования ($W^{C=O}$) и порядков реакций n определяли аналогичным образом. Аррениусовские зависимости константы скорости десорбции и реакций строили в предположении $n=1$ и $n=2$ на основании одноточечной и двухточечной форм адсорбции спирта. На основании этих зависимостей рассчитывались значения энергий активации десорбции $E_{a,des}$ и реакций дегидрирования $E_a^{C=O}$ и дегидратации $E_a^{C=C}$ адсорбированных спиртов.

2.5. Тестирование кислотно-основных свойств поверхности спектрофотометрическим методом

2.5.1. Адсорбция пиридина

Каталитическая активность оксидных и фосфатных катализаторов обусловлена тем, что они обладают кислотными свойствами как льюисовского, так и бренстедовского типа [17]. Для определения кислотных центров поверхности твердых катализаторов и адсорбентов используют пиридин, который обладает свойствами слабого основания. Поскольку на поверхности оксидных и фосфатных катализаторов присутствуют центры различных типов, то их различие по силе кислотности можно определить по времени адсорбции. «Быстрая» адсорбция (время адсорбции – 1 час) характеризует «наиболее сильные» КЦ. При длительной адсорбции (24 ч) предполагается, что адсорбция происходит на более «слабых» кислотных центрах (КЦ).

При изучении адсорбции пиридина использовали *спектрофотометрический метод* с помощью спектрофотометра Specord, UF-VIS, СФ-103 (Россия). Навески образцов массой 10 мг помещали в 5 мл раствора пиридина в октане с известной исходной и регистрировали УФ-спектры поглощения после выдерживания адсорбционных систем каждые 15 минут в течение 1 ч и после 24 ч, из которых определяли равновесную концентрацию вещества. Для вычисления значения активированной адсорбции изучаемые системы после достижения равновесия нагревали при 60°C в течение 1 часа. Для приготовления калибровочных и рабочих растворов был приготовлен раствор пиридина с исходной концентрацией, равной 0.3 мкмоль/л, для этого 6 мкл пиридина добавили в 200 мл октана.

На **рис. 2.4а** показаны УФ-спектры поглощения пиридина в октане. Максимум поглощения лежит в области 252 нм (аналитическая полоса поглощения) и не смещается при варьировании концентрации пиридина.

Определение концентрации тест-вещества проводили по калибровочной зависимости оптической плотности раствора D от концентрации пиридина для длины волны $\lambda_{\max}=252$ нм (**рис. 2.4б**). Коэффициент линейной корреляции составляет 0,997.

По номенклатуре рекомендовано D заменить на поглощение A , мы оставляем старые обозначения, которые использовались в публикациях.

Количество адсорбата (гиббсовскую адсорбцию) рассчитывали по формуле

$$Г = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2.3),$$

где C_0 – исходная концентрация пиридина (0.3 мкмоль/л);
 C – равновесная концентрация пиридина, измеренная через каждые 15 минут в течение часа и через 24 часа;
 V – объем раствора адсорбционной системы (5 мл);
 m – масса образца (10 мг).

Концентрация пиридина рассчитывались в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера

$$D = E \cdot C \cdot x \quad (2.4),$$

где x – длина оптического пути (1 см);
 E – экстинция или молярный коэффициент поглощения пиридина в октане, значение E рассчитывалось по линейной регрессии $D = f(C)$.
 Для растворов пиридина в октане $E = 3.27 \cdot 10^3$ л/(моль×см).

2.5.2. Реакция каталитического образования красителя

Реакция образования красителя (Кр) анилинового синего из адсорбированного парафенилендиамина (ПФД) используется как тестовая для идентификации активности кислотных центров поверхности, которыми являются ионы M^{n+} в составе катализаторов M-NZP. Методика тест-реакции образования Кр описана в работе [154].

С использованием спектрокинетического метода (спектрофотометр СФ-3 УТП-103) определяется концентрация красителя и рассчитывается скорость окисления ПФД. На **рис. 2.5(а,б)** показаны спектры красителя Кр и калибровочная зависимость оптической плотности раствора D от его концентрации (аналитическая полоса поглощения Кр – 520 нм). Молярный коэффициент поглощения составлял $E_{кр} = 0.76 \times 10^3$ л/(моль×см).

В кинетическом эксперименте к навеске катализатора (5 мг) добавляют 3 мл реакционной смеси, состоящей из растворов 0.0093М ПФД (1 мл), ч.д.а. «ХимСинтез», 0.0093М α -нафтола (1 мл) в спирте (15 мл) и 0.01М NaOH (1 мл). Значение исходной концентрации ПФД $C_0=0,0031$ М с учетом разбавления. Текущее значение C рассчитывается из калибровки.

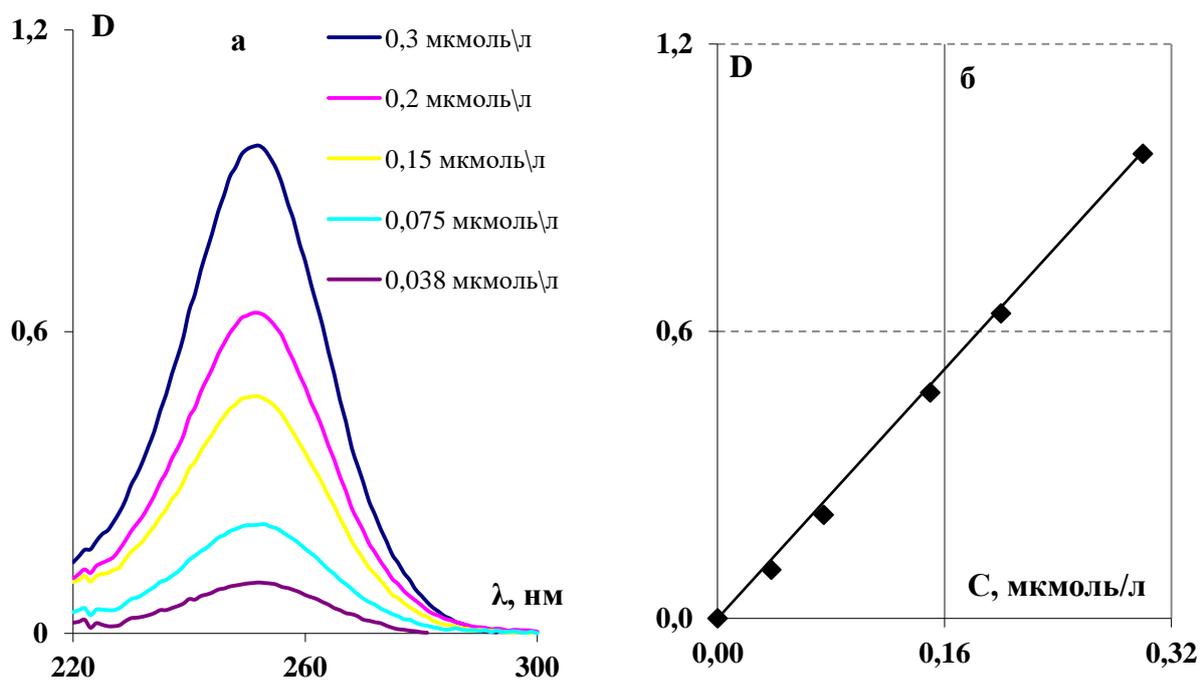


Рисунок 2.4 — УФ-спектры поглощения пиридина в октано (а) и калибровочная зависимость поглощения (оптической плотности) раствора от концентрации пиридина в максимуме поглощения (б)

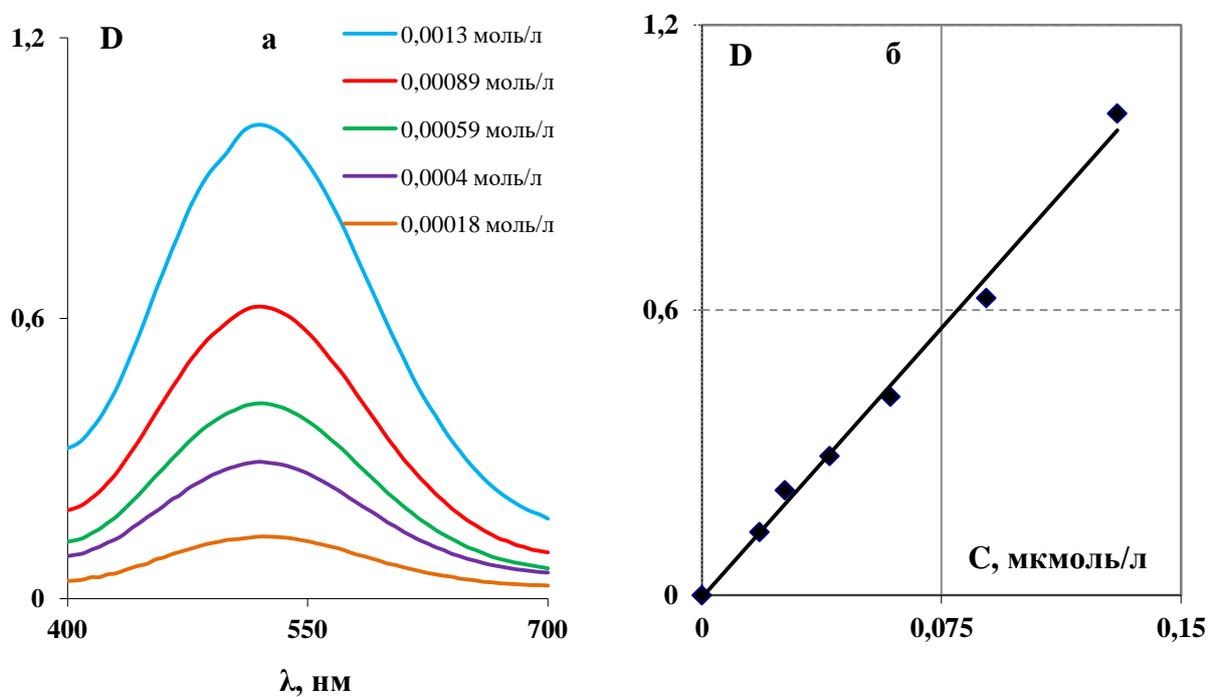


Рисунок 2.5 — Спектры поглощения водных растворов красителя (а) и калибровочная зависимость поглощения в максимуме от концентрации Кр (б)

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЕРОВСКИТОВ ВIMEVOX В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА

Ниже приведены серии исследованных в данной работе перовскитов семейства сложных ванадатов висмута (VIMEVOX), полученных методом твердофазного синтеза. В сериях I-VI в качестве модифицирующего иона в составе VIMEVOX с брутто-формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ выступает катион разного заряда M^{n+} и радиуса, замещающий ион V^{5+} . От количества вводимого иона зависит тип кристаллической решетки. При низком содержании ($x=0.00-0.06$) образуются моноклинная α -фаза, в области от 0.06 до 0.10 кристаллизуется орторомбическая β -фаза, а выше – тетрагональная высокопроводящая γ -модификация (табл.3.1).

Таблица 3.1.

Список образцов VIMEVOX, способов их обработки и методов исследований.

Серия	$\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$	X фаза	№	Состояние /обработки	Методы исследования		
Образец сравнения		0.00 α	1	исходное состояние	I – РФА*; II – ИК-спектрометрия*; [*] – данные получены в работе [40]		
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$		0.00 α	2	после ПХО в O_2			
I	Cu^{+2} VICUVOX	0.04 α	3	исходное состояние	III – РФЭС; IV – РФС; V – Хроматография в проточных условиях; VI – Спектрофотометрия. ПХО – плазмохимическая обработка		
		0.06 α	4				
		0.10 β	5				
		0.16 γ	6				
II		0.04 α	7	после ПХО в O_2			
		0.06 α	8				
		0.16 γ	9				
III		Fe^{+3} VIFEVOX	0.04 α	10		исходное состояние	I – VI
			0.10 β	11			
	0.15 γ		12				
VI	Zr^{+4} BIZRVOX	0.05 α	13	исходное состояние	VII – ИК-спектрометрия модифицированных образцов		
		0.10 β	14				
		0.15 γ	15				
V		0.05 α	16	обработка в конц. H_3PO_4			
		0.10 β	17				
		0.15 γ	18				
VI		0.05 α	19	обработка в парах конц. H_3PO_4			
		0.10 β	20				
		0.15 γ	21				

В этой главе обсуждается влияние состава VIMEVOX с $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ на характеристики каталитической активности – глубину превращения спирта,

селективность в реакциях дегидрирования и дегидратации, выход продуктов реакций и энергии активации их образования. Под воздействием реакционной среды активность сложных ванадатов может измениться, поэтому для проверки стабильности были проведены повторные опыты. Значительный интерес представляет исследование влияния на активность ВІМЕVОХ-катализаторов плазмохимической обработки в атмосфере кислорода и нанесения фосфатных групп, выполненное для серий ВІСUVOX и ВІZRVOX. Для анализа состава поверхностного слоя перовскитов ВІМЕVОХ и зарядового состояния элементов использовались методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгено-флюоресцентной спектроскопии (РФС).

3.1. Сложные оксиды ВІСUVOX

3.1.1. Каталитическая активность в превращениях изобутанола

На образцах **серии I** состава $\text{Vi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.0$ (1), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.10 (5), 0.16 (6), спирт превращается по двум направлениям – в реакции дегидрирования образуется изобутаналь, а в реакции дегидратации – изобутен. Для всех образцов дегидрирование спирта является основной реакцией с селективностью образования альдегида $S=83\div 100\%$ (**табл. 3.2а**). На образцах 1,5,6 параллельно с реакцией дегидрирования протекает дегидратация спирта. При высоких температурах селективность по олефину для $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ составляет 10%, а для образцов с медью она достигает 20%.

На **рис.3.1** представлены температурные зависимости выхода продуктов реакции, как для режима нагрева (сплошные линии), так и охлаждения катализатора (пунктиры). Для образцов 1,3 режим изменения температуры не влияет на активность катализатора, а в случае образцов 4,5,6 наблюдается температурный гистерезис.

Если сравнить изменение активности по выходу продуктов $\Delta N = \frac{N\downarrow - N\uparrow}{N\uparrow} \times 100\%$, где $N\uparrow$ и $N\downarrow$ – нагрев и охлаждение катализатора соответственно, то видно, что значения ΔN зависят от температуры и состава образца (**табл.3.2а**).

Таблица 3.2.

Каталитическая активность перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-8}$ в превращениях изобутанола в режиме нагрева образца (\uparrow) и охлаждения (\downarrow курсив).

а) исходное состояние

Реакция № образца	Температурный режим	Дегидрирование					Дегидратация				
		1	3	4	5	6	1	3	4	5	6
X_{Cu}		0.0	0.04	0.06	0.10	0.16	0.0	0.04	0.06	0.10	0.16
фаза		α			β	γ	α			β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}, \%$	\uparrow	6	11	9	49	58	1	Реакции нет	Реакции нет	8	12
	\downarrow	6	<i>11</i>	7	<i>41</i>	<i>62</i>	<i>1</i>			5	9
$S_{350^\circ\text{C}}, \%$	\uparrow	91	100	100	83	81	9			17	19
	\downarrow	89	<i>100</i>	<i>100</i>	80	80	<i>11</i>			20	20
E_{ω} кДж/моль	\uparrow	74	61	58	18	8	37			33	44
	\downarrow	73	60	56	13	26	40			75	51
$\ln N_0$	\uparrow	-8.7	-11.4	-11.9	-16.7	-19.2	-16.3	-19.3	-14.4		
	\downarrow	-8.8	-11.3	-11.5	-17.5	-15.7	-15.9	-16.4	-12.8		
$\Delta N \%(350^\circ)$		0	0	-23	-16	+6	0	-40	-25		

б) повторный опыт

Реакция № образца	Температурный режим	Дегидрирование					Дегидратация				
		1	3	4	5	6	1	3	4	5	6
X_{Cu}		0.0	0.04	0.06	0.10	0.16	0.0	0.04	0.06	0.10	0.16
фаза		α			β	γ	α			β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}, \%$	\uparrow	6	11	9	49	59	1	Реакции нет	Реакции нет	8	10
	\downarrow	5	<i>11</i>	7	<i>41</i>	<i>64</i>	<i>1</i>			5	8
$S_{350^\circ\text{C}}, \%$	\uparrow	92	100	100	82	81	8			18	19
	\downarrow	88	<i>100</i>	<i>100</i>	81	81	<i>12</i>			19	19
E_{ω} кДж/моль	\uparrow	78	74	63	21	9	40			36	41
	\downarrow	75	45	64	14	27	43			92	57
$\ln N_0$	\uparrow	-8.1	-11.4	-11.9	-17.9	-19.2	-17.0	-16.9	-14.0		
	\downarrow	-8.4	-14.2	-10.6	-19.1	-15.5	-15.7	-6.2	-11.7		
$\Delta N \%(350^\circ)$		-17	0	-22	-16	+8	0	-38	-20		

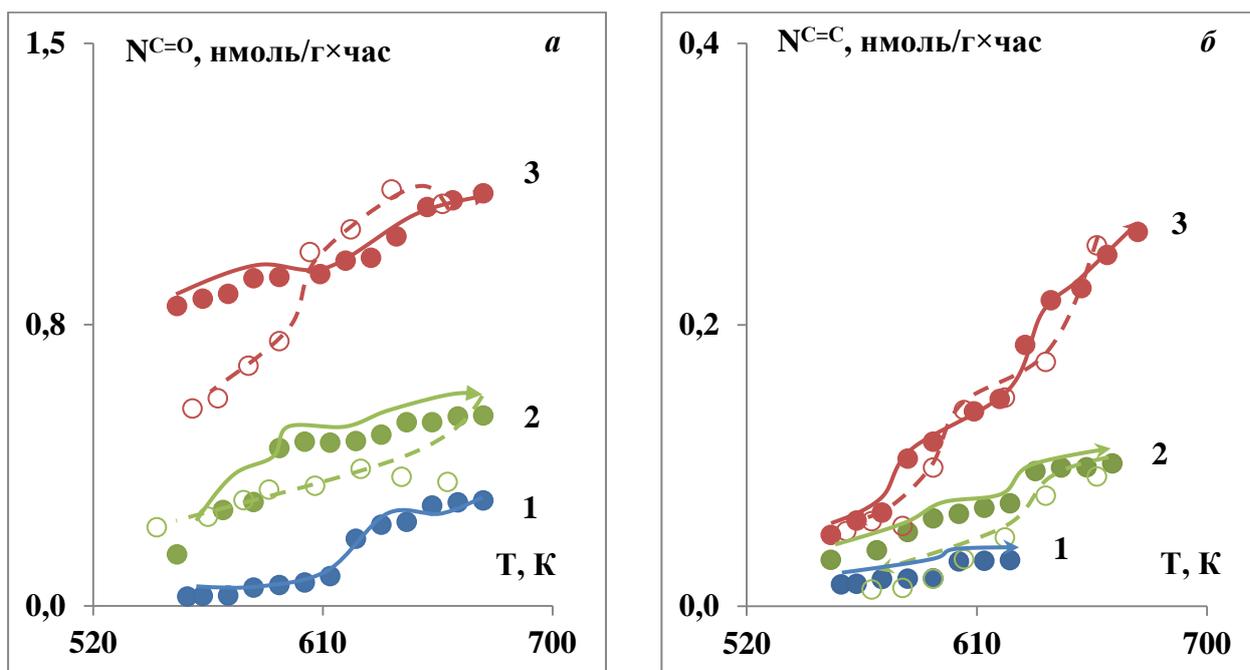


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости выхода альдегида (а) и олефина (б) на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $x=0.0$ (образец 1), 0.10 (2) и 0.16 (3) в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир) образца

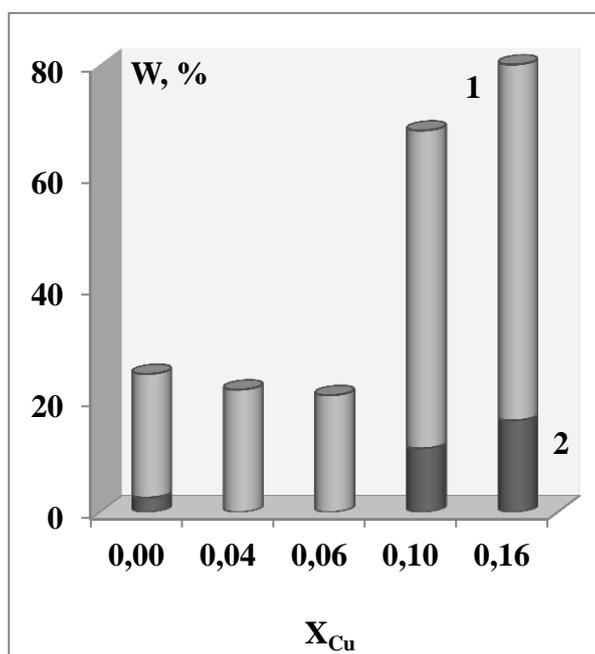


Рисунок 3.2 – Степень превращения спирта в изобутаналь (1-светлый тон) и изобутен (2-темный тон) для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ при температуре 400°C

С увеличением содержания меди температурный гистерезис «по часовой стрелке» (уменьшение активности $\Delta N < 0$) переходит в гистерезис «против часовой стрелки», то есть при понижении температуры активность катализатора выше и $\Delta N > 0$. Та же тенденция наблюдается и для ΔN реакции дегидратации.

Влияние содержания меди на общую конверсию спирта (W%) наглядно демонстрирует **рис.3.2**: в пределах α -фазы она изменяется мало и составляет ~20-25%, тогда как у β и γ фаз конверсия спирта в 5-6 раз выше. В случае BICUVOX первоначальная активность воспроизводится (**табл.3.2б**), т.е. число и состояние активных центров не изменяется.

Аррениусовские зависимости выхода продуктов превращения изобутанола показаны на **рис.3.3**. Особенностью каталитических свойств BICUVOX является их ступенчатый вид в случае совместного протекания реакций дегидрирования и дегидратации спирта. Два скачка активности наблюдается в области температур $T^*_1 = 300\div 310^\circ\text{C}$ и $T^*_2 = 360\div 370^\circ\text{C}$, при этом наклон линейных участков, т.е. экспериментальная энергия активации реакции не изменяется. Такое поведение катализатора связано с изменением проводящих свойств твердого электролита: при повышении температуры наблюдается рост проводимости (σ) BICUVOX, вследствие усиления транспортных свойств ионов кислорода, что описано в главе 1.2.1. Увеличение $\ln\sigma$ сопровождается уменьшением наклона линейных участков, что связано с переходом электролита в более высокое проводящее состояние с уменьшением энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ (рис.3.6). Значение $E_{a,\sigma}$ определяется из тангенса угла наклона зависимости $\ln\sigma-T^{-1}$, представленной в качестве примера на рис.1.5.

Увеличение числа носителей тока (анионов O^{-2}) благоприятно для реакции дегидрирования, что подтверждает их участие в образовании комплексов, из которых образуется изобутаналь. В случае протекания только одной реакции зависимости $\ln N-T^{-1}$ линейны во всем интервале температур (прямые 2 и 3 на рис. 3.3б). В таблицах 3.2а и 3.2б для образцов 1,5,6 со скачками активности приводятся усредненные по трем участкам значения энергии активации реакций E_a и логарифмы предфакторов $\ln N_0$ для обсуждения влияния содержания меди на каталитические характеристики.

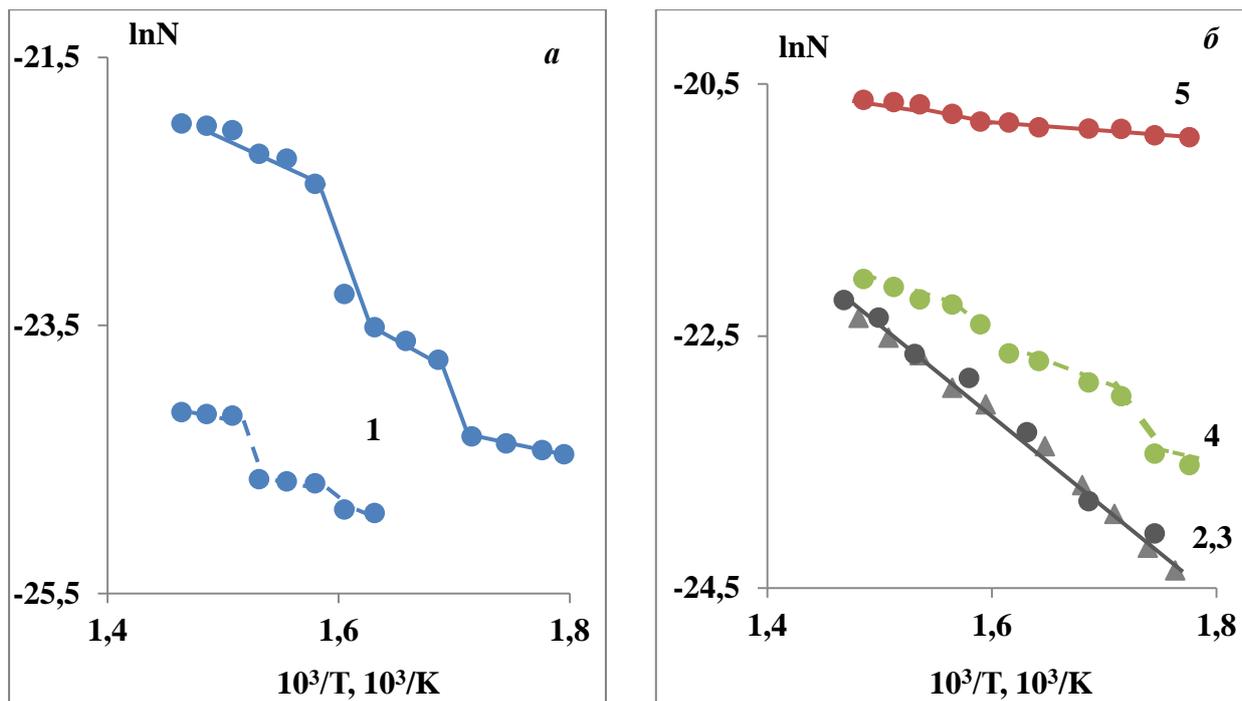


Рисунок 3.3 – Аррениусовские зависимости выхода изобутанала (сплошные линии) и изобутена (пунктиры): **а**– $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$, **б**– $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.0$ (образец 1), 0.04 (2), 0.06 (2), 0.10 (4) и 0.16 (5)

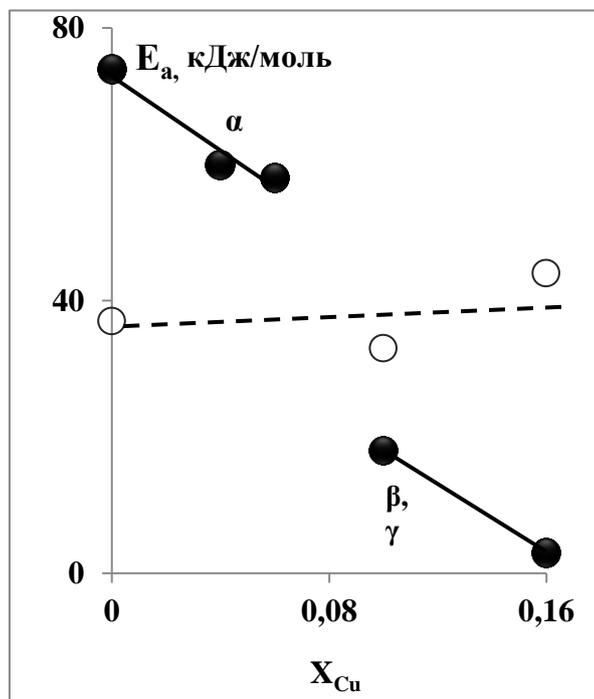
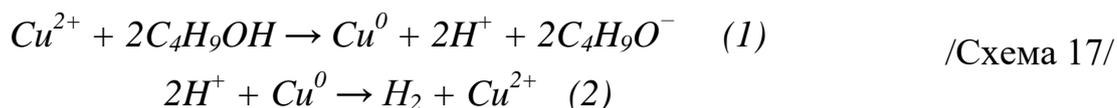


Рисунок 3.4 – Влияние содержания меди на энергию активации реакции образования изобутанала (сплошная линия) и изобутена (пунктир)

Обсудим результаты, полученные для реакции дегидрирования.

Высокая активность фаз β и γ с максимальным значением у высокопроводящей γ -фазы в этой реакции обусловлена многократным уменьшением энергии активации реакций E_a , как видно из данных таблицы 3.2а. Очень низкую активность, близкую к активности двойного ванадата висмута, показали образцы 3 и 4 с той же, что и у $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ моноклинной структурой. Энергия активации образования изобутанала на образцах 1,3,4 много больше, чем на активных образцах 5,6. Итак, ион меди α -фазы высокой активностью не обладает, но с ростом его содержания и изменением структуры сложного оксида значение $E_a^{\text{C=O}}$ резко снижается (рис.3.4). В отличие от реакции дегидрирования полиморфизм ВІСUVОХ катализаторов не влияет на энергию активации реакции дегидратации. Аналогичное изменение $E_a^{\text{C=O}}$ с ростом x_{Cu} имеет место и в повторном опыте.

У образцов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ и α -фазы ВІСUVОХ каталитическим центром реакции дегидрирования спирта, по-видимому, является связанный с кислородом координационно-ненасыщенный ион ванадия. Активным центром для β - и γ -фаз следует рассматривать не сам ион меди, а ионную пару $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$, поскольку на активность влияют и проводящие свойства перовскита. Следовательно, большие различия в каталитической активности меди в α - и β - γ -фазах ВІСUVОХ обусловлено и разным состоянием ионов кислорода. Двухточечная форма адсорбции спирта на кислотно-основном центре $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ высокопроводящих фаз облегчает образование алкоксидного комплекса $i\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{-Cu}^{+\delta}\text{-O-H}$. Не исключается и участие в реакции дегидрирования одноатомных спиртов восстановленной формы меди Cu^0 [155]. На таком центре возможен разрыв связи RO-H при координации атома металла по связи C-O в комплексе $\text{R}(\text{C}^{-\delta}\text{-O}^{+\delta})\text{Cu}$. Роль центров Cu^0 в дегидрировании спиртов на медьсодержащих сложных фосфатах обсуждается также и в работе [127]. Сказанное дает основание полагать, что образование Cu^0 и реокисление меди, входящей в состав активных центров $\text{Cu}^{+\delta}\text{-O}^{-\delta}$ реакции дегидрирования, идет по двухстадийной схеме



В соответствии с линейным соотношением Бренстеда-Поляни-Семёнова $E_a = E_0 - \alpha Q$ [17], где E_0 (истинная энергия активации) и α являются константами, кажущаяся энергия активации реакции E_a уменьшается с ростом теплоты адсорбции реагента Q . Поэтому, можно говорить о высокой прочности адсорбированной связи спирта с поверхностью высокопроводящих фаз катализаторов 5 и 6, что характерно для двухточечной формы.

Наблюдаемое уменьшение E_a реакции дегидрирования с ростом x_{Cu} коррелирует со снижением логарифма предфактора этой реакции, а в координатах $\ln N_0 - E_a$ получается линейная зависимость с регрессионным коэффициентом 0.999 (рис.3.5), сохраняющаяся и при повторном опыте. Линейная связь между параметрами уравнения Аррениуса $\ln N_0 = A E_a + B$ (соотношение Кремера-Костэбла с константами A и B), давно известна в катализе и обсуждается как линейный компенсационный эффект (ЛКЭ) [156] в виде ложного (влияние ошибок эксперимента) или истинного кинетического эффекта. В работе [157] анализируются его причины. Так, на примере моно- и бимолекулярной реакций показано, что изменение кинетического уравнения (порядка реакции) приводит к ЛКЭ. ЛКЭ часто наблюдают экспериментально в случае однотипных реакций на одном и том же катализаторе или же для одной реакции на разных катализаторах, и тогда ЛКЭ объясняется одинаковой структурой активированного комплекса или одинаковым механизмом реакции.

Таким образом, каталитическая активность ВІСUVOX-перовскитов в реакциях дегидратации и дегидрирования изобутанола зависит от типа кристаллической структуры (содержания меди) и наиболее активной является высокопроводящая аниондефицитная тетрагональная γ -фаза. Увеличение дегидрирующей активности образцов в ряду фаз $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ связано со снижением энергии активации реакции и обусловлено уменьшением энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ твердого раствора. Впервые для ВІСUVOX с ростом температуры реакции наблюдалось скачкообразное увеличение числа активных центров катализа, что объяснено изменением состояния носителей тока твердого раствора (ионов O^{2-}), входящих в состав активного кислотно-основного центра $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$. В каталитических превращениях изобутанола на ВІСUVOX имеет место температурный гистерезис и линейный компенсационный эффект.

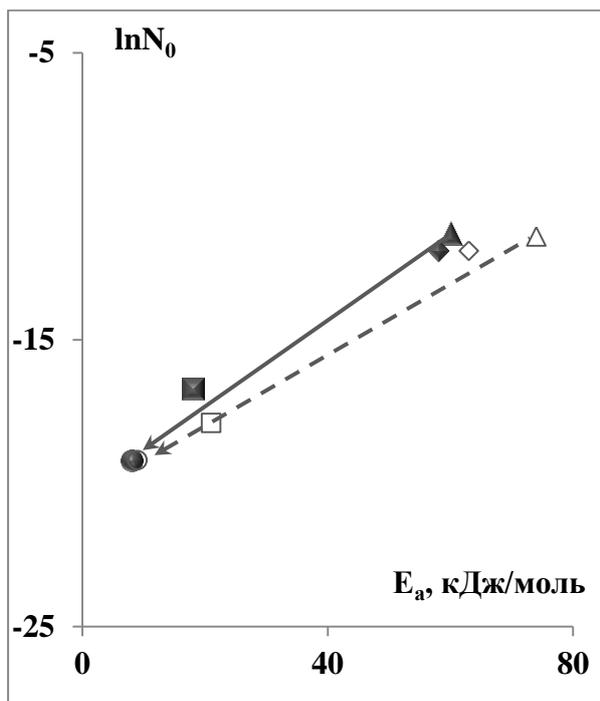


Рисунок 3.5 – Линейный компенсационный эффект образования альдегида на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.04$ (▲), 0.06 (◆), 0.10 (■) и 0.16 (●), на исходной поверхности (сплошная линия) и в повторном опыте (пунктирная линия)

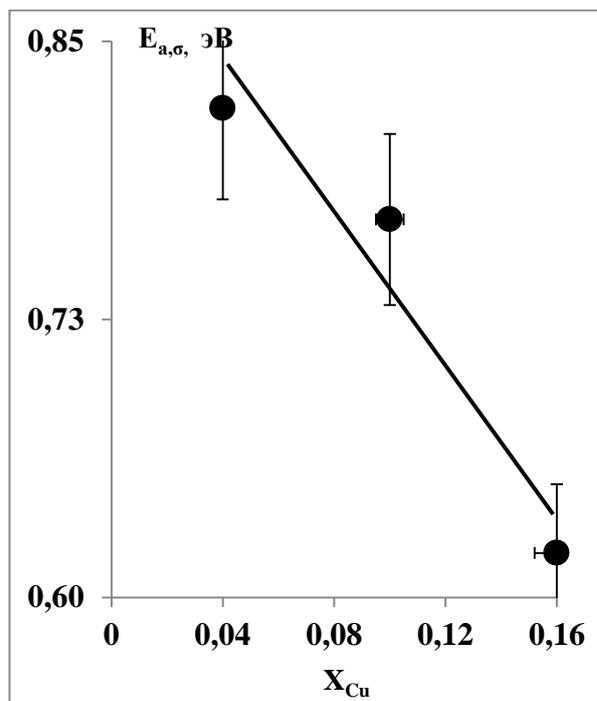


Рисунок 3.6 – Влияние содержания меди на энергию активации проводимости твердого электролита VICUVOX

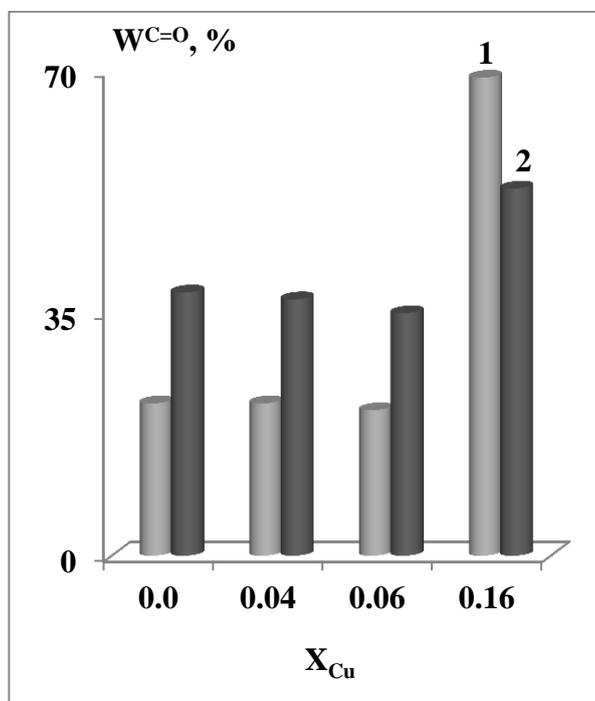


Рисунок 3.7 – Степень превращения спирта в изобутаналь до (1-светлый тон) и после (2-темный тон) ПХО в кислороде $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ при температуре 400°C

3.2.2. Активность VICUVOX после плазмохимической обработки в O_2

Плазмохимическая обработка (ПХО) в атмосфере кислорода образцов состава $Vi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-\delta}$ (**серия II**) с содержанием меди 0.04 (7), 0.06 (8) и 0.16 (9) приводит к полной дезактивации центров дегидратации, и изобутанол превращается в альдегид со 100%-ной селективностью. Конверсия спирта в реакции дегидрирования спирта после ПХО катализаторов α -фазы возрастает в ~ 1,7 раза по сравнению с исходными образцами (**рис.3.7**). В случае высокопроводящей γ -модификации активирующего действия плазмы нет – активность после ПХО, напротив, снижается.

На **рис.3.8** в качестве примера представлены температурные зависимости выхода альдегида на образцах с $x_{Cu}=0.04(\alpha)$ и 0.16(γ) в режиме нагрева и охлаждения катализатора. Как и в случае образцов серии I, температурный гистерезис изменяет знак при переходе к высокопроводящей фазе (**табл.3.3**): для α -фазы наблюдается гистерезис «по часовой стрелке» ($\Delta N < 0$), а для γ -фазы – «против часовой стрелки» ($\Delta N > 0$).

В отличие от исходных образцов со ступенчатыми зависимостями $\ln N - T^{-1}$ (см. **рис.3.3**), у образцов после ПХО аррениуссовские зависимости линейные (**рис.3.9**). Обработка VICUVOX плазмой кислорода приводит к изменению экспериментальной энергии активации образования альдегида $E_a^{C=O}$, которая также зависит от содержания меди. Однако у образцов после ПХО значения $E_a^{C=O}$ возрастают с ростом x_{Cu} , что указывает на уменьшение теплоты адсорбции реагента при полиморфных переходах $\alpha \rightarrow \gamma$. Состояние активных центров после ПХО изменяется по-разному для α и γ фаз: у α -фазы $E_a^{C=O}$ снижается (74 и 36 кДж/моль для $x_{Cu}=0,04$), что приводит к росту активности, тогда как у γ -фазы после ПХО значение $E_a^{C=O}$ повышается в 7 раз (9 против 62 кДж/моль). Для режима охлаждения катализатора энергия активации образования альдегида увеличивается в ~2 раза. Температурный гистерезис, как и у исходных образцов, разнонаправленный для α и γ фаз (см. разные знаки $\Delta N, \%$ в **табл.3.3**).

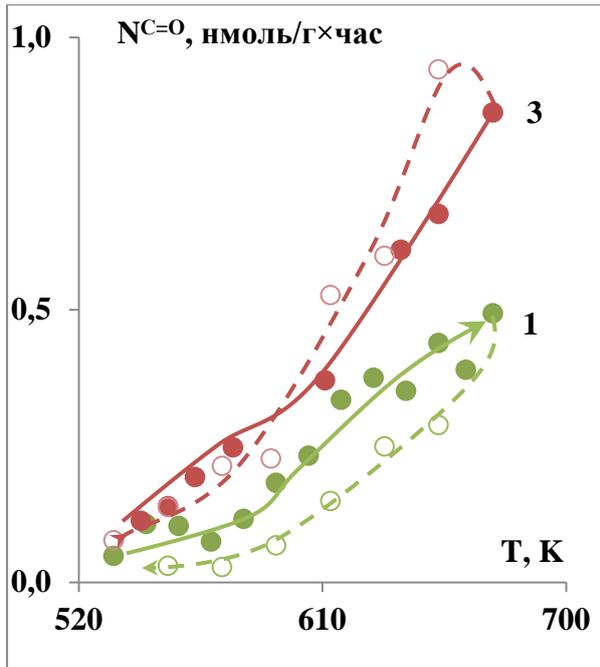


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости выхода альдегида на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $x=0.04$ (1) и 0.16 (3), после ПХО в O_2 в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир) образца

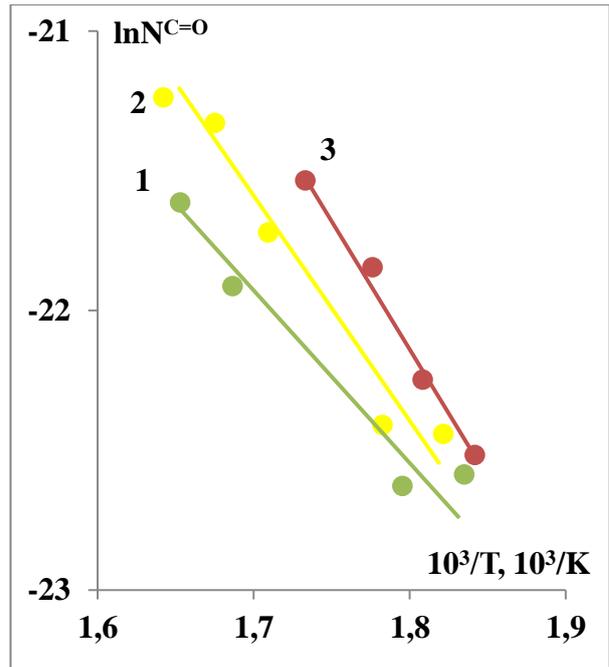


Рисунок 3.9 – Аррениусовские зависимости выхода изобутанала на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.04$ (1), 0.06 (2) и 0.16 (3), после ПХО в кислороде

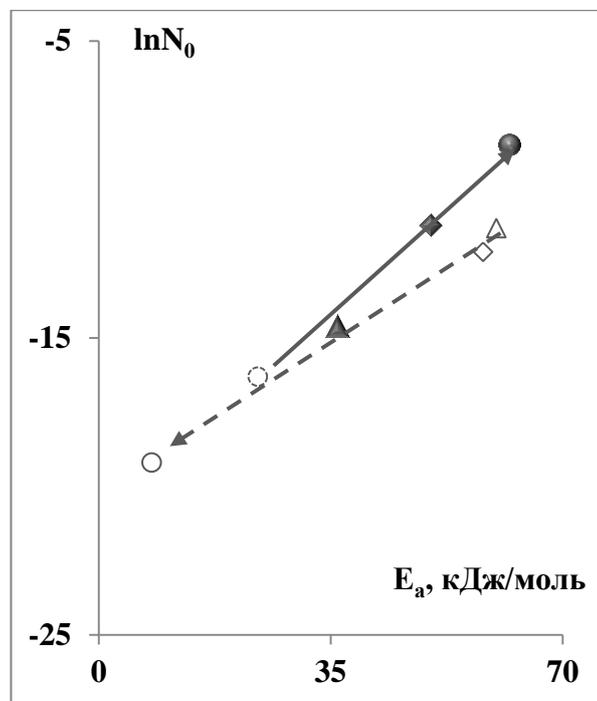


Рисунок 3.10 – Линейный компенсационный эффект образования альдегида на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.04$ (▲), 0.06 (◆) и 0.16 (●, ○ - повторный опыт), на исходной поверхности (пунктирная линия) и после ПХО в O_2 (сплошная линия)

Таблица 3.3.

Каталитическая активность VICUVOX, обработанных в кислородной плазме: конверсия спирта ($W\%$), энергия активации образования альдегида (E_a , кДж/моль) и логарифм предфактора ($\ln N_0$); 9* – повторный опыт

Образец Фаза		x_{Cu}	Нагрев \uparrow			Охлаждение \downarrow			$\Delta N, \%$
			W_{350}	$E_a^{C=O}$	$\ln N_0$	W_{350}	$E_a^{C=O}$	$\ln N_0$	
7	α	0.04	28	36	-14.6	15	96	-3.4	-46
8		0.06	29	50	-11.2	22	72	-7.3	-24
9	γ	0.16	34	62	-8.5	39	50	-11.1	+15
9*			29	24	-16.3	24	66	-8.4	-17

Более наглядно влияние состава и структуры VICUVOX на эффект ПХО видно по разности $E_a^{C=O}$ реакции дегидрирования $\Delta E_a = E_{a, ПХО} - E_{a, исх}$, которая возрастает в ряду $x_{Cu} = 0.00(-24) \rightarrow 0.04(-24) \rightarrow 0.06(-8) \rightarrow 0.16(+54)$ кДж/моль, что указывает на уменьшение прочности связи реагента с активным центром VICUVOX при увеличении x_{Cu} . Эффект активации катализатора имеет место у первоначально неактивных образцов с $x_{Cu} = 0.0$ и 0.04 , и он связан с появлением центров с увеличенной теплотой адсорбции спирта Q . Для активной γ -фазы результат обратный – рост $E_a^{C=O}$, уменьшение Q и снижение активности. Близость характеристик, полученных для образцов α -фазы, включая двойной ванадат, говорит о том, что ПХО главным образом влияет на состояние структурообразующей матрицы с элементами висмут, кислород, ванадий. Присутствие малых количеств меди не изменяет этот эффект. В случае γ -фазы с реакцией, протекающей на медных центрах, наблюдаем частичную дезактивацию последних. Итак, более целесообразно проводить активацию плазмохимической обработкой образцов α -модификации.

Для обеих серий образцов (без и с ПХО) наблюдается линейный компенсационный эффект (рис. 3.10), но параметры А и В различаются, что указывает на иную природу центров катализа образцов с ПХО.

Параметры $\ln N_0 = AE_a + B$ (ЛКЭ)
для реакции образования изобутанола на BICUVOX:

до ПХО		после ПХО		
A	B	A	B	
0.147	-20.38	0.209	- 21.67	

На катализаторе γ -фазы (образец 9*) в повторном опыте активность снижается на 15% за счет уменьшения числа активных центров с повышенной теплотой адсорбции, т.е. активные Cu-содержащие центры нестабильны по отношению к воздействию плазмы и реакционной среды.

После ПХО общее число кислотных центров поверхности, измеренных по адсорбции пиридина A_{Py} , уменьшается по сравнению с исходной поверхностью в 1.5 раза. С ростом содержания меди в образцах имеется тенденция увеличения A_{Py} , что согласуется с ростом предэкспоненциального множителя (табл.3.4). По сравнению с исходными образцами BICUVOX, после ПХО в кислороде на поверхности появляются более сильные кислотные центры, адсорбирующие пиридин с высокой скоростью W_0 , и их активность не зависит от x_{Cu} .

Таблица 3.4.

Характеристики кислотности поверхности BICUVOX (равновесная адсорбция пиридина A_{Py} и скорости адсорбции Pu на двух типах центров W в мкмоль/г×мин) для исходной поверхности (I) и после ПХО (II), логарифм предфактора дегидрирования изобутанола

№ обр	x_{Cu}	A_{Py} , мкмоль/г		W_0		W		$\ln N_0$	
		I	II	I	II	I	II	I	II
7	0.04	1.00	0.57	нет	13.6	нет	0.001	- 11.4	- 14.6
8	0.06	0.90	0.62		13.0		0.005	- 11.9	- 11.2
9	0.16	0.91	0.71		13.4		0.007	- 19.2	- 8.5

Таким образом, после ПХО в кислороде кислотность поверхности увеличивается с содержанием меди, что коррелирует с ростом числа активных центров катализа N_0 . Несмотря на уменьшение общей кислотности после ПХО, на поверхности BICUVOX появляются сильные кислотные центры, в состав которых входят и активированные плазмой атомы кислорода решетки перовскита.

3.2.3. Данные физико-химических методов исследования BICUVOX

По результатам рентгенофазового анализа /РФА/ (табл. 3.5а) катализаторы BICUVOX являются однофазными для всех концентраций x_{Cu} . При небольшом содержании меди ($x=0.04$ и 0.06) наблюдается образование моноклинной α -фазы, для $x_{Cu}=0.10$ – ромбической β -модификации, а для состава с $x_{Cu}=0.16$ установлена тетрагональная γ -структура. Параметры элементарных ячеек скачкообразно увеличиваются при изменении симметрии кристаллической структуры от β - к γ -модификации [39].

Для подтверждения заявленных концентраций меди в BICUVOX использовали рентгено-флуоресцентный анализ /РФС/. Из данных табл. 3.5б видно, что содержание ванадия и меди отличается от стехиометрии и оно завышено по меди на 33, 35 и 22% у образцов с $x_{Cu} = 0.04, 0.10$ и 0.16 , тогда как содержание висмута изменяется в пределах ошибки ($\sim 2\%$).

Атомный состав и зарядовые состояния элементов в поверхностном слое BICUVOX с $x_{Cu}=0.06$ до и после ПХО в кислороде, а также после катализа анализировали методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии /РФЭС/. РФЭ-спектры представлены на **рис.3.11**. Исследование не показало присутствия меди в анализируемом слое толщиной не более 2-3 нм [158]. Этот результат можно объяснить маскирующим эффектом хемосорбции кислорода или коротким временем сканирования без длительного накопления сигнала.

Поверхность $Bi_4V_{1.88}Cu_{0.12}O_{11.8}$ обогащена кислородом и висмутом по сравнению со стехиометрическими отношениями элементов в $Bi_4V_2O_{11.8}$. Атомное отношение висмута к ванадию на поверхности $(Bi/V)_{surf} = 5$, т.е. завышено в 2.5 раза по сравнению с $(Bi/V)_{стехио} = 2$, а отношение (O/V) завышено в 5 раз. После ПХО в кислороде содержание элементов на поверхности увеличивается, но их отношения равны $(Bi/V) = 2$ и $(O/V) = 2$, т.е. по висмуту и ванадию оно отвечает стехиометрии, но по O/V остается завышенным. После катализа поверхностные концентрации элементов уменьшаются до исходных значений (**табл.3.5в**).

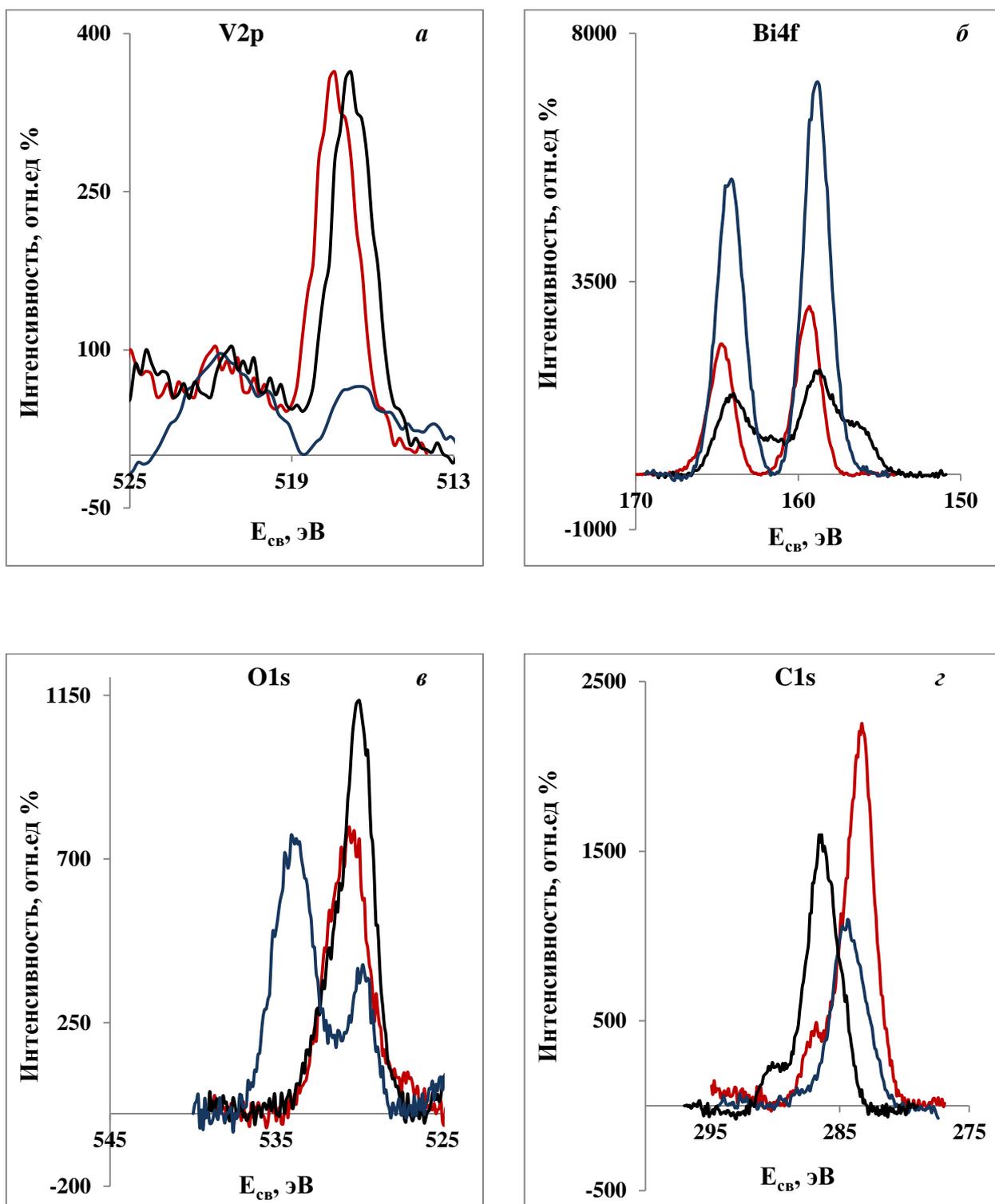


Рисунок 3.11 – Спектры РФЭС элементов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.06}\text{Cu}_{2 \times 0.06}\text{O}_{11-\delta}$ (красная линия – исходная поверхность, черная – после ПХО в кислороде, синяя – после ПХО в O_2 и катализа): V2p (а); Bi4f (б); O1s (в); C1s (г)

Таблица 3.5.

Результаты физико-химических методов (РФА, РФС, РФЭС) исследования ВІСUVОХ состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0, 0.04, 0.06, 0.10, 0.16$

а) Рентгено-фазовый анализ [39]						
Параметры ячеек	0.0	0.04	0.06	0.10	0.16	
a, Å	5.529	5.535	5.541	5.541	5.547	
b, Å	5.601	5.594	5.588			
c, Å	15.266	15.357	15.397	15.386	15.452	
V, Å ³	472.7	475.6	476.8	472.4	475.4	
б) Рентгено-флуоресцентная спектроскопия						
Элемент	0.06		0.10		0.16	
	анализ, %	расч., %	анализ, %	расч., %	анализ, %	расч., %
V	11.84	10.43	11.73	9.76	11.06	9.09
Cu	0.79	0.55	1.87	1.36	2.68	2.17
Bi	87.37	89.03	86.40	88.88	86.25	88.73
Состав анализа	$\text{Bi}_{3.93}\text{V}_{2.18}\text{Cu}_{0.17}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{3.89}\text{V}_{2.16}\text{Cu}_{0.27}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{3.89}\text{V}_{2.04}\text{Cu}_{0.39}\text{O}_{11-\delta}$	
По стехиометрии	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.88}\text{Cu}_{0.12}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.68}\text{Cu}_{0.32}\text{O}_{11-\delta}$	
в) Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.06}\text{Cu}_{2 \times 0.06}\text{O}_{11-\delta}$						
Элемент	C1s	O1s	Bi4f	V2p	Cu2p	
Исходная поверхность						
At., %	66.40	27.67	4.95	0.97	—	
$E_{\text{св}}$, эВ	283.3	530.1	159.0	517.4	—	
После ПХО в O ₂						
At., %	45.14	34.06	17.57	3.24	—	
$E_{\text{св}}$, эВ	284.4	530.0	158.7 155.6	516.8	—	
После катализа на образце с ПХО						
At., %	67.32	25.68	6.00	1.00	—	
$E_{\text{св}}$, эВ	286.4	529.8 534.1	158.8	516.5	—	

Значение $E_{\text{свBi4f}}=158.7-159.0$ эВ соответствует степени окисления висмута +3, которая сохраняется после ПХО и катализа. Однако у образца после ПХО есть явное плечо с максимумом при 156 эВ, принадлежащее восстановленной форме Bi^0 . Значение $E_{\text{свV2p}}=517.4$ эВ исходного образца характеризует степень окисления

V^{+5} . Его снижение после ПХО до $E_{cbV2p}=516.8$ эВ указывает на уменьшение заряда атома ванадия, т.е. присутствие формы V^{+4} , которая частично окисляется после катализа [159,160]. На всех спектрах $O1s$ присутствуют пик с $E_{cbO1s}=529.8-530.1$ эВ, относящийся к атомам кислорода в составе оксида и хемосорбированный атомарный кислород. После ПХО и катализа появляется дополнительный пик с $E_{cbO1s}=534.1$ эВ, относящийся по данным работы [161] к молекулярному кислороду в решетке перовскита или молекулам воды. Максимум в спектрах $C1s$ до (283.3 эВ) и после ПХО (284.4 эВ) близок к состоянию аморфного графитоподобного углерода, а пик с $E_{cbC1s}=286.6$ эВ принадлежит гидрированной форме углерода (хемосорбированным углеводородам) [162].

Таким образом, после ПХО в кислороде и катализа возможно частичное восстановление ионов висмута и ванадия.

3.3. Сложные оксиды BIFEVOX

3.3.2. Каталитическая активность в превращениях изобутанола

На катализаторах состава $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$ (серия III), где $x=0.04$ (10), 0.10 (11), 0.15 (12), изобутанол превращается по двум направлениям, аналогично образцам BICUVOX. Дегидрирование спирта является основной реакцией – при высоких температурах селективность по альдегиду для высокопроводящей γ -фазы достигает 91%. Конверсия спирта по альдегиду, а также общая конверсия W_{Σ} (рис.3.12) увеличивается с ростом содержания ионов железа. Активность образцов в реакции дегидратации не зависит от содержания железа и составляет 5%. Увеличение дегидрирующей способности образцов в ряду $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ фаз BIFEVOX, как и в случае BICUVOX-катализаторов, связано со снижением энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ твердого раствора (рис.3.13).

На рис.3.14 представлены температурные зависимости выхода продуктов превращения спирта для двух режимов проведения реакции – нагрева и охлаждения катализатора. Для всех образцов 10,11,12 режим изменения температуры влияет на активность, т.е. наблюдается температурный гистерезис.

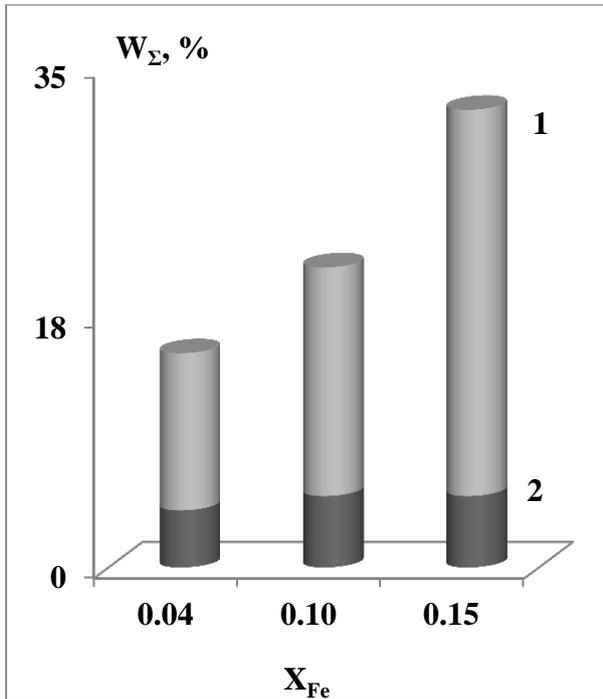


Рисунок 3.12 – Степень превращения спирта в альдегид (1-светлый тон) и олефин (2-темный тон) $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ при температуре 400°C

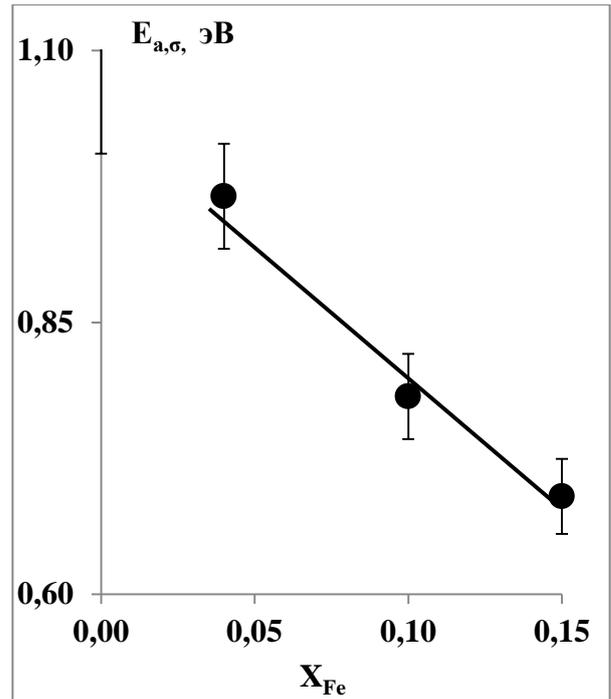


Рисунок 3.13 – Влияние содержания железа на энергию активации проводимости твердого электролита BIFEVOX

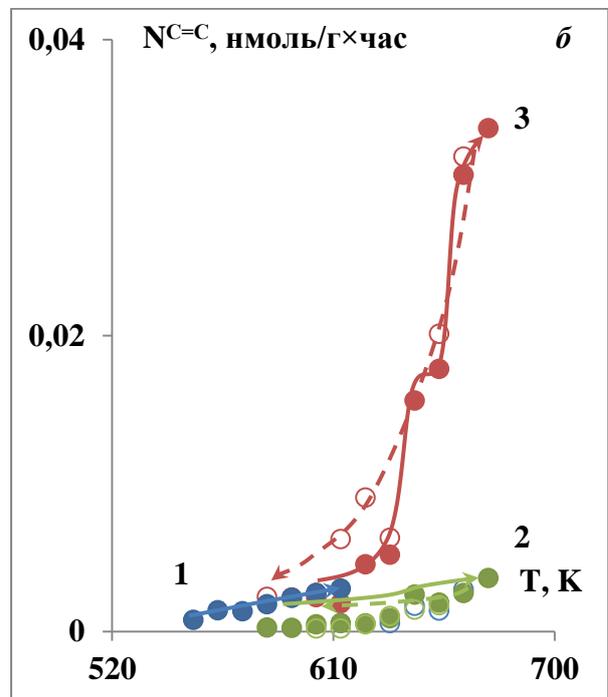
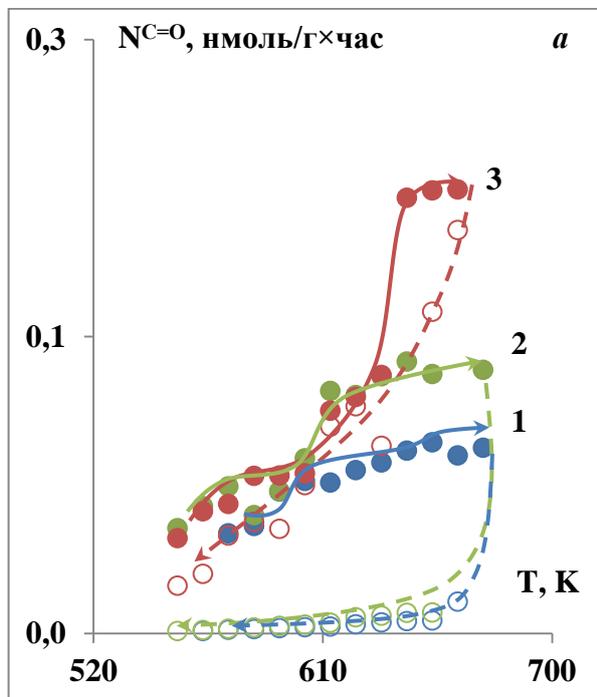


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости выхода альдегида (а) и олефина (б) на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $x=0.04$ (1), 0.10 (2), 0.15 (3), в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир) образца

Таблица 3.6.

Каталитическая активность перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX) в превращениях изобутанола в режиме нагрева (\uparrow) и охлаждения (\downarrow) образца.

а) исходное состояние

Реакция № образца	Температурный режим	Дегидрирование			Дегидратация		
		10	11	12	10	11	12
X_{Fe}		0.04	0.10	0.15	0.04	0.10	0.15
фаза		α	β	γ	α	β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}$, %	\uparrow	10	15	14	2	1	0.8
	\downarrow	3	10	14	0	0.7	1.3
$S_{350^\circ\text{C}}$, %	\uparrow	83	95	96	17	5	4
	\downarrow	100	94	92	–	6	9
E_{ω} кДж/моль	\uparrow	19	32	45	66	103	169
	\downarrow	56	68	55	–	188	113
$\ln N_0$	\uparrow	-17.8	-15.7	-14.3	-12.4	-5.7	+6.3
	\downarrow	-10.3	-10.7	-10.2	–	+10.1	-1.5
ΔN % (350°)		-70	-33	0	-100	-30	+63

б) повторный опыт

Реакция № образца	Температурный режим	Дегидрирование			Дегидратация		
		10	11	12	10	11	12
X_{Fe}		0.04	0.10	0.15	0.04	0.10	0.15
фаза		α	β	γ	α	β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}$, %	\uparrow	6	11	11	1.2	0.8	0.6
	\downarrow	7	12	7	1	1	1
$S_{350^\circ\text{C}}$, %	\uparrow	82	93	94	18	7	6
	\downarrow	87	93	90	13	7	10
E_{ω} кДж/моль	\uparrow	60	66	41	43	63	148
	\downarrow	55	53	57	142	127	189
$\ln N_0$	\uparrow	-12.8	-10.8	-15.2	-17.5	-13.6	-3.4
	\downarrow	-13.0	-13.4	-13.0	+1.2	-1.3	+10.3
ΔN % (350°)		+17	+9	+36	-17	+25	+67

Изменение активности ΔN , как и у ВІСUVOX, зависит от температуры и содержания X_{Fe} (табл.3.6): с ростом X_{Fe} гистерезис «по часовой стрелке» ($\Delta N < 0$) уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается у значений ΔN реакции дегидратации, при этом у γ -модификации ΔN достигает значение +65 (большой гистерезис «против часовой стрелки»).

В повторном опыте характеристики активности ВІFЕVOX не воспроизводятся, в большей степени это относится к α -фазе. Следовательно, имеет место воздействие реакционной среды на каталитически активные центры поверхности сложного оксида.

Зависимости выхода продуктов превращения изобутилового спирта в координатах уравнения Аррениуса представлены на рис.3.15. Параллельное протекание реакций изобутанола, как и в случае ВІСUVOX, также приводит к ступенчатому виду зависимостей $\ln N - T^{-1}$, в большей степени выраженному для реакции дегидрирования. Скачкообразное изменение каталитической активности, как и в случае ВІСUVOX, связано с изменением проводящих свойств железосодержащих ванадатов висмута (раздел 1.2.1 и 3.1.1).

Значения кажущейся энергии активации и логарифма предфактора реакции образования альдегида $E_a^{C=O}$ и олефина $E_a^{C=C}$ линейно увеличиваются с ростом содержания иона Fe^{3+} (рис.3.16, табл.3.6а). Значения $E_a^{C=C}$ в 3-4 раза выше $E_a^{C=O}$. Есть основание считать, что в состав каталитически активного центра образцов $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$ входит катион железа Fe^{3+} , координированный через кислород с ионом ванадия $Fe-O-V$. Увеличение E_a реакций разложения спирта указывает на уменьшение теплоты адсорбции Q изобутанола в ряду модификаций $Q_\alpha > Q_\beta > Q_\gamma$ (образцы 10,11,12), если принять во внимание соотношение Бренстеда-Поляни-Семёнова $E_a = E_a^0 - \alpha Q$ [17], где α – доля теплового эффекта адсорбции. Разность $\Delta E_a = const - (\alpha' Q_2 - \alpha'' Q_1)$ с точностью до $const = E_{a,2}^0 - E_{a,1}^0$ определяется значениями теплоты адсорбции спирта на центрах дегидратации и дегидрирования с долями α' и α'' . Значение ΔE_a линейно увеличивается с x_{Fe} . Прочность связи субстрата с катализатором зависит от состояния иона железа в $Fe-O-V$. Увеличение x в структуре $Bi_4V_{2-2x}M_{2x}O_{11-\delta}$ приводит к уменьшению координационного числа ионов в подрешетке ванадия (+5) с повышением кислородного дефицита [163].

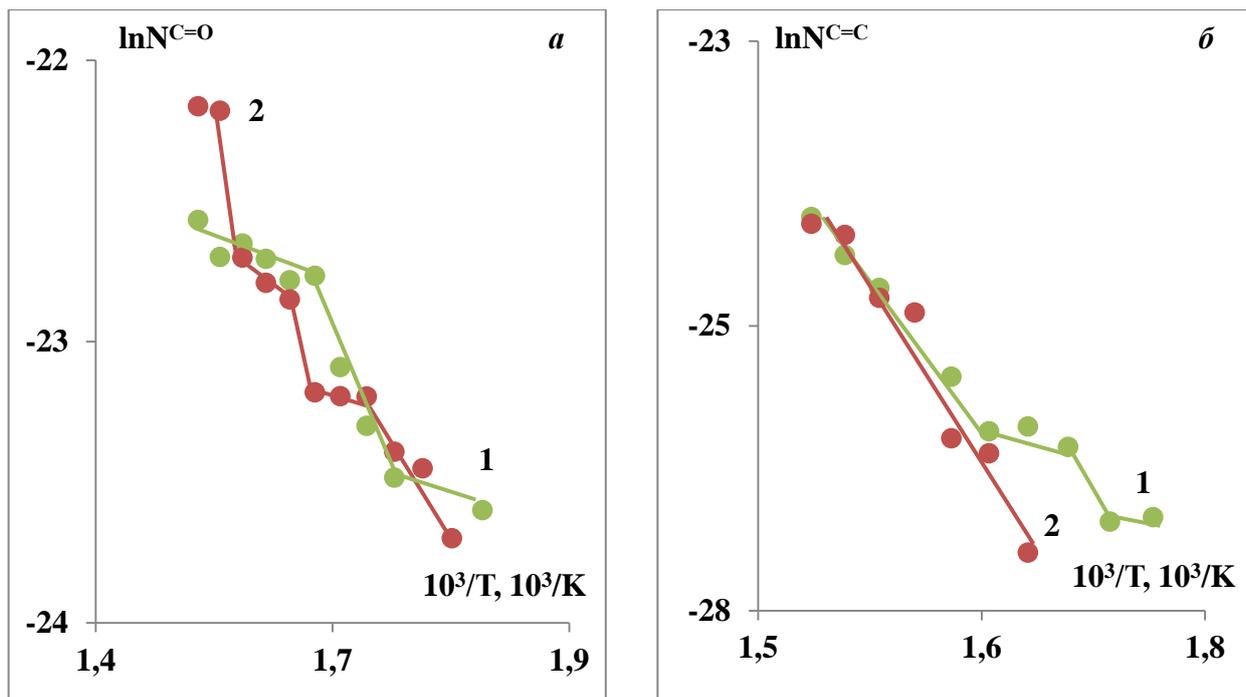


Рисунок 3.15 – Аррениусовские зависимости выхода изобутанала (а) и изобутена (б) на $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$, где $x = 0.10$ (1) и 0.15 (2)

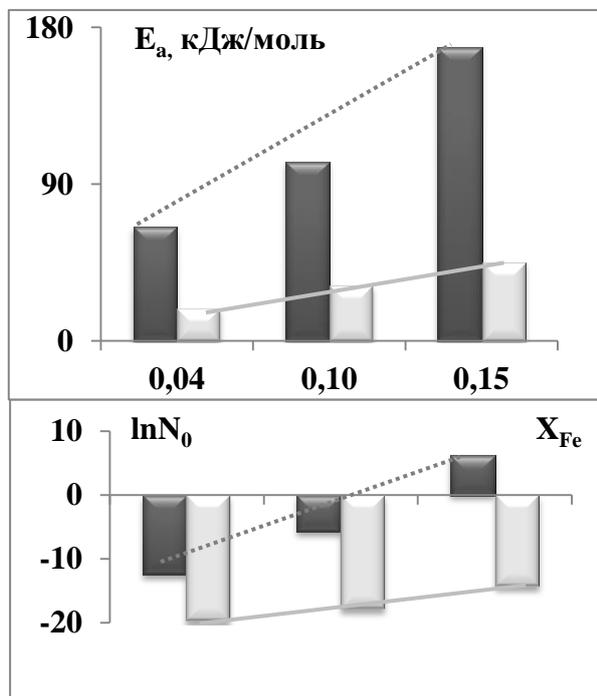


Рисунок 3.16 – Значения энергии активации E_a и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln N_0$ образования альдегида (светлый фон) и олефина (темный фон) на $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$

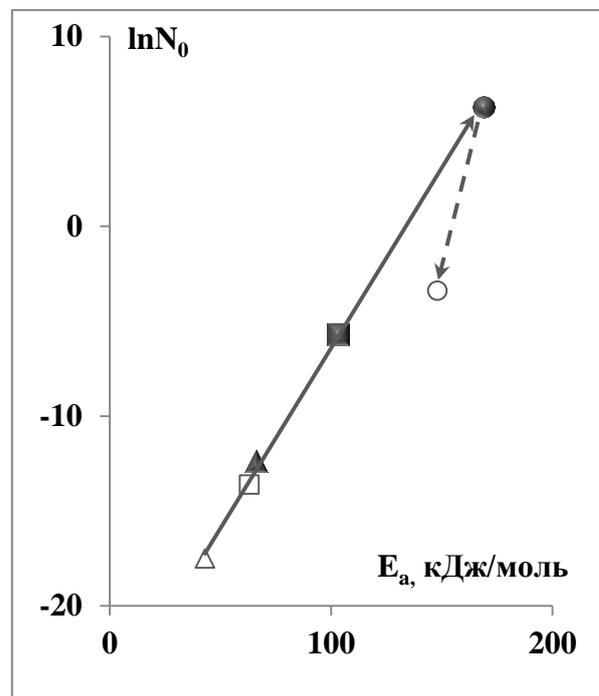


Рисунок 3.17 – Линейный компенсационный эффект образования олефина на $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$, где $x=0.04$ (▲), 0.10 (■) и 0.15 (●), на исходной поверхности (сплошная линия) и в повторном опыте (пунктир)

Реакцию дегидрирования спирта лимитируют стадии восстановления и реокисления каталитически активного иона-допанта с изменением степени окисления, как железа, так и ванадия, например,



Отметим, что зависимости энергии активации реакции от содержания вводимого иона у BIFEVOX (рис.3.16) и VICUVOX (рис.3.4) разнонаправленные.

В повторном опыте первоначальная активность BIFEVOX уменьшается (табл.3.6б). Для реакции дегидрирования это связано с увеличением значений $E_a^{C=O}$, так в случае образцов с $x=0.04$ и 0.10 , это двухкратное увеличение $E_a^{C=O}$, но у образца γ -фазы частичная дезактивация обусловлена уменьшением числа активных центров. Тот же эффект наблюдается и в реакции дегидратации.

Для реакции дегидратации была установлена линейная зависимость (рис.3.17) в координатах $\ln N_0 - E_a$ ($R^2=0.999$) – линейный компенсационный эффект. ЛКЭ сохраняется и в повторном опыте, но из линейной корреляции выпадают значения образца γ -фазы, что подтверждает высказанное выше мнение о необратимой блокировке активных центров катализа.

Таким образом, для железосодержащих ванадатов висмута BIFEVOX наблюдаются те же закономерности, что и для VICUVOX – высокая активность высокопроводящей тетрагональной γ -фазы, а также скачкообразные аррениусовские зависимости, отражающие чувствительность поверхностных реакций к изменению проводящих свойств твердого электролита. Однако, особенностью каталитических свойств BIFEVOX является увеличение энергии активации реакции дегидрирования с ростом содержания x_{Fe} .

3.2.2. Данные физико-химических методов исследования BIFEVOX

Согласно РФА (табл. 3.7а) все катализаторы BIFEVOX являются однофазными. При увеличении количества катионов железа x_{Fe} кристаллическая решетка сложных ванадатов висмута меняется с моноклинной ($\alpha - x_{\text{Fe}}=0.04$) на ромбическую ($\beta - x_{\text{Fe}}=0.10$) и тетрагональную ($\gamma - x_{\text{Fe}}=0.15$). Параметры элементарных ячеек увеличиваются с ростом концентрации катионов Fe^{+3}

большого радиуса, замещающих ионы V^{+5} [39]. Результаты РФС показали, что содержание висмута соответствует стехиометрическому составу, а содержание ванадия и железа завышено на $\sim 8\%$ и $\sim 30-45\%$. Это связано с аппаратурными особенностями. Результаты анализа приведены в табл.3.7б.

Метод РФЭС, как и в случае BICUVOX показал отсутствие железа в поверхностном слое образца с $x_{Fe}=0.15$ (табл.3.7в). Атомное соотношение висмута и ванадия на поверхности $(Bi/V)_{surf} = 5$, т.е. завышено в 2.5 раза по сравнению с $(Bi/V)_{стехио} = 2$. После катализа содержание ванадия на поверхности не изменяется, а висмута уменьшается $(Bi/V)_{surf} = 3.4$.

Таблица 3.7.

Результаты физико-химических методов (РФА, РФС, РФЭС) исследования поверхности катализаторов BIFEVOX состава $Bi_4V_{2-2x}Fe_{2x}O_{11-\delta}$

а) Рентгено-фазовый анализ[39]						
Параметры ячеек	x = 0.04		x = 0.10		x = 0.15	
a, Å	5.508		5.536		5.529	
b, Å	5.573		5.552			
c, Å	15.278		15.399		15.432	
V, Å ³	469.0		473.5		471.9	
б) Рентгено-флуоресцентная спектроскопия						
Элемент	0.04		0.10		0.15	
	анализ, %	расч., %	анализ, %	расч., %	анализ, %	расч., %
O	–	–	–	–	–	–
V	11.93	10.43	11.51	9.78	10.53	9.23
Fe	0.78	0.48	1.62	1.19	2.38	1.79
Bi	87.29	89.09	86.87	89.03	87.09	88.98
Состав анализа	$Bi_{3.92}V_{2.20}Fe_{0.13}O_{11-\delta}$		$Bi_{3.90}V_{2.11}Fe_{0.27}O_{11-\delta}$		$Bi_{3.91}V_{1.94}Fe_{0.40}O_{11-\delta}$	
По стехиометрии	$Bi_4V_{1.92}Fe_{0.08}O_{11-\delta}$		$Bi_4V_{1.8}Fe_{0.20}O_{11-\delta}$		$Bi_4V_{1.7}Fe_{0.30}O_{11-\delta}$	
в) Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия $Bi_4V_{2-2 \times 0.15}Fe_{2 \times 0.15}O_{11-\delta}$						
Элемент	C1s	O1s	Bi4f	V2p	Fe2p	
Исходная поверхность						
Ат., %	68.44	23.67	6.60	1.3	–	
$E_{св}, эВ$	283.3	530.4	158.6	516.6	–	
После катализа						
Ат., %	71.44	22.94	4.36	1.3	–	
$E_{св}, эВ$	284.1	531.7	158.6	516.4 516.0	–	

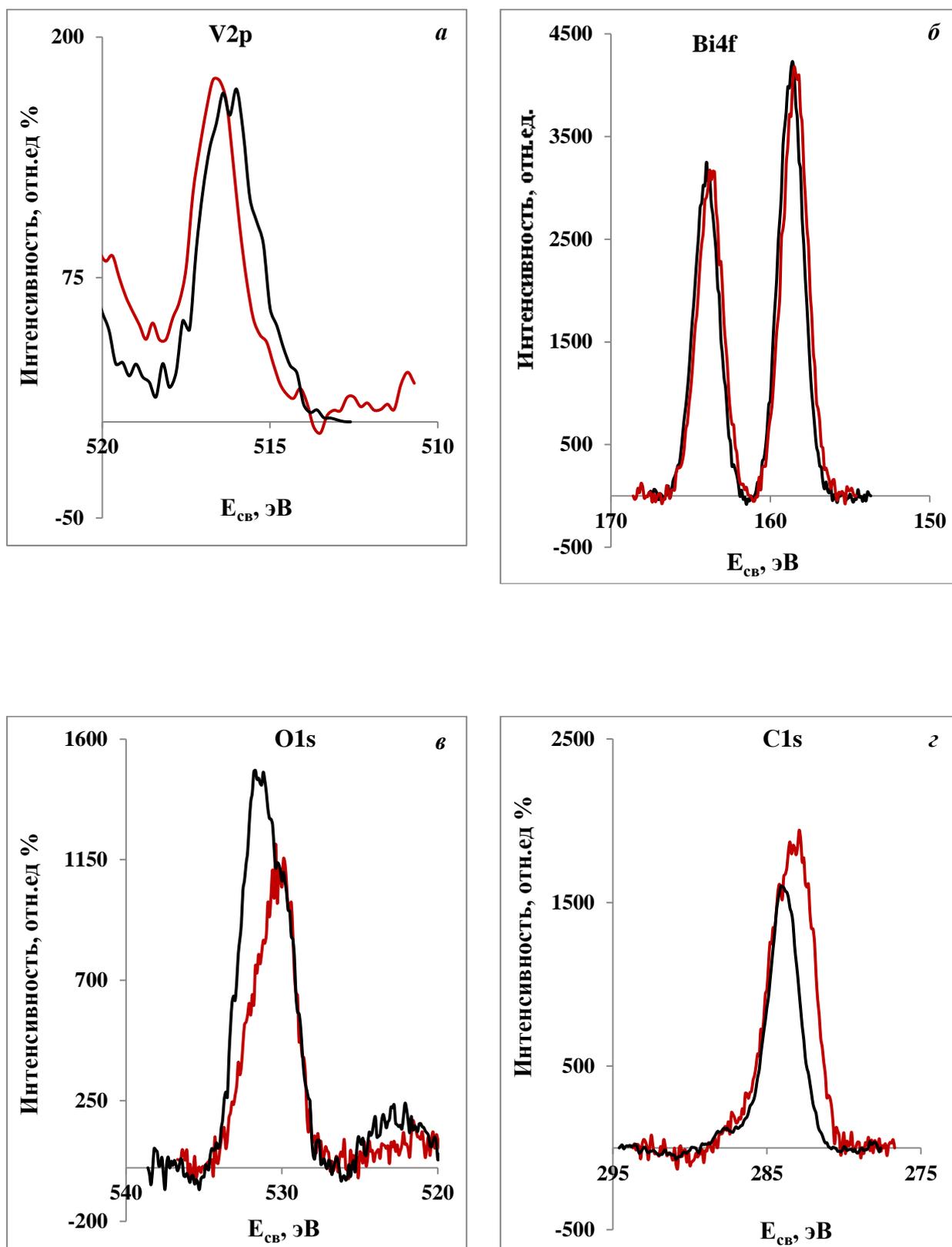


Рисунок 3.18 – Спектры РФЭС элементов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.15}\text{Fe}_{2 \times 0.15}\text{O}_{11-\delta}$
(красная линия – исходная поверхность, черная – после катализа):
V2p (а); Bi4f (б); O1s (в); C1s (г)

Значение $E_{\text{свBi4f}}=158.6$ эВ соответствует степени окисления висмута +3, а $E_{\text{свV2p}}=516.6$ эВ исходного образца – степени окисления ванадия +5 (**рис.3.18**). После катализа наличие дуплета с энергиями 516.4 и 516.0 эВ указывает на уменьшение заряда атома ванадия до V^{+4} . Так, значение $E_{\text{свV2p}}=516.0$ эВ имеет VO_2 [160]. На исходной поверхности присутствует хемосорбционный кислород ($E_{\text{свO1s}}=530.4$ эВ), а после катализа атомы кислорода могут быть также локализованы в структуре оксида [159,161]. Как и в случае BiCuVOX -катализаторов, углерод находится в графитоподобном состоянии [162].

3.3. Сложные оксиды BiZrVOX

3.3.1. Каталитическая активность в превращениях изобутанола

На исходной поверхности катализаторов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (серия IV), где $x_{\text{Zr}} = 0.05$ (13), 0.10 (14) и 0.15 (15), в отличие от образцов BiCuVOX и BiFeVOX протекает только реакция дегидрирования, что говорит об отсутствии кислотных центров реакции дегидратации.

Влияние температуры на степень превращения спирта $W\%$ по направлению дегидрирования представлено на **рис.3.19**. С увеличением содержания циркония конверсия повышается и для кристаллической γ -модификации достигает $\sim 50\%$ в случае исходной поверхности, тогда как на образцах α - и β -фаз она составляет 10% и 25% соответственно. В повторном опыте образец α -фазы сохраняет свою активность (**табл.3.8**), а более активный катализатор β -фазы её снижает в 2 раза, и только на γ -фазе наблюдается увеличения активности у «рабочей» поверхности на 25%. Для исходной конверсия линейно увеличивается с ростом x_{Zr} .

Как и в случае образцов BiCuVOX и BiFeVOX , в режиме повышения температуры кривые температурной зависимости выхода альдегида не монотонные у BiZrVOX -катализаторов (**рис.3.20а**), но гладкие для режима понижения температуры. В повторных опытах зависимости $N^{\text{C=O}}-T$ также приобретают гладкий вид для любого температурного режима.

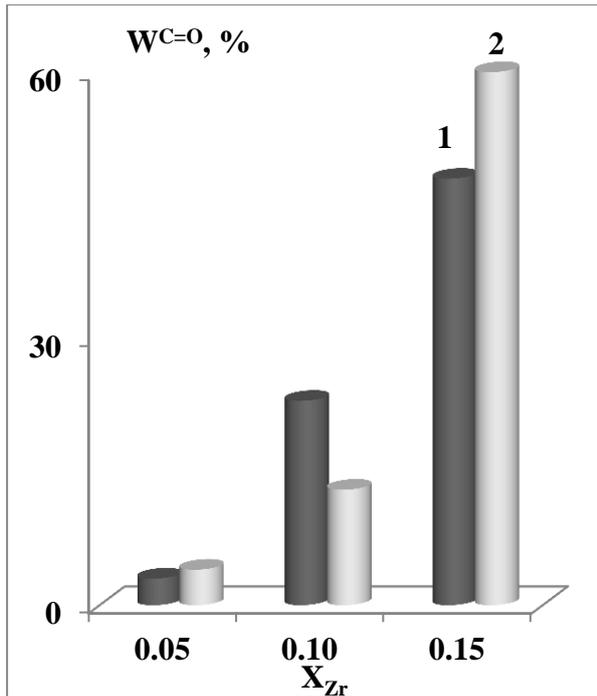


Рисунок 3.19 – Степень превращения спирта в альдегид на исходной поверхности (1) и в повторном опыте (2) на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$ при температуре $400^\circ C$

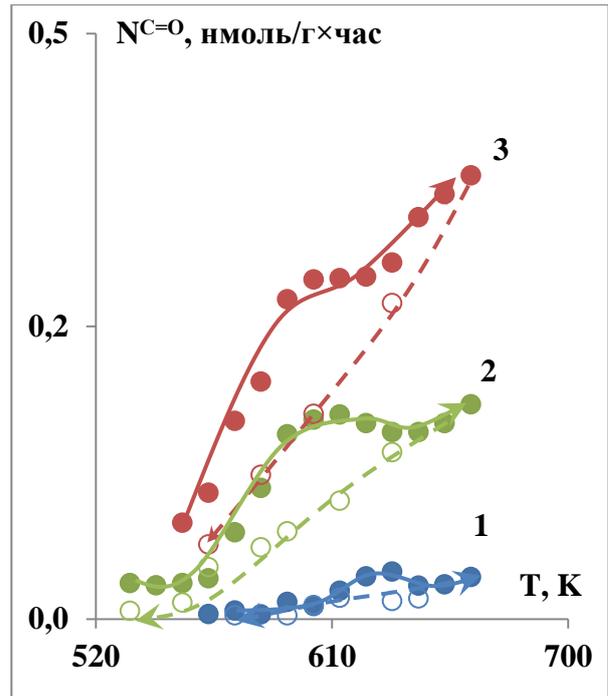


Рисунок 3.20 – Температурные зависимости выхода альдегида на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$ с $x=0.05$ (1), 0.10 (2) и 0.15 (3) в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир) образца

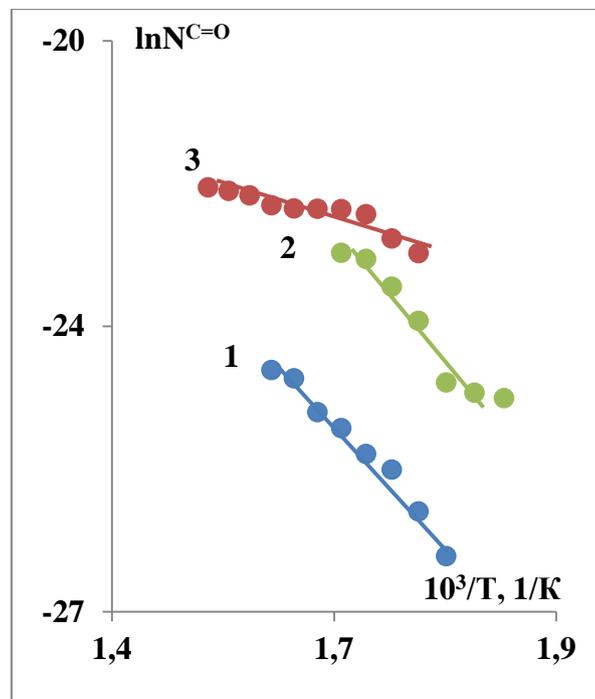


Рисунок 3.21 – Аррениусовские зависимости выхода альдегида на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$, где $x = 0.05$ (1), 0.10 (2), 0.15 (3) в режиме нагрева катализатора

Температурный гистерезис активности BIZRVOX для 350°C (ΔN) указан в табл. 3.8. С увеличением содержания циркония в исходных образцах $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ значение ΔN растет. Более подробно эти результаты обсуждаются в разделе 3.5. На «работавшей» поверхности катализатора (повторные опыты) гистерезиса нет.

Характеристики каталитической активности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ в превращениях изобутилового спирта приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Каталитическая активность перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIZRVOX) в превращениях изобутанола в режиме нагрева (\uparrow) и охлаждения (\downarrow) образца.

Реакция	№ образца	Температурный режим	Дегидрирование					
			Исходная поверхность			Повторный опыт		
			13	14	15	13	14	15
X_{Zr}			0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
фаза			α	β	γ	α	β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}, \%$	\uparrow		5	21	37	2	7	25
	\downarrow		2	16	39	2	7	23
$E_a^{C=O},$ кДж/моль	\uparrow		103	97	83	78	71	61
	\downarrow		109	67	28	114	63	46
$\ln N_0$	\uparrow		-2.1	-2.5	-3.0	-9.8	-10.2	-10.6
	\downarrow		-4.1	-9.1	-19.6	-3.2	-10.6	-15.0
$\Delta N \%(350^\circ)$			-60	-24	+5	0	0	-8

На исходной поверхности аррениусовские зависимости выхода альдегида имели ступенчатый вид только для образца с $x_{\text{Zr}}=0.15$ (рис. 3.21), следовательно, каталитическая активность зависит от проводящих свойств тетрагональной аниондефицитной фазы перовскита, обусловленных повышением транспортных свойств ионов кислорода, что благоприятствует катализу. В качестве активного центра поверхности катализатора выступает ионная пара $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$, участвующая в образовании алкоксидных комплексов, из которых образуется альдегид.

Значения $E_a^{C=O}$ реакции образования изобутанала линейно снижается с ростом x_{Zr} (рис.3.22), что согласуется с увеличением степени превращения спирта. У образца γ -фазы энергия активации реакции в $\sim 1,2$ раза ниже, чем у α -, β -образцов. Уменьшение экспериментальной энергии активации можно объяснить увеличением прочности связи спирта с поверхностью в силу линейного соотношения Бренстеда-Поляни-Семенова, которое было использовано для объяснения каталитических эффектов VICUVOX и BEFEVOX в разделах 3.1, 3.2. С ростом содержания циркония x_{Zr} линейно уменьшается и предэкспоненциальный множитель реакции N_0 , связанный с числом активных центров катализа.

В повторном опыте значения $E_a^{C=O}$ и N_0 меньше, чем для исходной поверхности, но их линейная зависимость от x_{Zr} сохраняется (рис. 3.22). Снижение активности обусловлено уменьшением на три порядка значений N_0 , тогда как $E_a^{C=O}$ реакции уменьшается в 1.5 раза. Изменение числа и состояния активных центров дегидрирования спирта связано с частичным восстановлением ионов $V^{+5} \rightarrow V^{+3}$ и $Zr^{+4} \rightarrow Zr^{+2}$ в присутствии водорода, на что указывают данные анализа поверхности РФЭС (см.ниже).

Как и в случае VICUVOX-катализаторов (рис.3.4), для цирконий-содержащих ванадатов висмута был обнаружен линейный компенсационный эффект $\ln N_0 = AE_a + B$, который сохранялся в повторном опыте, но при более низких значениях $E_a^{C=O}$ и N_0 (рис.3.23). Наклон прямых ЛКЭ (параметр А) одинаковый, но параметр В резко уменьшается, т.к. реакционная среда сильно дезактивирует центры катализа с малой теплотой адсорбции реагента с поверхностью.

Таким образом, и в случае BIZRVOX установлено влияние структуры и проводящих свойств твердого электролита на каталитические характеристики в реакции дегидрирования изобутанола.

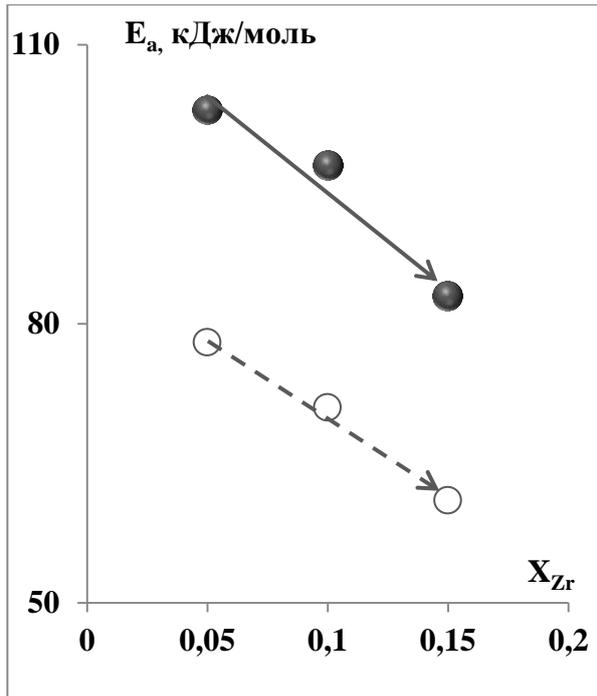


Рисунок 3.22 – Влияние содержания циркония на энергию активации образования изобутанала на исходной поверхности (сплошная линия) и повторном (пунктир) опыте

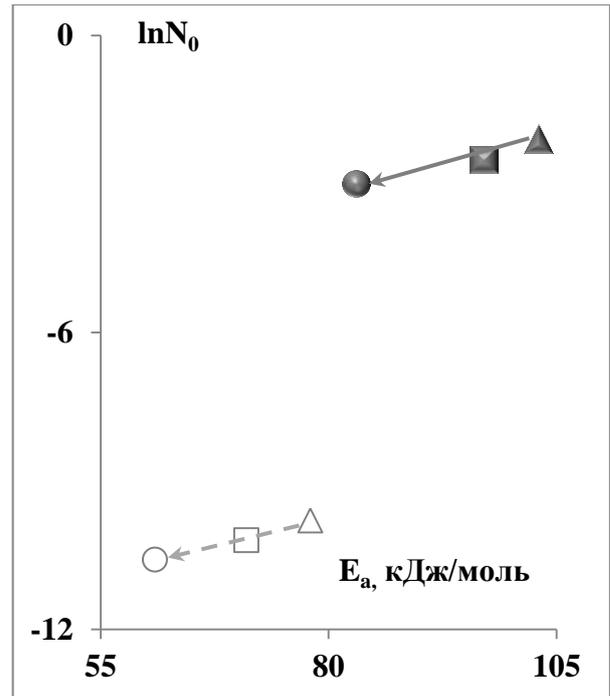


Рисунок 3.23 – Линейный компенсационный эффект в реакции образования изобутанала на $Vi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$, где $x=0.05$ (\blacktriangle), 0.10 (\blacksquare) и 0.15 (\bullet), на исходной поверхности (сплошная линия) и в повторном опыте (пунктир)

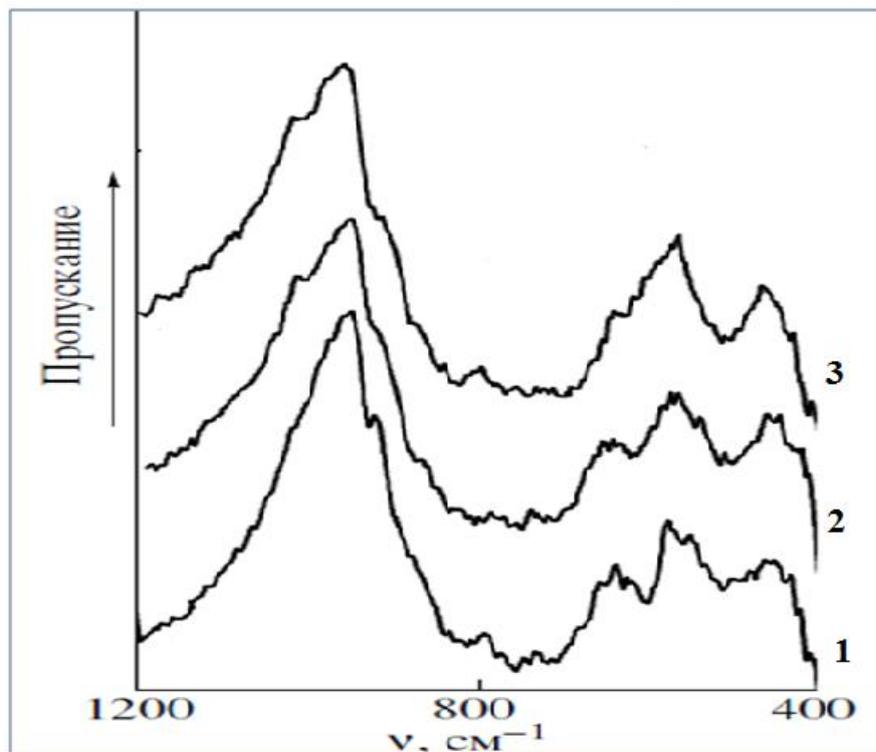


Рисунок 3.24 – ИК-спектр исходных образцов $Vi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$ с $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3)) [39].

3.3.2. Данные физико-химических методов исследования BIZRVOX

Методом ИК-спектроскопии была подтверждена идентичность кристаллических структур сложных оксидов циркония состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-8x}$. На **рис.3.24** представлен ИК-спектр исходных образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-8x}$ с $x = 0.00$ (1), 0.05 (13), 0.15 (15) [39]. Соотнесения максимумов полос поглощения приведены в ниже.

	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
BIZRVOX	$\sim 670-870$	$\nu (\text{V}-\text{O}) \text{VO}_4$
	$\sim 580-630$	$\nu (\text{V}-\text{O}) \text{VO}_5$
	$\sim 420-500$	$\nu (\text{V}-\text{O}) \text{VO}_6$

В спектрах имеются две полосы поглощения: в интервале $670-870 \text{ см}^{-1}$, которые характеризуют валентные колебания связи V–O в полиэдрах VO_4 , и в области $420-500 \text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связей V–O в октаэдре VO_6 . В спектрах BIZRVOX с $x_{\text{Zr}}=0.05$ проявляется полоса поглощения $\sim 580-630 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связи V–O в полиэдре VO_5 . Полученные данные указывают на изоструктурность данного образца.

Согласно результатам РФА (табл. 3.9а) все катализаторы являются однофазными [39]. При небольшом содержании циркония ($x=0.05$ и 0.10) образуются полиморфные образцы, а для сложного оксида с $x_{\text{Zr}}=0.15$ установлена кристаллическая структура. Увеличение объема элементарной ячейки BIZRVOX с ростом x_{Zr} , объясняется присутствием в подрешетке ванадия ионов циркония с большим радиусом.

По данным РФС для всех образцов BIZRVOX установлено несколько близкие к стехиометрическим значениям содержание ванадия (превышение не более чем на 10%). Содержание висмута и циркония в расчете и эксперименте одинаковое (расхождение на 2-3%). Результаты приведены в табл.3.9б.

Атомный состав поверхности BIZRVOX с $x_{\text{Zr}}=0.15$ и зарядовые состояния элементов анализировались методом РФЭС (табл.3.9в). Рентгенофотоэлектронные спектры элементов показаны на **рис.3.25**. Из таблицы видно, что атомное отношение V/Zr занижено в 1.1 раза, а отношение Bi/V

завышено в ~ 2.5 раза, из-за снижения содержания ванадия. Соотношение Bi/Zr также неравно стехиометрическому. Состав поверхности и состав объема отличаются и составляют $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.3}\text{Zr}_{0.1})_2\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})_2\text{O}_{11-\delta}$ соответственно.

Таблица 3.9.

Результаты физико-химических методов (РФА, РФС, РФЭС) исследования поверхности катализаторов BIZRVOX состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$

а) Рентгено-фазовый анализ [39]						
Параметры ячеек	0.05		0.10		0.15	
a, Å	5.54		5.55		5.56	
b, Å	5.60		5.59		5.59	
c, Å	15.34		15.42		15.44	
V, Å³	475.9		478.4		479.9	
б) Рентгено-флуоресцентная спектроскопия						
Элемент	0.05		0.10		0.15	
	<i>анализ, %</i>	<i>расч., %</i>	<i>анализ, %</i>	<i>расч., %</i>	<i>анализ, %</i>	<i>расч., %</i>
O	–	–	–	–	–	–
V	11.80	10.27	11.26	9.70	10.74	9.13
Zr	0.14	0.97	0.48	1.92	0.981	2.87
Bi	88.06	88.75	88.26	88.37	88.28	88.00
<i>Состав анализа</i>	$\text{Bi}_{3.97}\text{V}_{2.18}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{3.99}\text{V}_{2.09}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{4.01}\text{V}_{2.00}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_{11-\delta}$	
<i>По стехиометрии</i>	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	
в) Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия						
$\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.15}\text{Zr}_{2 \times 0.15}\text{O}_{11-\delta}$						
Элемент	C1s	O1s	Bi4f	V2p	Zr3d	
Исходная поверхность						
<i>Ат., %</i>	62.64	25.81	9.58	1.65	0.32	
<i>Е_{св}, эВ</i>	284.0	530.5	164.2	517.0	174.6	
После катализа						
<i>Ат., %</i>	70.00	26.89	1.58	1.53	–	
<i>Е_{св}, эВ</i>	283.3	530.1	163.9	516.8	–	

Зарядовые состояния элементов – висмут, ванадий и цирконий (шумный спектр Zr3d) находятся в степени окисления ниже +3, +5 и +4 соответственно. После катализа положение максимумов V2p смещено в сторону меньших энергий (~ 0.5 эВ), что говорит о частичном восстановлении катионов ванадия в поверхностном слое [158].

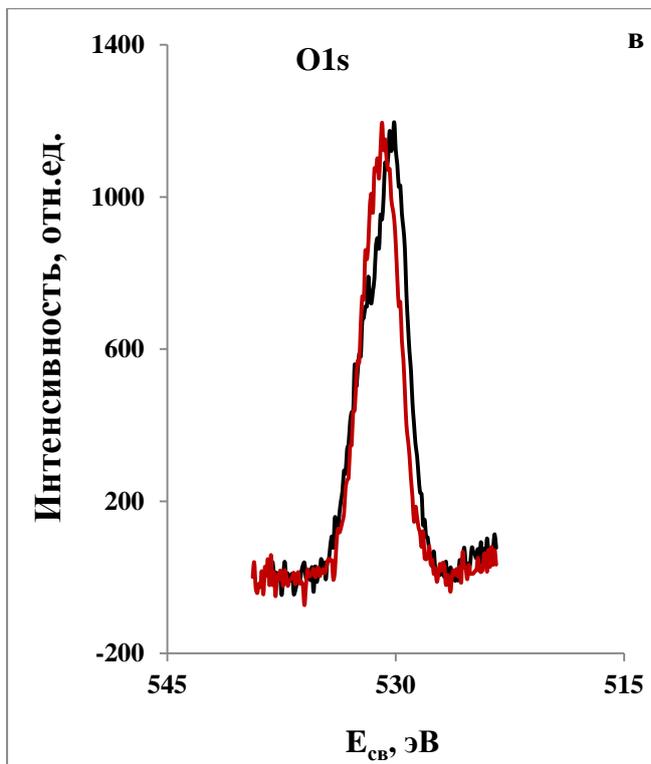
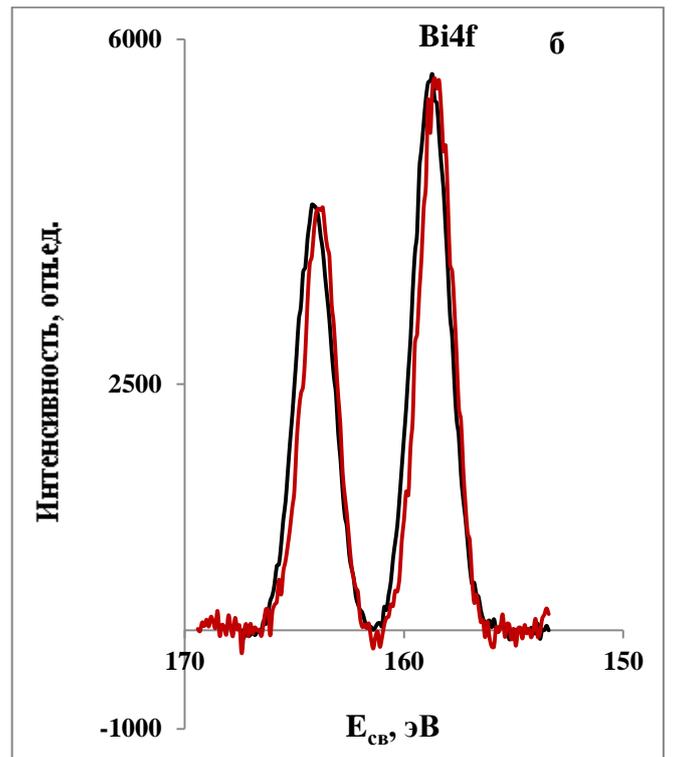
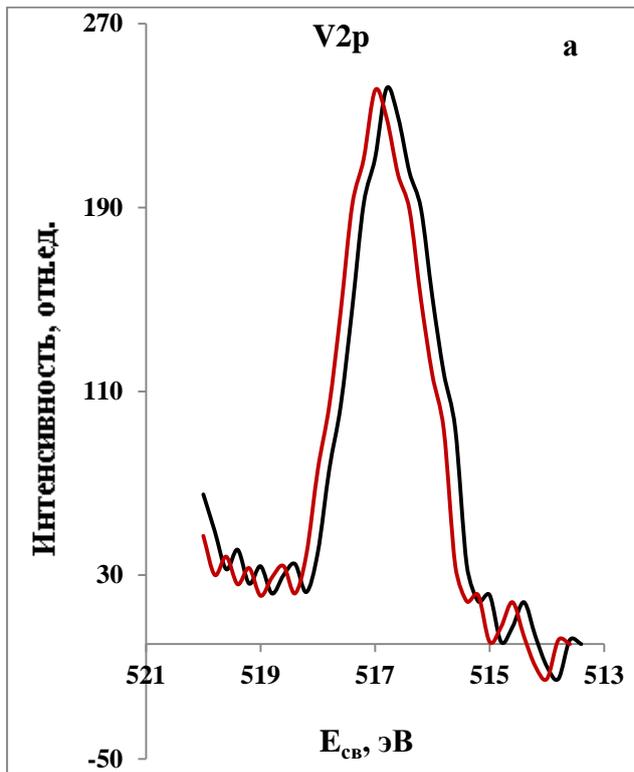


Рисунок 3.25 – Спектры РФЭС элементов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.15}\text{Zr}_{2 \times 0.15}\text{O}_{11-\delta}$ (красная линия – исходная поверхность, черная – после катализа): V2p (а); Bi4f (б); O1s (в); Zr3d (г-до катализа)

3.3.3. ИК-спектры и каталитическая активность образцов BIZRVOX, модифицированных фосфатными группами

Методом ИК-спектроскопии идентифицировали наличие фосфатных групп на поверхности образцов BIZRVOX после их обработки концентрированной фосфорной кислотой или ее парами с целью увеличения кислотных свойств сложного оксида. В табл.3.10 приведены данные по отнесению полос поглощения к соответствующим частотам.

Таблица 3.10.

Данные ИК-спектров сложных оксидов циркония, модифицированных фосфатными группами

Образцы № 16 – 21	ν , см^{-1}	Отнесение
PO ₄ ³⁻ /BIZRVOX	~ 470-540	ν (V–O) VO ₆
	~ 580-630	ν (V–O) VO ₅
	~ 670-870	ν (V–O) VO ₄
	~710-750	ν (P–O) P ₂ O ₇
	~ 900-1050 и ~ 550-600	ν (P–O) PO ₄
	~ 1100	ν (Zr–O)
~ 3200-3600 и ~ 1600	ν (O–H) H ₂ O	

Модификация концентрированной фосфорной кислотой поверхности сложных ванадатов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-5x}$, с $x = 0.05$ (19), 0.10 (20), 0.15 (21), сохраняет полосы поглощения связи V–O в интервалах 470-540 и 670-870 см^{-1} , в октаэдре VO₆ и полиэдре VO₄ соответственно (рис.3.26). Полоса поглощения в районе 1100 см^{-1} характеризует колебания связи Zr–O, присутствующая и в ИК-спектре исходных образцов. Интенсивные сигналы в области 3200-3600 и 1600 см^{-1} относятся к гидроксильным группам молекул воды. Фосфатные группы создают дополнительные поверхностные группировки и на ИК-спектре наблюдается сильное поглощение в районе 1050-900 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи P–O ортофосфатного тетраэдра, а колебания при 600-550 см^{-1} относятся к его деформационным колебаниям. Отметим, что для образца с $x_{\text{Zr}}=0.15$ относительная интенсивность колебания связи P–O выше по сравнению с образцом $x_{\text{Zr}}=0.05$. Это подтверждает предположение о том, что PO₄³⁻-группа координируется через катион Zr⁴⁺, как и было показано в работе [138] для модифицированного фосфорной кислотой ZrO₂, при этом также наблюдается п.п. при 1200 см^{-1} , характеризующая вклад электронной плотности Zr в связь P–O.

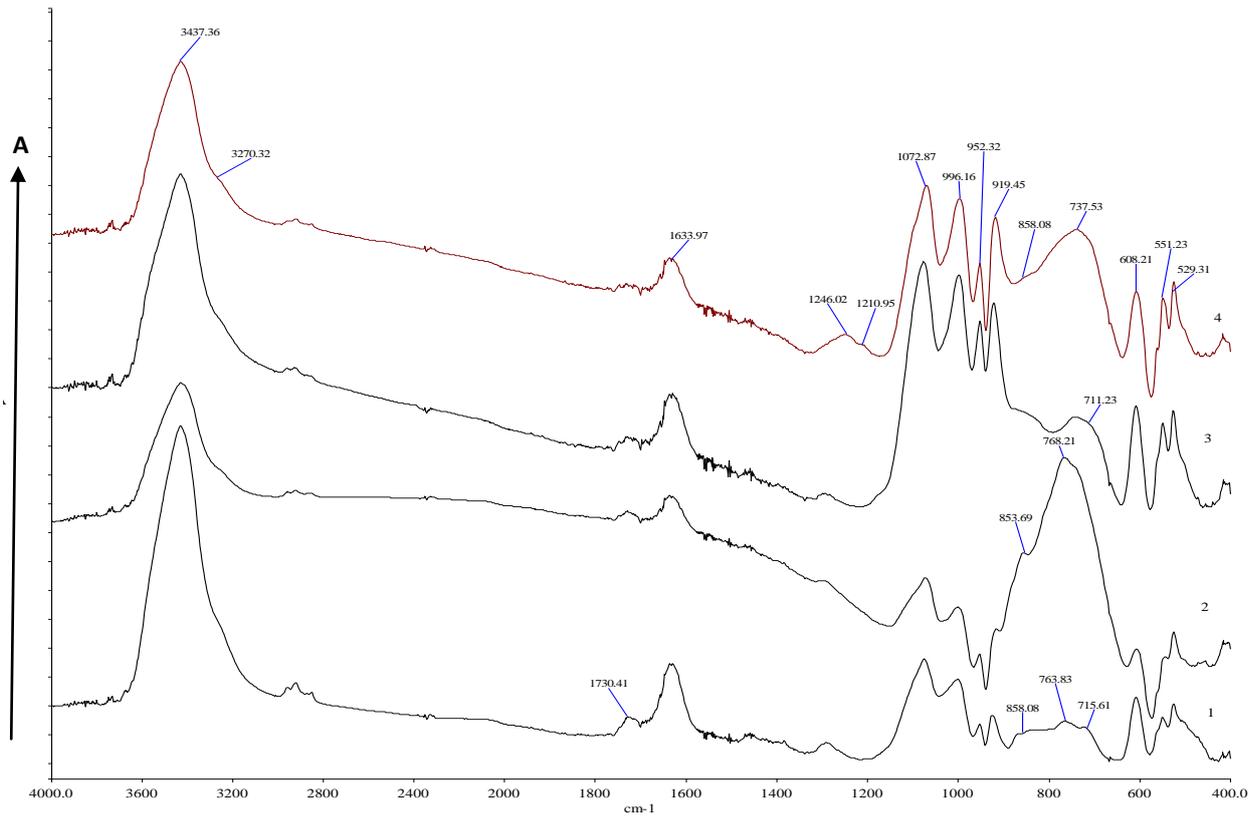


Рисунок 3.26 – ИК-спектр образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, обработанных концентрированной H_3PO_4 (образцы с $x_{Zr}=0.05$ (16) и 0.15 (18) до (1,3) и после (2,4) катализа соответственно).

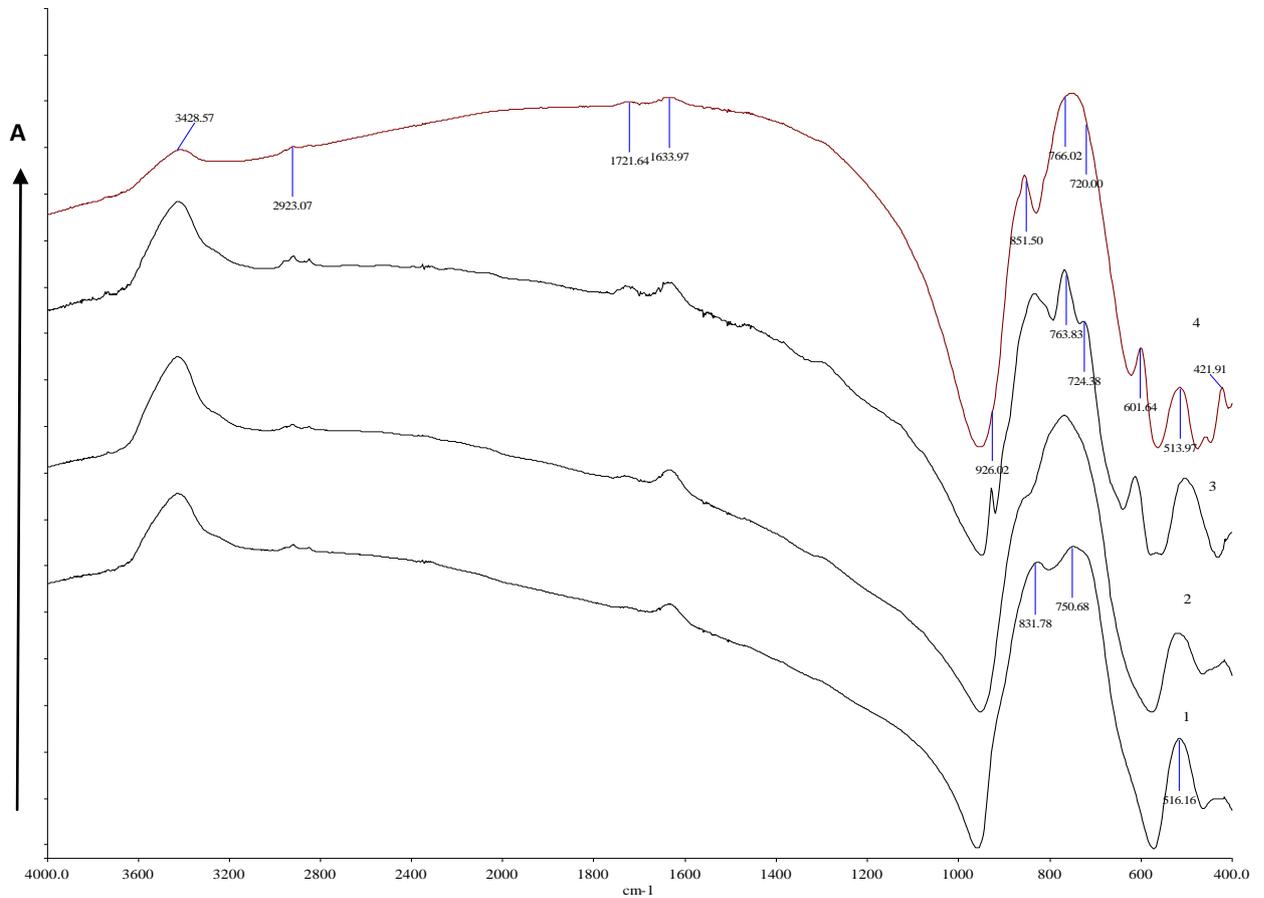


Рисунок 3.27 – ИК-спектр образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, обработанных парами H_3PO_4 (конц) (образцы с $x_{Zr}=0.05$ (19) и 0.15 (21) до (1,3) и после (2,4) катализа соответственно).

После проведения каталитических опытов сохраняются полосы поглощения, принадлежащих фосфатным группам P–O, что говорит об их устойчивости в условиях высоких температур и катализа. А также после температурных обработок наблюдается поглощение в районе $750\text{--}710\text{ см}^{-1}$ характеризующие пирофосфатные группировки. Надо отметить, что после катализа более интенсивными становятся колебания связи V–O в полиэдре VO_4 . Это можно интерпретировать как «открытие» ванадиевых центров на рабочей поверхности катализатора [164].

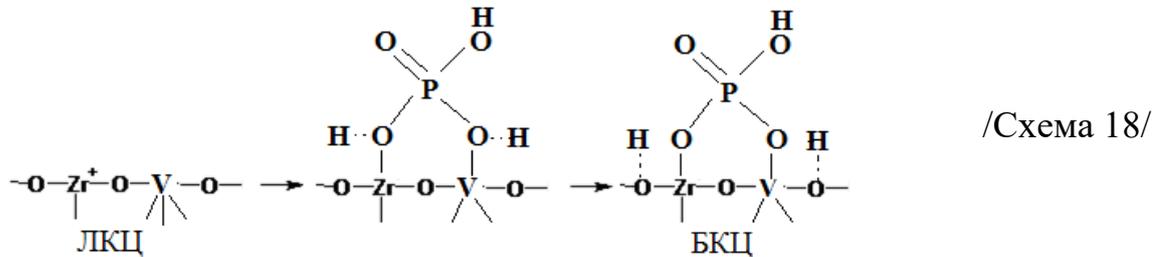
Нанесение фосфатных групп на поверхности BIZRVOX из паров фосфорной кислоты (образцы 16,17,18), не приводит к закреплению фосфатных групп на поверхности и, как видно из ИК-спектра (рис.3.27), в этой области полос поглощения PO_4^{3-} нет. В спектре присутствуют только интенсивные п.п. при $470\text{--}540\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям V–O в полиэдрах VO_4 , и при $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ – колебания связи V–O в VO_6 . ИК-спектры подтверждают различие в прочности связи PO_4^{3-} -групп на поверхности BIZRVOX, введенных обработкой парами и $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{конц})$.

Характеристики каталитической активности образцов $\text{PO}_4^{3-}/\text{BIZRVOX}$ представлены на рисунках 3.28-3.33 и в таблицах 3.11-3.12.

На исходной поверхности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ протекает только реакция дегидрирования: выход альдегида (N) линейно увеличивается с ростом x_{Zr} , но после обработки BIZRVOX концентрированной фосфорной кислотой N изменяется мало с противоположным наклоном прямой N– x_{Zr} (рис.3.28а).

Усиление кислотных свойств поверхности введением фосфатных групп приводит к появлению центров, ответственных за реакцию дегидратацию спирта с образованием изобутена с селективностью S, зависящей от x_{Zr} и способа введения PO_4^{3-} -групп. В качестве примера представлена зависимость S олефина от x_{Zr} для температуры реакции 400°C (рис. 3.28б). Видно, что в случае обработки парами кислоты зависимость практически отсутствует и селективность по олефину не превышает 25%. Напротив, при обработке BIZRVOX концентрированной кислотой H_3PO_4 селективность достигает 80%, при этом температура начала

дегидратации спирта понижается на 100°С по сравнению с образцами VICUVOX и VIFEVOX (150° против 250°С). Следовательно, обработка фосфорной кислотой способствует формированию кислотных центров брэнстедовского типа (БКЦ), активных в реакции дегидратации. Схема 18 построена по аналогии образования фосфорнокислотных центров на Al₂O₃ в работе[139].



Мы предполагаем, что после обработки в парах H₃PO₄ образуются менее активные БКЦ – молекулы кислоты, у которых атомы водорода гидроксильной группы не связаны с поверхностью оксида. А после обработки в концентрированной кислоте образуются сильные и активные БКЦ с ионом H⁺, координированным с решеточным кислородом O²⁻. Другой тип БКЦ может образоваться в условиях катализа при протекании реакций дегидратации и дегидрирования спирта с диссоциативной формой адсорбции водорода и воды H⁺_{адс} или H⁺(H₂O). Этот тип центров может трансформироваться в ЛКЦ, аналогичный структуре из работы [136]. Активность этих центров в реакции дегидратации меньше, чем для БКЦ.

Рассмотрим более подробно результаты для реакции дегидратации, пользуясь данными **рис. 3.29** и **табл. 3.11**.

Из температурных зависимостей (рис.3.29) выхода олефина на образцах PO₄³⁻/BIZRVOX двух серий видно, что наибольшей активностью в обеих сериях обладает высокопроводящая полиморфная β-фаза с содержанием x_{Zr}=0.10 (образцы 17, 20). Это связано с увеличенным значением предэкспоненциального множителя N₀ по сравнению с образцами x_{Zr}=0.05 и 0.15. Значения lnN₀ и энергии активации E_a^{C=C} реакции получены из аррениуссовских зависимостей (**рис. 3.30**). Значения E_a^{C=C} реакции образования олефина существенно меньше на образцах, модифицированных концентрированной H₃PO₄, что объясняет их большую активность по сравнению с модификацией парами кислоты.

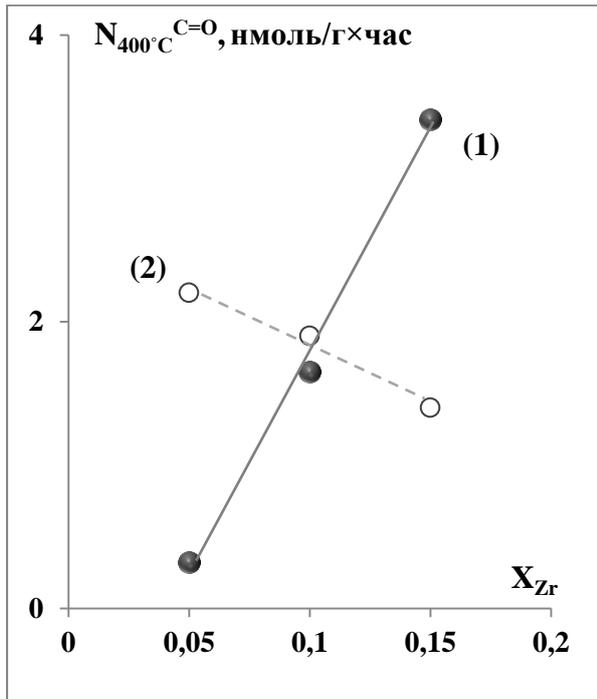


Рисунок 3.28а — Влияние содержания циркония X_{Zr} на выход альдегида: исходная поверхность (1) и после обработки концентрированной H_3PO_4 (2)

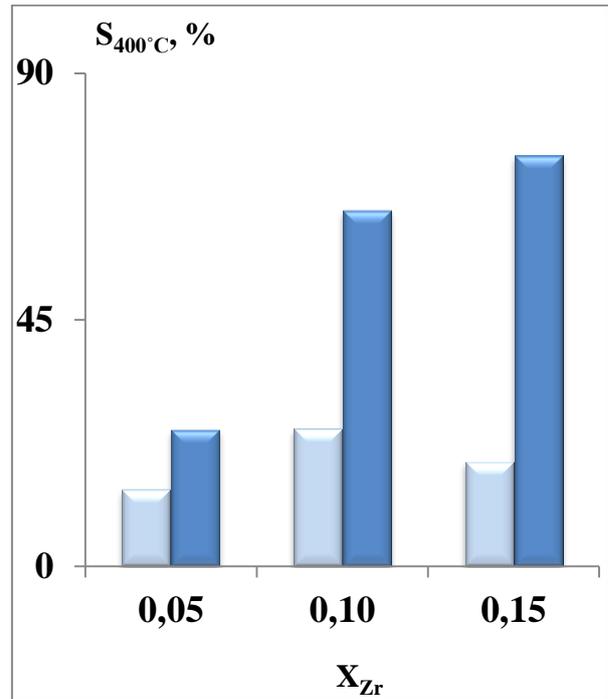


Рисунок 3.28б — Влияние обработки концентрированной H_3PO_4 (конц) $\text{V}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (темный фон) и её парами (светлый фон) на селективность образования олефина

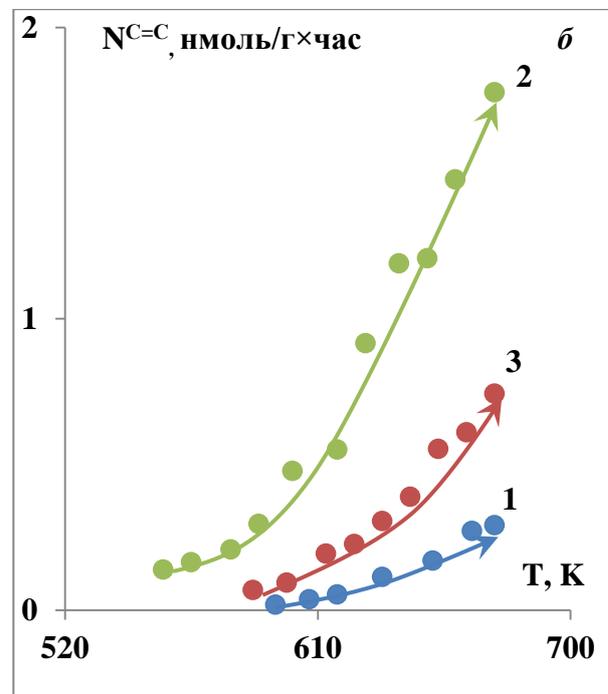
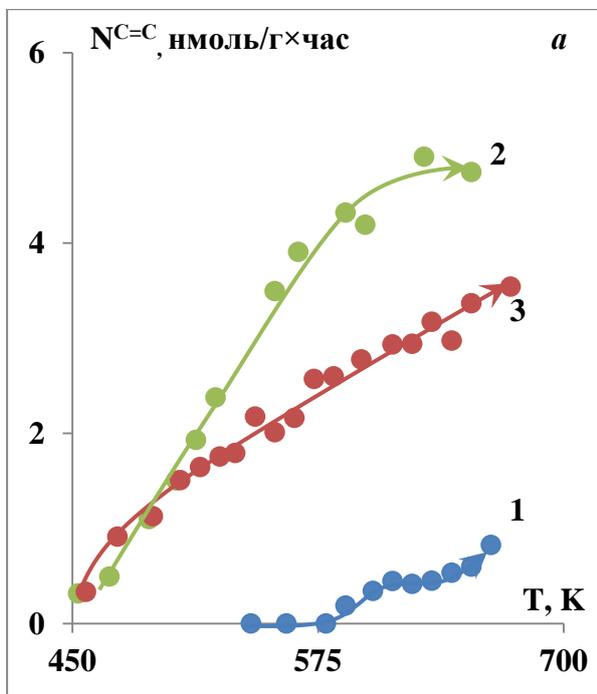


Рисунок 3.29 — Температурные зависимости выхода изобутена на $\text{V}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.05$ (1), 0.10 (2) и 0.15 (3)) после обработки концентрированной фосфорной кислотой (а) и её парами (б)

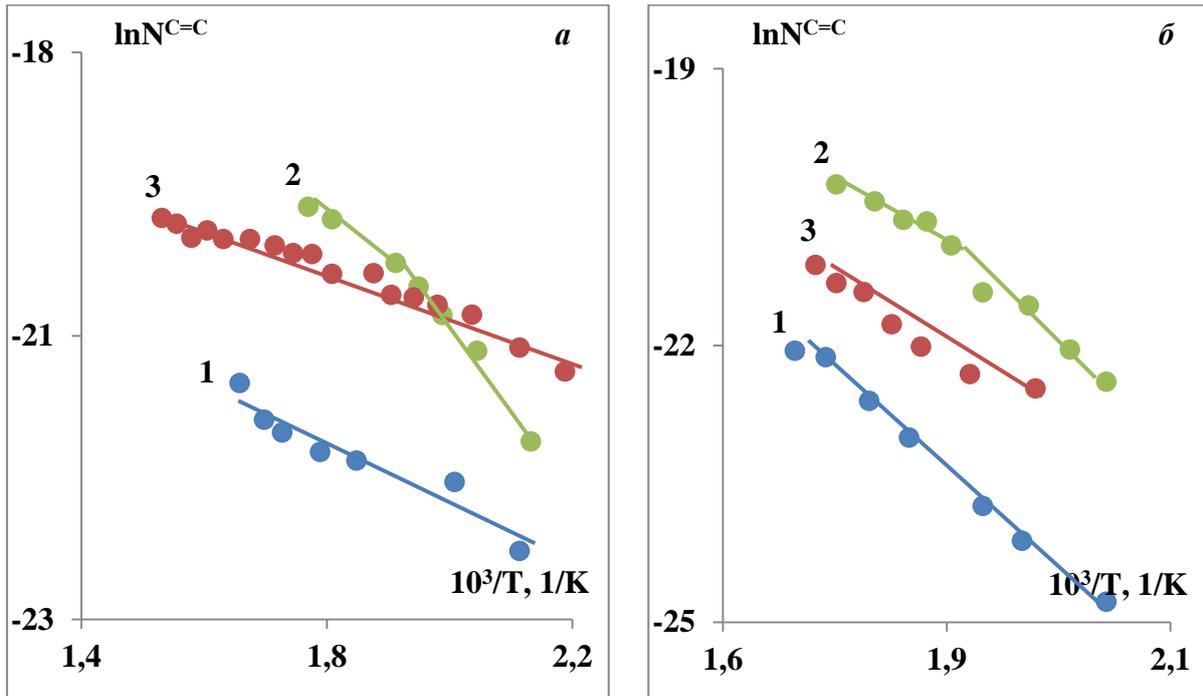


Рисунок 3.30 – Аррениусовские зависимости выхода изобутена на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-8}$ ($x=0.05$ (1), 0.10 (2) и 0.15 (3)) после обработки концентрированной фосфорной кислотой (а) и её парами (б)

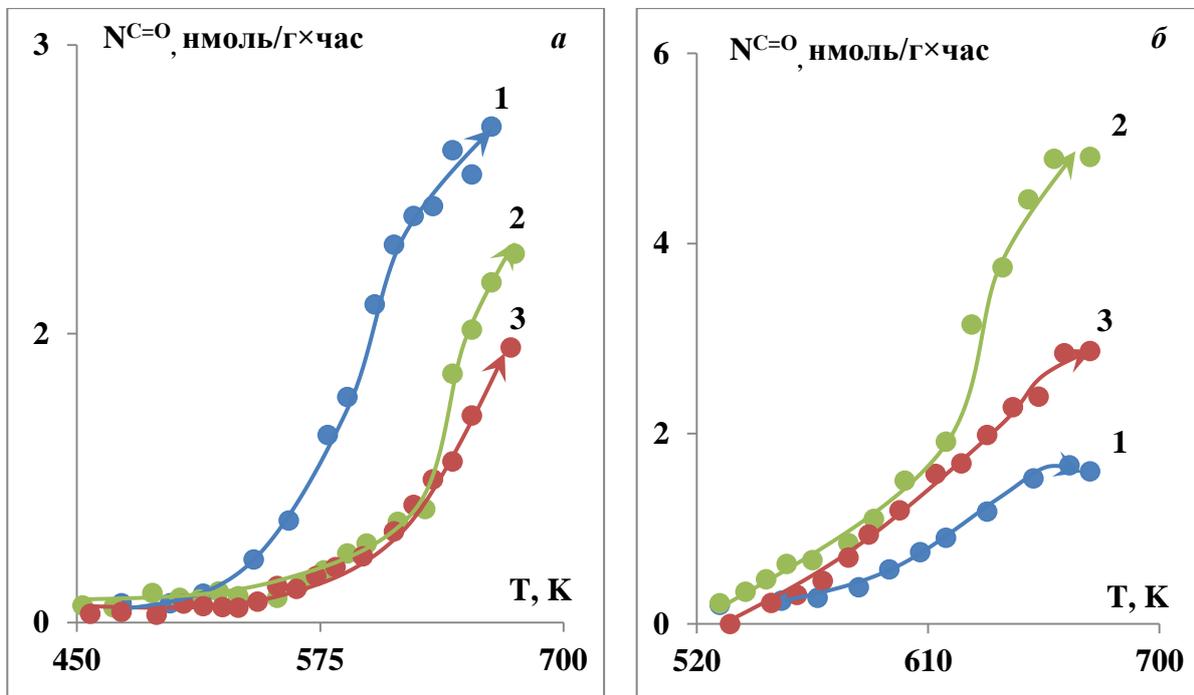


Рисунок 3.31 – Температурные зависимости выхода изобутанала на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-8}$ ($x=0.05$ (1), 0.10 (2) и 0.15 (3)) после обработки концентрированной фосфорной кислотой (а) и её парами (б)

Таблица 3.11.

Характеристики каталитической активности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ в реакции дегидратации изобутанола до и после обработки фосфорной кислотой (*курсив* – значения E_a и $\ln N_0$ для интервала температур 280-400°C)

Обработка	1.Исходная поверхность	Нанесение фосфатных групп					
		2.Конц. кислота			3.Пары кислоты		
№ образца	13–15	16	17	18	19	20	21
x_{Zr}	0.05–0.15	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
$W_{400}, \%$	<i>Нет реакции</i>	5	38	32	3	16	7
$S_{350}, \%$		17	46	83	5	21	11
$E_a^{C=C},$ кДж/моль		52	53	17	115	87	81
			5			45	
$\ln N_0$		-11.5	-7.8 -18.2	-16.5	-1.2	-4.4 -12.2	-6.7

Таблица 3.12.

Характеристики каталитической активности $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ в реакции дегидрирования изобутанола до и после обработки фосфорной кислотой (*курсив* – значения E_a и $\ln N_0$ для интервала температур 350-400°C)

Обработка	1.Исходная поверхность			Нанесение фосфатных групп					
				2.Конц. кислота			3.Пары кислоты		
№ образца	13	14	15	16	17	18	19	20	21
x_{Zr}	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
$W_{400}, \%$	5	23	48	20	18	13	16	50	30
$S_{350}, \%$	100	100	100	83	54	17	95	79	89
$E_a^{C=O},$ кДж/моль	103	97	83	51	65 45	56	52	64 36	63
$\ln N_0$	-2.1	-2.5	-3.0	-10.3	-8.6 -12.0	-12.0	-10.8	-7.5 -12.7	-8.2

Высокая активность β -фазы образцов $\text{PO}_4^{3-}/\text{BIZRVOX}$ связана с более низким значением энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$, составляющим 1.24 ($x=0.05$), 0.78 (0.10) и 0.80 (0.15). Связь этой характеристики твердого электролита с энергией активации каталитической реакции будет обсуждена в разделе 3.4.

Таким образом, модифицирование поверхности BIZRVOX в концентрированной фосфорной кислоте в 2-3 раза более эффективно для образования олефина из изобутанола, чем обработка в парах кислоты.

Обсудим результаты для реакции дегидрирования на поверхности PO_4^{3-} /BIZRVOX (табл. 3.12), для которой были построены аналогичные температурные и аррениусовские зависимости (рис. 3.31).

Для немодифицированных образцов BIZRVOX значение $E_a^{C=O}$ имеет тенденцию к линейному снижению с ростом x_{Zr} (рис. 3.32а), чего нет в случае модифицированных образцов. Следовательно, активность модифицированных фосфатными группами катализаторов висмут-цирконий ванадатов не зависит от проводящих свойств перовскитов BIMEVOX, что обсуждалось в разделах 3.1.1 (Cu), 3.2.1 (Fe), 3.3.1 (Zr). Но сами значения экспериментальной энергии активации образования альдегида понижены в 1.5-3 раза, что указывает на присутствие сильных кислотных центров в виде фосфатных групп с повышенной прочностью связи спирта. Фосфатные группы неоднородны, т.к. на аррениусовских зависимостях (рис.3.30) имеются изломы, ярко выраженные в случае наиболее активного образца с $x_{Zr}=0.10$. Уменьшения значений энергии активации реакций образования альдегида и олефина на модифицированных фосфорной кислотой катализаторах, которые указаны курсивом в табл.3.11 и 3.12, составляет от 20 до 48 кДж/моль (см. ниже приведенные данные).

$\Delta E_a^{C=C}$		$\Delta E_a^{C=O}$	
<i>2.Конц. кислота</i>	<i>3.Пары кислоты</i>	<i>2.Конц. кислота</i>	<i>3.Пары кислоты</i>
48	42	20	28

Эффект неоднородности фосфатных групп в большей степени выражен для реакции дегидратации – снижение $E_a^{C=C}$ на 90% и только 30% для $E_a^{C=O}$.

Воспроизводимость активности (рис.3.33) была проверена для катализатора состава $\text{PO}_4^{3-}/\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.15}\text{Zr}_{2 \times 0.15}\text{O}_{11-\delta}$. Как видно из рис.3.33 выход олефина в повторном опыте снижался в 2 раза, в то время как выход альдегида не изменялся на всем температурном интервале. Значения энергии активации реакции дегидратации в повторном опыте увеличиваются до 44 кДж/моль против 17 кДж/моль (модификация концентрированной H_3PO_4), что можно объяснить изменением кислотности поверхности с уменьшением прочности связи спирта на фосфорсодержащих кислотных центрах. По ИК-спектрам идентифицируются только PO_4^{3-} -группы, как до, так и после катализа.

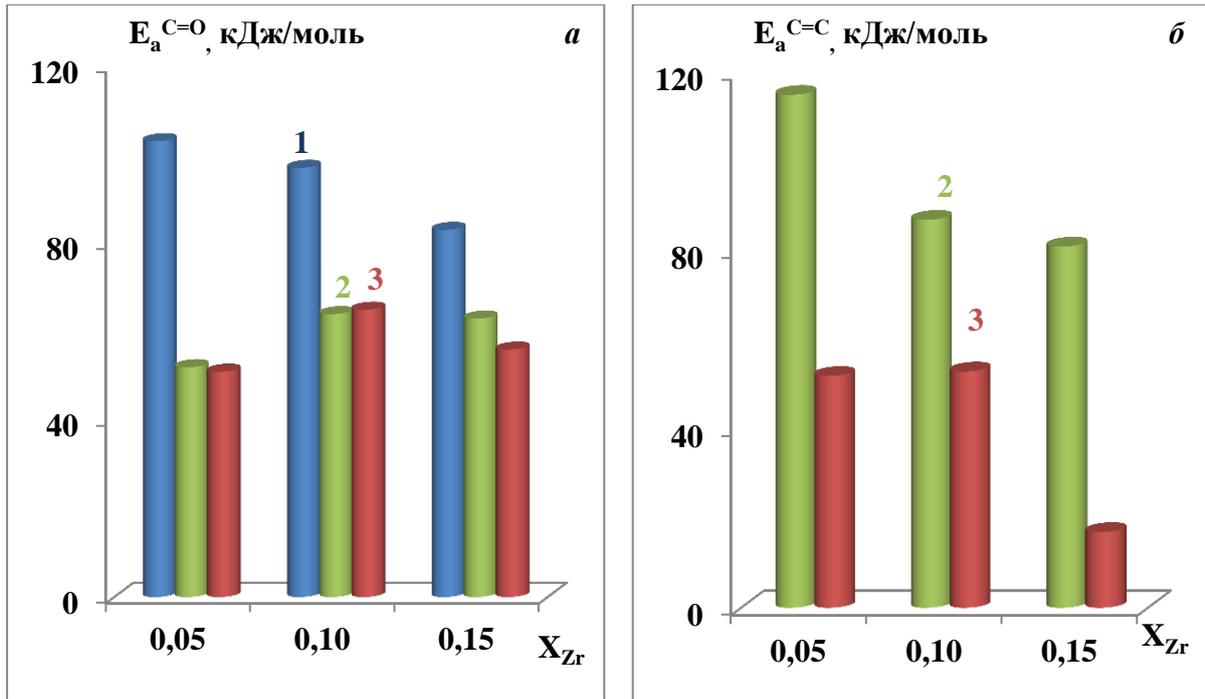


Рисунок 3.32 — Значение энергии активации образования альдегида (а) и олефина (б) на $Bi_4V_{2-2x}Zr_{2x}O_{11-\delta}$ (исходная поверхность (1), после обработки парами H_3PO_4 (2) и концентрированной H_3PO_4 (3))

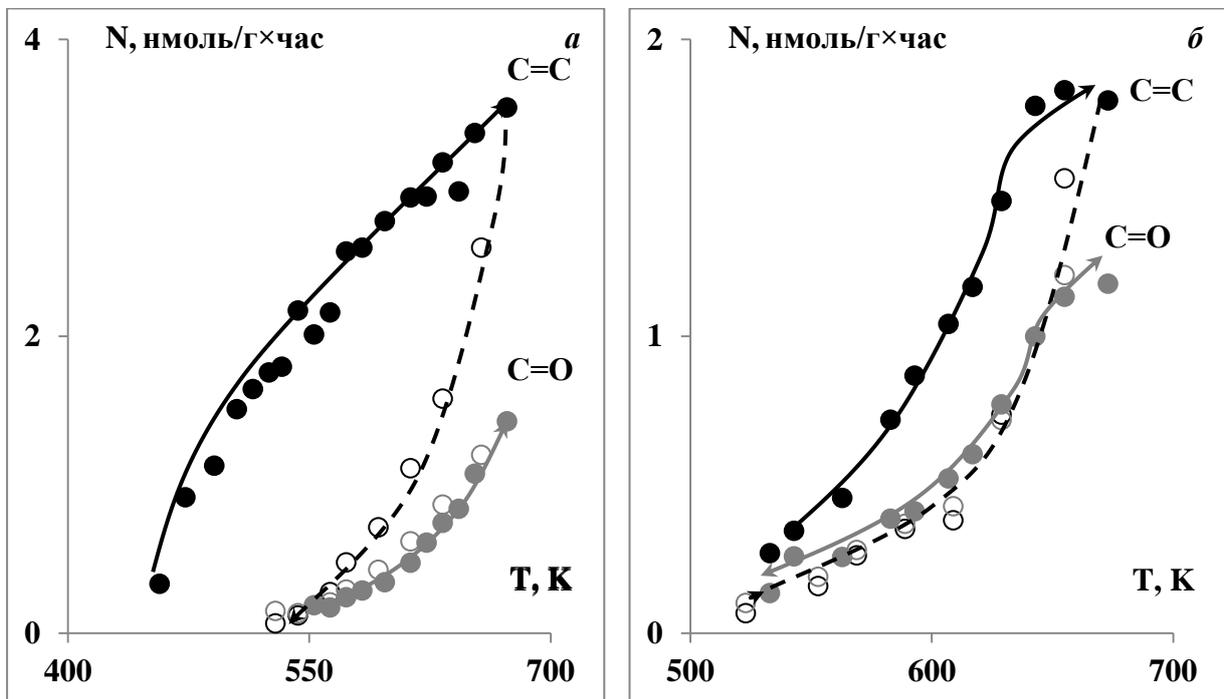


Рисунок 3.33 – Температурные зависимости выхода продуктов разложения изобутанола на $Bi_4V_{2-2 \times 0.15}Zr_{2 \times 0.15}O_{11-\delta}$ после обработки концентрированной фосфорной кислотой (а – исходная поверхность; б – повторный опыт) в режиме повышения (сплошная линия) и понижения (пунктир) температуры

На фосфатированных катализаторах также наблюдался температурный гистерезис «по часовой стрелке» для реакции дегидратации (рис.3.33). В терминах $\Delta N = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} \times 100\%$, с нагревом (\uparrow) и охлаждением (\downarrow) катализатора гистерезис увеличивается с понижением температуры и этот эффект сохраняется в повторном опыте, что видно из приведенных ниже данных.

$T_{реакции}, ^\circ C$	<i>Исходный образец</i>			<i>Повторный опыт</i>		
	380	350	320	380	350	320
$\Delta N, \%$	-23	-54	-74	-16	-50	-59
$N(\uparrow)$	$6.8 \times 10^{-8} \exp(-17000/RT)$			$5.6 \times 10^{-6} \exp(-44000/RT)$		
$N(\downarrow)$	$0.01 \exp(-82000/RT)$			$1.1 \times 10^{-4} \exp(-63000/RT)$		

Параметры температурных зависимостей выхода олефина в режиме нагрева (\uparrow) и охлаждения (\downarrow) в виде $N = N_0 \exp(-E_a/RT)$ с энергиями активации E_a и предфакторами N_0 также приводятся в таблице. Наличие гистерезиса «по часовой стрелке» в реакции дегидратации, связано с тем, что при обратном ходе температуры (\downarrow) реакция протекает на другом типе образующихся в катализе кислотных центрах (ЛКЦ) с пониженной теплотой адсорбции спирта, на что указывают увеличения $E_a^{C=C}$ и предэкспоненциального множителя N_0 .

Изменение активности катализаторов согласуется с изменением общей кислотности поверхности образца $PO_4^{3-}/Bi_4V_{2-2 \times 0.15}Zr_{2 \times 0.15}O_{11-\delta}$, определенной по адсорбции пиридина A_{py} . Наблюдается увеличение A_{py} в 1.7 раз у образца, обработанного $H_3PO_4(конц)$, и снижение после катализа в ~ 5 раз, что видно из следующих данных адсорбции: 0.17 мкмоль/г – исходный образец; 0.29 – с PO_4^{3-} -группами; 0.06 – после катализа.

Таким образом, модифицирование поверхности введением фосфатных групп является эффективным способом активации BIZRVOX как катализатора дегидрирования и дегидратации изобутанола. Лучший результат для реакции образования олефина достигается после обработки концентрированной фосфорной кислотой.

3.4. Взаимосвязь состава, структуры и заряда иона-допанта BIMEVOX с каталитической активностью

Данные анализа состава объема и поверхности $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$ суммированы в табл.3.13. По данным РФС все образцы имели объемный состав близкий к стехиометрическому с небольшим завышением содержания ванадия в случае Fe- и Zr-содержащих ванадатов.

Таблица 3.13.		Брутто-формула $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$								
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
<i>По стехиометрии</i>		2.4	6.6	2.8	2.4	6.5	2.8	2.4	6.5	2.8
<i>Данные РФС</i>		1.9	5.4	2.8	2.0	5.8	2.8	2.0	5.5	2.7
<i>РФЭС</i>	До катализа	5.3	22.0	4.2	5.1	18.2	3.6	5.8	15.6	2.6
	После катализа	4.8	21.2	9.3	3.4	17.6	5.3	1.0	17.6	17.0

В табл. 3.14 обобщены данные по активности BIMEVOX образования продуктов реакций дегидрирования $\text{N}^{\text{C=O}}$ и дегидратации $\text{N}^{\text{C=C}}$ (изобутаналь и изобутен соответственно), значений энергии активации E_a реакций и предэкспоненциального множителя N_0 . Здесь также приведены значения энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$, определенных из зависимостей в координатах $\ln\sigma-1/T$, взятых из работы [39].

Таблица 3.14.

Каталитические и проводящие характеристики BIMEVOX в реакциях дегидрирования и дегидратации изобутанола («—» – нет реакции): $E_{a,\sigma}$ – энергия активации проводимости твердого электролита; W_Σ – суммарная конверсия спирта (%); $\text{N}^{\text{C=O}}$, $\text{N}^{\text{C=C}}$ – выход альдегида и олефина при 400°C ($\text{нмоль}\times\text{г}^{-1}\times\text{ч}^{-1}$); E_a – экспериментальные энергии активации образования продуктов (кДж/моль) и логарифм предфактора $\ln N_0$.

X_M^{n+} <i>№ образца</i>	α				β			γ		
	Cu		Fe	Zr	Cu	Fe	Zr	Cu	Fe	Zr
	3	4	5	6	10	11	12	13	14	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
$\text{N}^{\text{C=O}}$	0.20	0.23	0.01	0.03	0.51	0.12	0.16	1.1	0.19	0.34
$\text{N}^{\text{C=C}}$	–		0.001	–	0.10	0.004	–	0.27	0.03	–
$E_a^{\text{C=O}}$	60	58	19	103	18	32	97	8	45	83
$\ln N_0^{\text{C=O}}$	-11.4	-11.9	-17.8	-2.1	-16.7	-15.7	-2.5	-19.2	-14.3	-3.0
$E_a^{\text{C=C}}$	–		66	–	33	103	–	44	169	–
$\ln N_0^{\text{C=C}}$	–		-12.4	–	-19.3	-5.7	–	-14.4	+6.3	–

С ростом содержания иона-допанта в структуре твердых электролитов BIMEVOX имеет место увеличение энергии активации проводимости $E_{a,\sigma}$ в ряду

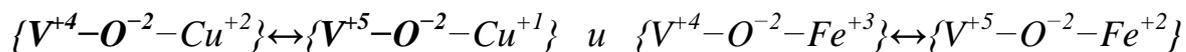
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ (табл.3.14), которое наиболее резко с линейной зависимостью выражено в случае α -фазы. При средних концентрациях x_M (ромбическая β -фаза) для всех M^{n+} значения $E_{a,\sigma}$ приобретают близкие значения, а у γ -модификации увеличении $E_{a,\sigma}$ составляет 30% при переходе от Cu^{2+} к Zr^{4+} .

Поскольку основной реакцией в превращении изобутанола являлась реакция дегидрирования спирта, рассмотрим влияние количества и природы (заряда) иона-допанта M^{n+} на дегидрирующую способность VIMEVOX. На **рис.3.34а** в качестве примера для температуры 400°C сопоставлены скорости образования альдегида на образцах с разными M^{n+} в разных кристаллических модификациях. Для всех VIMEVOX наиболее активной является γ -фаза, а ряд активности ионов-допантов по всем модификациям один и тот же $\text{Fe}^{3+} < \text{Zr}^{4+} < \text{Cu}^{2+}$. На **рис.3.34б** сопоставлены концентрационные зависимости $E_a^{C=O}$ всех образцов VIMEVOX для первого и повторного опытов. У образцов VICUVOX в β - и γ -модификациях наименьшая энергия активации реакции, что и определяет высокую каталитическую активность. Большие значения $E_a^{C=O}$ у BIZRVOX компенсированы повышенным содержанием каталитически активных центров (см. значения $\ln N_0$ в табл.3.14). Особенностью BIZRVOX является наличие только одной реакции дегидрирования, а VIFEVOX – двух реакций (дегидрирования и дегидратации) независимо от модификации. Это, по-видимому, может быть причиной антибатной зависимости $E_a^{C=O} - x_M$ для Zr^{4+} и Fe^{3+} . С другой стороны, у VIFEVOX выявлена аномальная зависимость проводимости относительно VICUVOX и BIZRVOX: у последних она выше, чем у двойного ванадата и увеличивается с ростом x_M , тогда как у VIFEVOX она ниже и уменьшается с ростом x_{Fe} [39]. В повторном опыте направление зависимостей $E_a^{C=O} - x_M$ сохраняется для меди и циркония, тогда как у железа ход зависимости изменяется на противоположный за счет увеличения значений $E_a^{C=O}$ в 3 и 2 раза для α - и β -фазы соответственно (рис.3.34б). В ходе каталитических опытов состояние поверхности VIFEVOX изменилось – появились дополнительные центры с пониженной прочностью связи спирта, что обсуждалось в разделе 3.2.1.

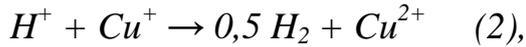
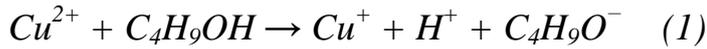
Важным результатом является тот факт, что у BIMEVOX-катализаторов β -, γ -модификаций наблюдается корреляция экспериментальной энергии активации дегидрирования изобутанола ($E_a^{C=O}$) с зарядом катиона 3d-металла (рис.3.35а). Для γ -фазы имеет место линейная корреляция значений $E_a^{C=O}$ с энергией активации проводимости $E_{a,\sigma}$, которая сохраняется и в повторном опыте (рис.3.35б). **Таким образом**, установлена взаимосвязь каталитической активности с проводящими свойствами твердого электролита, которые определяются не только содержанием (структурой), но и зарядом иона-допанта.

В реакции дегидрирования на активном центре сложного оксида, в состав которого входит M^{n+} (Cu, Fe, Zr), зарядовые состояния последнего может изменяться. Представлялось целесообразным проверить зависимости $E_a^{C=O}$ от стандартных потенциалов восстановления E_{red}^0 [165] и радиусов ионов r_i [166] в кристаллах, которые наблюдались ранее для твердых электролитов с катионной проводимостью и оксидов с нанесенными ионами разного заряда в реакциях с участием спиртов [128,148]. Взаимосвязи между r_i и $E_a^{C=O}$ нами не обнаружено. Корреляции между энергией активации реакции дегидрирования изобутанола и E_{red}^0 есть для всех модификаций BIMEVOX, но с разными зарядовыми состояниями M^{n+} в случае меди и железа (рис.3.36), которые сохраняются и в повторных опытах. Поскольку $E_a^{C=O}$ и логарифмом предфактора связаны линейным соотношением (обсуждалось выше), то аналогичные корреляции есть и для $\ln N_0$. Анализ показал, что зарядовые состояния M^{n+} различны в α - и γ -фазах с увеличением степени восстановления иона-допанта. Только в случае BIZRVOX равновесные зарядовые формы одинаковые в обеих фазах $Zr^{4+} \leftrightarrow Zr^0$.

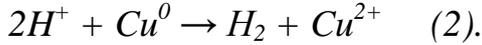
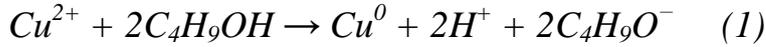
В α -фазе содержание иона-допанта невелико и в состав активного центра входит катион ванадия, поэтому изменение зарядового состояния можно представить реакцией:



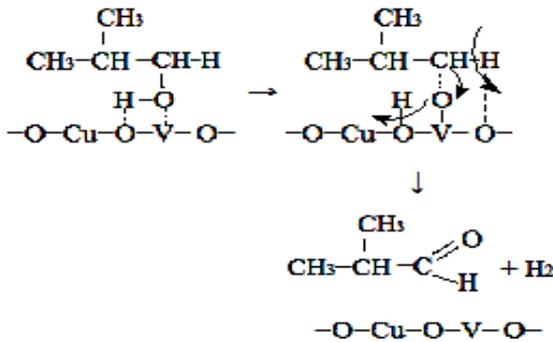
Для α -фазы с учетом изменения степени окисления центра M^{n+} , на примере иона меди, можно записать стадии схемы 17 (см. раздел 3.1.1):



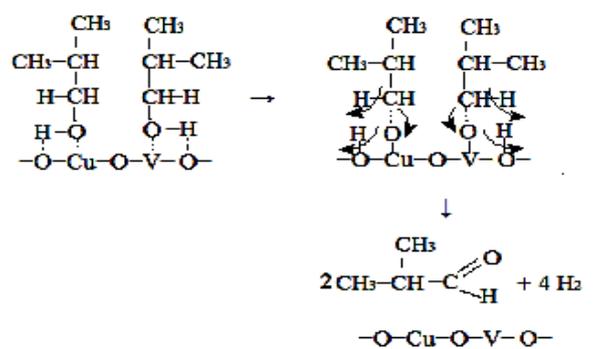
а для γ -фазы с другой стехиометрией адсорбции спирта следующие стадии



Исходя из вышесказанного, мы предлагаем следующие способы координации молекулы/молекул изобутанола с центром сложного состава как прекурсоров образования поверхностных алкоксидных комплексов, используя схему 10 (см. литературный обзор, раздел 1.1.2).



/Схема 19/



/Схема 19'/

Кратко рассмотрим влияние температурного режима при катализе и изменения активности ВІМЕVОХ в повторных опытах.

Температурный гистерезис. Из табл.3.15. видно, что для всех образцов ВІМЕVОХ с ростом x_M температурный гистерезис «по часовой стрелке» уменьшается и для всех образцов γ -фазы значения $\Delta N \sim 0$, т.е. температурные зависимости для режимов нагрева и охлаждения совпадают. У более активных ВІСUVОХ-катализаторов гистерезис «по часовой стрелке» наименьший. Эффект гистерезиса может быть связан как с изменением энергии активации реакции дегидрирования, так и изменением предфактора, который характеризует число активных центров поверхности. На рис.3.37а сопоставлены отношения энергий активаций реакции $E_a \downarrow / E_a \uparrow$ для режимов нагрева (\uparrow) и охлаждения (\downarrow) всех образцов ВІМЕVОХ. Гистерезис «по часовой стрелке» в случае γ -ВІСUVОХ и α, β -ВІFЕVОХ в относительных величинах $E_a \downarrow / E_a \uparrow$ составляет 3,3, 3 и 2 раза соответственно. У ВІZRVOX другая природа гистерезиса «по часовой стрелке»:

отношение $E_{a\downarrow}/E_{a\uparrow}$ уменьшается до 3 раз (γ -фаза), но значение предфактора ($\Delta \ln N_0$) также снижается (**рис.3.376**), не компенсируя уменьшение $E_a^{C=O}$, который в абсолютных величинах составляет 55 кДж/моль. Это говорит о том, что при понижении температуры спирт адсорбируется на центрах с высокой прочностью связи и таких центров очень мало.

Таблица 3.15.

Влияние температурного режима и повторения каталитического опыта

M^{n+}		Cu^{2+}			Fe^{3+}			Zr^{4+}		
<i>Температурный гистерезис $\Delta N_{\downarrow\uparrow} = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} \times 100\%$</i>										
$\Delta N, \%$	$T, ^\circ C$	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
	320 $^\circ C$	-7	-26	-19	-67	-44	-36	-80	-55	-46
	350 $^\circ C$	-23	-16	+6	-70	-33	+2	-60	-24	+5
$N_{01}^{C=O}(\uparrow)$		5.6 $\times 10^{-6}$	5.6 $\times 10^{-8}$	4.6 $\times 10^{-9}$	1.7 $\times 10^{-8}$	1.9 $\times 10^{-8}$	6.2 $\times 10^{-7}$	0.122	0.082	0.050
<i>Воспроизведение активности в повторном опыте $\Delta N_{2,1} = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \times 100\%$ при 350$^\circ C$ и изменение параметров уравнения Аррениуса для режима нагрева(\uparrow)</i>										
$\Delta N_{2,1}, \%$		+11	-1	-4	-94	-75	-21	-67	-33	-19
$N_{02}^{C=O}$		6.8 $\times 10^{-6}$	1.7 $\times 10^{-8}$	4.6 $\times 10^{-9}$	7.5 $\times 10^{-6}$	2.0 $\times 10^{-5}$	2.5 $\times 10^{-7}$	5.6 $\times 10^{-5}$	3.7 $\times 10^{-5}$	2.5 $\times 10^{-5}$
$\Delta \ln N_0 = \ln N_{0(1)} - \ln N_{0(2)}$		0.2	-1.2	0	6.1	7.0	-1.0	-7.7	-7.7	-7.6
E_{a2}/E_{a1}		1.1	1.2	1.1	3.2	2.1	1.0	0.8	0.7	0.7

Воспроизводимость активности в повторном опыте. Режим изменения температуры и содержание x_M влияют на значения $\Delta N_{2,1}$ (табл.3.15). Наименьшее снижение активности в повторном опыте мы видим у образцов VICUVOX, а наибольшее – у VIFEVOX и BIZRVOX. Снижение активности VIFEVOX связано с увеличением энергии активации реакции и наиболее резко выраженное у α -фазы при большом увеличении числа активных центров (рост $\Delta \ln N_0$). Другая причина в случае BIZRVOX: при сохранении значения $E_a^{C=O}$ в повторном опыте резко уменьшается количество активных центров вследствие их необратимой блокировки, что и наблюдалось для температурного гистерезиса.

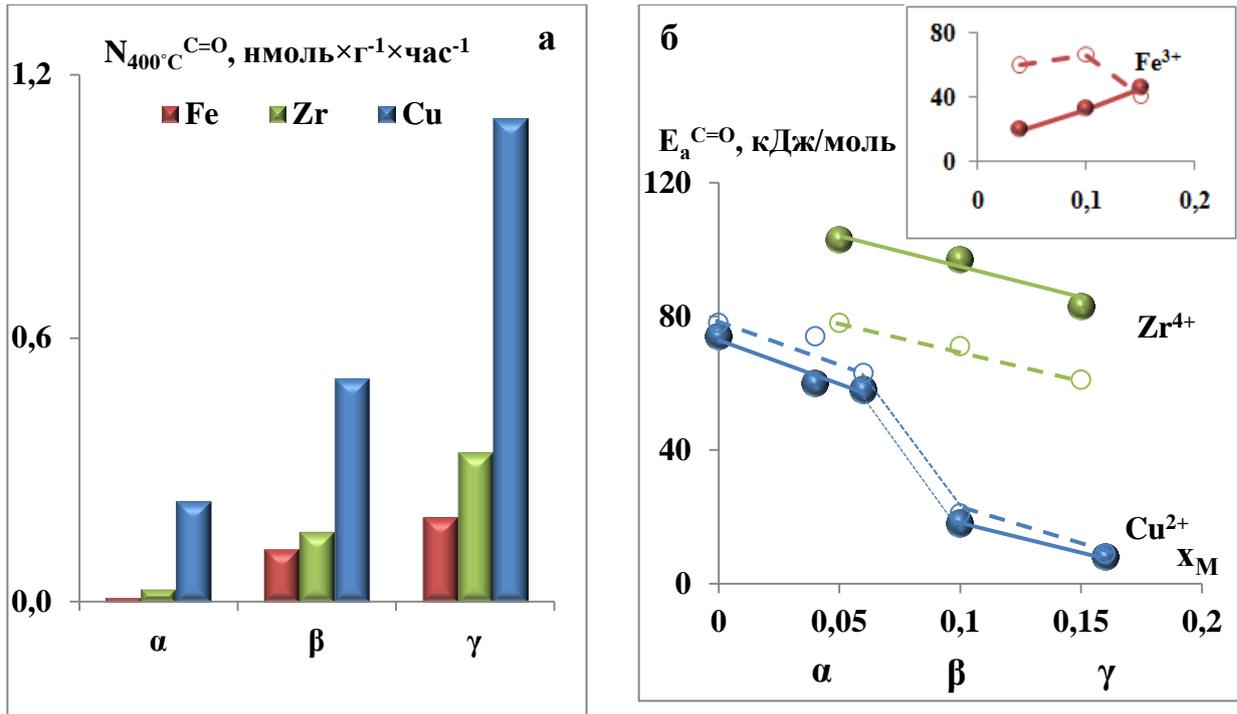


Рисунок 3.34 – Влияние заряда иона-допанта и кристаллической структуры BIMEVOX на выход продукта (а) и энергию активации реакции дегидрирования (б) (сплошная линия – исходная поверхность; пунктир – повторный опыт)

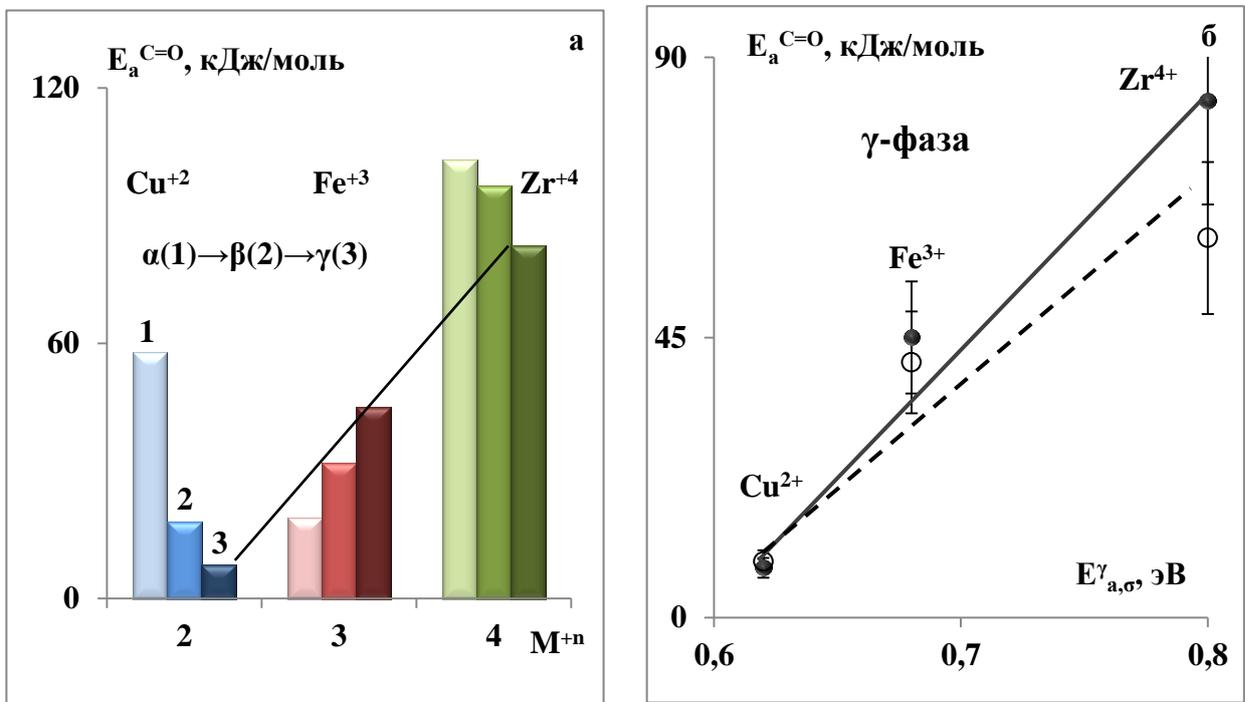
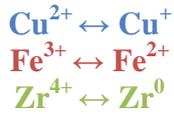


Рисунок 3.35 – Взаимосвязь каталитических (а) и проводящих (б) свойств со структурой BIMEVOX-катализаторов (исходная поверхность – сплошная линия; повторный опыт - пунктир)

Восстановление ионов для:

α-фаза BIMEVOX



γ-фаза BIMEVOX

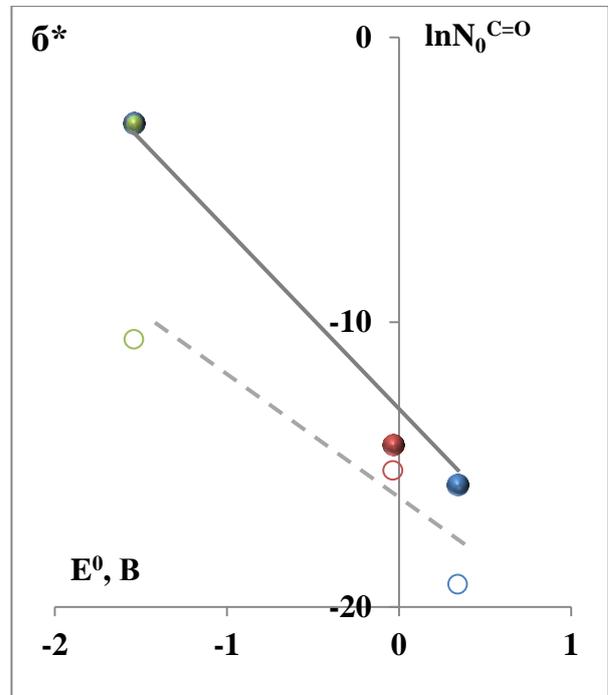
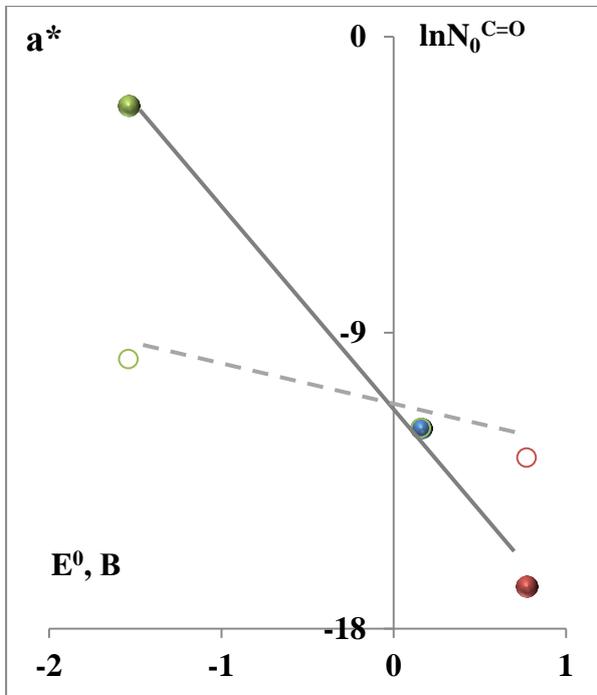
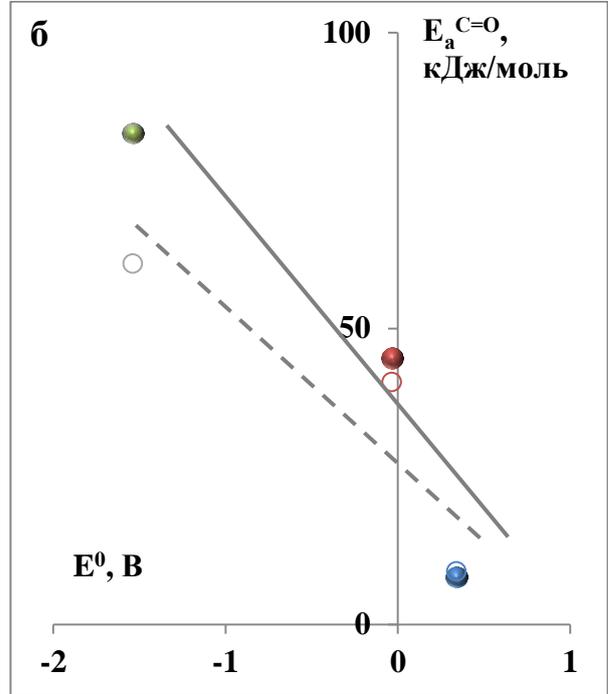
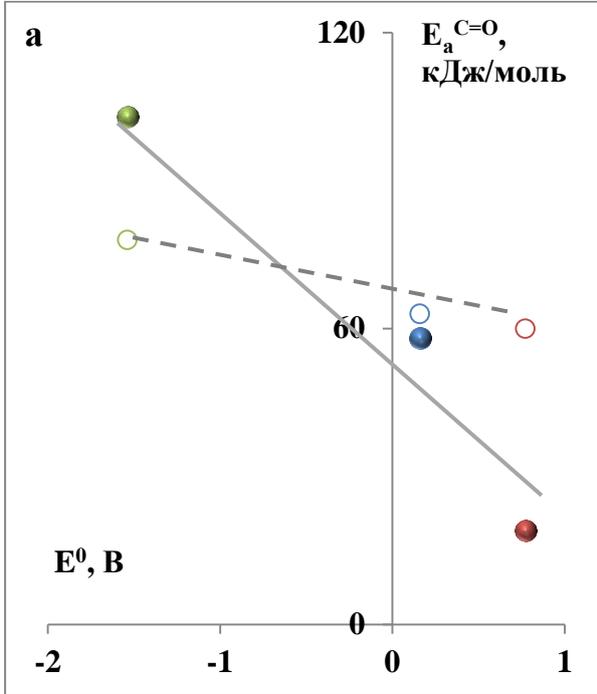
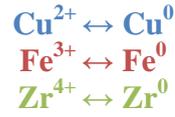


Рисунок 3.36 – Корреляция энергии активации дегидрирования (а,б) и предэкспоненциального множителя (а*,б*) с потенциалом восстановления ионов-допантов в составе α -, γ -фаз (исходная поверхность – сплошная линия; повторный опыт – пунктир)

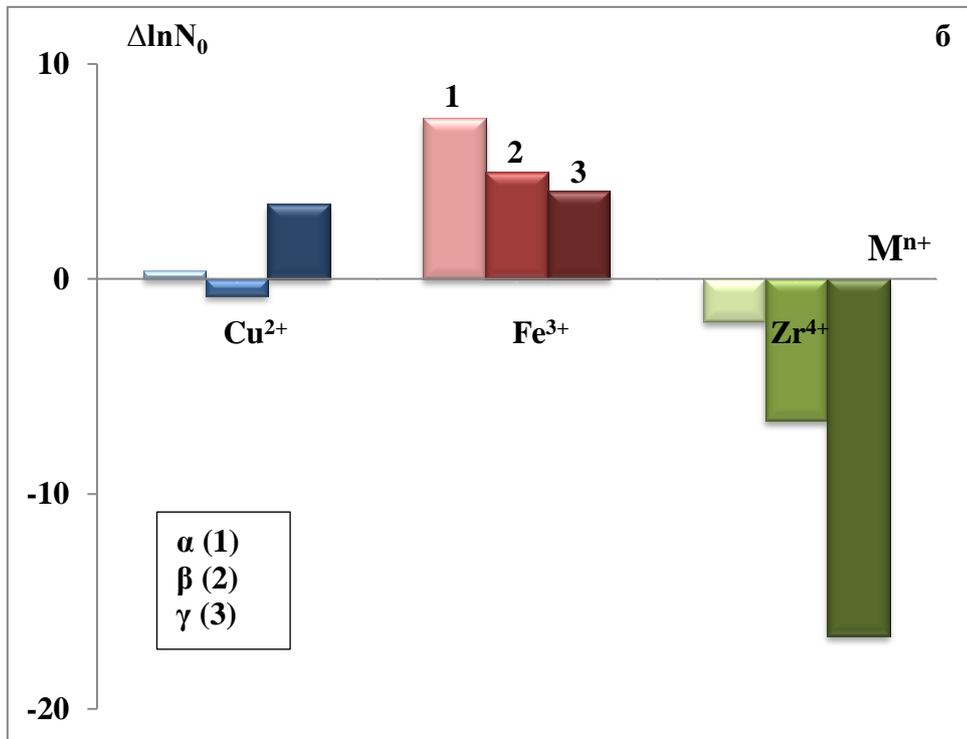
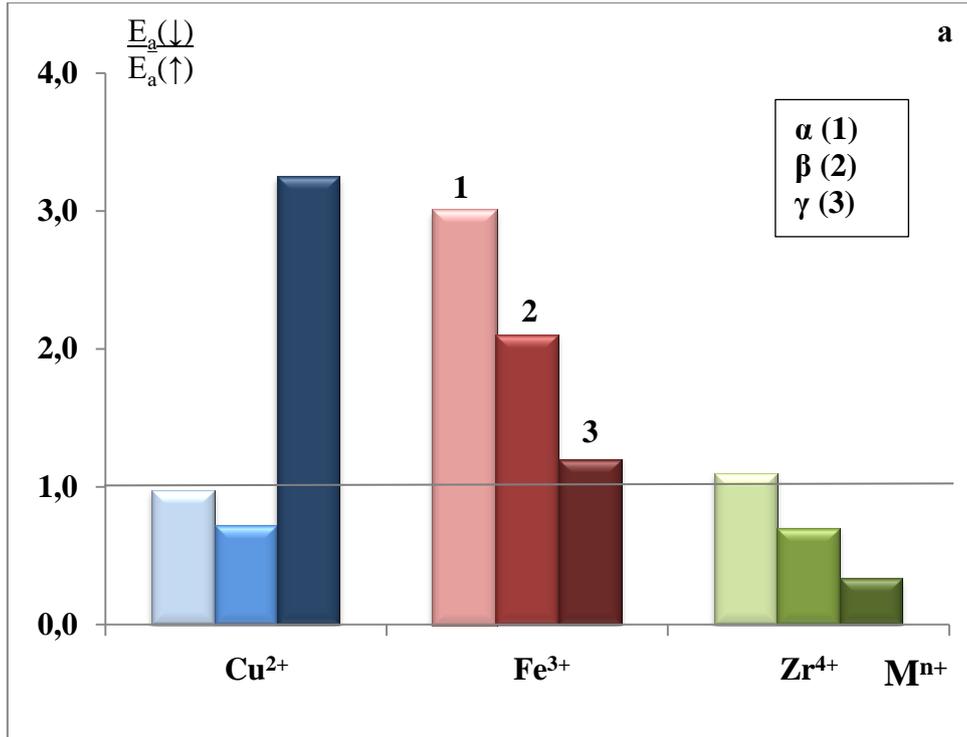


Рисунок 3.37 – Сравнение энергии активации дегидрирования (а) и логарифма предфактора (б) реакции для режима нагрева (↑) и охлаждения (↓) катализаторов BIMEVOX: а – отношения $\frac{E_{a\downarrow}}{E_{a\uparrow}}$; б – разности $\Delta \ln N_0 = \ln N_{0\downarrow} - \ln N_{0\uparrow}$

Заключение к главе 3.

Впервые были изучены свойства в каталитических превращениях изобутанола твердых электролитов семейства сложных ванадатов висмута, в которых катионы ванадия частично замещены ионами меди, железа и циркония (BIMEVOX), относящихся к перовскитоподобным материалам.

Обнаружено ступенчатое изменение активности сложных ванадатов висмута, связанное с изменением состояния носителей тока твердого раствора, т.е. ионов O^{2-} , влияющих на состояние катионов ванадия и M^{n+} .

Показано, что каталитическая активность BIMEVOX в реакциях дегидратации и дегидрирования изобутанола зависит от кристаллической структуры (фазы Ауривиллиуса α, β, γ), изменяющейся при увеличении содержания иона-допанта x_M . Выход продуктов превращений спирта линейно повышается с ростом x_M . Более активной у всех BIMEVOX является высокопроводящая тетрагональная γ -фаза. В ряду $M^{n+} = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$ наибольшую каталитическую активность проявили образцы BICUVOX.

Для β, γ -фаз установлено линейное увеличение энергии активации дегидрирования $E_a^{C=O}$ изобутанола с зарядом иона $M(n+)$ в ряду $Cu(2+) \rightarrow Fe(3+) \rightarrow Zr(4+)$, а также с увеличением энергии активации проводимости γ -фазы BIMEVOX в том же ряду. Получены линейные корреляции $E_a^{C=O}$ со стандартным потенциалом восстановления ионов $Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$ до полного и неполного восстановления M^{n+} в случае γ - и α -фаз BICUVOX и BIFEVOX.

Предложена схема образования поверхностного алкоксидного комплекса, из которого образуется альдегид для различной стехиометрии адсорбции спирта.

Обнаружены изменения температурных зависимостей выхода альдегида, полученных в режиме нагрева и охлаждения катализаторов (температурный гистерезис). Для реакции дегидрирования на всех катализаторах наблюдался гистерезис только «по часовой стрелке». Для γ -BICUVOX и α, β -BIFEVOX он обусловлен увеличением энергии активации реакции при снижении температуры катализа, а для γ -BIZRVOX резким падением числа активных центров на фоне

уменьшения энергии активации реакции, достигающего 55 кДж/моль, по сравнению с режимом увеличения температуры катализатора.

Впервые исследовалось влияние плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде кислорода BICUVOX на каталитическую активность. Установлено активирующее действие ПХО в случае α -фазы, которое на основании данных РФЭС объяснено восстановлением в условиях плазмы не только поверхностных катионов ванадия, но и висмута, а также изменением формы поверхностного кислорода. По данным тест-адсорбции пиридина общая кислотность поверхности после ПХО уменьшается, но появляются сильные центры адсорбции, в состав которых входят и активированные плазмой атомы кислорода решетки сложного оксида.

Введение фосфатных групп на поверхность образцов BIZRVOX как центров дегидратации изобутанола показало, что наиболее эффективна прямая обработка оксида в концентрированной фосфорной кислоте, а не в ее парах: селективность по олефину может достигать $\sim 80\%$ при 350°C - 400°C . Исследование поверхностных фосфатных групп методом ИК-спектроскопии показало, что они устойчивы к воздействию реакционной среды, но возможен их частичный переход в пиррофосфатную форму. На активацию ванадиевых центров рабочей поверхности $\text{PO}_4^{3-}/\text{BIZRVOX}$ катализатора указывает увеличение интенсивности связи V–O в VO_4 . В присутствии фосфатных групп наблюдается также уменьшение энергии активации реакции дегидрирования, наиболее значительное (в 2 раза) в случае α -фазы.

Результаты, полученные для катализаторов $\text{PO}_4^{3-}/\text{BIZRVOX}$, показывают высокую активность PO_4 -содержащих материалов, к которым относятся сложные Na-Zr-фосфаты, описанные в главе 4.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Na-Zr-ФОСФАТОВ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА И ИЗОПРОПАНОЛА

В данном разделе сравниваются характеристики каталитической активности M-Na-Zr-фосфатов (NZIP), синтезированных «золь-гель» методом. В качестве модифицирующих ионов в состав тройных фосфатов (M-NZIP) вводятся катионы 3d-металлов $M^{2+} = Ni, Co, Cu, Zn$, частично замещающие ион Na^+ в катионной и части фосфата ($Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ в сериях I-II) или ион Zr^{4+} в анионной части фосфата ($Na_3ZrM(PO_4)_3$ в сериях III-V).

Таблица 4.1.

Список образцов M-NZIP, методов их обработки и исследований

Серия	Формула	M	№	Методы обработки	Методы исследования	
I	$Na_{0.75}M_{0.125}Zr_2(PO_4)_3$	Ni	1	нет	I – РФА; II – Сканирующая зондовая микроскопия; III – Растровая ион-электронная спектроскопия; IV – Термодесорбция; V – Хроматография в проточных условиях; VI – Спектрофотометрия.	
		Co	2			
		Cu	3			
II	$Na_{0.5}M_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$	Ni	4	нет		
		Co	5			
		Cu	6			
III	$Na_3ZrM(PO_4)_3$	Zn	7	нет		
		Co	8			
		Cu	9			
IV		$Na_3ZrM(PO_4)_3$	Zn	10	ПХО в O_2	V; VI; VII – РФЭС.
			Co	11		
			Cu	12		
V		$Na_3ZrM(PO_4)_3$	Zn	13	ТО в O_2	
			Co	14		
			Cu	15		

Для исходных тройных фосфатов $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ был исследован химический и фазовый состав, однородность методами РФА, РЭС и СЗМ.

Влияние строения спирта (изопропанол или изобутанол) на прочность его связи с поверхностью и реакционную способность адсорбированной спиртов определялось в десорбционных опытах при температурах 200-380°C.

Тестирование каталитической активности на примере превращения изопропанола позволило выяснить влияние M^{2+} на выход продуктов реакции, энергии активации и селективность дегидрирования и дегидратации спирта.

Тестировались также кислотные свойства поверхности до и после проведения каталитических опытов с использованием двух методов анализа кислотных центров – по индикаторной реакции образования красителя анилинового голубого из *n*-фенилендиамина и α -нафтола и по адсорбции пиридина.

Для тройных фосфатов $Na_3ZrM(PO_4)_3$, в которых M^{2+} замещает катион циркония в каркасе NZP (серии III–V), изучалось влияние плазмохимической и термической обработок в кислороде с анализом зарядового состояния элементов поверхностного слоя методом РФЭС и кислотных центров по адсорбции пиридина.

4.1.1. Образцы M-NZP с ионами $M^{2+}=Ni, Co, Cu$, замещающими ион Na^+ в каналах проводимости

4.1.2. Данные физико-химических методов исследования

В табл.4.2 приведены значения удельной поверхности ($S_{уд}$), объема ($V_{п}$) и диаметра ($d_{п}$) пор, определенных с помощью метода тепловой десорбции азота. Удельная поверхность увеличивается в ряду $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$. Наибольшие значения у образцов с Cu , только в этом случае повышение содержания ионов M^{2+} увеличивает $S_{уд}$. Интегральный объем пор $V_{п}$ изменяется в пределах 0.025-0.0359 $см^3/г$, а средний диаметр пор составляет 227 Å для образцов с $x=0.125$ и 253 Å с $x=0.25$. Для обеих серий M-NZP диаметр пор $d_{п}$ снижается в ряду $Ni \rightarrow Co \rightarrow Cu$.

Таблица 4.2.

Текстурные характеристики образцов $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$

Образец	$Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$					
	Серия I ($x=0.125$)			Серия II ($x=0.25$)		
	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu
$S_{уд}, м^2/г$	2.4	1.2	4.4	1.5	1.4	5.7
$V_{п}, см^3/г$	0.0252	0.0309	0.0333	0.0359	0.0205	0.0222
$d_{п}, Å$	267.2	213.7	200.9	275.7	256.4	225.9

Результаты растровой электронно-ионной спектроскопии приведены в табл.4.3, а микрофотографии поверхности M-NZP на рис.4.1-4.3. Состав синтезированных фосфатов соответствуют теоретическому составу с ошибкой ~10%. Видно, что частицы имеют неправильную форму и размер от 1 до 10 мкм в случае Ni_{0.125}-NZP. Морфология образцов различается для серий с x=0.125 и x=0.25. Медь-содержащие образцы состоят из более мелких и однородных по размеру частиц.

Таблица 4.3.

Результаты растровой электроно-ионной спектроскопии и параметры элементарных ячеек синтезированных фосфатов Na_(1-2x)M_xZr₂(PO₄)₃

M _x	Состав	Параметры элементарных ячеек			
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0.125	Na _{0.76} Ni _{0.123} Zr _{2.01} P _{3.03} O ₁₂	8.801(4)	8.801(4)	22.791(13)	547.1(4)
	Na _{0.76} Co _{0.127} Zr _{2.05} P _{2.95} O ₁₂	8.797(9)	8.797(9)	22.75(3)	476(15)
	Na _{0.78} Cu _{0.131} Zr _{2.02} P _{2.98} O ₁₂	8.822(8)	8.822(8)	22.95(6)	328(4)
0.25	Na _{0.45} Ni _{0.261} Zr _{2.02} P _{2.95} O ₁₂	8.835(10)	8.835(10)	22.83(3)	393(16)
	Na _{0.52} Co _{0.251} Zr _{2.03} P _{2.99} O ₁₂	8.788(4)	8.788(4)	22.82(2)	526(24)
	Na _{0.48} Cu _{0.254} Zr _{1.98} P _{3.01} O ₁₂	5.1467(4)	5.2142(4)	5.3136(4)	551(2)

Рентгенограммы полученных фосфатов (рис.4.1-4.3) свидетельствуют о близости положений и интенсивности дифракционных максимумов с данными литературы [81,84,153]. Рассчитанные параметры элементарных ячеек приведены в табл.4.4. С ростом содержания M_x объем элементарной ячейки увеличивается в случае Cu- и Co-содержащих NZP. Метод РФА показал во всех M-NZP наличие диоксида циркония ZrO₂ и пирофосфата циркония ZrP₂O₇, что подтверждает данные исследования [84].

Таким образом, синтезированные по «золь-гель» методу тройные фосфаты M-NZP с ионами Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, можно отнести к мезопористым материалам, текстура которых зависит от природы M²⁺ и его количества, что представляется важным аспектом при анализе каталитических свойств M-NZP в реакциях окисления/восстановления алифатических спиртов.

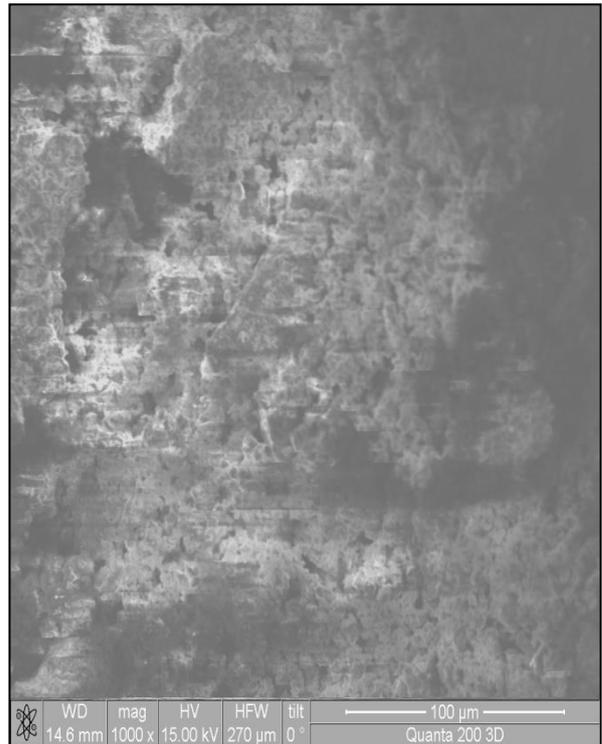
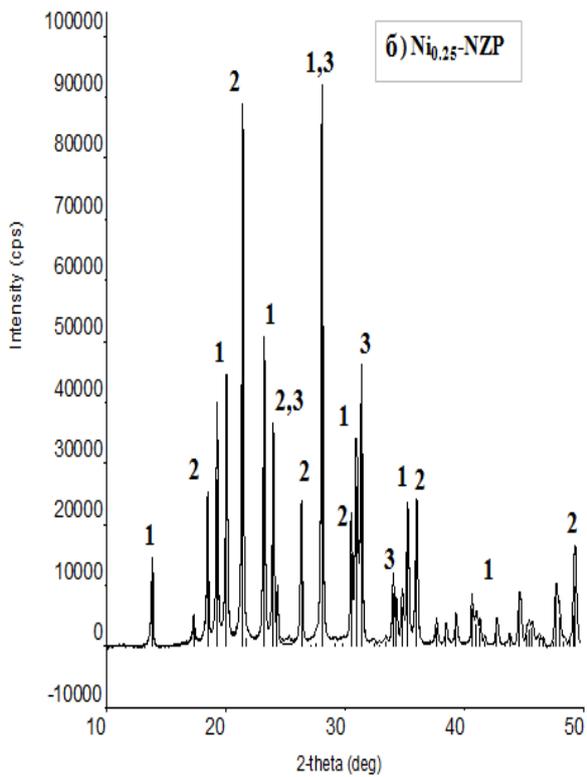
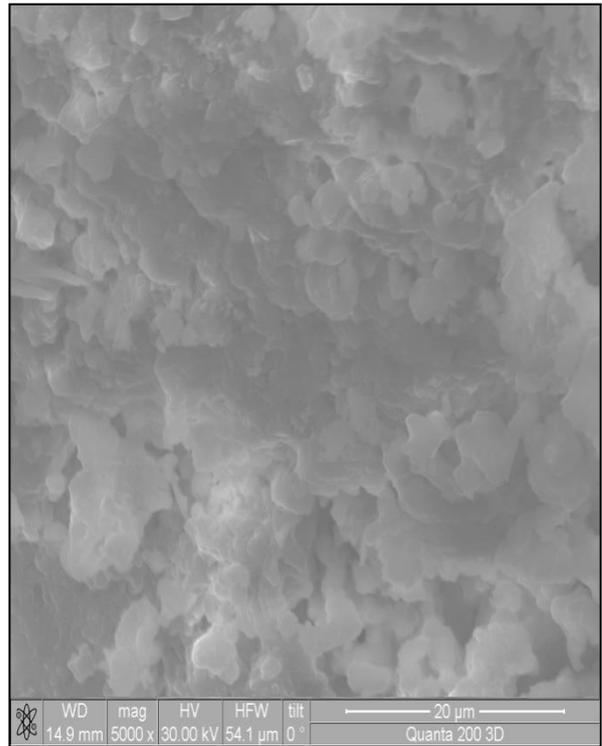
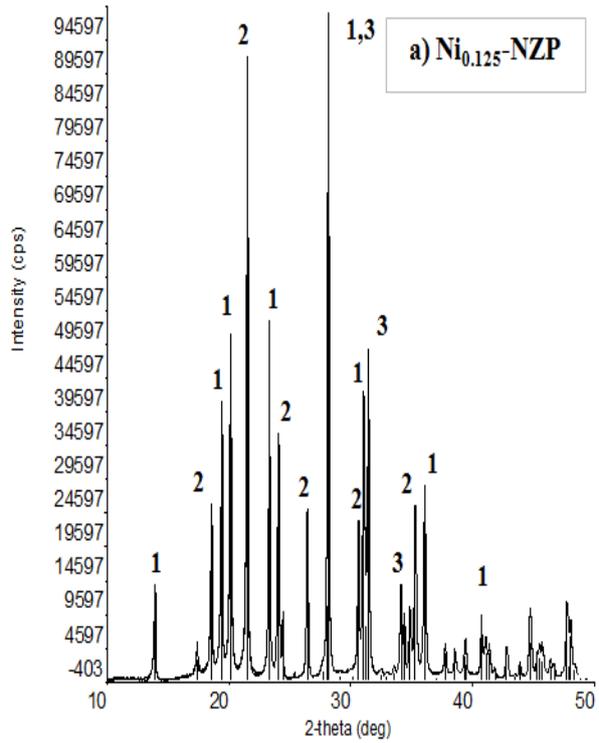


Рисунок 4.1 – Микрофотографии и рентгенограммы образцов **Ni-NZP**.
 Обозначения фаз: **1**- $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Ni}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а-0.125; б-0.25); **2**- ZrP_2O_7 ; **3**- ZrO_2

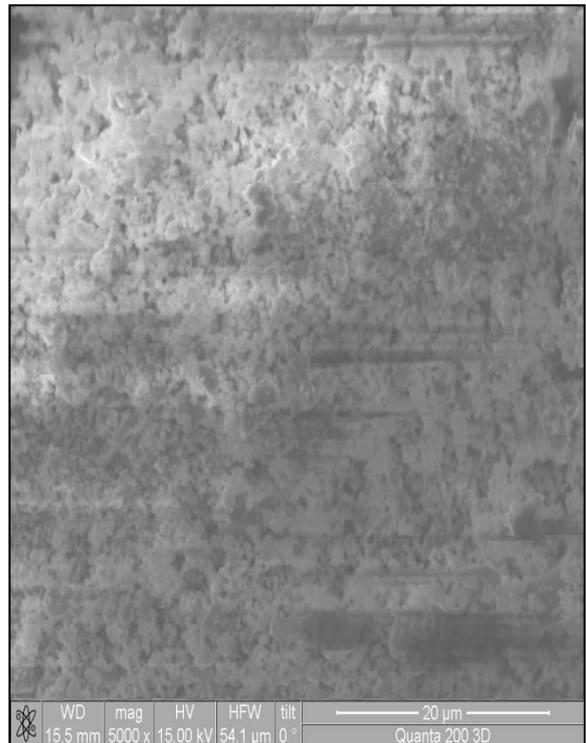
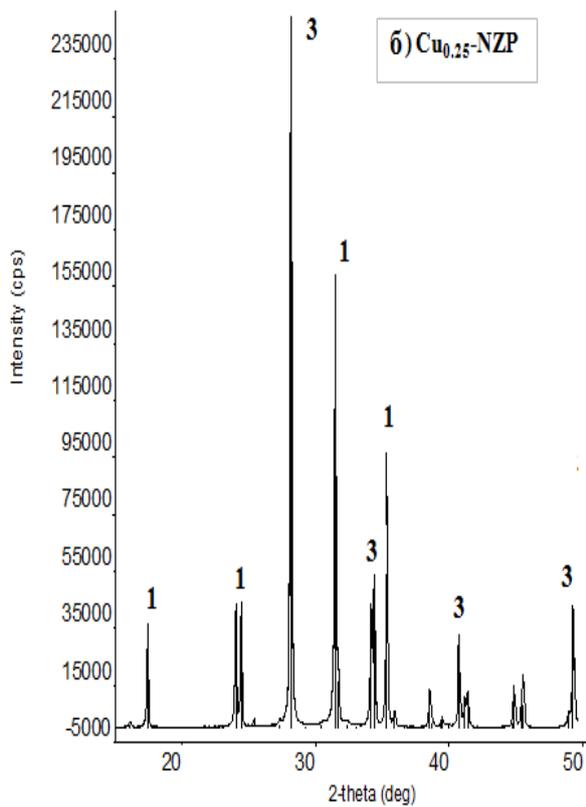
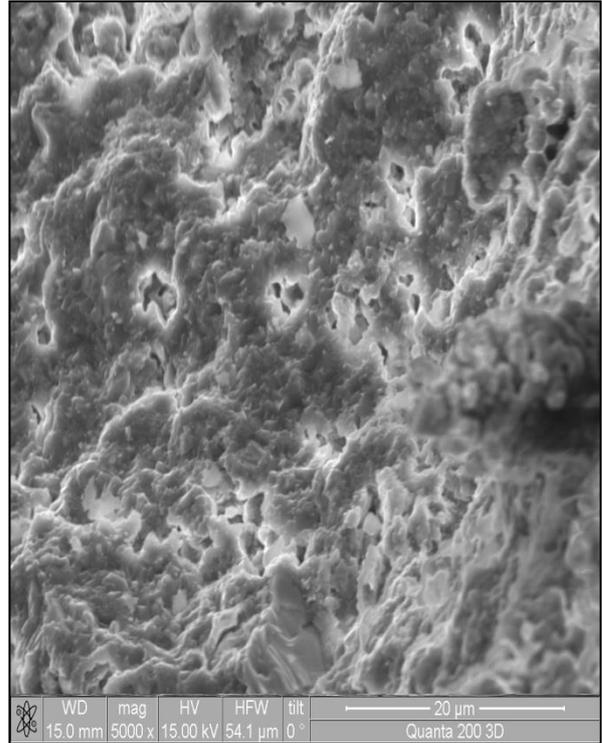
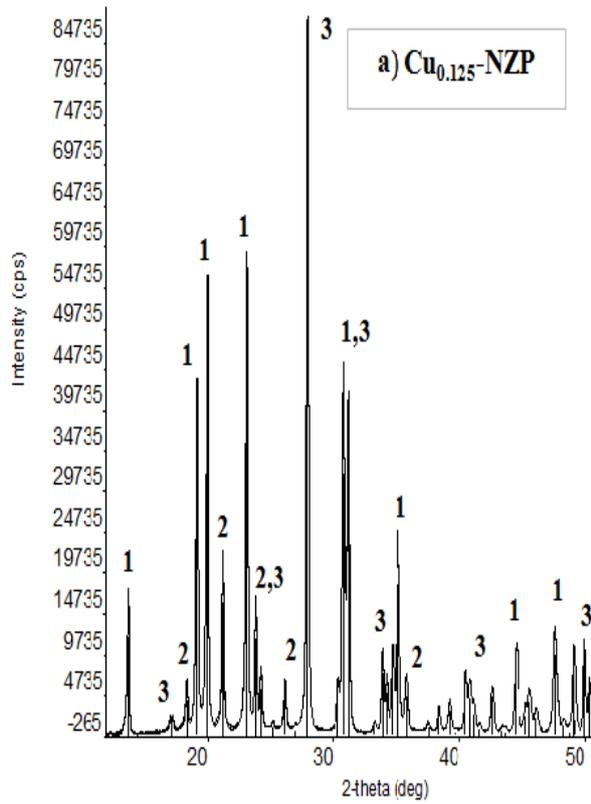


Рисунок 4.3 – Микрофотографии и рентгенограммы образцов **Cu-NZP**.
 Обозначения фаз: **1**- $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а-0.125; б-0.25); **2**- ZrP_2O_7 ; **3**- ZrO_2

4.1.3. Термодесорбция и реакционная способность адсорбированных изобутанола и изопропанола

Важное значение для катализа имеет характер адсорбции субстрата на активном центре. Поэтому представлялось целесообразным оценить влияние M^{2+} на прочность связи спирта с поверхностью M-NZP (теплоту адсорбции Q_a), которая определяется методом термодесорбции в тех же проточных условиях. Поскольку в режиме повышения температуры наряду с десорбцией спирта протекает каталитическая реакция, то анализировалось не только количество десорбированного спирта, но и количество образующихся продуктов.

В случае адсорбированного изопропанола наблюдалась только дегидратация спирта, а в случае изобутанола – только дегидрирование. Различие в направлении каталитического превращения спиртов можно связать с различной формой адсорбции реактанта, например – одноцентровая или двухцентровая формы, отличающиеся прочностью связи с центром адсорбции, которые были идентифицированы в десорбционном опыте.

На **рис.4.4** приведены данные термодесорбции спиртов с $M_{0.25}$ -NZP. Количество десорбируемого вещества – это суммируемая по ходу опыта площадь пика спирта ΣS . Области с постоянной температурой, выделенные пунктирными линиями, представляют собой изотермические кинетические зависимости. Аналогичные временные кривые (**рис.4.5**) были получены и для продуктов катализа – олефина (продукта дегидратации изопропанола) и альдегида (продукта дегидрирования изобутанола). Из **рис.4.4** видно, что изопропанола больше десорбируется с Cu-NZP, а изобутанола с Co-NZP. Полученное в конце опыта максимальное количество десорбированного спирта ΣS_{max} включает и десорбцию при постоянных температурах. Данные ΣS_{max} , пересчитанные на абсолютные величины десорбции спирта в молях, представлены гистограммой на **рис.4.6а**. Они зависят от природы спирта и катиона M^{2+} . Общее количество десорбированного изопропанола уменьшается в ряду Cu>Ni>Co, что соответствует уменьшению в том же ряду значений $S_{уд}$. Другой ряд получается для изобутанола Co>Cu>Ni. По реакционной активности до 6% адсорбированного изопропанола превращается в олефин, тогда как процент превращенного в альдегид изобутанола существенно выше – до 43% у Co-NZP (**рис.4.6б**).

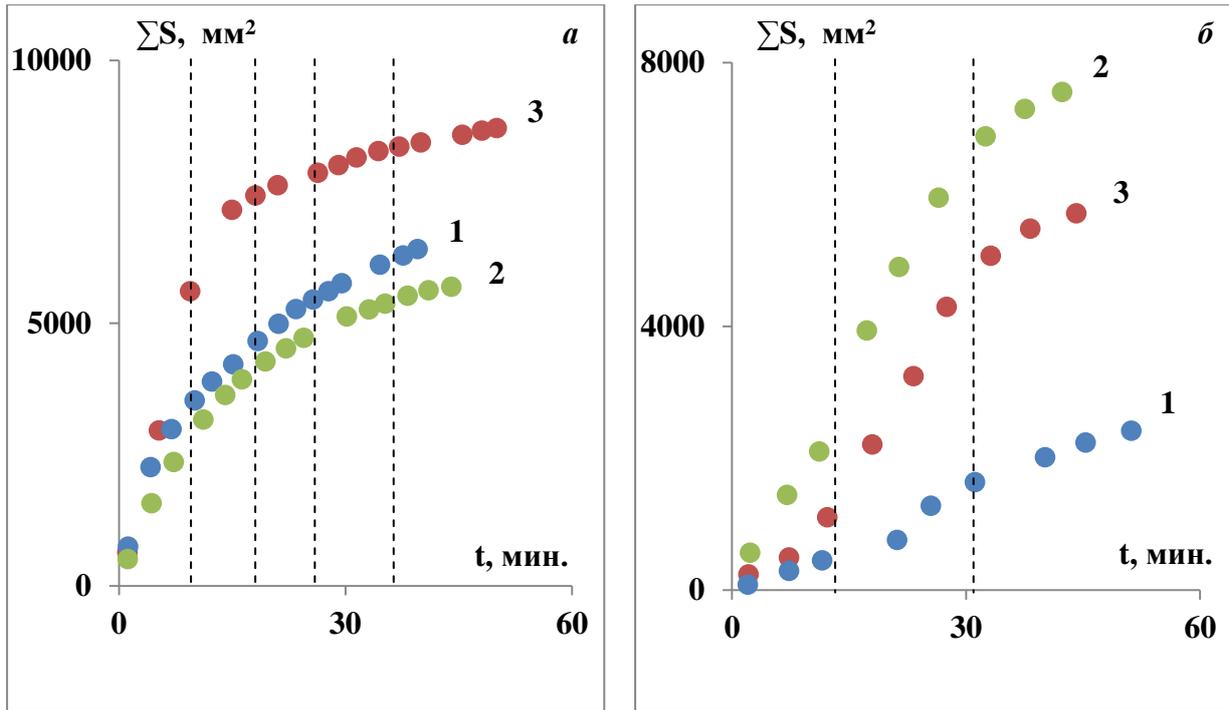


Рисунок 4.4 – Общие количества изопранола (а) и изобутанола (б), десорбированных с $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$ (1), Co (2), Cu (3), в виде суммарной площади хроматографического пика веществ

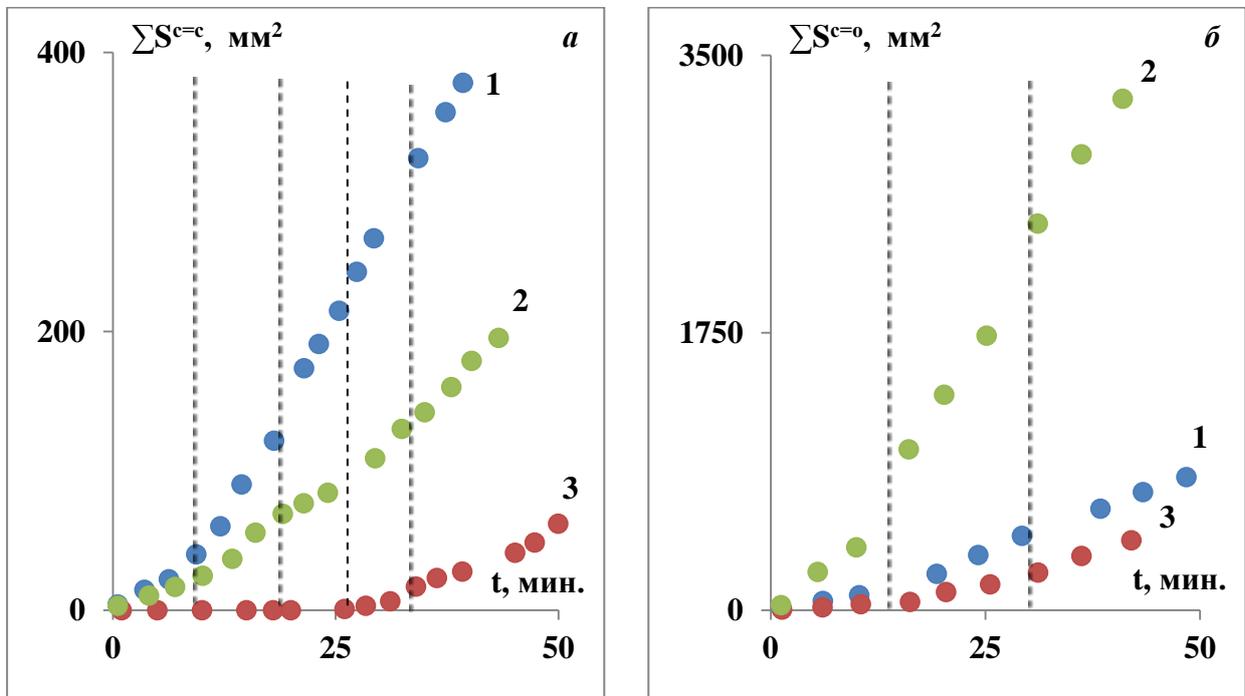


Рисунок 4.5 – Общие количества олефина (а) и альдегида (б), образующихся на $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$ (1), Co (2), Cu (3), в виде суммарной площади хроматографического пика веществ

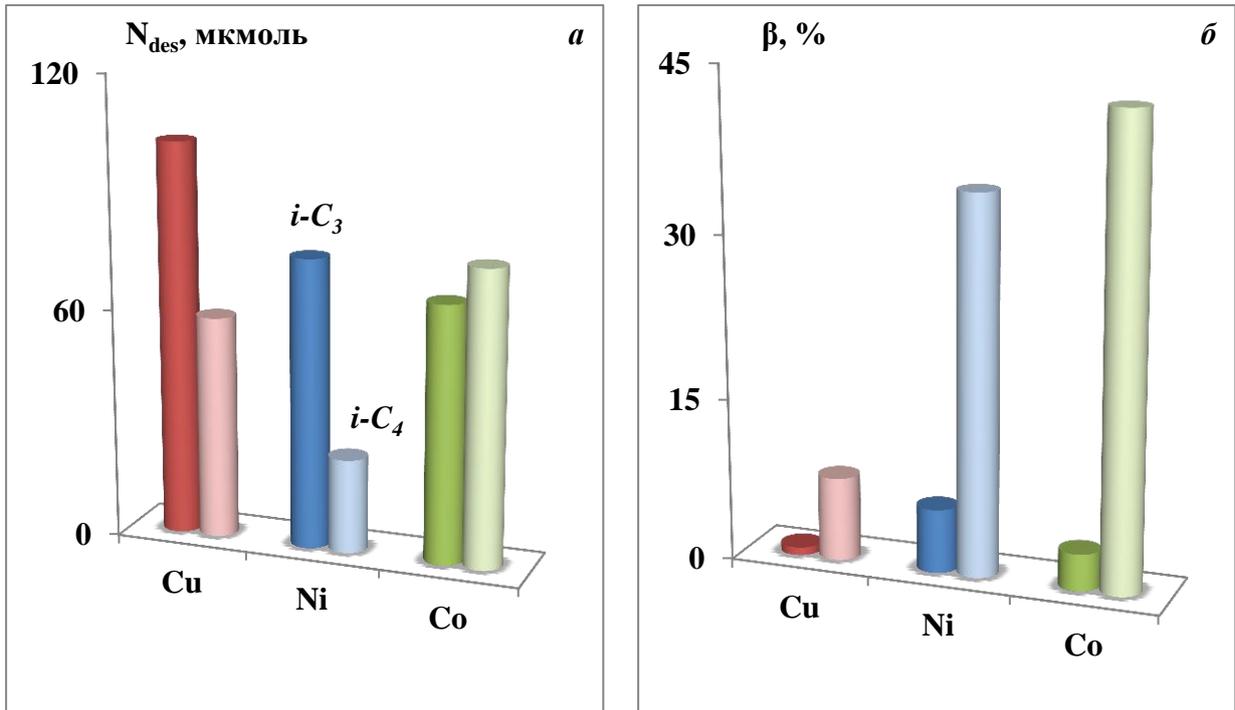


Рисунок 4.6 – а) Суммарный выход десорбированного изопропанола (темный тон) и изобутанола (светлый тон); б) Доля реакционно-способного спирта β , превращающегося из *i*-C₃ в олефин (темный тон) и *i*-C₄ в альдегид (светлый тон)

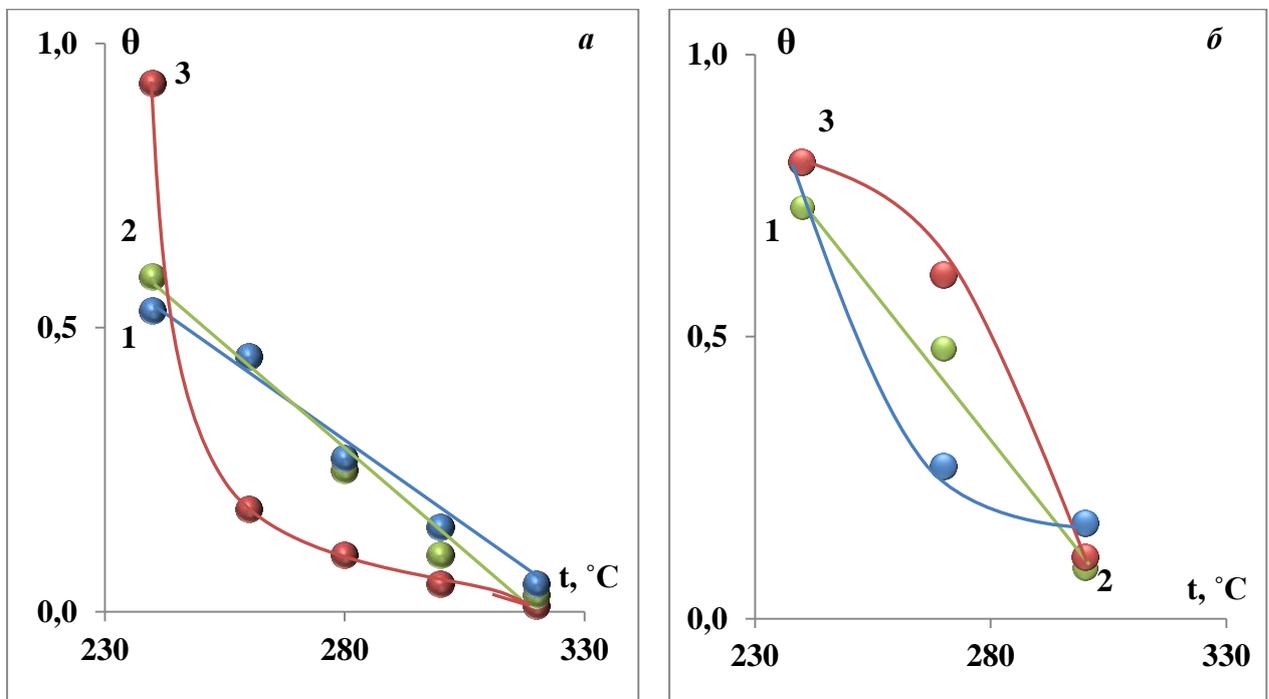


Рисунок 4.7 – Влияние температуры на степень заполнения поверхности $\text{Na}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$ (1), Co (2), Cu (3), изопропанолом (а) и изобутанолом (б)

Рассмотрим подробнее десорбционные данные. В ходе десорбции количество спирта на поверхности M-NZP, уменьшается (десорбция замедляется). Степень заполнения поверхности спирта θ рассчитывалась по формуле $\theta = \frac{\sum S_i}{\sum S_{max}}$, где $\sum S_i$ – суммарное количество (по площади пиков) спирта, удаленного с поверхности до достижения данной температуры. С ростом температуры степень заполнения поверхности θ снижается (рис.4.7). Значения θ приведены курсивом в табл.4.3.

Таблица 4.3.

Характеристики десорбции спиртов с поверхности образцов M-NZP состава $Na_{0.5}M_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$: I – изопропанол, II – изобутанол

M	Десорбция	n	k, мкмоль/(г×час)					Ea , кДж/моль	lnk ₀
			240°	260°	280°	300°	320°		
Cu	I	2	0.93 8	0.18 26	0.1 55	0.05 140	0.01 2600	167	27.1
	II	1	0.81 1.2	–	0.61 3.3	–	0.11 5.7	64	1.4
Ni	I	2	0.53 16	0.45 8	0.27 22	0.15 33	0.05 320	92	9.6
	II	1	0.81 0.46	–	0.27 3.1	–	0.17 2.2	65	16.2
Co	I	2	0.59 9	0.45 7	0.25 19	0.1 65	0.03 470	125	16.8
	II	1	0.73 2.5	–	0.48 4.3	–	0.09 6.8	41	3.4

Характер температурной зависимости θ зависит от спирта и введенного в NZP иона M^{2+} (рис. 4.7). Так, в начале опыта (240°С) значение θ изопропанола наибольшее у Cu-NZP и резко уменьшается в ходе десорбционного опыта. Для Ni-NZP и Co-NZP значения θ меньше и линейно снижаются с ростом температуры. При температурах 260-300°С значение θ на образцах с никелем и кобальтом выше, чем на Cu-NZP. Для изобутанола (рис.4.7б) максимальное значение θ одинаково для всех образцов. В области средних температур (260-280°С) наибольшее покрытие поверхности спиртом наблюдается у Cu-NZP. В конце десорбционного опыта (300-310°С) количество спирта на поверхности у всех образцов одинаковое.

Временные зависимости десорбции при $T=const$ имели линейный вид с регрессионным коэффициентом не хуже 0.98. На рис.4.8а, 4.9а в качестве

примера показаны кинетические зависимости десорбции изопропанола с $\text{Na}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при трех температурах. Такие же зависимости были и у **Co-** и **Ni-NZP**. На основании десорбционных данных, полученных в изотермических условиях определялись скорости W_{des} (тангенс угла наклона прямых), а с учетом изменения θ рассчитывались константы скорости десорбции K_{des} по формуле $K_{\text{des}} = \frac{W_{\text{des}}}{\theta^n}$, где n – кинетический порядок десорбции. Таким образом, при нахождении значений констант учитывалось уменьшение степени заполнения поверхности спирта с ростом температуры, на которое влияет стехиометрия (форма) адсорбции. Аррениусовские зависимости K_{des} (рис.4.8б, 4.9б) были построены для $n=1$ и $n=2$, исходя из предположения одноточечной или двухточечной форм адсорбции спирта.

Первый порядок десорбции соответствует координации адсорбата с одним центром M-NZP (1), а второй порядок – с двумя центрами (2), как это показано ниже.



Формы адсорбции 1 и 2 отличаются по прочности связи, которую характеризует энергия активации десорбции $E_{a,\text{des}}$. Центром S_1 является M^{2+} , связанный с атомом кислорода ОН-группы, а центром S_2 может быть атом кислорода PO_4 -группы решетки ортофосфата M-NZP.

Кинетические характеристики, аналогичные десорбционным данным, были получены и для поверхностных реакций. На рис.4.10, 4.11 в качестве примера представлены зависимости для $\text{Cu}_{0.25}\text{-NZP}$. Значения константы скорости и энергии активации десорбции, реакций дегидрирования $E_a^{\text{C=O}}$ и дегидратации $E_a^{\text{C=C}}$ адсорбированных спиртов приводятся в табл.4.3 и 4.4.

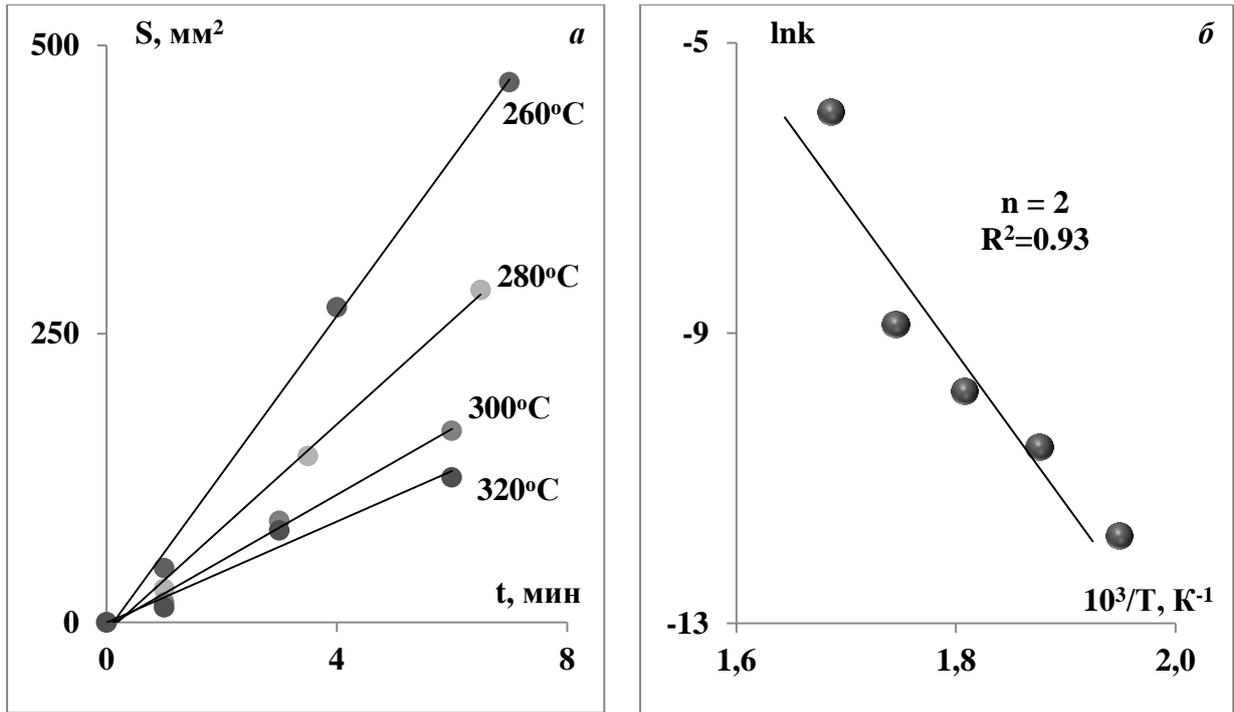


Рисунок 4.8 – Кинетические (а) и аррениусовская (б) зависимости десорбции изопропанола на $\text{Na}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах

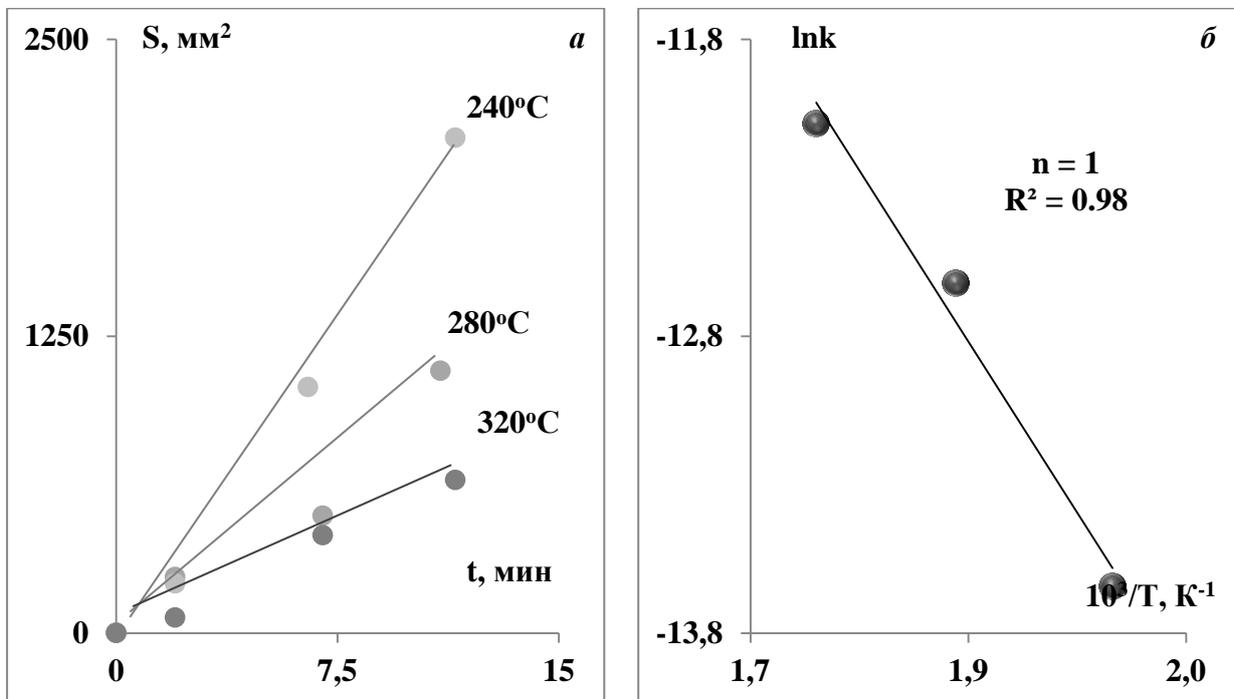


Рисунок 4.9 – Кинетические (а) и аррениусовская (б) зависимости десорбции изобутанола на $\text{Na}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах

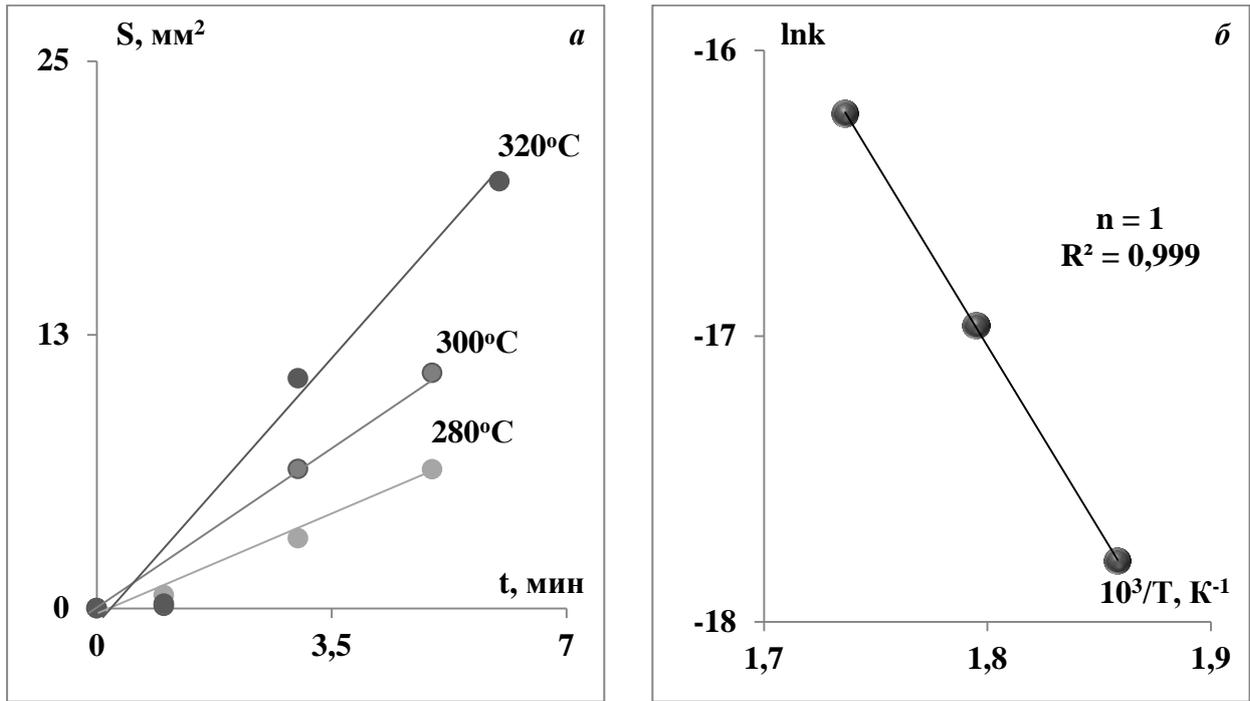


Рисунок 4.10 – Кинетические (а) и аррениусовская (б) зависимости реакции дегидратации изопропанола на $\text{Na}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах

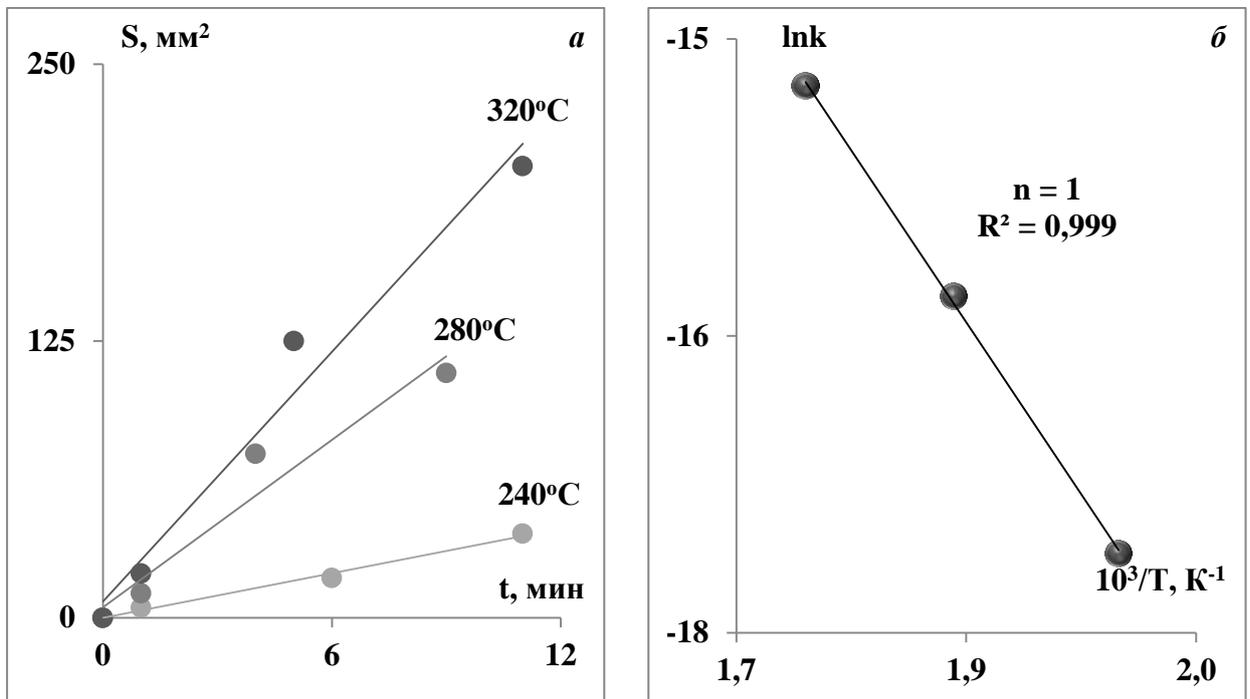


Рисунок 4.11 – Кинетические (а) и аррениусовская (б) зависимости реакции дегидрирования изобутанола на $\text{Na}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах

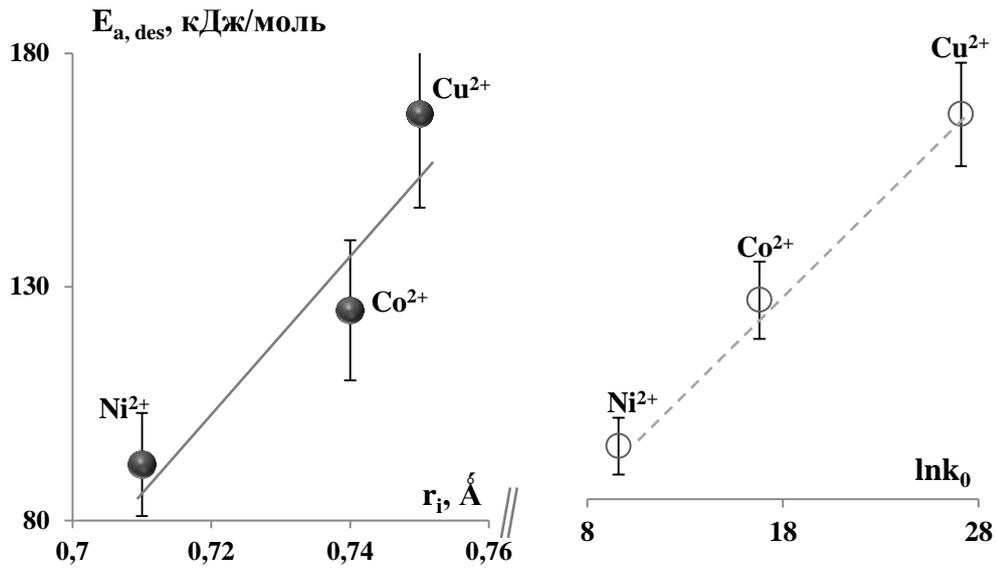


Рисунок 4.12 – Корреляция энергии активации десорбции изопропанола $E_{a,des}$ с радиусом иона r_i (сплошная линия) и логарифмом предфактора $\ln k_0$ (пунктирная линия)

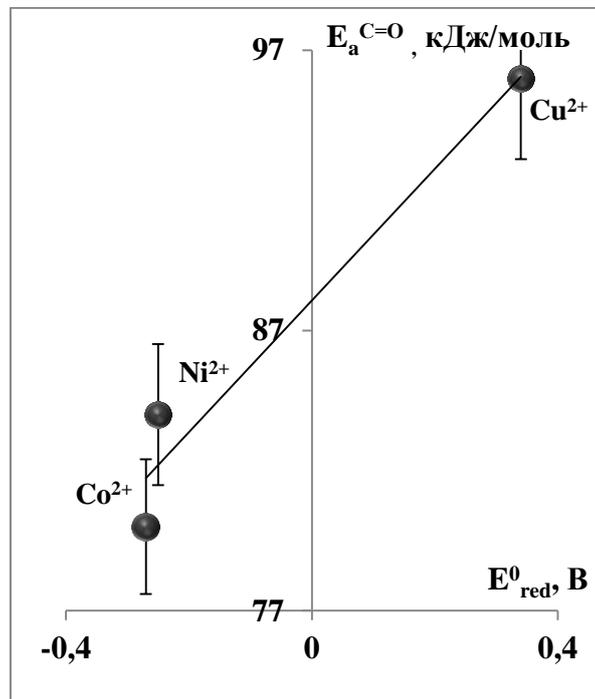


Рисунок 4.13 – Корреляция энергии активации дегидрирования изобутанола $E_a^{C=O}$ со значением стандартного потенциала восстановления ионов-компенсаторов Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}

В случае изопропанола термодесорбция лучше описывается уравнением второго порядка ($n=2$, двухточечная форма адсорбции спирта). Из таблицы 4.3 видно, что на значения энергии активации десорбции $E_{a,des}$ влияет ион-компенсатор M^{2+} и строение молекулы спирта. Значения $E_{a,des}$ изопропанола, как характеристики прочности связи спирта с поверхностью, в 1.5-2.5 раза больше, чем у изобутанола в соответствии с разными формами адсорбции (порядком n). При двухточечной форме адсорбции молекула спирта связана прочнее с поверхностью, чем при одноточечной модели координации адсорбата.

В ряду ионов M^{2+} наблюдается увеличение $E_{a,des}$ изопропанола в ряду **Ni<Co<Cu** с линейной корреляцией (рис.4.12а) относительно значений ионных радиусов M^{2+} в кристалле r [166]. С увеличением $r_i (M^{2+})$ также возрастает логарифм предфактора десорбции **lnk₀** изопропанола и в координатах $lnk_0 - E_{a,des}$ получается линейная зависимость с регрессионным коэффициентом 0.998 (рис.4.12б), т.е. и в случае десорбции имеет место известный в катализе линейный компенсационный эффект – ЛКЭ [156,157]. Следовательно, на тройных фосфатах ЛКЭ при десорбции связан с одинаковыми формами адсорбции изопропанола на разных центрах M^{2+} но с одинаковым механизмом десорбции. У изобутанола влияния M^{2+} на $E_{a,des}$ нет (табл.4.3).

Таблица 4.4.

Характеристики каталитических реакций адсорбированных спиртов:

I – дегидратация изопропанола, II – дегидрирование изобутанола

M	Преобразование спирта	n	k, мкмоль/(г×час)					E _a	lnk ₀
			240°	260°	280°	300°	320°		
Cu	I	1	нет реакции		0.9 0.019	0.73 0.043	0.34 0.092	107	5.4
	II	1	0.91 0.038	–	0.88 0.14	0.46 0.40	–	96	5.5
Ni	I	1	0.94 0.044	0.89 0.13	0.68 0.25	0.36 0.48	0.14 1.00	97	5.8
	II	1	0.89 0.10	–	0.73 0.32	0.24 0.8	–	84	3.7
Co	I	1	0.92 0.029	0.87 0.074	0.65 0.048	0.44 0.20	0.18 0.39	77	0.7
	II	1	0.88 0.5	–	0.69 1.2	0.24 3.6	–	80	4.1

Обсудим результаты, полученные для поверхностных реакций.

Из данных рис.4.10-4.11 и **табл. 4.4** следует, что кинетический порядок поверхностных реакций всегда первый, значит, реакционно-способной является только односточечная форма адсорбции спирта, у которой прочность связи с поверхностью (с центром M^{+2}) меньше по сравнению с двухточечной формой. Десорбция изобутанола также лучше описывается кинетическим уравнением 1-го порядка, т.е. центром десорбции и реакции является M^{+2} . Значит, возможны различные типы ионов M^{+2} , как центра десорбции и центра катализа. Энергия активации дегидрирования изобутанола имеет тенденцию к уменьшению (константы скорости к увеличению) в ряду $Cu \rightarrow Co \rightarrow Ni$, что коррелирует с уменьшением значений стандартного потенциала восстановления E_{red}^0 (**рис.4.13**) этих ионов, взятых из справочника [165].

Итак, центры адсорбции изопропанола и его каталитического превращения различны по кинетическому порядку – двухточечная форма адсорбированного спирта и односточечная у реакционноспособного спирта. Для изобутанола порядки десорбции и реакции адсорбированного спирта одинаковые, процессы протекают на одном центре, включающем M^{2+} как центр дегидрирования. Важный результат этих исследований – селективное образование изопрена из адсорбированного изопропанола, а из адсорбированного изобутанола образуется изобутаналь.

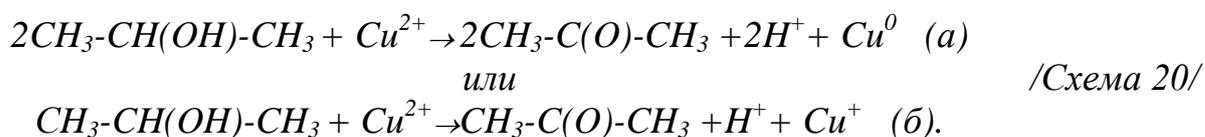
4.1.4. Дегидрирование изопропанола на Ni, Co, Cu – NZP

На натрий-цирконий-фосфатах (NZP) состава $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ с $x = 0.125$ и 0.25 , в которых ионы Na^+ частично замещены ионами $M^{2+}=Co, Ni, Cu$, в качестве тест-реакции изучали дегидрирование изопропанола, рассчитывая получить изопрен. Но результат для парофазных условий протекания в реакции оказался противоположным, нежели в случае адсорбированного состояния спирта. Обнаружено, что природа и концентрация иона M^{+2} , входящего в катионную часть тройного фосфата, существенно влияют на степень превращения спирта и характеристики активности M-NZP, как катализатора дегидрирования спирта. Ранее [127] было показано, что на базовом фосфате $NaZr_2(PO_4)_3$ дегидрирование

изопропанола и изобутанола не протекает. Следовательно, центрами реакций превращения спиртов C₃-C₄ являются ионы M⁺².

Рассмотрим результаты каталитических опытов, полученных в условиях повышения температуры (рис.4.14). Наименьшую активность в обеих сериях показал образец с кобальтом. Из рис.4.14а видно, что выход ацетона на NZP-катализаторах с x=0.125 увеличивается в ряду ионов **Co<Ni<Cu**, для которого характерно увеличение значений S_{уд} в той же последовательности (табл.4.4). В серии с x=0.25 ряд активности был другим **Co<Cu<Ni**. При повышении содержания M⁺² в 2 раза выход ацетона уменьшается в ~1,5 и 2,5 раза на Cu- и Co-NZP соответственно, и увеличивается только на ~20% в случае Ni-NZP (табл.4.5). Итак, количество M⁺² не определяет активность фосфата, что может быть связано с уменьшением доли ионной формы M⁺² с ростом x_M вследствие возможного образования из M⁺² кластеров M⁰_n в реакции дегидрирования спирта.

Дегидрирование спирта относится к реакции окислительно-восстановительного типа и брутто-реакцию с участием центра M⁺² можно записать



Стандартный потенциал восстановления M⁺² + 2e = M⁰ (E⁰_{ред,В}) увеличивается в ряду Co⁺²(-0,27) < Ni⁺²(-0,25) < Cu⁺²(+0,34), что качественно согласуется с ростом каталитической активности M-NZP серии x_M = 0.125. По этой же причине образование M⁰_n из ионов M⁺² более характерно для Cu-NZP: с ростом x_{Cu} доля M⁰ увеличивается, поэтому активность Cu_{0.25}-NZP ниже по сравнению с Cu_{0.125}-NZP. Из серии x_M = 0.25 наиболее активен Ni-NZP с меньшим ионным радиусом из ряда Ni⁺²(0,71) < Co⁺²(0,74) ~ Cu⁺²(0,75) значения r, Å (цифры в скобках) по Белову-Бокию взяты из [166]. Наиболее высокой подвижностью и, следовательно, способностью к переходу M1→M2 обладает ион с меньшим размером. Итак, рост активности катализаторов Na_{0.75}M_{0.125}Zr₂(PO₄)₃ в ряду **Co→Ni→Cu** коррелирует с увеличением E⁰_{ред}, а для серии Na_{0.5}M_{0.25}Zr₂(PO₄)₃ ряд роста активности **Co→Cu→Ni** соответствует уменьшению ионного радиуса.

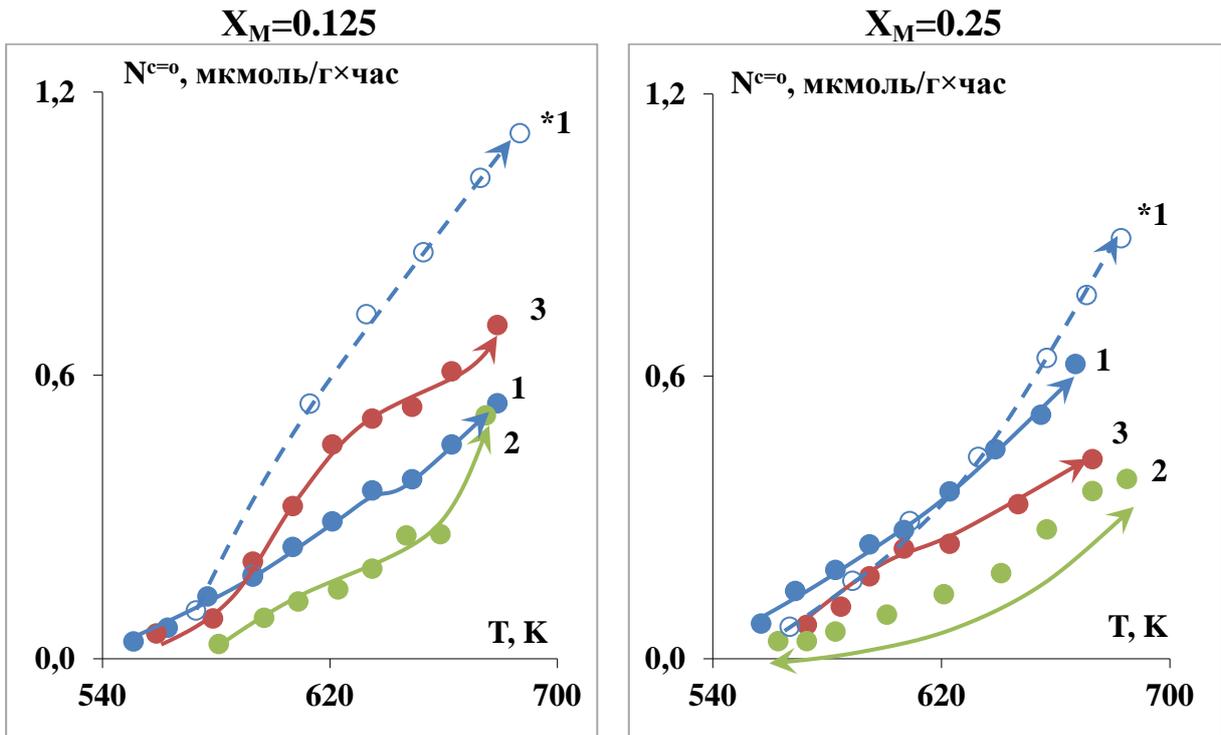


Рисунок 4.14а – Температурные зависимости выхода ацетона на образцах $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M}^{2+}=\text{Ni}$ (1), Co (2), Cu (3) в режиме повышения температуры (сплошная линия) на исходной поверхности; Ni (1*) - повторный опыт

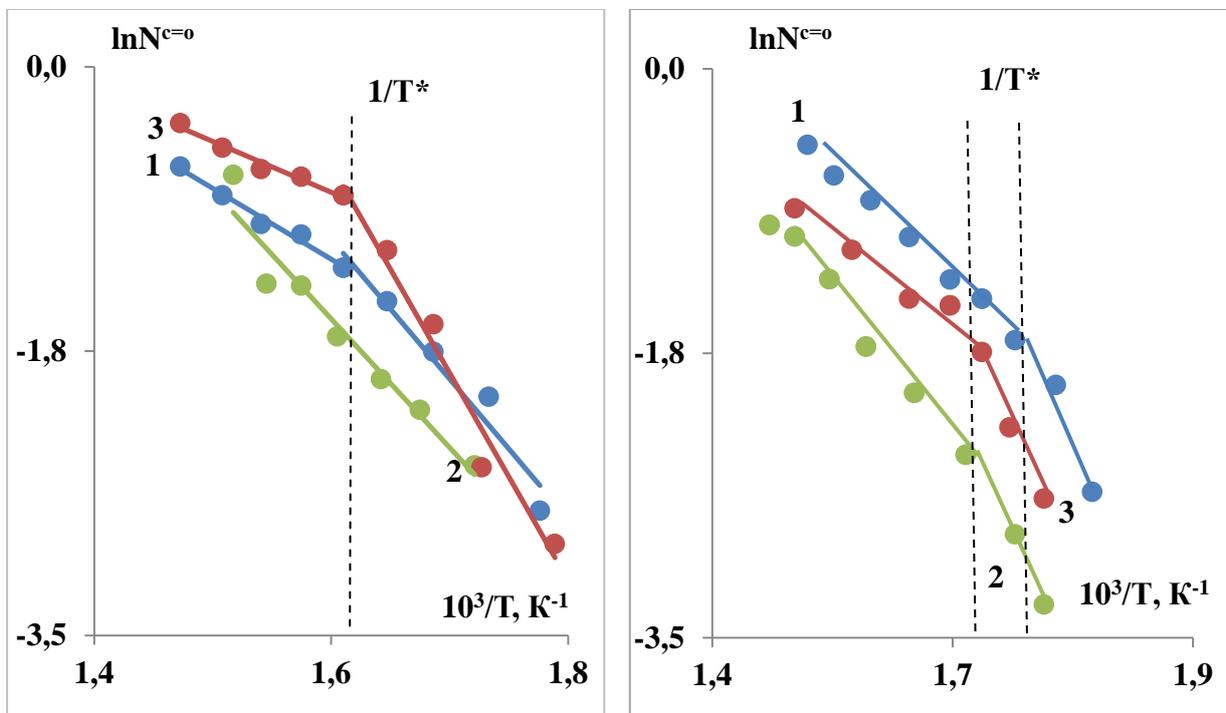


Рисунок 4.14б – Аррениусовские зависимости выхода ацетона на образцах $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M}^{2+}=\text{Ni}$ (1), Co (2), Cu (3)

Аррениуссовские зависимости выхода ацетона имеют излом в области 315–345 °С (рис.4.14б), поэтому значения кажущейся энергии активации реакции дегидрирования E_a и логарифма предфактора $\ln N_0$ (отн. ошибка – 5-10%). Определялись для двух линейных участков – ниже и выше точки излома T^* . Излом на зависимостях $\ln N - T^{-1}$ отсутствует только у образца $Co_{0.125}\text{-NZP}$, во всех случаях в режиме нагрева катализатора имеется излом. На **рис.4.14(б)** показаны зависимости для I и II серии опытов. Наличие двух температурных областей с разными значениями E_a указывает на то, что состояние активных центров M^{+2} изменяется с температурой. Температура излома T^* (точка переключения) рассчитывалась нами по формуле $T^* = \frac{b_1 - b_2}{R(a_1 - a_2)}$, как решение системы двух линейных регрессий $y = a + bx$, где a – логарифм предфактора, $b = E_a/R$ для областей 1 ($T < T^*$) и 2 ($T > T^*$). Наличие изломов на аррениуссовских зависимостях дегидрирования изопропанола подтверждает каталитические данные, полученные нами ранее для бутанола-2, бутанола-1 и изобутанола [127]. При переходе через $T^* \sim 320$ °С значения $E_a^{C=O}$ дегидрирования $C_3\text{-}C_4$ спиртов уменьшаются в 2-4 раза, что объясняется изменением позиции вне каркасных подвижных ионов M^{+2} , которое можно рассматривать как фазовый переход (см. литературный обзор). При низких температурах ионы M^{+2} находятся между ZrO_6 -октаэдрами (позиция M1), а при высоких ионы начинают занимать позиции M2 в неправильных кислородных полостях. Чувствительность реакции дегидрирования к положению каталитически активных ионов металлов в структуре фосфата может быть связана с изменением формы адсорбции спирта при сохранении механизма реакции. Ниже T^* на центрах M1 имеет место одноточечная форма адсорбции пропанола, а при $T > T^*$ – двухточечную форму на центрах смешанных M1-M2 с более высокой прочностью связи (теплотой адсорбции $Q_{адс}$). Таким образом, при переходе через T^* значение экспериментальной E_a реакции уменьшается в соответствии с линейным соотношением Бренстеда-Поляни-Семенова [17].

Для УКА имеет место обратная корреляция (**рис.4.15а**) по ионам со стандартным потенциалом восстановления. Это показывает, что в ряду **Cu < Ni < Co** увеличивается скорость реокисления восстановленной формы металла, которая считается лимитирующей в механизме дегидрирования спиртов. Экспериментальная энергия активации реакции зависит и от природы иона M^{+2} и его количества в NZP. При $T < T^*$ имеется соответствие между радиусом M^{2+} и каталитическими характеристиками – значениями $E_a^{C=O}$ и логарифмом предфактора в первом каталитическом опыте с образцами $Mo_{0.25}$ (**рис.4.15б**).

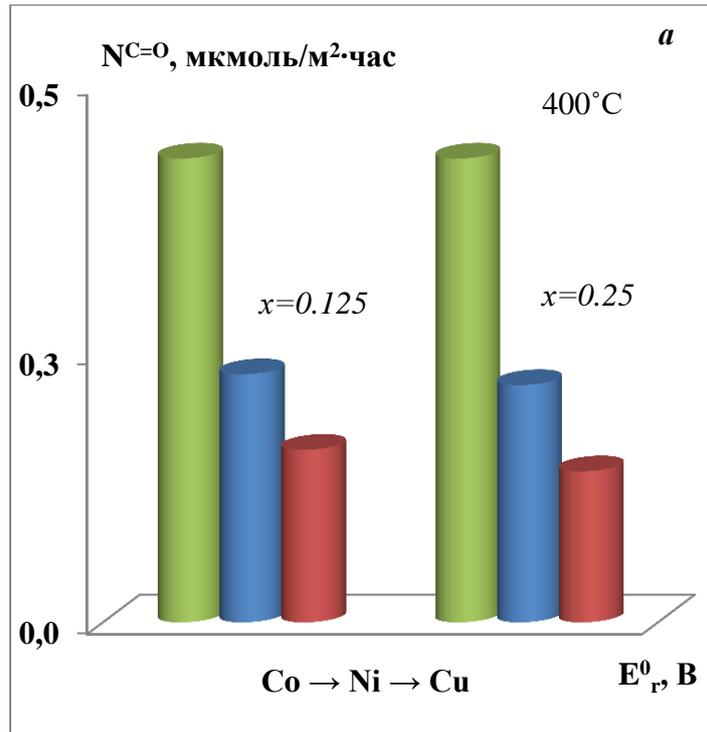


Рисунок 4.15а — Корреляция удельной каталитической активности с потенциалом восстановления ионов-модификаторов для образцов $M_x\text{-NZP}$

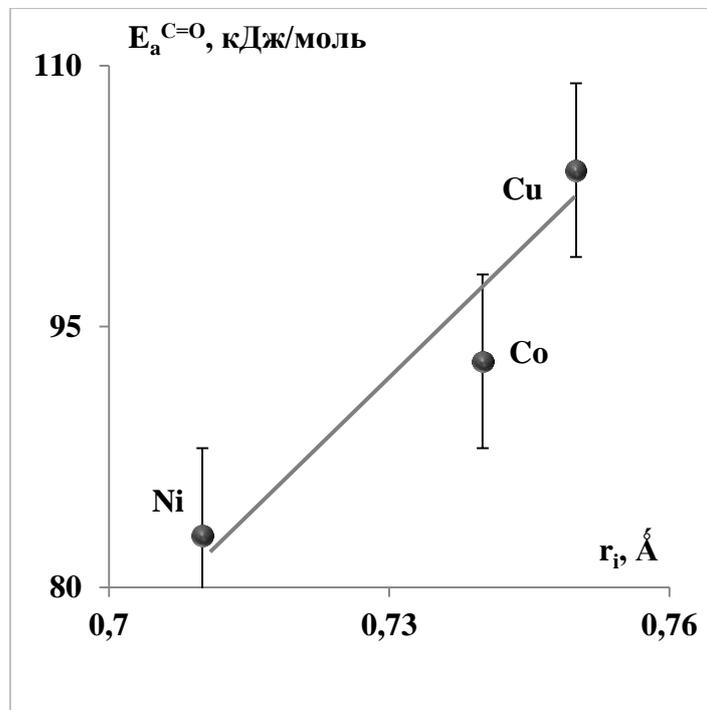


Рисунок 4.15б — Корреляция энергии активации образования ацетона (E_a , кДж/моль) с радиусом иона в области температур 200-300°C ($T < T^*$) для образцов $M\text{-NZP}$ с $x=0.25$

Таблица 4.5.

Каталитическая активность $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в реакции дегидрирования пропанола-2 для режима **повышения** температуры:

1–x=0.125; 2 – x=0.25 (цифры курсивом – повторный опыт)

<i>M</i>	<i>x_M</i>	<i>W %</i> (673 K)	<i>E_a</i> , кДж/моль		<i>lnN₀</i>		<i>T*, K</i>
			<i>T<T*</i>	<i>T>T*</i>	<i>T<T*</i>	<i>T>T*</i>	
<i>Cu</i>	1	65	106	26	19.9	2.6	617
		43	72	39	13.3	6.0	602
	2	41	104	32	19.2	4.9	602
		36	96	47	16.9	7.7	605
<i>Co</i>	1	37	70		11.7		-
		42	74		12.4		-
	2	26	93	60	16.2	9.7	601
		34	127	24	23.6	3.5	613
<i>Ni</i>	1	40	72	36	12.8	5.9	617
		58	121	39	23.6	7.1	618
	2	48	83	44	15.4	7.4	588
		63	101	54	18.8	9.5	606

Таблица 4.6.

Каталитическая активность $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ для режима **понижения** температуры

<i>M</i>	<i>x_M</i>	<i>W %</i> (673 K)	<i>E_a</i> , кДж/моль		<i>lnN₀</i>		<i>T*, K</i>
			<i>T<T*</i>	<i>T>T*</i>	<i>T<T*</i>	<i>T>T*</i>	
<i>Cu</i>	1	51	122	37	23.4	6.1	594
		33	108	47	20.0	7.9	601
	2	36	71	52	12.1	8.1	581
		36	108	71	19.8	12.1	577
<i>Co</i>	1	45	96		17.2		-
		56	75		13.3		-
	2	17	67		10.7		-
		29	49		7.8		-
<i>Ni</i>	1	36	91	61	16.1	10.3	613
		64	64	30	9.5	4.8	617
	2	45	114	64	21.6	11.1	569
		28	123	81	22.2	15.2	597

Проведение реакции в режиме понижения температуры подтверждает обратимость перехода M1-M2: две области с высоким и низким значениями E_a для Cu-NZP и Ni-NZP сохраняются. Также исключением является Co-NZP (табл.4.6). Отсутствие излома на зависимостях $\ln N-T^{-1}$ катализаторов Co-NZP может быть связано с тем, что в отличие от меди и никеля у кобальта возможна степень

окисления +3. В этом случае активным центром является биметаллический центр $\text{Co}^{+3}-\text{Zr}^{+3}$, если предположить, что Co^{+2} – донор электронов для Zr^{+4} . Так, образование парамагнитных ионов Zr^{+3} в реакциях на NZP отмечено в работе [167]. Следовательно, образование окисленной формы Co^{+3} стабилизирует Zr^{+3} .

Каталитическая активность NZP изменяется в повторных опытах (значения W , E_a , $\ln N_0$ курсивом в табл.4.5), что связано с воздействием реакционной среды. Состояние и число каталитических центров отличается от первоначального, но излом на зависимостях $\ln N-T^{-1}$ и сами значения T^* воспроизводятся. Процентное уменьшение выхода ацетона в повторных опытах лежит в пределах от 10 до 40% для катализаторов Cu-NZP и зависит от x_{Cu} и области температуры $T < T^*$ или $T > T^*$. Напротив, для Co- и Ni-NZP активность повышается: наибольший рост у образца с $\text{Ni}_{0.125}$ (рис. 4.14 пункт), и он связан с разработкой поверхности (увеличением числа активных центров $\ln N_0$ при повышении значения E_a). Существенные изменения активности Co- и $\text{Ni}_{0.125}$ -NZP были получены в повторном опыте для режима понижения температуры: рост конверсии $W\%$ на Co- и Ni-NZP достигает 1,5 – 2 раз для $T < T^*$ и $T > T^*$ вследствие снижения E_a образования ацетона (табл.4.6).

Температурный гистерезис. Изменение состояния фосфатного катализатора имеет место и в цикле нагрев↑–охлаждение↓, т.е. на фосфатах также есть температурный гистерезис (см. глава 3) с характеристикой $\Delta N = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} \times 100\%$. Значение ΔN зависит от температуры, что видно из данных табл.4.7. У образцов $\text{Cu}_{0.125}$ - и $\text{Ni}_{0.125}$ -NZP (рис.4.16а,б) наблюдается отрицательный гистерезис с наибольшим снижением выхода ацетона на $\text{Ni}_{0.125}$ -NZP. В случае $\text{Co}_{0.125}$ -NZP, напротив, наблюдается активирование поверхности, которое изменяется от 20 до 100%. Противоположный тип гистерезиса у Co-NZP связан с выше описанными особенностями этого катализатора (активный центр $\text{Co}^{+3}-\text{Zr}^{+3}$) и изменением энергии активации реакции дегидрирования и изменением предфактора. Для значений $\Delta N_{0.125}$ в области средних температур можно построить ряд **Ni→Cu→Co**. Он согласуется с увеличением числа активных центров (значением предфактора $\ln N_0$, табл. 4.5, 4.6) для исходной поверхности.

Таблица 4.7.

Гистерезис ($\Delta N\%$) температурных зависимостей реакции дегидрирования изопропанола на M-NZP катализаторах: I – первый опыт, II – второй опыт

M^{2+}	опыт	0.125 (серия I)				
		$\Delta N, \%$			$\Delta E_a = E_{a\downarrow} - E_{a\uparrow},$ кДж/моль	$\Delta \ln N_0 =$ $\ln N_{0\downarrow} - \ln N_{0\uparrow}$
		573 К	593 К	673 К		
Cu	I	+20	+10	0	16	3.5
	II	-49	-35	-28	36	6.7
Co	I	+30	+90	+23	26	5.8
	II	+20	+100	+28	1	0.9
Ni	I	-64	-57	0	19	3.3
	II	-79	-84	-92	-57	-14.1
0.25 (серия II)						
Cu	I	-40	-55	-39	-33	-7.1
	II	0	0	0	12	+2.9
Co	I	0	-30	-35	-26	-1.0
	II	+40	+40	0	-78	-4.6
Ni	I	0	0	0	31	6.2
	II	-57	-55	-37	22	3.2

Мы сопоставили энергии активации дегидрирования в виде их отношения для режимов нагрева (\uparrow) и охлаждения (\downarrow) катализатора $M_{0.125}$ -NZP (рис.4.16в) и сравнили с разностью логарифмов предфакторов (рис.4.16д) в случае исходной и работавшей поверхности катализатора. Такой анализ помог установить вклад энергии активации реакции E_a или косвенно прочности связи спирта с активным центром и изменением ΔN . Небольшой гистерезис «по часовой стрелке» в случае **Cu**-NZP обусловлен увеличением E_a реакции в режиме понижения температуры с частичной компенсацией ростом числа активных центров. У **Ni**-NZP природа гистерезиса «по часовой стрелке» другая: отношение E_a уменьшается, а снижение предфактора ($\Delta \ln N_0$) преобладает над уменьшением E_a , которое в абсолютных величинах составляет 57 кДж/моль. Это говорит о том, что при понижении температуры спирт адсорбируется на центрах с высокой прочностью связи, но таких центров становится меньше. Двукратный рост активности в случае **Co**-NZP при понижении температуры катализатора, напротив, связан с увеличением числа активных центров, при сохранении $E_a=74-75$ кДж/моль. В серии образцов $M_{0.25}$ -NZP гистерезис выражен меньше, но активирование поверхности также наблюдается только у **Co**-NZP.

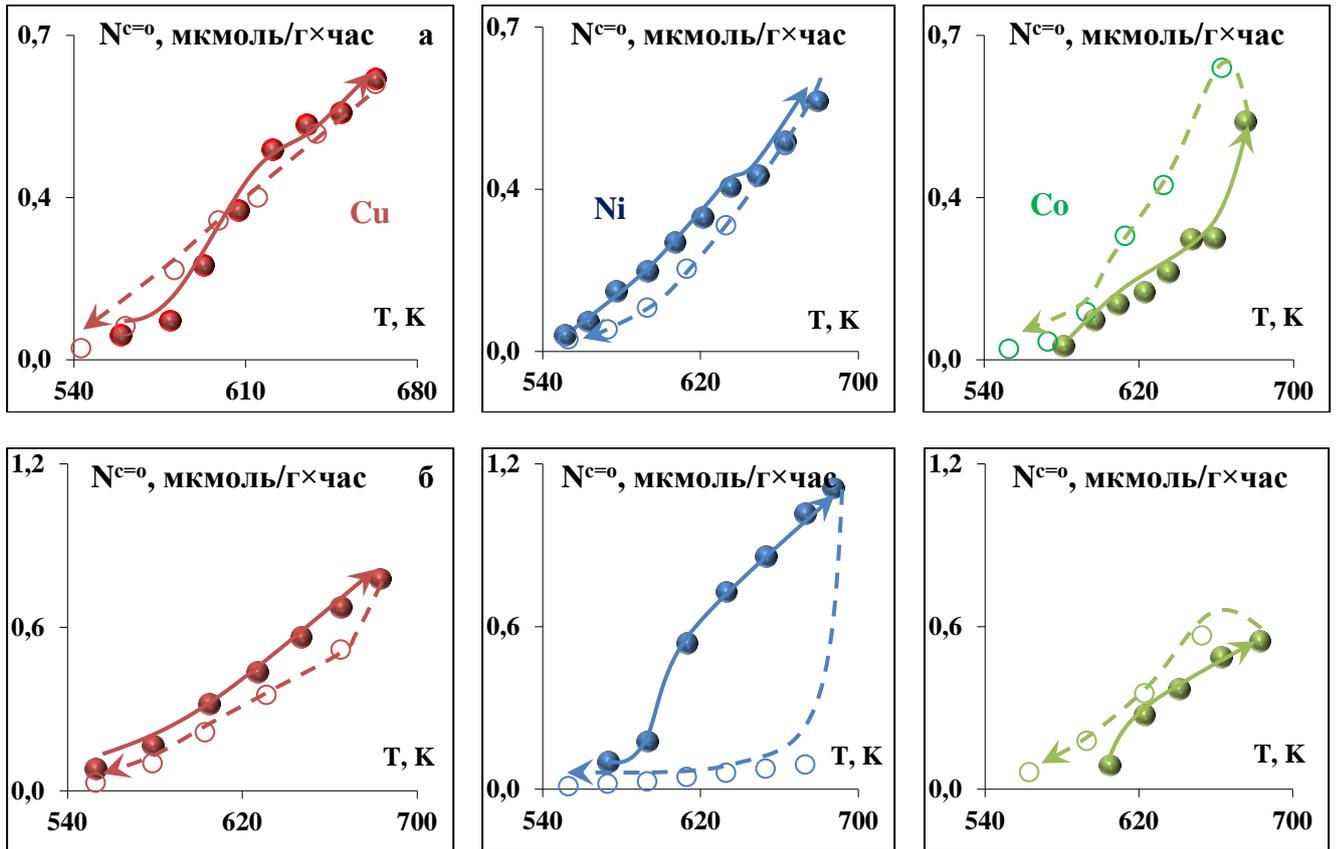


Рисунок 4.16 – Температурный гистерезис активности $M_{0.125}\text{-NZP}$ в реакции дегидрирования изопропанола: температурные зависимости выхода продукта на исходной поверхности (а) и в повторном опыте (б)

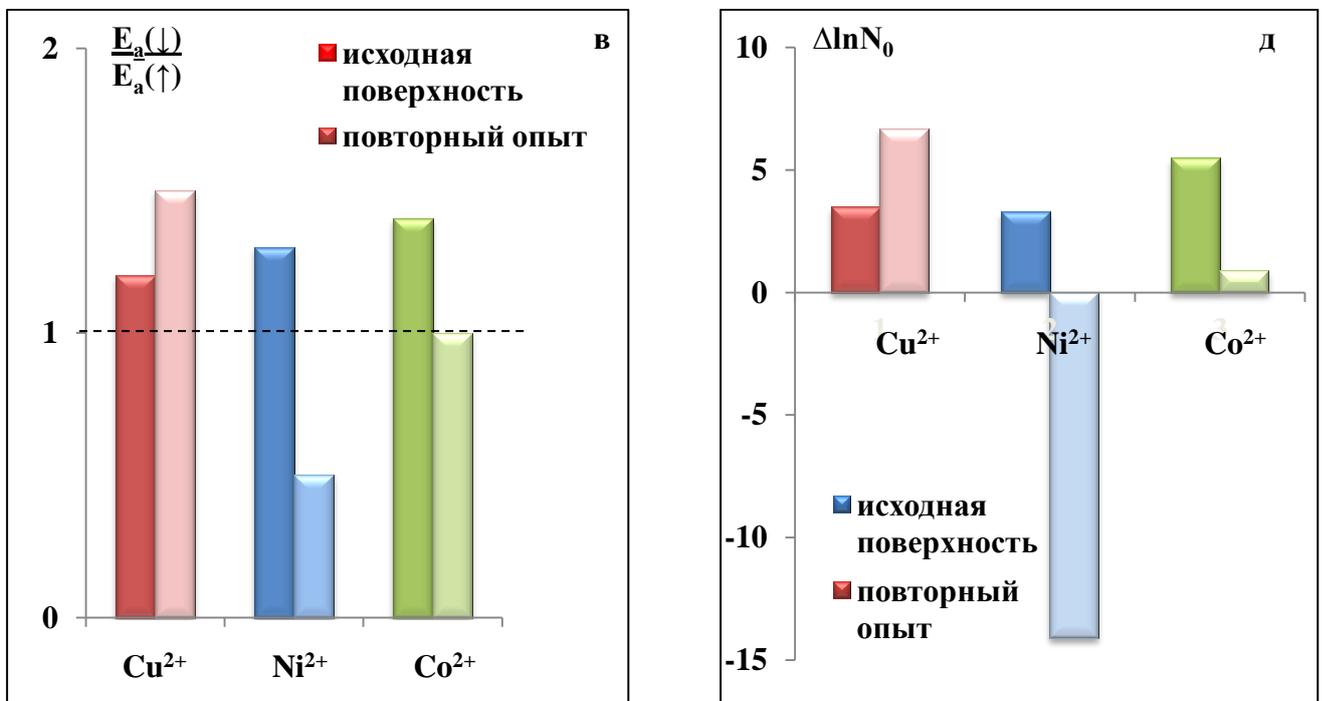
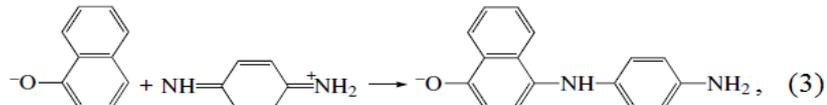
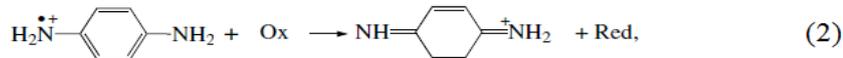
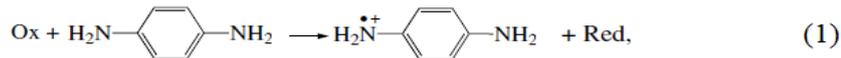


Рисунок 4.16 – Сравнение параметров уравнения Аррениуса (в, д)

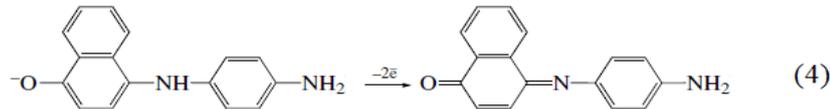
Таким образом, в реакции дегидрирования изопропанола на сложных фосфатах NASICON-типа установлено влияние на каталитическую активность важного фактора – положения иона-допанта в каналах проводимости твердого электролита, которое зависит от температуры (переход M1-M2 в области 330 °С). Обнаружено, что энергия активации реакции уменьшается при переходе в области температур выше $T^* \sim 330$ °С, и это связано с изменением кристаллографических и электрофизических свойств фосфата вследствие перехода ионов M^{+2} из позиции M1 в M2 решетки NZP. По видимому, в дегидрировании спирта на центрах M^{+2} спирт находится в разных формах – при $T < T^*$ (одноточечная) и $T > T^*$ (двухточечная форма адсорбции), отличающихся прочностью связи. С локальным состоянием активного центра (влияние M) связан и наблюдающийся температурный гистерезис – изменение выхода продукта при понижении температуры $\Delta N = N(\downarrow) - N(\uparrow)$. В ряду $M = Ni-Cu-Co$ знак ΔN (тип гистерезиса) меняется на противоположный, что в относительных величинах ΔN для исходной поверхности образцов серии $M_{0.125}$ -NZP при $T = 320$ °С составляет **Ni(-57%) → Cu(+10%) → Co(+90%)**. Активация Co в режиме охлаждения катализатора связана с увеличением числа активных центров, обладающих пониженной теплотой адсорбции спирта.

4.1.5. Тестирование кислотности поверхности по реакции образования красителя и адсорбции пиридина

Так как на поверхности натрий-цирконий фосфатов состава $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ с $x = 0.125$ и 0.25 протекала только реакция дегидрирования изопропанола, представлялось интересным охарактеризовать *электроноакцепторные свойства (ЭА) поверхности M-NZP* по скорости гетерогенной окислительно-восстановительной реакции образования тест-красителя – анилинового синего (Кр), как показано на схеме 21 [154]. Из рис. 4.17. видно, что выход красителя Кр, образующегося в гетерогенной реакции, увеличивается с ростом содержания M, следовательно, ЭА центры – это ионы-допаны **Ni-Cu-Co**.



/Схема 21/



Для серии с $x=0.25$ эти зависимости (**рис.4.17б**) имеют нелинейный вид, поэтому скорости реакции определяются на различных участках кинетических кривых. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, рассчитывают начальную скорость W_1 , характеризующую быстрый период реакции. По линейному участку определяют скорость W_2 . Также определяют скорость W_3 на последнем временном отрезке при $t > 4$ мин. Следовательно, в реакции образования красителя Кр на образцах $M_{0.25}\text{-N}ZP$ (с $M^{2+}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) установлены три типа кислотных (ЭА) центров, отличающихся по скорости образования красителя Кр, и содержащих ионы 3d-металла. Значения скоростей и их соотношения представлены в **табл. 4.8**. Типы центров 1,2,3 отличаются локализацией ионов М: 1 и 2 – поверхностные центры, тип 3 – центры в каналах проводимости с разной позицией.

Для образцов серии $x_M=0.125$ скорости образования красителя Кр W_1 и W_2 увеличиваются в ряду **Ni~Co<Cu**, что качественно согласуется с ростом ионных радиусов $\text{Ni}^{+2}(0,71 \text{ \AA}) < \text{Co}^{+2}(0,74 \text{ \AA}) < \text{Cu}^{+2}(0,75 \text{ \AA})$. По-видимому, чем больше размер M^{2+} , тем легче атома азота диамина отдает электрон и ускоряет реакцию 1 в схеме 21. Соотношение скоростей W_1/W_2 уменьшается с увеличением ионного радиуса (**рис.4.18а**): в начальный момент реакция предпочтительно протекает на катионах меньшего размера. Для образцов серии $x_M=0.25$ ряд активности сохраняется **Co~Ni<Cu**, значения скоростей W_1 и W_2 также максимальные у медьсодержащего образца, что согласуется и с потенциалом восстановления (E_{red}^0) с рядом $\text{Co}^{+2}(-0.27) < \text{Ni}^{+2}(-0.25) < \text{Cu}^{+2}(+0.34)$. Центры третьего типа идентифицируется по реакции КОК только у образцов серии $x_M=0.25$.

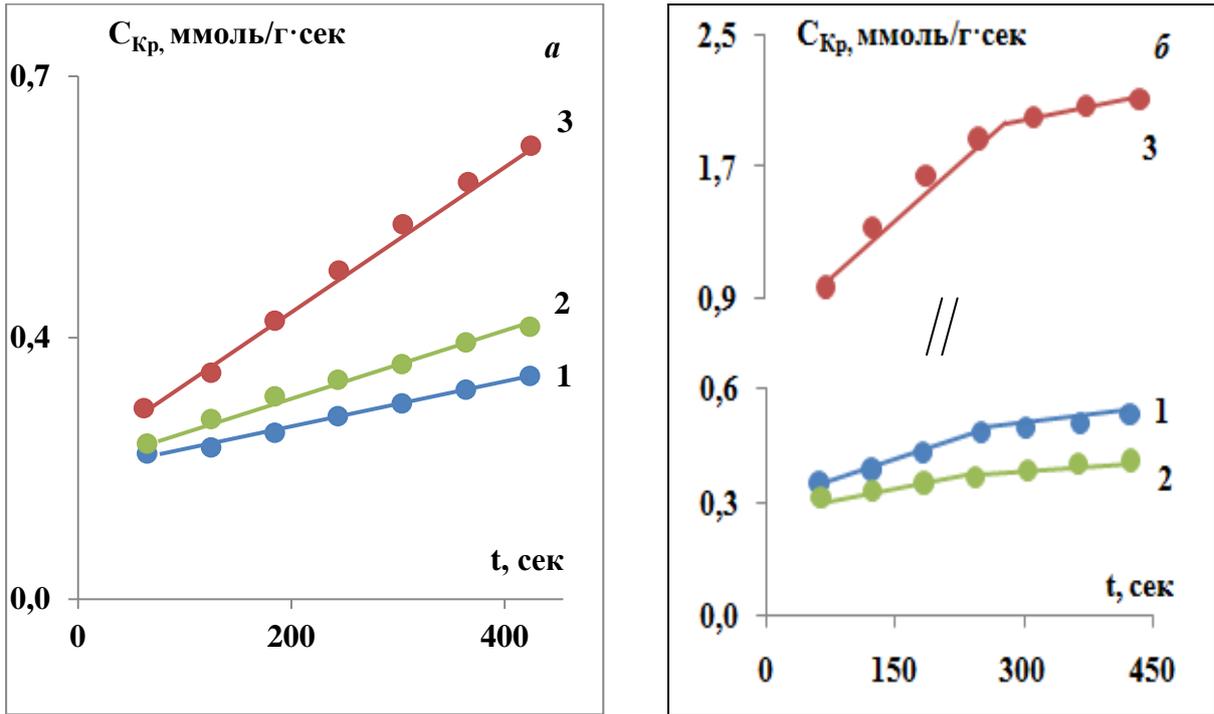


Рисунок 4.17 — Кинетические зависимости тест-реакции с красителем Кр, образующегося в присутствии M_x -NЗР с ионами $M^{2+} = Ni$ (1), Co (2), Cu (3): (а) — $x_{0.125}$, (б) — $x_{0.25}$

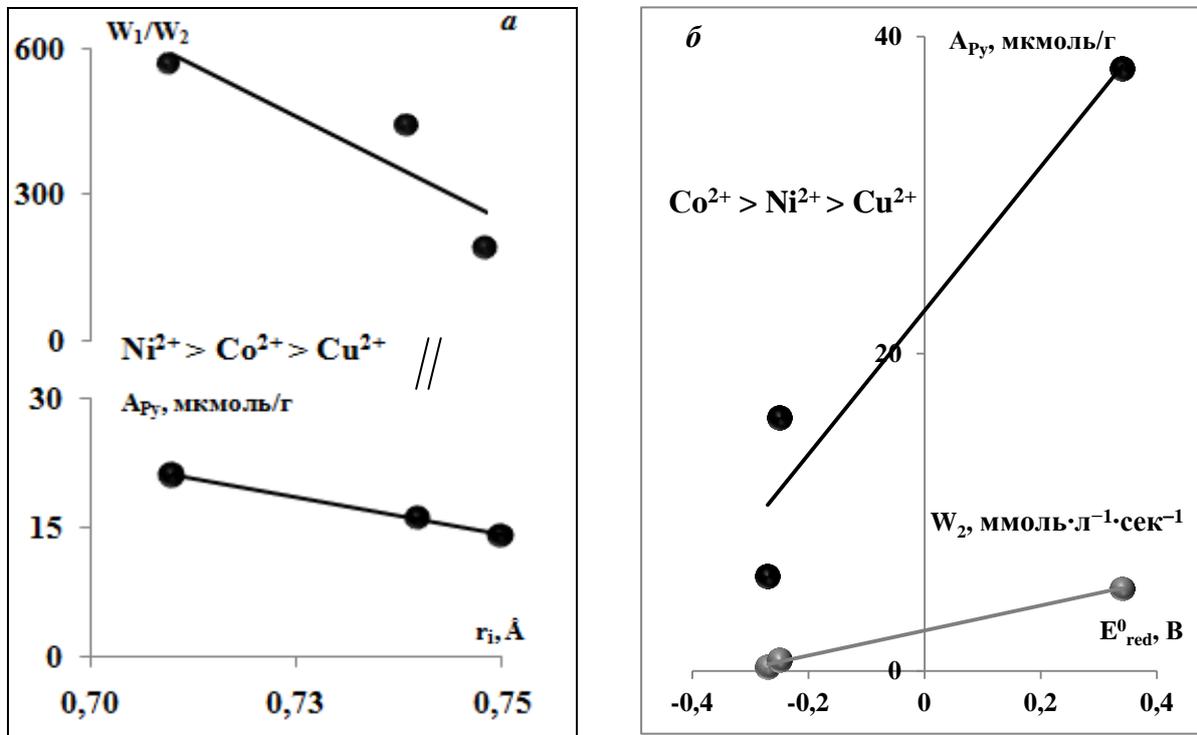


Рисунок 4.18 — Корреляции скорости реакции образования красителя W_2 и значений равновесной адсорбции пиридина с радиусом вводимого иона для $M_{0.125}$ (а) и стандартным потенциалом восстановления для $M_{0.25}$ (б)

Таблица 4.8.

Данные кинетики индикаторной реакции для образцов $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
($\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), $x = 0.125$ и 0.25

$W_{\text{кр}}$ ммоль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	$\text{M}_{0.125}$			$\text{M}_{0.25}$		
	Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu
W_1	0.17	0.19	0.21	0.30	0.29	0.65
$W_2 \times 10^3$	0.30	0.43	1.00	0.71	0.30	5.22
$W_3 \times 10^3$	–	–	–	0.26	0.25	1.28
W_1/W_2	567	442	190	423	970	125
W_2/W_3	–	–	–	2.7	1.2	4.1

Таким образом, спектрокинетическим методом по индикаторной реакции каталитического образования красителя (КОК) с участием электроноакцепторных центров M-NZP идентифицированы несколько типов кислотных центров сложных фосфатов с ионами-модификаторами, замещающими ионы натрия. Два типа центров находятся на поверхности кристалла, а третий тип – в объеме, предположительно в микропорах решетки фосфата.

Кислотность поверхности исследуемых систем дополняют результаты спектрофотометрического исследования адсорбции пиридина A_{Py} , на образцах M-NZP до и после проведения каталитических опытов. Равновесные значения адсорбции A_{Py} , измеренные при температурах 25°C и 60°C, приведены в табл.4.9. Температуру адсорбции повышали для определения наличия кислотных центров, находящихся в микропорах при стимуляции диффузии молекул тест-вещества.

Таблица 4.9.

Адсорбция пиридина на $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Состояние образца	t °C адсорбции	Адсорбция Py, A_{Py} (мкмоль/г)					
		x = 0.125			x = 0.25		
		Ni	Co	Cu	Ni	Co	Cu
I. До катализа	25°	21	16	14	16	6	38
	60°	21	18	15	56	32	71
II. После катализа	25°	14	14	7	11	14	8
	60°	15	9	16	47	48	40
I.	$\gamma = \Gamma(t_2)/\Gamma(t_1)$	1	1.1	1.1	3.5	5.3	1.9
II.		1.1	0.6	2.3	4.3	3.4	5.0

Обнаружено, что содержание кислотных центров (КЦ) зависит от природы и количества вводимого иона M^{2+} . На поверхности катализаторов $M_{0.125}$ рост числа КЦ уменьшается в ряду $Ni \rightarrow Co \rightarrow Cu$, что коррелирует с увеличением ионного радиуса M^{+2} (рис.4.18а). Размер иона важен для его миграции в нанопоры NZP.

Для серии образцов $x_M=0.25$ значения A_{py} возрастают в ряду $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu$, как и скорости образования красителя W_1 , W_2 и W_3 (рис.4.18б) по ходу роста потенциала восстановления ионов. После нагрева исследуемых систем наблюдается дополнительный рост адсорбции пиридина, что указывает на диффузию молекул к центрам адсорбции, расположенным нанопорах фосфата, которые также обнаруживаются и по индикаторной реакции. Показатель γ отражает рост A_{py} за счет заполнения этих малодоступных центров с активированным характером адсорбции. В образцах с $M_{0.25}$ -NZP этих центров существенно больше и приращение адсорбции достигает 2-5 раз.

После катализа адсорбция пиридина уменьшается что, по всей видимости, связано как с восстановлением M^{+2} водородом, который образуется в реакции дегидрирования спирта, так и зауглероживанием поверхности. Однако, как и в случае исходной поверхности, рост адсорбции при $60^\circ C$ в 3.5-5 раз показывает сохранение центров M^{+2} в объеме микропор. Только Co-NZP сохранили адсорбционную способность, а в случае образца $Co_{0.25}$ число центров даже увеличилось, что подтвердило данные об активации поверхности при понижении температуры (гистерезис) и в повторных опытах.

Таким образом, полученные двумя методами тестирования характеристики поверхностной кислотности мезопористых M-NZP указывают на неоднородность кислотных центров электроноакцепторного типа, что согласуется с различной каталитической активностью иона-допанта M. Адсорбционно-каталитические свойства каркасных M-NZP зависят от природы катиона M^{2+} , и наибольшей активностью обладает ион Cu^{2+} в образцах с повышенным содержанием M.

4.2. Образцы M-NZP с ионами Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , замещающих ион циркония Zr^{4+} в анионной части

4.2.1. Влияние плазмохимической и термической обработок в кислороде на активность M-NZP в превращениях бутанола-2

Ранее [125,128] на кафедре физической и коллоидной химии была изучена каталитическая активность образцов $Na_3ZrM(PO_4)_3$ (серия V) в превращениях бутанола-2. Показано, что на исходной поверхности протекают две реакции: дегидратация с образованием бутенов, дегидрирование с получением метилэтилкетона (МЭК). Общая конверсия спирта увеличивается в ряду $Zn \rightarrow Co \rightarrow Cu$. Та же последовательность активности наблюдается и в реакции дегидрирования. В дегидратации ряд активности был противоположным: наименьшая активность наблюдалась у Cu-NZP. Известно, что для получения селективных катализаторов используют различные виды модификации поверхности. С этой целью образцы $Na_3ZrM(PO_4)_3$ ($M^{2+} = Co, Cu, Zn$), замещающие ионы циркония в анионной части фосфата NZP, были подвергнуты плазмохимической (серия III) и термической (серия IV) обработкам в кислороде. Важно было сравнить эффективность кислородной обработки – традиционной (кальцинирование) и не традиционной (плазма тлеющего разряда O_2).

Обработка NZP в плазме O_2 привела к полной дезактивации центров дегидратации бутанола-2 и на этих образцах протекает только дегидрирование спирта с образованием МЭК (рис.4.19). После термообработки (ТО), как и в случае исходной поверхности, протекают обе реакции (рис.4.20).

На обработанных в плазме образцах выход кетона на образцах активности $Na_3ZrM(PO_4)_3$ после ПХО существенно увеличился. На рис. 4.19 показаны температурные зависимости выхода метилэтилкетона до и после ПХО с учетом удельной поверхности образцов. После ПХО удельная поверхность образцов увеличилась в ~ 2 раза и составила 0.9 (Zn), 2.0 (Co) и 0.7 (Cu) m^2/g . Видно, что ряд активности образцов до и после обработки в плазме кислорода не изменился с увеличением выхода МЭК в последовательности $Zn < Co < Cu$. В повторном опыте этот ряд сохраняется, но выход МЭК кетона понижен в 1.5 раза (рис.4.21a).

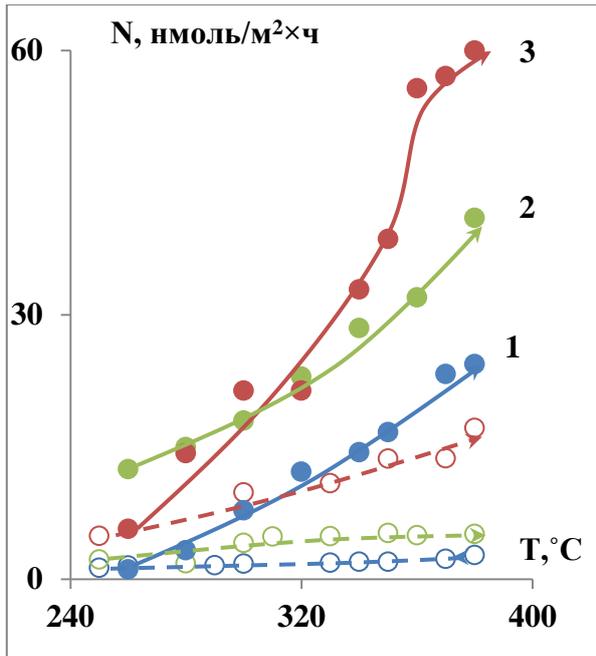


Рисунок 4.19 – Температурные зависимости выхода метилэтилкетона на $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ (1), Co (2), Cu (3), до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) обработки в плазме тлеющего разряда O_2

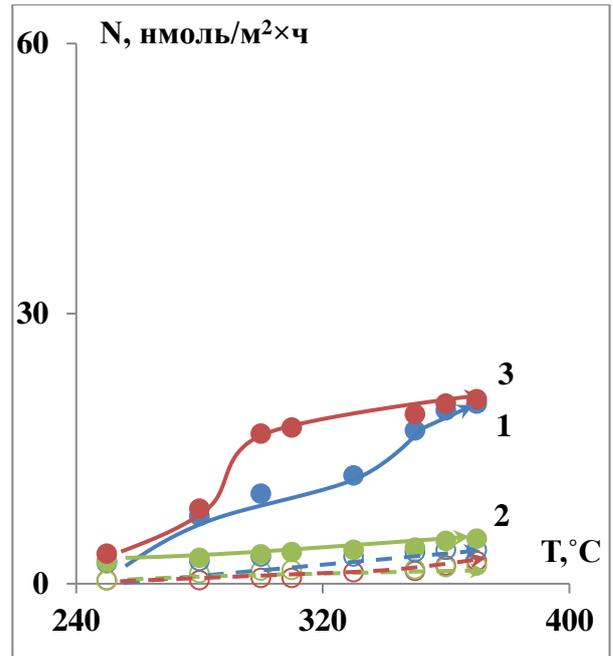


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости выхода бутена (сплошная линия) и метилэтилкетона (пунктирная линия) на $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ (1), Co (2), Cu (3), после термообработки в O_2

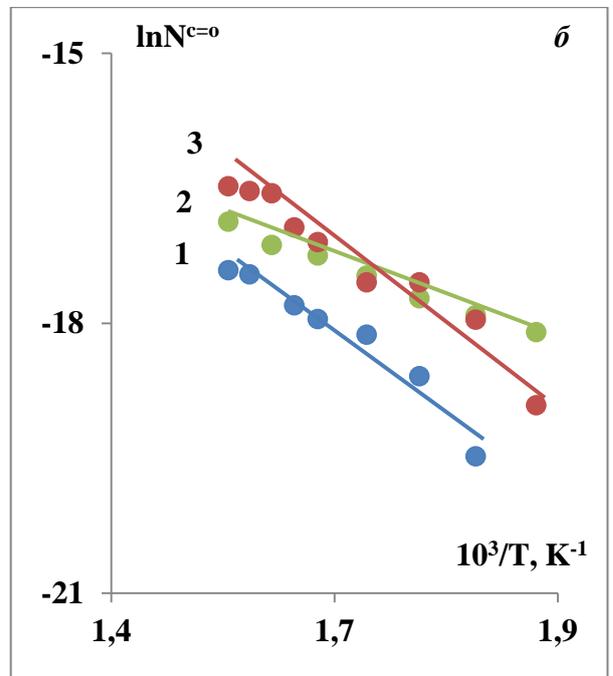
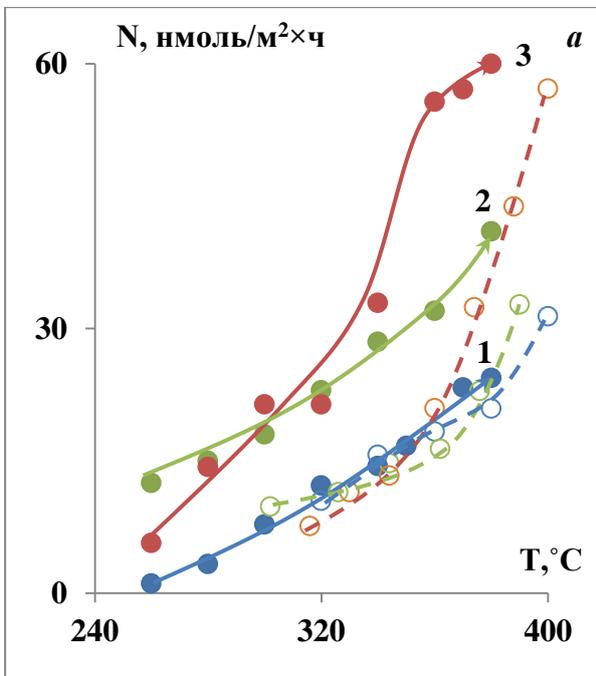


Рисунок 4.21 – Температурные (а: сплошная линия – 1 день исследования; пунктирная линия – повторный опыт) и аррениуссовские зависимости (б) выхода метилэтилкетона на образцах $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ (1), Co (2), Cu (3), после ПХО в O_2

Для всех трех серий образцов были построены аррениусовские зависимости выходов продуктов реакций и определены кажущиеся энергии активации реакции дегидрирования $E_a^{C=O}$ и реакции дегидратации $E_a^{C=C}$, а также значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса (табл. 4.10). В качестве примера на рис. 4.21б приведены данные для образцов после ПХО. Видно, что после ПХО значения экспериментальной энергии активации для всех образцов увеличиваются в $\sim 2-4$ раза, что указывает на изменение состояния каталитически активного центра, прочность связи спирта с которыми уменьшается по соотношению Бренстеда-Поляни-Семёнова [17].

Таблица 4.10.

Активность $Na_3ZrM(PO_4)_3$ в превращениях бутанола-2 до и после плазмохимической и термической обработок в кислороде

		T, °C	$Na_3ZrM(PO_4)_3$		
			Zn	Co	Cu
<i>исходная поверхность</i>					
<i>№ обр</i>			<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
$N_{C=O}$, (нмоль/г ч)	300°C		0.7	3.3	5.9
	350°C		0.8	4.2	8.2
$S_{C=O}$, %	350°C		28	62	89
$E_a^{C=O}$			8.0	12.5	19.6
$\ln N_0^{C=O}$			-19.5	-16.5	-14.8
$E_a^{C=C}$			88.0	53.0	102.0
$\ln N_0^{C=C}$			-2.9	-6.8	-0.98
<i>после ПХО в O₂</i>					
<i>№ обр</i>			<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
$N_{C=O}$, (нмоль/г ч)	300°C		7.0	36.0	15.0
	350°C		15.0	57.0	27.0
$S_{C=O}$, %	350°C		100	100	100
$E_a^{C=O}$			46.0	34.0	27.0
$\ln N_0^{C=O}$			-9.1	-10.8	-11.4
<i>после термообработки в O₂</i>					
<i>№ обр</i>			<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>
$N_{C=O}$, (нмоль/г ч)	300°C		1.2	2.6	10.0
	350°C		1.4	3.2	11.3
$S_{C=O}$, %	350°C		17	74	83
$E_a^{C=O}$			10.4	16.4	38.1
$\ln N_0^{C=O}$			-18.4	-16.3	-10.9
$E_a^{C=C}$			46.3	47.6	33.4
$\ln N_0^{C=C}$			-9.9	-11.3	-14.2

Сохранение после ПХО ряда активности образцов с $Zn < Co < Cu$ связано со снижением значений E_a реакции дегидрирования в этом ряду вследствие увеличения теплоты адсорбции молекул спирта с активным центром, которым является катион

решетки M^{+2} . Это объяснение подтверждает наблюдаемое уменьшение логарифма предфактора реакции $\ln N_0$ в том же ряду $Zn \rightarrow Co \rightarrow Cu$, что можно трактовать и как уменьшение поверхностной подвижности адсорбированного спирта.

Отметим, что после ПХО все значения $\ln N_0$ выше по сравнению с неактивированной поверхностью – значения N_0 повышаются для ряда Zn^{+2} , Co^{+2} и Cu^{+2} в 3.4×10^4 , 300 и 30 раз соответственно. У Cu-NZP образца наблюдаем наименьший рост предфактора N_0 , который можно трактовать и как число активных центров. Уменьшение после ПХО числа активных центров меди подтверждают данные РФЭС, а именно снижение концентрации меди на поверхности, что более подробно будет рассмотрено в разделе 4.3.2.

В случае необработанных в плазме образцов, напротив, наибольшая активность в реакции дегидрирования медного образца была связана с наибольшим значением предэкспоненциального множителя в этой серии [165]. Антибатные линейные зависимости (рис.4.22а,б) значений энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя до и после ПХО в ряду $Zn \rightarrow Co \rightarrow Cu$ свидетельствуют об изменении не только природы каталитически активных центров, но и их количества после обработки в плазме. По видимому, «разрыхление» поверхности в ходе ПХО делает доступными большее количество активных центров с пониженной энергией адсорбции спирта, в состав которых, как было показано в [128], входят ионы – модификаторы, частично замещающие ион циркония. По данным работы [168] обработка в плазме кислорода облегчает восстановление поверхностных ионов активной фазы, что, как известно [128], важно для реакции дегидрирования с лимитирующей стадией обратимого изменения зарядового состояния активного центра M^{+2} . Вышесказанное подтверждают линейные корреляции каталитических характеристик дегидрирования со стандартным потенциалом восстановления иона-компенсатора [165], которые сохраняются и после плазмохимической обработки (рис. 4.23).

Сравним эффект кислородных плазмохимической обработки и термической обработки на активность $Na_3ZrM(PO_4)_3$ в превращениях бутанола-2.

После ТО в кислороде на всех образцах **13,14,15**, как и в случае исходной поверхности, протекают две реакции (рис. 4.22). Окисление поверхности по-разному влияет на активность образцов (табл. 4.10). В случае образца с цинком наблюдалось значительное снижение селективности в отношении дегидрирования, а селективность по МЭК не превышала 25%. При этом выход обоих продуктов был

выше, чем на исходной поверхности за счет увеличения общей конверсии спирта. Для образца с кобальтом термообработка привела, напротив, к снижению активности NZP в отношении обеих реакций. Активность Cu-NZP в дегидрировании увеличилась ~ в 1,7 раза, но селективности по МЭК снизилась на 15-20%.

Следовательно, после термообработки наиболее активным в реакции дегидрирования, как и в случае ПХО, был образец с медью. Значения энергии образования МЭК стали выше после ТО, а для образования бутенов, напротив, снизились. Рост активности после ТО образцов **14** и **15** обусловлен увеличением предэкспоненциального множителя. В то время как на образце с медью существенно изменилась и природа каталитически активного центра ($E_a^{\text{МЭК}}(\text{ПХО})/E_a^{\text{МЭК}}(\text{исх})=1.9$), на котором прочность связи спирта выше, чем на исходной поверхности.

Интересен тот факт, что после термообработки в кислороде сохраняется корреляция между значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя дегидрирования со стандартным потенциалом восстановления иона-модификатора фосфата (рис. 4.22), при этом, в отличие от плазмохимической обработки, эти прямые симбатны с корреляциями для исходной поверхности.

Наибольшее влияние на природу и число каталитических центров термообработка в кислороде оказала на активность катализатора в реакции дегидратации: энергия активации и предэкспоненциальный множитель на всех образцах значительно уменьшились, что может быть связано с образованием оксидных соединений иона-модификатора M_xO_y на поверхности фосфата, что благоприятствует протеканию реакции дегидратации [169]. Следовательно, уменьшение дегидрирующей способности $Na_3ZrM(PO_4)_3$ после ТО в кислороде и её увеличение после ПХО в O_2 связано с принципиально различным эффектом кислородной активации: плазма тлеющего разряда кислорода «разрыхляет» и оказывает восстановительное действие, а ТО в кислороде – частично окисляет поверхность без дефектообразования.

Таким образом, несмотря на рост активности после ТО, термическая обработка кислородом поверхности натрий-цирконий-фосфатов, в отличие от кислородной плазмы, не является специфической. Плазмохимическая обработка является эффективным способом повышения не только активности, но и изменения селективности действия катализатора. Эффект ПХО заключается в образовании большого числа центров в состав этих центров входит ион-модификатор, на которых энергия связи спирта с поверхностью снижена. В зависимости от природы иона (его способности к реокислению↔восстановлению) линейно изменяются каталитические характеристики реакции дегидрирования.

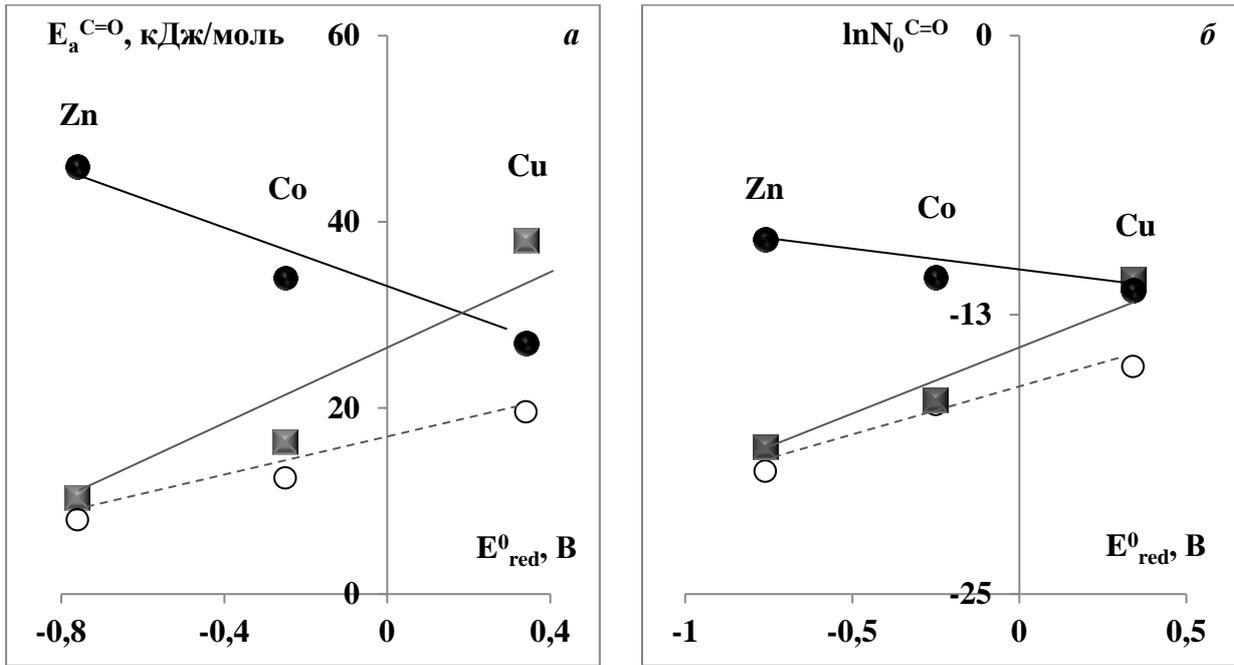


Рисунок 4.22 – Линейная корреляция энергии активации дегидрирования бутанола (а) и логарифма предэкспоненциального множителя (б) со значением стандартного потенциала восстановления ионов-компенсаторов Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} до (пунктир) и после (сплошные линии) термической (■) и плазмохимической (●) обработок в кислороде

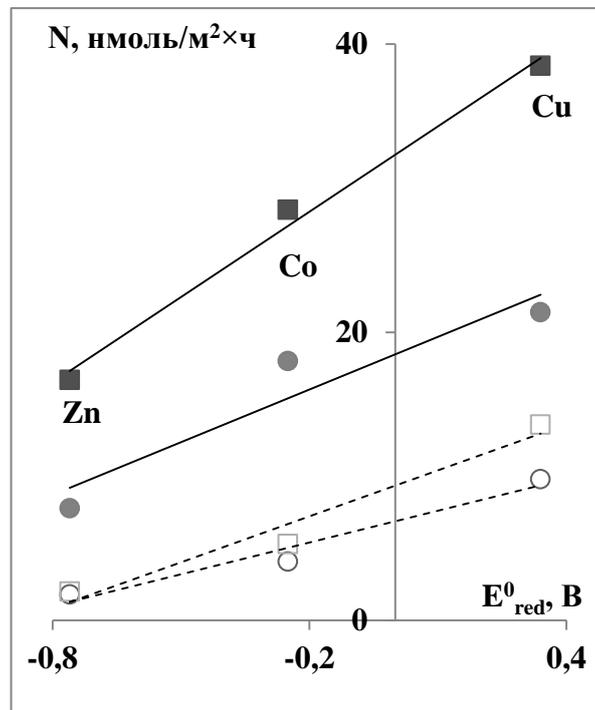


Рисунок 4.23 – Линейная корреляция выхода МЭК при $T=300$ и $350^\circ C$ со значением стандартного потенциала восстановления ионов-компенсаторов Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} до (пунктир) и после (сплошные линии) плазмохимической обработки в кислороде

4.2.2. Анализ состава поверхности методом РФЭС

С целью определения влияния плазмохимической обработки в кислороде на состав поверхностного слоя образцов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где M^{2+} – Co и Cu, использовали метод РФЭС. Результаты исследования состава поверхности образцов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ с кобальтом и медью до и после ПХО приведены в **таблице 4.11**, спектры этих образцов представлены на **рисунках 4.24, 4.25**.

Состав поверхностного слоя отличается от стехиометрического. Так, для образца $\text{Na}_3\text{ZrCo}(\text{PO}_4)_3$ (рис.4.24, 4.25а) соотношения P/Zr и O/Zr завышены приблизительно в 2 раза, что говорит об избыточной концентрации фосфатных групп на поверхности. После ПХО немного увеличивается и соотношение O/Zr и O/Co, что может быть связано с наличием оксидных соединений как кобальта, так и циркония. Поверхностное соотношение Zr/Co не изменяется и соответствует стехиометрии фосфата. Значения энергии связи для кислорода, фосфора, циркония остается постоянным после ПХО (в пределах точности 0.1 эВ), следовательно, после обработки плазмой при выбранных режимах в поверхностном слое не происходит значительных изменений в зарядовом состоянии элементов.

Таблица 4.11.

Данные РФЭС для $\text{Na}_3\text{ZrCo}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_3$ после ПХО
(курсивом приведены значения для исходной поверхности)

M	Атомные отношения					
	<i>O/P</i>	<i>P/Zr</i>	<i>P/M</i>	<i>O/Zr</i>	<i>O/M</i>	<i>Zr/M</i>
Co	3.6	5.3	4.7	18.8	16.7	1.1
	<i>3.6</i>	<i>5.0</i>	<i>4.2</i>	<i>17.9</i>	<i>15.1</i>	<i>1.2</i>
Cu	3.5	2.9	2.1	21.2	28.6	2.6
	<i>4.0</i>	<i>5.3</i>	<i>4.1</i>	<i>20.9</i>	<i>16.3</i>	<i>1.3</i>
	Энергия связи, эВ					
	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>P 2p</i>	<i>Zr 3d_{3/2}</i>	<i>M 2p</i>	
Co	284.9	531.4	133.6	183.6	781.8	
	<i>284.8</i>	<i>531.4</i>	<i>133.6</i>	<i>183.5</i>	<i>781.8(Co⁺² 2p_{3/2});</i> <i>797.5(Co⁺² 2p_{1/2})</i>	
Cu	284.9	531.3	133.7	183.8	932.0	
	<i>284.6</i>	<i>531.3</i>	<i>133.5</i>	<i>183.7</i>	<i>933.5 (Cu⁺² 2p_{3/2});</i> 952.2 <i>953.4 (Cu⁺² 2p_{1/2});</i>	

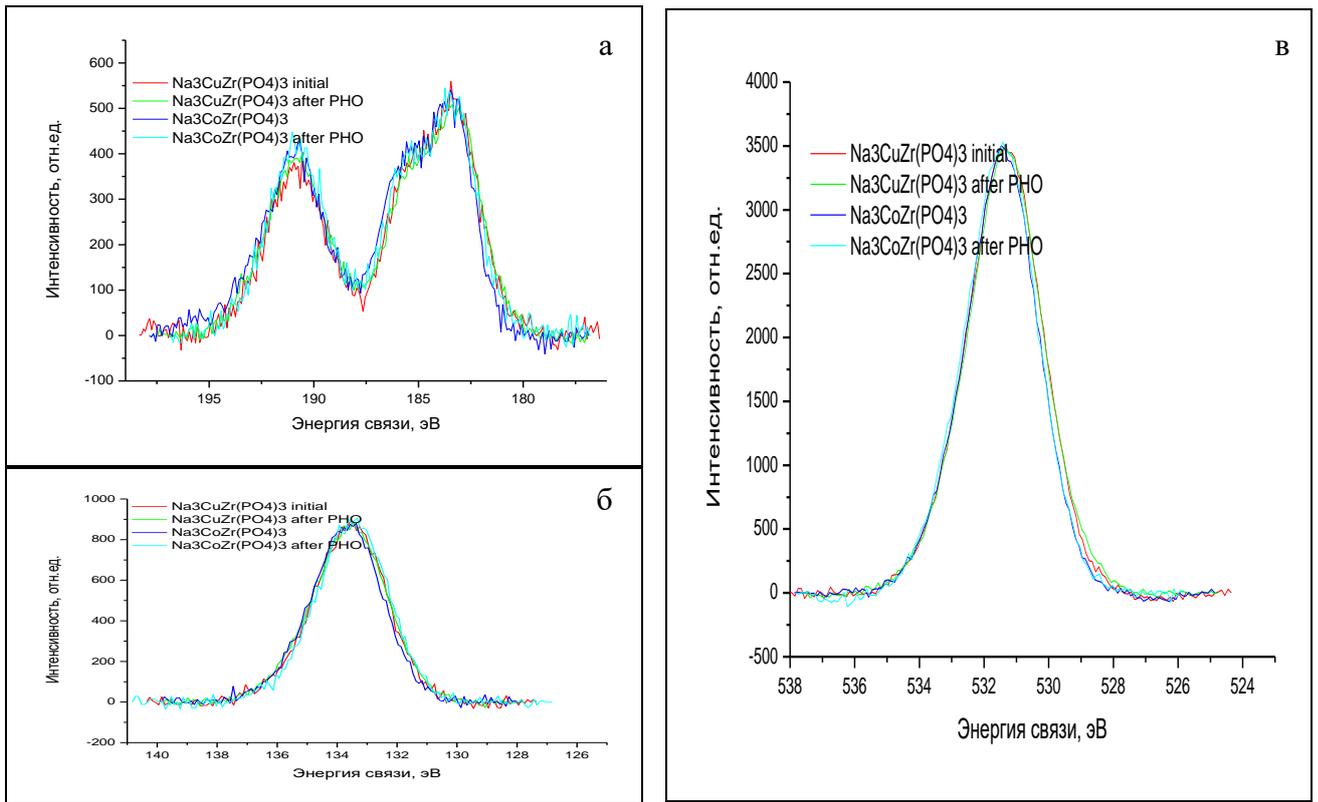


Рисунок 4.24 – Фотоэлектронные спектры $P\ 2s$ и $Zr\ 3d$ (а), $P\ 2p$ (б) и $O\ 1s$ (в) до и после ПХО в O_2

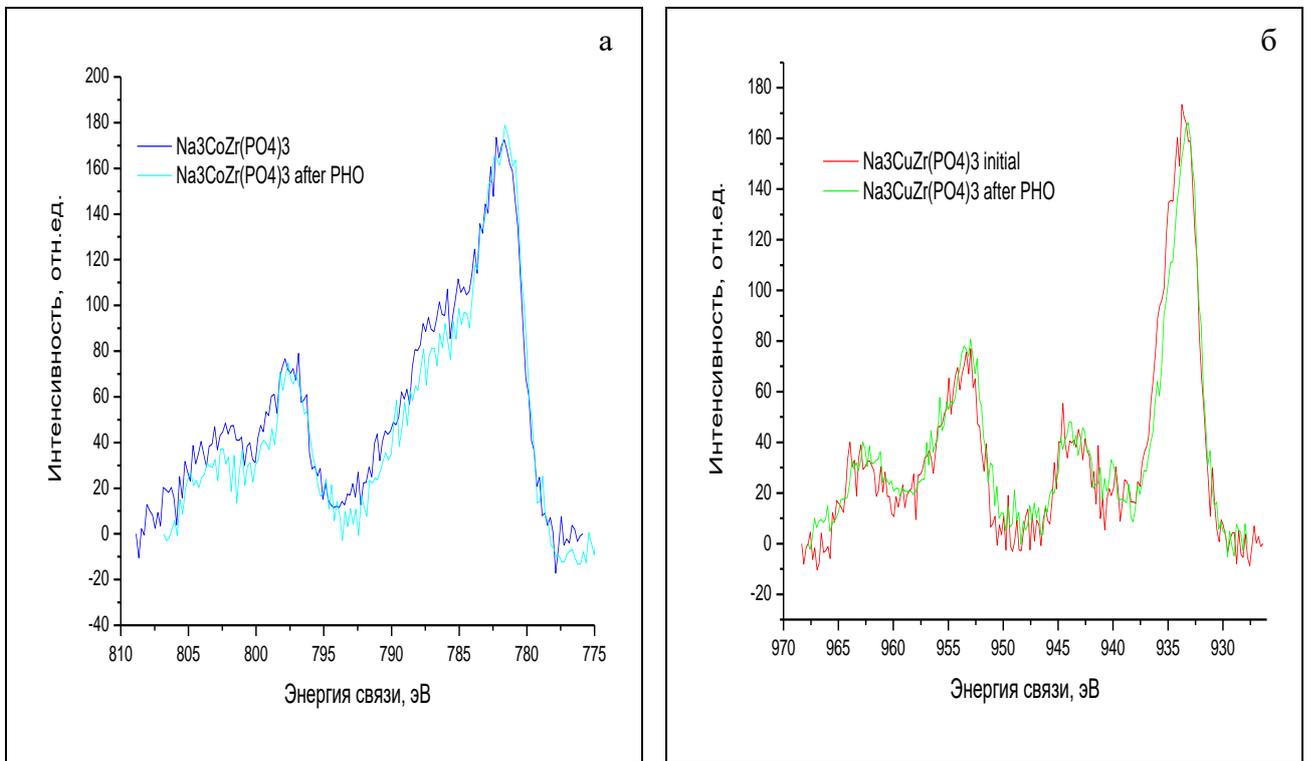


Рисунок 4.25 – Фотоэлектронные спектры $Co\ 2p$ (а) и $Cu\ 2p$ (б) до и после ПХО в O_2

В образце $\text{Na}_3\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_3$ (рис.4.24, 4.25б) на исходной поверхности, как и в случае с Co-NZP, соотношение P/Zr и O/Zr завышено в 2 раза, но после ПХО соотношение P/Zr уменьшается и приближается к стехиометрическому (1:3), а O/Zr остается по-прежнему избыточным. Наибольшие различия (~ в 2 раза) до и после ПХО мы видим в соотношениях O/Cu и Zr/Cu, которые свидетельствуют об образовании оксидных соединений меди под действием плазмы кислорода и перераспределении ионов Zr^{4+} и Cu^{2+} на поверхности. Кроме этого, для Cu-NZP после ПХО наблюдается сдвиг линии в область меньших энергий, а это прямо указывает на частичное восстановление меди – образование Cu^+ .

Итак, в случае **Co-NZP** плазмохимическая обработка не приводит к существенному изменению состава поверхностного слоя, но имеет место разрыхление поверхности фосфата (редиспергирование частиц), так как удельная поверхность образца возрастает. Похожий результат был получен и для **Zn-NZP**. В случае **Cu-NZP** изменяется зарядовое состояние иона-модификатора: ПХО приводит к частичному восстановлению меди на поверхности, которое сопровождается уменьшением числа каталитических центров N_0 и, как следствие, уменьшению активности в превращении спирта.

4.2.3. Тестирование кислотности поверхности M-NZP

Для образцов $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где M^{2+} – Co, Cu, Zn, до и после ПХО были изучены кислотные свойства поверхности на основании гиббсовской адсорбции пиридина из октана с помощью спектрофотометрического метода. Ранее уже была изучена адсорбция пиридина (A_{py}) на катализаторах $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ [125]. Адсорбцию пиридина для исходной поверхности до и после катализа зарегистрировать не удавалось, так как порошки катализаторов образовывали в растворе пиридина в октане суспензию, что не позволяло регистрировать спектры. Данные анализа кислотности для образцов, необработанных в плазме кислорода, показаны на **рис.4.26а** в виде гистограммы, в которой адсорбция, определенная через 24 часа, увеличивается в ряду $\text{Zn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$, что согласуется с каталитическими данными.

На образцах **M-NZP** ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$) после ПХО и после ПХО и катализа зарегистрирована кинетика адсорбции пиридина. На **рис.4.27** представлены

кинетические зависимости A_{py} для образцов M-NZP. Зависимости имеют линейный вид с изломом на 15 минутах. Следовательно, в начальный период адсорбция протекает на наиболее активных центрах с высокой скоростью, а затем количество адсорбата линейно возрастает за счет адсорбции на менее активных центрах.

Из кинетических зависимостей адсорбции пиридина от времени определены скорости адсорбции на сильных и слабых кислотных центрах, значения которых приведены в **таблице 4.12**. После ПХО на поверхности появляются центры сильной адсорбции W_1 , которые не зависят от природы иона-модификатора и не изменяются после катализа. Слабые кислотные центры W_2 зависят от природы иона и скорость адсорбции максимальна на Cu-NZP. После катализа скорость адсорбции уменьшается на образцах с цинком и с медью 1.5-2 раза, а на образце с кобальтом является постоянной величиной. На **рис.4.266** представлены значения равновесной адсорбции на исходных образцах и образцах после ПХО и после ПХО и катализа. В отличие от образцов, не обработанных в плазме O_2 , после ПХО ряд активности меняется на противоположный $Cu \rightarrow Co \rightarrow Zn$. После катализа A_{py} на всех образцах падает с наибольшим снижением у Co-NZP, что объясняет дезактивацию образцов в повторных каталитических опытах.

Таблица 4.12.

Скорость адсорбции пиридина на сильных (W_1) и слабых (W_2) кислотных центрах на образцах $Na_3ZrM(PO_4)_3$ после ПХО (I) и после ПХО и катализа (II)

M	I			II		
	Zn	Co	Cu	Zn	Co	Cu
W_1 , мкмоль/г·мин	34.2	34.3	30.1	37.8	37.0	39.4
W_2 , мкмоль/г·мин	0.087	0.081	0.105	0.064	0.110	0.069
W_1/W_2	393	423	287	590	336	571

Таким образом, плазмохимическая обработка в кислороде является эффективным способом изменения кислотности поверхности NASICON вследствие образования большого числа кислотных центров разной силы, ведущих реакцию дегидрирования со 100% селективностью, т.е. изменяет природу КЦ поверхности, в состав которых входит ион-компенсатор.

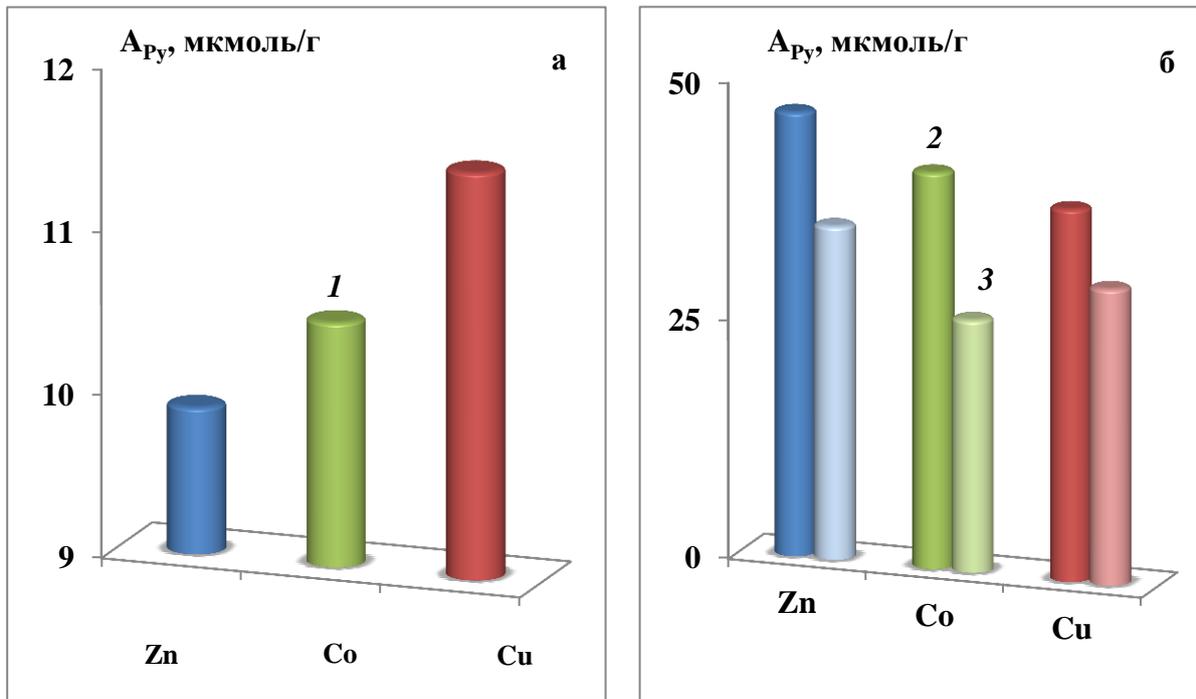


Рисунок 4.26 – Равновесная адсорбция пиридина на образцах $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$: а – до ПХО (1), б – после ПХО (2) и после ПХО и катализа (3)

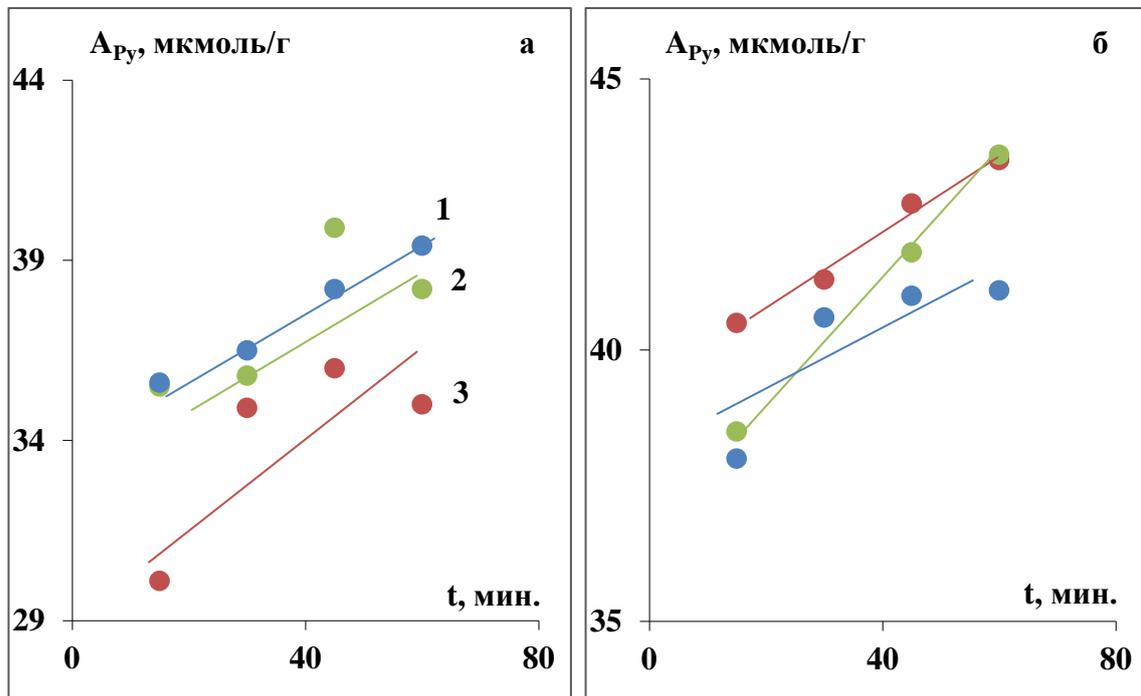


Рисунок 4.27 – Кинетические зависимости адсорбции пиридина на образцах $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$, где $M^{2+} = \text{Zn}$ (1), Co (2), Cu (3), после ПХО (а) и после ПХО и катализа (б)

Заключение к главе 4

Были синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов натрий-цирконий фосфаты (NZP) общей формулой $\text{Na}_{1-2x}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, в которых катионы натрия частично замещаются ионами никеля, кобальта и меди. В этом случае ионы-допанты находятся в каналах проводимости фосфата.

Впервые для таких систем M-NZP были получены характеристики адсорбированных изопропилового и изобутилового спиртов и их реакционной способности из данных термодесорбционных опытов.

Установлено, что десорбция спиртов протекает с разных центров: для изопропанола – двухточечный центр, для изобутанола – одноточечный, отличающихся значениями теплотой адсорбции. В случае каталитических превращений адсорбатов порядки одинаковые, эти процессы протекают на одном центре, в состав которого входит M^{2+} – центр реакции дегидрирования.

Показано, что каталитическая активность M-NZP зависит от природы и количества иона-модификатора. Наибольшую активность проявили Cu-NZP.

Обнаружено скачкообразное изменение экспериментальной энергии активации реакции дегидрирования при температуре $T^*=310\text{--}340^\circ\text{C}$, связанное с переходом активного иона из позиции M1 в M2 в каналах проводимости ТЭЛ.

Установлено, что в реакции дегидрирования участвуют центры M^{2+} с различной формой адсорбции спирта при $T < T^*$ (одноточечная) и $T > T^*$ (двухточечная), для первой формы имеет место линейная корреляция E_a и логарифма предэкспоненциального фактора с ионным радиусом M^{2+} .

Показано, что температурный гистерезис в катализе на исходных образцах $\text{M}_{0.125}\text{-NZP}$ с активацией поверхности (повышением и изменением знака ΔN) в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Co}$ связан с увеличением числа активных центров с пониженной теплотой адсорбции спирта. Следовательно, температурный гистерезис отражает состояние активного центра (влияние природы M), которое изменяется по ходу каталитической реакции в режиме *нагрев–охлаждение*.

Идентифицированы несколько типов электроноакцепторных центров M-NZP по индикаторной реакции образования красителя и адсорбции пиридина: два типа находятся на поверхности кристалла, а третий тип – в объеме, в микропорах решетки фосфата, число которых растёт с увеличением температуры. Эти центры неоднородны из-за возможных двух позиций M в канале проводимости, что подтверждают результаты тестирования каталитической активности M-NZP.

Впервые было проведено сравнение влияния плазмохимической и термической обработки в кислороде на каталитические превращения бутанола-2 тройных фосфатов циркония $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ с ионами кобальта, цинка и меди в анионной части фосфата, т.е. частично замещающих ион циркония.

Установлено, что после обработки плазмой выход продукта дегидрирования спирта увеличивается в 3-8 раз, прочность связи спирта с поверхностью уменьшается, а центры реакции дегидратации полностью дезактивируются. Термическая обработка кислородом поверхности – M-NZP также приводит к росту активности, но, в отличие от кислородной плазмы, не является специфической.

Показано, что эффект ПХО заключается в образовании большого числа центров, на которых энергия связи спирта с поверхностью понижена и в состав этих центров входит ион-модификатор. В зависимости от природы этого катиона (его способности к реокислению↔восстановлению) линейно изменяются каталитические характеристики реакции дегидрирования, что было подтверждено линейными корреляциями этих величин со стандартным потенциалом восстановления иона-компенсатора. Методом РФЭС установлено редиспергирование поверхности цинк- и кобальт-содержащих катализаторов после плазмохимической обработки, а в случае NZP с Cu частичное восстановление поверхностных ионов меди.

ВЫВОДЫ

1. *Впервые* изучены каталитические свойства сложных ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (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 M.

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 M-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 iC_4H_9OH , из которого образуется альдегид, растет в ряду $Cu \rightarrow Ni \rightarrow Co$ и достигает 40% у $Co-NZP$.

6. Показано влияние на дегидрирующую активность $M-NZP$ в отношении изопропанола природы иона-допанта M , его количества и локализации в каналах проводимости NASICON. Впервые, установлено, что переход $M1-M2$ с ростом температуры (изменение позиции M) сопровождается уменьшением энергии активации реакции и воспроизводится в режиме понижения температуры катализатора. Удельная активность возрастает в ряду $Cu \rightarrow Ni \rightarrow Co$ 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 $M-NZP$ с расположением M в катионной и анионной части структуры NASICON и показана неоднородность центров M .

8. Каталитические свойства в превращениях бутанола-2 тройных фосфатов $Na_3ZrM(PO_4)_3$ с ионами $M=Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ в анионной части зависят от способности M к реокислению \leftrightarrow восстановлению. Впервые изученное влияние на активность $M-NZP$ 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 M , на которых прочность связи спирта понижена, следовательно, реактант более реакционноспособен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теддер Дж., Нехватал А., Джуфф А.* Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1977. – 702 с.
2. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1986. – 592 с.
3. *Платэ Н.Э., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. – 696 с.
4. *Тюкавкина Н.А., Белобородов В.Л., Зурабян С.Э.* Органическая химия. Основной курс. М.: Дрофа, 2002. – Т.1. – С. 358-360.
5. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: МИР, 1974. – С. 509.
6. *Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г.* Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1990. – С. 520.
7. *Thorogood R. M., Srinivasan R., Yee T. F., Drake M. P.* Air Products and Chemicals. 1993. – U.S. Patent № 5.240.480.
8. *Глебов Л.С., Келарев В.И., Кошелев В.Н.* Промышленная органическая химия. Учебное пособие. Часть 1. Гидрирование альдегидов, кетонов и дегидрирование спиртов. М.: РГУ нефти и газа, 2001. – 66 с.
9. *Алиева Н.Т., Поладов Ф.М., Гахраманов Т.О., Аджамов К.Ю.* Совершенствование технологии производства метилэтилкетона // Вести Бакинского университета. – 2009. – №4. – С. 11-14.
10. *Nielsen M., Kammer A., Cozzula D., Junge H., Gladiali S., Beller M.* Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction Conditions// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, № 41. P. 9593-9597.
11. *Wang W., Buchholz A., Seiler M., Hunger M.* Evidence for an initiation of the methanol-to-olefin process by reactive surface methoxy groups on acidic zeolite catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 49. – P. 15260-15267.
12. *Haw J.F., Song W.G., Marcus D.M., Nicholas J.B.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis // *Account Chem. Res.* – 2003. – V. 36, № 5. – P.317-326.
13. *Chakrabarty D.K., Guha D.* Catalytic properties of vanadium bronzes, I. decomposition of isopropanol // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1977. – V. 6, № 3. – P. 307.
14. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Мордовин В.П., Мусеев И.И., Гехман А.Е.* Способ получения изоалканов C₈ или C₁₀ // Патент РФ № 2220940. 2004.
15. *Минскер К.С., Сангалов Ю.А.* Изобутилен и его полимеры. М.: Химия, 1986. – 224с.
16. *Гютербок Г.* Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. Л.: Гостоптехиздат, 1962. – 363 с.
17. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
18. *Либрович Н.Б., Майоров В.Д.* // Доклад АН СССР. 1980. – Т. 225. – С. 1388.

19. *Aronson M.T., Gorte R.J., Farneth W.E., White D.J.* // Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111. – P. 840.
20. *Saad L., Riad M.* Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration–dehydrogenation of isobutanol // J. Serb. Chem. Soc. – 2008. – V. 73, № 6. – P. 997-1009.
21. *Chakrabarty D.K., Guha D.* Catalytic properties of vanadium bronzes, I. decomposition of isopropanol // React. Kinet. Catal. Lett. – 1977. – V. 6, № 3. – P. 307.
22. *Йенеалем С.Н.* Каталитические превращения изопропанола на новых сложных ортофосфатах циркония // Дисс.... канд. хим. наук. М.: РУДН, 2001. – 162 с.
23. *Садовников В.В., Гефтер А.М.* // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1976. – С. 1220.
24. *Каичев В.В., Сараев А.А., Чесалов Ю.А., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.* Механизм низкотемпературного окисления метанола на монослойных V_2O_5/TiO_2 катализаторах // Материалы Российского конгресса по катализу «Роскатализ». Том I. Новосибирск. – 2011. – С. 58.
25. *Aurivillius B.* Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of $CaBi_2B_2O_9$ // Arkiv. Kemi. – 1949. – V.1, № 54. – P. 463-480.
26. *Яновский В.К., Воронкова В.И., Рогинская Ю.Е., Вененцев Ю.Н.* Быстрый анионный перенос в кристаллах Bi_2WO_3 // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24, № 9. – С. 2829-2831.
27. *Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.* Oxide ion conduction in sintered oxides of MoO_3 -doped Bi_2O_3 // J. Appl. Electrochem. – 1977. – V. 7, № 1. – P. 31-35.
28. *Takahashi T., Iwahara H.* High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $Bi_2O_3-WO_3$ // J. Appl. Electrochem. – 1973. – V. 3, № 1. – P. 65-72.
29. *Geguzina G., Fesenko E., Shuvaeva E.* On problems of search for novel Bi-containing layered perovskite-like nigh-Tc ferroelectrics// Ferroelectrics. – 1995. – V. 167. – P. 311-320.
30. *Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В.* О связи температуры Кюри с кристаллохимическими характеристиками ионов, входящих в Bi-содержащие соединения // Неорган. мат. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 474-481.
31. *Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Зарубин И.А., Шуваева Е.Т., Петин Г.П.* Кристаллическая структура новых фаз Ауривиллиуса // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2007. – С. 291-299.
32. *Abrahams I., Boivin J.C., Mairesse G., Nowogrocki G.* The bimevox series – a new family of high performances oxide ion conductors // Solid State Ionics. – 1990. – V. 40-41. – P. 934.
33. *Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F., Nowogrocki G.* Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $Bi_4V_2O_{11}$ compounds // Solid State Ionics. – 1994. – V. 70-71.
34. *Зайнуллина В.М., Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В.* Электронная структура и химическая связь кислородных проводников $\beta-Bi_4V_2O_{11}$ и $\gamma-Bi_4V_2O_{11}$ // Журн. Неорг. Химии. – 2007. – Т. 52, №2. – С. 265-272.

35. *Krok F., Abrahams I., Malys M., Bogusz W., Dygas J.R., Nelstrop J.A.G., Bush A.J.* Structural and electrical consequences of high dopant levels in the BIMGVOX system // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136-137. – P. 119-125.
36. *Abrahams I., Krok F.* Defect chemistry of the BIMEVOXes // *J. Mater. Chem.* – 2002. – № 12. – P. 3351-3362.
37. *Lee C.K., Ong C.S.* Synthesis and characterization of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 117, № 3-4. – P. 301-310.
38. *Mairesse G., Roussel P., Vannier R. N., Anne M., Pirovano C., Nowogrocki G.* Crystal structure determination of α , β and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // *Solid State Sciences*. – 2003. – V. 5, № 1-2. – P. 851-859.
39. *Мурашева В.В.* Твердые растворы на основе ванадата висмута со структурой фаз Ауривиллиуса: синтез, структурные особенности, физико-химические свойства // Дисс... канд. хим. наук. М.: РУДН, 2012. – 206 с.
40. *Мурашева В. В., Полетаева Н. А., Фортальнова Е. А., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д., Курилкин В.В., Венсковский Н.У.* Фазообразование твердых растворов BICUVOX // *Журн. Неорг. Химии*. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1-8.
41. *Lasure S., Vemochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G., Mairesse G.* Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 90. – P. 117-123.
42. *Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Захаров Р.Г., Журавлев В.Д.* Синтез, структура и проводимость оксидной керамики BIMEVOX // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 547-554.
43. *Tai L.W., Lessing P.A.* Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7. – P. 502.
44. *Tai L.W., Lessing P.A.* Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7. – P. 511-519.
45. *Третьяков Ю.Д., Казин П.Е., Гудилин Е.А.* Явление сверхпроводимости: Электронное учебное пособие Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001.
46. *Морозова М.В.* Ультрадисперсные микрокомпонентные материалы BIMEVOX: синтез, структура, свойства // Дисс... канд. хим. наук. Екатеринбург: УГУ им. А.М. Горького, 2010. – 167 с.
47. *Вест А.* Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. – Т.1. – С. 558.
48. *Paydar M.H., Nadian A.M., Faflek G.* Studies on preparation, characterization and ion conductivity of Ti-Cu double substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // *J. European Ceramic Soc.* – 2001. – V. 21. – P. 1821.
49. *Емельянова Ю.В., Цыганкова Е.Н., Петрова С.А., Жуковский В.М., Буянова Е.С.* Синтез, структура и проводимость семейства твердых растворов BIMEVOX (Me = Cu, Ti) // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 772-776.
50. *Lee C.K., Sinclair D.C., West A.R.* Stoichiometry and stability of bismuth vanadate, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, solid solutions // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 62, № 3-4. – P. 193-198.

51. Буянова Е.С., Жуковский В.М., Лопатина Е.С., Ивановская В.В., Райтенко Е.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе ванадата висмута // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 325-330.
52. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Блинова А.Л., Морозова М.В., Жуковский В.М., Журавлев В.Д. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1-13.
53. Abraham F., Debreuille-Gresse Mf., Mouresse G., Nowogrocki G. Phase-transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with layered structure // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28. – P. 529-532.
54. Vannier R.V., Pernot E., Anne M., Isnard O., Nowogrocki G., Mairesse G. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties // Solid State Ionics. – 2003. – V. 157. – P. 147-153.
55. Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., Zur Loye H.-C. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – P. 642-649.
56. Shao Z., Mederos J., Kwak C., Haile S.M. Evaluation of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ – an Aurivillius-Type Conducting Oxide – as a Cathode Material for Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cells // J. Fuel Cell Sci. and Tech. – 2010. – V. 7. 021016 (8 pages).
57. Malys M., Dygas J.R., Holdynski M., Borowska-Centkowska A., Wrobel W., Marzantowicz M. Ionic and electronic conductivity in a Bi_2O_3 -based material // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P.493-497.
58. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H., Goodenough J.B., d Shao-Horn Y. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries // Nature Chemistry. – 2011. DOI: 10.1038/NCHEM.1069. – P. 1-5.
59. Chemielowiec J., Pašaciak G., Bujlo P. BIMEVOX materials for application in SOFCs // Materials Science-Poland. – 2009. – V. 27, № 4/2. – P. 1251-1256.
60. Löfberg A., Bodet H., Pirovano C., Steil M.C., Vannier R.-N., Bordes-Richard E. Catalytic dense membranes of doped $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BIMEVOX) for selective partial oxidation: chemistry of defects vs. catalysis // Topics in Catalysis. – 2006. – V. 38, № 1-3. – P. 169-179.
61. Pell J. W., Davis W. C., H. C. zur Loye. Bismuth Alkoxides. The First Structurally-Characterized Bismuth-Transition Metal Heterobimetallic Alkoxide: $[\text{BiCl}_3\text{OV}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2$ // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – P. 5754-5755.
62. Thorogood R. M., Srinivasan R., Yee T. F., Drake M. P. Air Products and Chemicals. – 1993. U.S. Patent № 5.240.480.
63. Ye Y., Rihko-Struckmann L., Munder B., Sundmacher K. Partial oxidation of n-butane in a solid electrolyte membrane reactor: Influence of electrochemical oxygen pumping // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153 (2). – P. 21-29.
64. Munder B., Ye Y., Rihko-Struckmann L., Sundmacher K. Solid electrolyte membrane reactor for controlled partial oxidation of hydrocarbons: model and experimental validation // Catalysis Today. – 2005. – V. 104. – P.138-148.

65. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А., Батуев Л.Ч., Рогов В.А. Катализаторы на основе сложных оксидов со структурой перовскита и флюорита для удаления сажи из отходящих газов дизельных двигателей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13. – С. 779-785.
66. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites // Rep. Prog. Phys. – 2004. – V. 67. – P. 1915-1993.
67. Vannier R.V., Pernot E., Anne M., Isnard O., Nowogrocki G., Mairesse G. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties // Solid State Ionics. – 2003. – V. 157. – P. 147-153.
68. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides // Adv. Catal. – 1989. – V. 36. – P. 237-328.
69. Макина Е.В., Боровских Л.В., Кустов А.Л., Мазо Г.Н., Романовский Б.В. Кобальтаты лантана-стронция с перовскитной и слоистой структурой как катализаторы окисления метанола // Журн. Физ. Хим. – 2005. – Т. 79. – С. 253-257.
70. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Kurina L.N., Neophytides S. Effect of the surface/bulk doping of lanthanum manganite on the oxygen mobility, reactivity and catalytic activity in the CO oxidation // React. Kinet. Catal. Lett. – 2005. – V.86, № 2. – P. 257-266.
71. Pedersen L.A., Libby W.F. Unseparated rare-earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts // Science 1972. – V. 176. – P. 1355.
72. Pen˜a M.A., Fierro G.J. L. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 1981-2017.
73. Якубович Е.В., Макина Е.В., Романовский Б.В., Муравьева Г.П., Кецо В.А., Олейников Н.Н. Синтез и каталитическая активность твердых растворов состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в процессах окисления метилового спирта // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, № 3. – С. 272-274.
74. Боресков Г.К. Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, № 5. – С. 1020-1033.
75. Русских О.В. Формирование и физико-химические свойства сложнооксидных компонентов каталитических систем // Автореферат дисс...канд. хим. наук. Екатеринбург: УФУ им.Б.Н.Ельцина, 2011. – 24 с.
76. Löfberg A., Bodet H., Pirovano C., Steil M.C., Vannier R.-N., Bordes-Richard E. $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5,5-\delta}$ (Me = Ta, Ni) Membranes for Selective Oxidation of C1-C3 Alkanes in a Catalytic Dense Membrane Reactor // Cat. Today. – 2006. – V. 117, № 1-3. – P. 168.
77. Kumar S., Sahare P.D. Photocatalytic activity of bismuth vanadate for the degradation of organic compounds // NANO: Brief Reports and Reviews. – 2013. – V. 8, № 1. – P. 1350007-1 - 1350007-9.
78. García-Pérez U.M., Sepúlveda-Guzmán S., Martínez- de la Cruz A., Peral J. Selective Synthesis of Monoclinic Bismuth Vanadate Powders by Surfactant-Assisted Co-Precipitation Method: Study of Their Electrochemical and Photocatalytic Properties // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V. 7. – P. 9622-9632.

79. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПбГУ, 2000. – Т.1. – 616 с.
80. *Pet'kov V.I., Asabina E.A.* Thermophysical properties of NZP ceramics // Стекло и керамика. – 2004. – Т. 7. – С. 23-29.
81. *Hong H.Y.-P.* Crystal structure and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ // Mater. Res. Bull. – 1976. – V. 11, № 2. – P.173- 82.
82. *Hong H.Y.-P., Kafalas J.A., Bayard M.L.* High Na^+ -ion conductivity in $\text{Na}_{5Y}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ // Mat. Res. Bull. – 1978. – V. 13, № 8. – P. 757-761.
83. *Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J., Botinelly T.* Kosnarite, $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, a new mineral from Mount Mica and Black Mountain // Am. Mineral. 1993. – V. 78. – P. 653.
84. *Дорофеева Н.В.* Физико-химические и каталитические свойства материалов на основе Cu- и Ag-содержащих каркасных фосфатов циркония // Дисс... канд. хим. наук. Томск: НИТГУ, 2011. – 131 с.
85. *Орлова А.И., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н., Волгутов В.Ю., Быков Д.М., Голубев А.В, Боровикова Е.Ю.* Изучение фосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_3$ при нагревании // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 464-471.
86. *Woodcock D.A., Lightfoot P.* Comparison of the structural behaviour of the low thermal expansion NZP phases $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – P. 2907-2911.
87. *Krimi S., Mansouri I., Jazouli A.El., Chaminade J.P., Gravereau P., Flem G.Le* Investigation of the glass-crystal transition of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ // J. Alloys Compd. – 1992. – V. 188. – P. 120-122.
88. *Perthuis H., Colomban Ph.* Low-temperature sintering and optimal physical properties: a challenge – the NASICON ceramics case // J. Mat. Sci. Lett. – 1985. – V. 4, № 8. – P. 956-959.
89. *Engell J., Mortensen S., Moller L.* Fabrication of Nasicon electrolytes from metal alkoxide derived gels // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9-10. – P. 877-884.
90. *Yoldas B.E., Lloyd I.K.* Nasicon formation by chemical polymerization // Mat. Res. Bull. – 1983. – V. 18, № 10. – P. 1171-1178.
91. *Bouquin O., Perthuis H, Colomban Ph.* Low-temperature sintering and optimal physical properties: a challenge the NASICON ceramics case // J. Mat. Sci. Lett. – 1985. – V. 4, № 8. – P. 956.
92. *Yde-Andersen S., Lundsgaard J.S., Moller L, Engell J.* Properties of Nasicon Electrolytes Prepared from Alkoxide Derived Gels //Solid State Ionics. – 1984. – V. 14. – P. 73-79.
93. *Choy J.-H., Han Y.S., Kim Y.-H., Sun K.-S.* Physico-Chemical Characterization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Fine Powders Prepared by Sol-Gel Method Using Citrates // Japan. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32, Part I, № 3A. – P. 1154-1159.
94. *Pechini M. P.* US Patent 3330697, 1967.
95. *Yue Y., Pang W.* Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – V. 9. – P. 1392.
96. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 7. – С. 606-637.

97. *Clearfield A., Subramanian M.A., Wang W., Jerus P.* The use of hydrothermal procedures to synthesize Nasicon and some comments of Nasicon phases. // *Solid State Ionics.* – 1983. – V. 9, № 10. – P. 895-902.
98. *Петьков В.И., Орлова А.И., Капранов Д.А.* Фазообразование в системах MO-ZrO₂-P₂O₅ (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Синтез двойных фосфатов циркония и щелочно-земельных элементов со структурой типа NaZr₂(PO₄)₃ // *Журн. Неорг. Химии.* – 1998. – Т. 43, № 9. – С. 1534-1540.
99. *Садыков В.А., Павлова С.Н., Заболотная Г.В., Чайкина М.В., Максимовская Р.И., Цыбуля С.В., Бургина Е.Б., Зайковский В.И., Литвак Г.С., Фролова Ю.В., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Паукитис Е.А., Коломийчук В.Н., Лунин В.В., Кузнецова Н.Н., Агравал Д., Рой Р.* Разработка научных основ технологии синтеза высокодисперсных каркасных цирконийфосфатов-катализаторов процессов изомеризации парафинов и их селективного окисления // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42. – С. 432-441.
100. *Степина И.А., Великодный Ю.А., Кецко В.А., Ярославцев А.Б.* Синтез фосфата лития-циркония со структурой НАСИКОН // *Неорг. Матер.* – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1106-1109.
101. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии.* – 2004. – Выпуск 9. – С. 899-916.
102. *Pet'kov V.I., Orlova A.I., Shekhtman G.Sh.* Crystal chemistry and electroconductivity of the M_xZr_{2,25-0,25x}(PO₄)₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) binary phosphates of the NZP structure // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 1996. – V. 32, № 5. – P. 574-579.
103. *Adachi G.-Y., Imanaka N., Aono H.* Fast Li⁺ conducting ceramic electrolytes // *Adv. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 127-135.
104. *Breval E., McKinstry H.A., Agrawal D.K.* Synthesis and Thermal Expansion Properties of the Ca_{(1+x)/2}Sr_{(1+x)/2}Zr₄P_{6-2x}Si_{2x}O₂₄ system // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, № 4. – P. 962.
105. *Ivanov-Schitz A.K., Bykov A.B.* Ionic conductivity of the NaZr₂(PO₄)₃ single crystals // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 100. – P. 153-157.
106. *Иванов-Шуц А.К., Быков А.Б., Верин И.А.* Аномалия ионной проводимости в монокристаллах NaZr₂(PO₄)₃ из семейства NASICON // *Кристаллография.* – 1996. – Т. 41, № 6.
107. *Kohler H., Schulz H.* NASICON solid electrolytes. Part I: X-ray diffraction experiments on sodium-zirconium-phosphate single crystals at 295K and at 993K. // *Mat. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, № 1. – P. 23-31.
108. *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V., Smirnova N.N.* Synthesis, characterization and thermodynamic data of compounds with NZP structure // *J. Therm. Anal. Cat.* – 2008. – Т. 91, № 1. – С. 155-161.
109. *Pet'kov V.I., Asabina E.A.* Thermophysical properties of NZP ceramics // *Стекло и керамика.* – 2004. – Т. 7. – С. 23-29.

110. *Pet'kov V.I., Orlova A.I.* Crystal-chemical approach to predicting the thermal expansion of compounds in the NZP family // *Inorganic Materials*. – 2003. – V. 39, № 10. – P. 1013-1023.
111. *Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И., Лизин А.А., Спиряков В.И., Лукиных А.Н.* Фосфаты актиноидов $AM_2(PO_4)_3$ (M - уран, нептуний, плутоний, A - натрий, калий, рубидий) ромбоэдрического строения // *Радиохимия*. – 2003. – Т. 45, № 4. – С. 319-328.
112. *Koguma I., Oishi K., Takase S., Shimizu Y.* Synthesis of NASICON-Type Luminescent Ceramics // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 16. – P. 87-90.
113. *He Y., Quan B., Wang Y., Cheng C., Wang B.* Photoluminescence characteristics of NASICON materials // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 4519-4521.
114. *Хе Ю., Кван Б., Ван Б., Жан Ч., Лю Ф.* Исследование миниатюрного газового сенсора на CO_2 на основе NASICON // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 1360-1365.
115. *Obata K., Matsushima S.* NASICON-based NO_2 device attached with metal oxide and nitrite compound for the low temperature operation // *Sensors and Actuators B*. – 2008. 130269-276.
116. *Baliteau S., Sauvet A-L., Lopez C., Fabry P.* Characterization of a NASICON based potentiometric CO_2 sensor // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 25. – P. 2965-2968.
117. *Dorneanu S.A., Popescu I.C., Fabry P.* NASICON membrane used as Na^+ -selective potentiometric sensor in steady state and transient hydrodynamic conditions // *Sens. Actuators*. – 2003. – V. 91. – P. 67-75.
118. *Shchelokov I.A., Asabina E.A., Sukhanov M.V., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Tereshchenko G.F.* Synthesis, surface properties and catalytic activity of phosphates $Cu_{0.5(1+y)}Fe_yZr_{2-y}(PO_4)_3$ in Methanol Conversion // *Solid State Sciences*. – 2008. – V.10. – P. 513-517.
119. *Пылинина А.И., Михаленко И.И., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И.* Дегидратация бутиловых спиртов на медьсодержащих ортофосфатах циркония // *Журн. Физ. Химии*. – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 465-470.
120. *Ermilova M.M., Sukhanov M.V., Borisov R.S., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Novikova S.A., Il'in A.B., Yaroslavtsev A.B.* Synthesis of new framework phosphates and their catalytic activity in ethanol conversion into hydrocarbons // *Catalysis Today*. – 2012. – V.193. – P.37- 41.
121. *Brik Y., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Ziyad M.* Characterization of active sites on $AgHf_2(PO_4)_3$ in butanol-2 conversion // *Microporus and Mesoporus Materials*. – 2001. – V. 43. – P. 103-112.
122. *Serghini A., Brochu R., Ziyad M., Loukah M., Védrine J.C.* Behaviour of copper-zirconium nasicon-type phosphate, $Cu'Zr_2(PO_4)_3$, in the decomposition of isopropyl alcohol // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – P. 2487-2491.
123. *Misono M., Hall W.K.* Oxidation–reduction properties of copper- and nickelsubstituted hydroxyapatites // *J. Phys. Chem.* – 1973. – V. 77. – P. 791-800.

124. *Benafara A., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Mahfoud Z., Ammar S.* Characterization of active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium-copper and calcium-sodium-copper phosphates // *Appl. Catal.* – 2000. – V. 196. – P. 25-35.
125. *Пылинина А.И.* Каталитические превращения бутанолов на сложных фосфатах, модифицированных плазмохимическими и термическими обработками // *Дисс....канд. хим. наук. М.: РУДН, 2005.* – 165 с.
126. *Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В.* Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2 // *Журн. физ. химии.* – 2005. – Т. 79, №4. – С. 650-655.
127. *Пылинина А.И., Михаленко И.И.* Дегидрирование бутиловых спиртов на твердых электролитах NASICON-типа состава $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85, № 12. – С. 2260.
128. *Пылинина А.И., Михаленко И.И.* Влияние иона-компенсатора в анионной части фосфата $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ с $\text{M} = \text{Zn}, \text{CO}, \text{Cu}$ на кислотность и каталитическую активность в реакциях бутанола-2 // *Журн. Физ. Хим.* – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 391.
129. *Ahmatouch R.* // Ph.D. Thesis. University Mohammed V. Rabat, 1996.
130. *Il'in A.B., Novikova S.A., Sukhanov M.V., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Catalytic Activity of NASICON-Type Phosphates for Ethanol Dehydration and Dehydrogenation // *Inorganic Materials.* – 2012. – V. 48, № 4. – P. 397.
131. *Суханов М.В, Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф.* Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Журн. Прикл. Химии.* – 2006. – Т. 79, № 4. – С.622-626.
132. *Щелоков И.А.* Синтез, строение и свойства некоторых сложных фосфатов элементов в степенях окисления +2, +3, +4 // *Автореферат дисс...канд. хим. наук. Н.Новгород: НГГУ им. Н.И. Лобачевского, 2012.* – 26 с.
133. *Ziyad M., Rouimi M., Portefaix J.-L.* Activity in hydrotreatment processes of Ni-Mo loaded zirconium phosphate $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ // *Appl Catal. A.* – 1999. – V. 183. – P. 93-105.
134. *Ramos F.S., Duarte de Farias A.M., Borges L.E.P., Monteiro J.L., Fraga M.A., Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G.* Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures // *Catalysis Today.* – 2005. – V. 101, № 1. – P. 39-44.
135. *Sukhanov M.V., Shchelokov I.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Tereshchenko G.F.* Catalytic properties of sodium zirconium molybdate phosphates in methanol transformations // *Rus. J. App. Chem.* – 2008. – V. 81, № 1. – P. 17-22.
136. *Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булучевский Е.А., Дуплякин В.К.* Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив // *Рос. Хим. ж.* – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 75-84.
137. *Танабе К.* Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с япон. М.: Мир, 1993. – 176 с.

138. Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. – V. 4. – P. 438-452.
139. Сидорова О.И. Каталитический синтез ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты // Автореферат дисс... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2003. – 18 с.
140. Князев А.С. Промотированные серебряные катализаторы парциального окисления этиленгликоля // Автореферат дисс...канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2004. – 18 с.
141. Крапивина С.А., Комочкина Е.Б. Высокоинтенсивные процессы химической технологии. Л.: ЛХТИ, 1988.
142. Вурзель Ф.Б., Полак Л.С. Плазмохимия. М.: Знание, 1985.
143. Мартыненко Ю.В. Взаимодействие плазмы с поверхностями // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. ВИНТИ. – 1982. – Т. 3. – С. 119.
144. Yagodovskaya T.V., Lunin V.V. Surface modification of cements and zeolite catalysts by glow discharge // Russian J. Phys. Chem. A. – 1997. – Т. 71, № 5. – P. 681-691.
145. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов // Сорский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, №3. – С. 58-63.
146. Галимова Н.А., Псху З.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. Влияние плазмохимической обработки платинного катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, №10. – С.1904-1910.
147. Галимова Н.А., Лобанов Н.Н., Псху З.В., Платонов Е.А., Третьякова М.С., Ягодковский В.Д. Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на дисперсность металлической фазы и его каталитическую активность // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 2. – С. 394-396.
148. Пылинина А.И., Михаленко И.И. Активация Cu-, Ag-, Au/ZrO₂ катализаторов дегидрирования спиртов низкотемпературной плазмой кислорода и водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 60-63.
149. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Иванов-Шиц А.К., Ягодковская Т.В., Лунин В.В. Влияние плазмохимических обработок на активность катализатора Li₃Fe₂(PO₄)₃ в превращениях бутанола-2 // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 6. – С. 1011
150. Доброва Е.П. Тестирование кислотности поверхности и каталитической активности Ta₂O₅, ZrO₂ и Na-Zr-фосфатов, модифицированных Pd⁺² и Cu⁺² с обработкой в кислородной плазме // Дисс...канд. хим. наук. М.: РУДН, 2007.
151. Pylinana A.I., Mikhalenko I.I. Catalytic activity the thermally treated Li₃Fe₂(PO₄)₃ in the conversion of butan-1-ol // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 150-151.
152. Фортальнова Е.А., Мурашева В.В., Сафроненко М.Г. Венковский Н.У., Калева Г.М., Политова Е.Д. Фазовые переходы и электрофизические свойства твердых электролитов ВІМЕVОХ // Журн. Физ. Химии. – 2008. – Т. 82, № 10. – С. 1829.

153. *Sljukic M., Matkovik B., Prodic B., Anderson D.* The crystal structure of $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie. Kristallphysik. Kristallchemie.* – 1969. – №. 130. – P. 148-161.
154. *Koroleva O.V., Pylinana A.I., Mikhaleiko I.I.* Properties of Copper-containing Catalysts on a NASICON support in transformations of butanol // *Rus. J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 80, № 1. – P. 111-115.
155. *Магаева А.А., Лямина Г.В., Судакова Н.Н., Шляева Л.П., Водянкина О.В.* Превращения спиртов $\text{C}_2\text{-C}_4$ на поверхности медного катализатора // *Журн. Физ. Химии.* – 2007. – Т.81, №10. – С.1809-1813.
156. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Химия, 1979. – 349 с.
157. *Голодец Г.И., Гончарук В.В., Ройтер В.А.* // *Теорет. и эксп. химия.* – 1969. – Т. 5. – С. 201-209.
158. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2009. – 683 с.
159. *J. Su, X.-X. Zou, G.-D. Li, X. Wei, C. Yan, Yu-N. Wang, J. Zhao, Li-J. Zhou, J.-S. Chen.* Mesoporous $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$ composites: effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. –P. 8064.
160. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Подвальная Н.В., Кузнецов М.В.* Наностержни оксида ванадия, допированного натрием // *Журн. Неорг. Химии.* – 2008. – Т.53, №6. – С.924-927.
161. *Стадниченко А.И., Коцеев С.В., Боронин А.И.* Окисление поверхности массивного золота и исследование методом РФЭС состояний кислорода в составе оксидных слоев // *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2: Химия.* – 2007. – №6. – С. 418-426.
162. *Кузнецов М.В., Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Захарова Г.С., Подвальная Н.В.* Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция как метод исследования поверхности. Практические приложения // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* – 2009.
163. *Joubert O., Ganae M., Vannoer R., Mairess N.* Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 83. – P. 199-207.
164. *Розовский А.Я.* Катализаторы и реакционная среда. М.: Наука, 1988. – 303 с.
165. *Справочник химика.* Том 1. М.-Л.: Химия, 1966. – 1071 с.
166. *Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.* Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вест. Моск. Унив. Сер. Химия.* – 2008. – Т.49, №6. – С.363-384.
167. *Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrin J.C.* Silver-Cluster Formation on $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and Catalytic Decomposition of Butan-2-ol // *J. Catal.* – 1996. – V. 159. – P. 162-169.
168. *Дадашева Е.А., Ягодковская Т.В., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Лунин В.В.* Модифицирование катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ЦВМ}$ синтеза Фишера - Тропша под действием тлеющего разряда в кислороде и в аргоне // *Кинетика и катализ.* – 1991. – Т.32, №6. – С.1507-1510.
169. *Patil K.S., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T.* Chemistry of nanocrystalline Oxide Materials. N.Y. etc.: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008. – 364 p.