

**А. А. АНТОНОВА¹, Т. В. СВИРИДОВА¹, Е. В. БОЙКОВ²,
С. А. КАРПУШЕНКОВ¹, А. И. КОКОРИН³, Д. В. СВИРИДОВ¹**

СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СМЕШАННООКСИДНЫХ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

²*Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина,
Москва, Россия*

³*Институт химической физики имени Н. Н. Семенова, Москва, Россия*

Одной из важных задач современной синтетической неорганической химии является создание высокоэффективных гетерогенных катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Среди перспективных катализаторов окисления углеводородов особый интерес представляют сложные оксиды переходных металлов, содержащие редокс-центры, которые способны легко менять свое валентное состояние и координационное окружение. К их числу относятся оксидные и смешаннооксидные системы на основе **Mn, Co, Cr, Fe, Ni и V** [1, 2]. Как правило, катализаторы такого рода получают путем разложения солей переходных металлов при повышенных температурах [3, 4], что ограничивает возможности управления морфологией и фазовым составом образующихся оксидов. В то же время как индивидуальные, так и смешанные оксиды регулируемого состава могут быть получены сольвотермическим методом [5]. Отличительной особенностью сольвотермического синтеза является возможность получения дисперсных фаз со строго заданными структурными, размерными и морфологическими характеристиками за счет варьирования условий синтеза (природы растворителя, кислотности раствора, концентрационных и температурных условий проведения процесса, стадийности синтеза и т. д.). Дополнительные возможности по управлению свойствами получаемой оксидной фазы открываются в случае проведения сольвотермического синтеза с использованием в качестве прекурсоров водных растворов оксокислот переходных металлов, представляющих собой равновесную систему, состоящую из коллоидных частиц, полимеров и олигомеров различной степени полимеризации [5].

Цель настоящего исследования состояла в разработке методов получения смешаннооксидных фаз молибдена и ванадия переменного состава с приме-

нием принципов сольвотермической технологии и изучении перспективности их использования в качестве гетерогенных катализаторов парциального окисления ароматических углеводородов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы индивидуальных и смешанных оксидных фаз молибдена и ванадия синтезировали сольвотермическим методом с использованием растворов молибденовой, ванадиевой и смешанных ванадиево-молибденовых кислот, получаемых ионным обменом из водных растворов молибдата натрия (Na_2MoO_4) и метаванадата натрия (NaVO_3). Для получения оксидно-гидроксидных дисперсий растворы кислот подвергали термообработке при температуре 100 °С. За кинетикой протекания поликонденсации в ходе синтеза следили нефелометрическим методом.

Электрофоретическую подвижность и величину электрокинетического (ξ) потенциала частиц в коллоидных растворах триоксида молибдена, оксида ванадия и смешанных оксидов определяли с помощью прибора Бэртон для электрофореза при напряжении 50 В. Концентрация коллоидных растворов составляла $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В качестве боковой жидкости использовали раствор KCl (10^{-3} моль/дм³).

Морфологию оксидных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec, использовавшимся для определения состава исследуемых микрообъектов.

Рентгенографическое исследование фазового состава продуктов синтеза выполняли на дифрактометре HZG-4A Carl Zeiss (Jena) с использованием CuK_α -излучения.

Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре X-диапазона Bruker EMX-8 при 77 К в кварцевых ампулах диаметром 3,0 мм.

С целью исследования каталитической активности полученных оксидных фаз в процессах каталитического окисления углеводородов дисперсные фазы прессовали в таблетки на лабораторном гидропрессе ПГР-10 при давлении 100 бар, затем дробили, после чего отбирали фракцию с размером частиц 0,25–5,0 мм.

Каталитическое окисление бензола изучали в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале 200–350 °С при 0,101 МПа. Цикл одного каталитического эксперимента составлял 40 мин. Бензол подавался в реактор в смеси с воздухом (содержание бензола 2 масс. %) со скоростью 60–80 дм³/мин. На выходе из реактора жидкие продукты улавливались в ловушке с охлажденным ацетоном. Для определения концентрации образующегося малеинового ангидрида использовали титриметрический анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что в среде водных растворов ванадиевой кислоты и смешанных ванадиево-молибденовых кислот самопроизвольные поликонденсационные процессы, приводящие к формированию оксидно-гидроксидной

фазы, протекают при комнатной температуре с большой интенсивностью и приводят уже через несколько часов к образованию коллоидного раствора, а затем — к выпадению рыхлой аморфной дисперсной фазы, в то время как процессы формирования оксидно-гидроксидных частиц в среде водных растворов молибденовой кислоты при комнатной температуре заторможены, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо видимых изменений в растворе в течение нескольких суток и даже недели.

Повышение температуры во всех случаях способствует интенсификации поликонденсационных процессов. При температуре 100 °С индукционный период формирования дисперсной фазы сокращается до 2–10 мин. По данным рентгенографического исследования в результате образуется смесь NaVMoO_3 и гидратированного MoO_3 .

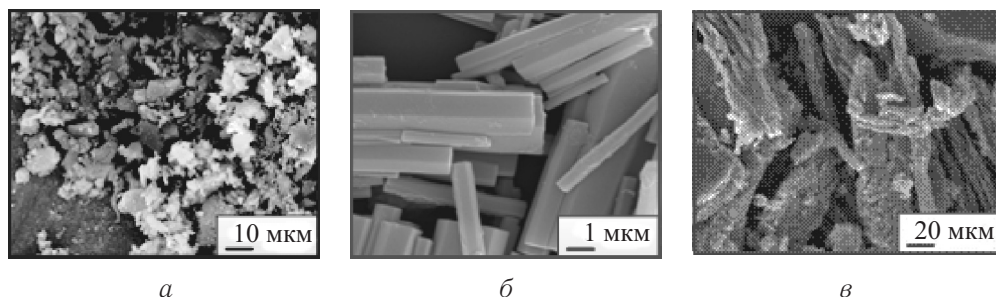


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц индивидуального V_2O_5 (а); индивидуального MoO_3 (б); смешаннооксидных фаз молибдена и ванадия (молярное соотношение $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$) (в)

Как видно из приведенных на рис. 1 электронно-микроскопических изображений, частицы смешаннооксидной фазы, формирующиеся при совместном осаждении оксидов молибдена и ванадия (молярное соотношение $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$), по своей морфологии очень близки к индивидуальному оксиду ванадия. И в том, и в другом случае наблюдается формирование рыхлых агломератов более мелких частиц размером 0,5–10 мкм. Отличительной особенностью смешаннооксидных дисперсий является выраженная способность к агломерированию (в данном случае практически отсутствуют индивидуальные частицы, не объединенные в агломераты). В то же время оксидные частицы, формирующиеся в результате сольвотермического синтеза в водном растворе молибденовой кислоты, являются четко ограниченными и имеют форму правильного параллелепипеда, что типично для гексагонального триоксида молибдена [5].

Наблюдающаяся склонность смешаннооксидных фаз молибдена и ванадия к образованию агрегатов проявляется вследствие повышенной химической активности поверхности сформированных в процессе сольвотермического синтеза оксидно-гидроксидных дисперсий и сохранением большого числа терминальных ОН-групп.

По данным электрокинетического исследования коллоидные частицы, формирующиеся в процессе самопроизвольной полимеризации смешанной молибденово-ванадиевой кислоты, имеют отрицательный заряд и характеризуются значением ξ -потенциала ~ 105 мВ (рН 3,2). Экстремальная зависимость ξ -потенциала смешанноокисдных частиц от рН среды (рис. 2) свидетельствует о том, что в данном случае потенциал-определяющими ионами, от концентрации которых зависит величина поверхностного заряда, являются ионы водорода и гидроксид-ионы. Таким образом, состав коллоидных частиц в растворе можно представить следующим образом: $[V_xMo_yO_l]_m nOH^- / (n-k)H^+ / kH^+$.

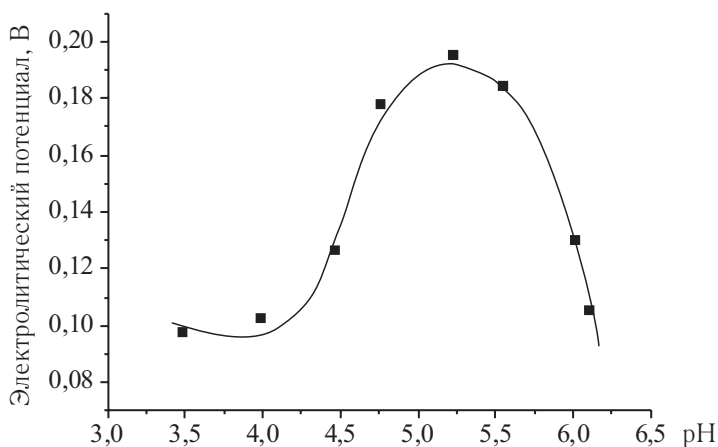


Рис. 2. Зависимость ξ -потенциала коллоидных частиц смешанно-окисдной фазы молибдена и ванадия (мольное соотношение $V_2O_5 : MoO_3 = 1 : 1$) от рН среды

Выраженная зависимость электрокинетических характеристик смешанно-окисдных дисперсий от кислотности раствора открывает дополнительные возможности по управлению агрегационной активностью формируемых коллоидных образований (см. рис. 2). Действительно, поддержание кислотности среды в процессе сольвотермического синтеза в диапазоне рН 5,0–5,5 обеспечивает максимальное увеличение поверхностного заряда на коллоидных частицах, что должно обеспечить в ходе последующего синтеза минимальную агрегацию частиц оксидной фазы.

Состав смешанноокисдных частиц (мольное соотношение атомов молибдена и ванадия) также оказывает влияние на структурно-морфологические характеристики дисперсий, получаемых в ходе сольвотермического синтеза. Если при превалировании содержания ванадия над молибденом происходит формирование слоистоподобных агломератов с выраженным ламеллярным строением (рис. 3, а–в), то в случае превалирования содержания молибдена на фоне той же ламеллярной структуры происходит формирование частиц другого габитусного типа — четко ограненных кристаллов правильной призматической формы; последнее, как отмечалось выше, характерно для индивидуального триоксида молибдена. Таким

образом, при получении смешаннооксидных дисперсий происходит формирование оксидных образований структурного типа, характерного для оксида ванадия. Избыток оксида молибдена не приводит к изменению структурного типа, а лишь к формированию второй фазы — индивидуального триоксида молибдена.

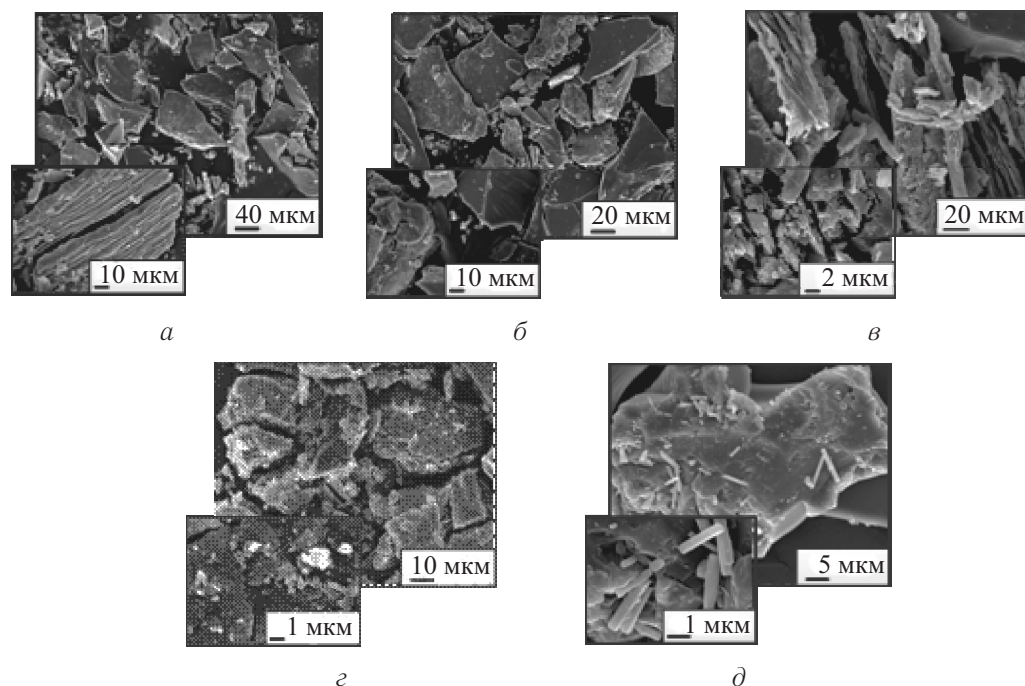


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов смешаннооксидных фаз молибдена и ванадия с различным мольным соотношением $V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$ (а); $3 : 2$ (б); $1 : 1$ (в); $2 : 3$ (г); $1 : 3$ (д)

Исследования методом ЭПР показали, что для смешаннооксидных молибден-ванадиевых дисперсий наблюдается выраженная тенденция к образованию гетероатомных ассоциатов при повышении содержания оксида ванадия более 5 мол. % (рис. 4). Об этом свидетельствует появление анизотропной широкой синглетной линии в спектрах ЭПР исследуемых образцов. Аналогичное явление наблюдалось и для смешанных молибден-ванадиевых оксидов, приготовленных классическим методом термического разложения [6], для которых было показано, что наиболее вероятным является образование ассоциатов типа $O-Mo-O-V-O$. Из сравнения спектров ЭПР образца состава $V_2O_5 : MoO_3 = 1 : 10$ и спектра образца $VOSO_4$ (см. рис. 4) можно заключить, что структура парамагнитных центров в смешаннооксидном образце близка к структуре ванадильного комплекса. Двойное интегрирование спектров ЭПР относительно бокового эталона показало, что ионы ванадия в смешаннооксидных образцах в основном присутствуют в состоянии окисления $V(IV)$. При этом ионы молибдена находятся в диамагнитном состоянии, т. е. в виде $Mo(VI)$.

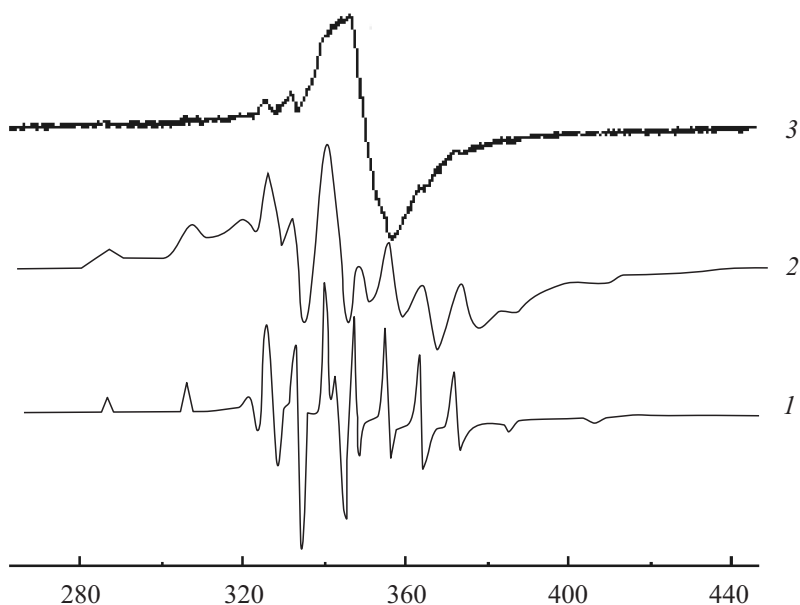


Рис. 4. Спектры ЭПР образцов смешаннооксидной фазы молибдена и ванадия 1 : 1 (1), 10 : 1 (2) и эталонного образца VOSO_4 в смеси глицерин – вода (1 : 1) (3)

Выполненные исследования показали, что полученная сольво-термическим методом молибден-ванадиевая смешаннооксидная фаза демонстрирует каталитическую активность в процессе окисления бензола (рис. 5). Особый интерес представляет тот факт, что температурная зависимость каталитической активности в данном случае сдвинута в область низких температур ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$), что не наблюдается для оксидных катализаторов окисления, полученных методом разложения солей [4], и представляется перспективным с точки зрения потенциального практического использования.

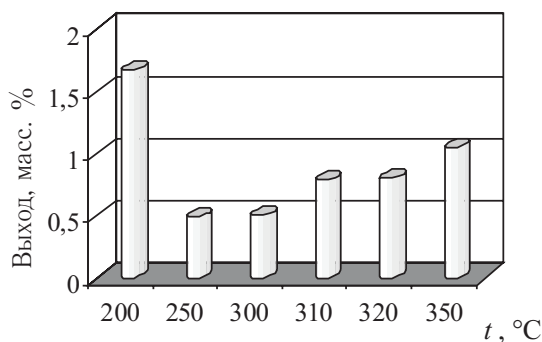


Рис. 5. Выход малеинового ангидрида на катализаторе $x\text{V}_2\text{O}_5 : y\text{MoO}_3$ (мольное соотношение $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$) при различных температурах

С увеличением температуры каталитического процесса в диапазоне 200–350 °С активность смешаннооксидного катализатора несколько снижается, а затем вновь возрастает, что можно объяснить увеличением активности пероксидных групп, которые по данным [3] образуются на поверхности катализатора при взаимодействии с кислородом воздуха. Некоторое снижение каталитической активности при температурах выше 200 °С может свидетельствовать о протекании спекания как наночастиц, так и гранул оксидного катализатора с участием терминальных гидроксильных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование процессов термостимулированной поликонденсации оксокислот для сольвотермического синтеза смешанных молибден-ванадиевых оксидов позволяет получать фазы $xV_2O_5 : yMoO_3$, обладающие заметной каталитической активностью в реакции окисления бензола до малеинового ангидрида. Предложенный метод позволяет получить смешаннооксидные фазы с развитой поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
2. Паренаго О. П., Давыдова С. Л. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 1. С. 3.
3. Вахрушин П. А., Свиридова Т. В., Вишнецкая М. В., Свиридов Д. В., Кокорин А. И. // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 11. С. 28.
4. Бойков Е. В., Свиридова Т. В., Вишнецкая М. В., Свиридов Д. В., Кокорин А. И. // Химическая физика. 2013. Т. 32.
5. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // Molybdenum : Characteristics, Production and Applications / Ed. Ortiz M. New York : Nova Sci. Publishers. 2012. P. 147.
6. Томский И. С., Вишнецкая М. В., Кокорин А. И. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 67.

Поступила в редакцию 16.04.2012.

УДК 621.357.7

Антонова А. А., Свиридова Т. В., Бойков Е. В., Карпушенков С. А., Кокорин А. И., Свиридов Д. В. **Сольвотермический синтез смешаннооксидных молибден-ванадиевых катализаторов** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 7.

Сольвотермический синтез смешанных молибден-ванадиевых оксидов за счет термостимулированной поликонденсации смеси соответствующих оксокислот в условиях контроля величины pH позволяет получать фазы $xV_2O_5 : yMoO_3$, обладающие заметной каталитической активностью в реакциях окисления бензола до малеинового ангидрида. Предложенный метод обеспечивает синтез смешаннооксидных фаз с высокоразвитой поверхностью.

Библиогр. 5 назв., ил. 5.

Antonova A. A., Sviridova T. V., Bojkov E. V., Karpushenkov S. A., Kokorin A. I., Sviridov D. V. Solvothermal synthesis of mixed oxide molybdenum-vanadium catalysts // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 7.

It has been shown that thermoinduced polycondensation of oxoacids in solvothermal synthesis of mixed molybdenum-vanadium oxides provides to obtain $xV_2O_5 : yMoO_3$ phases exhibiting catalytic activity in the reaction of benzene oxidation. The method proposed yields mixed oxide phases with high specific surface.

+УДК 535.8; 544.77; 666

Е. А. БАРЫШНИКОВА, Е. О. ЗАБЕНЬКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОПРОЦЕССА В ПЛЕНКЕ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ МОДУЛИРОВАННОЙ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ФОТОТОКОВ

Московский государственный технический университет «МАМИ», Москва, Россия

Метод модулированной по интенсивности спектроскопии фототоков (IMPS-метод, или фотоадмиттансные измерения) находит широкое применение для изучения межфазной границы раздела полупроводник/раствор электролита, фотоэлектрохимических процессов на полупроводниковых и металлических электродах, покрытых пассивирующим слоем оксида [1–5]. Вместе с тем следует отметить, что в последнее время этот подход был успешно использован при исследовании адсорбции поверхностно-активных ионов на пассивном электроде [5]. Впервые установлено, что фотоэлектрохимическая спектроскопия позволяет качественно обнаруживать адсорбцию поверхностно-активных ионов на пассивном железе и судить об их адсорбционной активности, а по зависимости тока генерации от концентрации оценивать величину адсорбции. Было показано, что адсорбция ионов на пассивном железе слабо влияет на импеданс системы и заметно сказывается на величине фототока: анионы (в частности, Cl^- и $C_6H_5COO^-$) увеличивают фотоэффект, а катионы (Ba^{2+} , Ca^{2+}) — уменьшают. Эффекты связаны с перераспределением скачка потенциала в слое Гельмгольца и в пленке. В то же время, несмотря на многочисленные исследования электрохимических и фотоэлектрохимических свойств пассивного железа [6–15], расчет кинетических параметров фотопроцесса не проводился.