

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.;
Козьма А.А., к.х.н., доц.; Кіш Ю.Ю., студ.; Густа С.І., студ.; Кузнецова А.О., студ.

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ТИПУ $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golub.nel@ukr.net

Пошук нових джерел сировини для органічного синтезу в хімічній промисловості є надзвичайно актуальною проблемою. Тому зараз найбільш перспективними сировинними джерелами для різних галузей промисловості: хімічної, паливно-енергетичної, біотехнологічної, металургійної, газо-переробної тощо розглядаються алкани природного газу [1].

Статистичні дані свідчать, що особливо перспективним і важливим продуктом переробки компонентів природного газу є етилен. Основні напрями використання C_2H_4 включають такі виробництва: поліетилену, полівінілхлориду, стиролу, оцтової та пропіонової кислот, етанолу, ацетальдегіду, пропаналу, вінілацетату, етиленгліколю, синтетичного бензину, оксиду етилену тощо.

Тому безперервне зростання потреби в етилені для одержання широкого асортименту цінних продуктів викликає безперервне зростання потреби в нових сировинних ресурсах. У зв'язку з цим одержання C_2H_4 на сьогодні є надзвичайно важливим напрямком каталізу, а природний газ стає важливим вуглеводневим джерелом для його синтезу.

Це обумовлює створення нових високо-селективних та активних каталізаторів даного процесу. Розробка ж теорії та критеріїв прогнозованого наукового підбору каталізаторів вимагає ретельного вивчення їх складу та фізико-хімічних властивостей [2]. Тому для контролю за сталістю складу та вивчення будови і властивостей каталізаторів, крім традиційних хімічних методів, широко застосовують фізико-хімічні методи аналізу. Важливе місце серед них займає ІЧ-спектроскопія. Зокрема, вона дає змогу дослідити специфічні особливості будови

речовини, відповідні форми і характер зв'язку молекул води та гідроксильних груп в структурі каталізатора та особливості утворення водневого зв'язку [3-8].

Тому метою даної роботи було здійснити ІЧ-спектроскопічний аналіз синтезованих нових складних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ з різним вмістом фосфатів хрому і нікелю.

Методика експерименту

Вихідні індивідуальні фосфати хрому та нікелю синтезували методами осадження з відповідних нітратних солей згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [9]. 7 складних бінарних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ на їх основі, які володіють відповідними кислотними властивостями синтезували методом співосадження згідно методики [9, 10]. При цьому вміст названих фосфатів в їх складі варіював в широкому інтервалі від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. Відмиті і висушені на повітрі при кімнатній температурі синтезовані прості та складні фосфати прожарювали при різних температурах (в інтервалі від 383 до 1273 К) та піддавали хімічному й фізико-хімічному аналізу.

Особливості формування структури та фізико-хімічні властивості одержаних фосфатних каталізаторів вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Інфрачервоні спектри каталізаторів реєстрували на спектрометрі «SPECORD IR-75» в інтервалі частот 4000-400 cm^{-1} з щільною програмою 2,0-2,5 cm^{-1} . Для ідентифікації ІЧ-спектрів використовували літературні джерела [7, 8].

Одержані результати та їх обговорення

Аналіз одержаних даних ІЧ-спектроскопічного методу аналізу індивідуальних фосфатів хрому і нікелю та бінарних складних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, синтезованих на їх основі дозволив виявити ряд особливостей та закономірностей. Як і передбачалось, досліджені повітряно-сухі ортофосфати в процесі синтезу з розчинів кристалізуються у вигляді гідратів. При цьому молекули води, які входять до складу кристалогідратів, не є нейтральними структурними елементами у ґратці гідрату, а приймають участь у різних взаємодіях з катіонною та аніонною підґратками солі [7, 8]. Стан води в кристалогідратах, тобто спосіб розміщення та характер зв'язку її молекул з іншими елементами кристалічної ґратки в значній мірі визначає хід процесів термічної гідратації утворених сполук, особливо у випадку гідратів типу аквакомплексів, кількість молекул води в яких рівне або менше координаційного числа катіону [3-6].

Як відомо, основними видами взаємодії молекул зі структурними елементами ґратки гідрату є координація катіоном і участь в утворенні водневого зв'язку. В цьому проявляється характерна особливість, яка визначає практично всі властивості води в конденсованому стані. Вона полягає в здатності її молекули бути одночасно донором електронів та протонів [3-8].

З метою порівняльної характеристики та дослідження впливу промотування іонів нікелю на структуру хромфосфатного каталізатора нами спочатку був здійснений ІЧ-спектроскопічний аналіз вихідного ортофосфату CrPO_4 (при $T=383\text{ K}$) та прожареного при температурах 873 K і 973 K . Зокрема, одержаний спектр продукту дегідратації при 873 K для даного каталізатора свідчить про наявність в ньому деякої кількості води. Відповідні частоти, інтенсивність та віднесення смуг поглинання ІЧ-спектра хромфосфатного каталізатора CrPO_4 , (прожареного в більш м'яких умовах при $T=873\text{ K}$), приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Частоти, інтенсивність та віднесення смуг поглинання ІЧ-спектра каталізатора CrPO_4 , прожареного при $T=873\text{ K}$

Максимум смуг поглинання, cm^{-1}	Відповідні області смуг поглинання, cm^{-1}	Віднесення смуг поглинання
3427 сер.	3600-3300	ν O-H (H_2O)
2907 сл.	2933-2800	ν (O-H...O)
2833 сл.	2933-2800	ν (O-H...O)
2333 сл.	2393-2273	ν OH
1627 сл.	1687-1567	δ НОН
1227 с.	1333-1060	$\nu_{\text{AS}} \text{PO}_4^{3-} (\nu_3)$
1080 с.	1333-1060	$\nu_{\text{AS}} \text{PO}_4^{3-} (\nu_3)$
746 сер.	800-680	$\nu_{\text{S}} \text{PO}_4^{3-} (\nu_1)$
600 сер.	660-500	$\delta_{\text{AS}} \text{PO}_4^{3-} (\nu_4)$

Аналогічні результати щодо наявності певної кількості води при температурі термообробки 873 K спостерігаються і в ІЧ-спектрах індивідуального фосфату нікелю та всіх складних каталітичних системах типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Відповідні частоти, інтенсивність та віднесення смуг поглинання ІЧ-спектра для бінарного хром-нікель-фосфатного каталізатора К-4 ($50,0\% \text{CrPO}_4 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) приведені в табл. 2.

Характерними проявами водневого зв'язку в коливальному спектрі води є

низькочастотний зсув, зростання інтенсивності та розширення смуг валентних коливань O-H-груп. Ці зміни в спектрі води служать своєрідним критерієм участі її молекул в утворенні водневого зв'язку. Водночас наявність утворених трьох максимумів смуг поглинання в області валентних коливань (при $3225, 2325, 2040\text{ cm}^{-1}$) свідчать про енергетичну нерівноцінність молекул води, які входять до складу твердих фаз одержаних зразків. Це дає змогу припустити можливість існування в структурі синтезованих хром-нікель-фосфатних каталізаторів

трьох видів молекул води, які характеризуються різними енергіями водневого зв'язку [7, 8]. Розщеплення смуг поглинання в області деформаційних коливань води на дві смуги при 1745 см^{-1} та 1655 см^{-1} характеризує структурну нерівноцінність молекул води, що утворюють водневий зв'язок. При цьому

встановлено, що валентні та деформаційні коливання фосфат-іону в структурі складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ найбільше проявляються в продуктах дегідратації у вигляді чітких смуг в області $1077\text{--}860\text{ см}^{-1}$ та $650\text{--}620\text{ см}^{-1}$.

Таблиця 2. Частоти, інтенсивність та віднесення смуг поглинання ІЧ-спектра складного каталізатора К-4 ($50,0\% \text{CrPO}_4 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$), прожареного при $T=873\text{ К}$

Максимум смуг поглинання, см^{-1}	Відповідні області смуг поглинання, см^{-1}	Віднесення смуг поглинання
3720 сер.	3750-3660	ν P-OH
3225 сл.	3270-3200	кол. OH ν (O-H)(H ₂ O)
2325 сер.	2400-2280	кол. OH ν (O-H)(H ₂ O)
2040 сл.	2100-2015	кол. OH ν (O-H)(H ₂ O)
1745 сл.	1770-1710	δ НОН
1655 сл.	1680-1620	δ НОН
1520 сер.	1560-1500	Cr-O вал. кол. кінц. гр.
1260 сер.	1290-1200	Ni-O вал. кол. вал. гр.
1340 с.	1400-1280	Ni-O вал. кол. вал. гр.
1250 сл.	1260-1240	Ni-O вал. кол. вал. гр.
1208 сл.	1215-1200	Ni-O вал. кол. вал. гр.
1077 сер.	1100-1050	$\nu_{AS} \text{PO}_4^{3-} (\nu_3)$
1025 сл.	1030-1018	$\nu_{AS} \text{PO}_4^{3-} (\nu_3)$
1000 сл.	1018-982	$\nu_{AS} \text{PO}_4^{3-} (\nu_3)$
970 сл.	982-958	$\nu_S \text{PO}_4^{3-} (\nu_1)$
938 сер.	945-910	$\nu_S \text{PO}_4^{3-} (\nu_1)$
860 сер.	870-848	$\nu_S \text{PO}_4^{3-} (\nu_1)$
780 с.	800-760	Ni-O
739 сл.	745-725	$\nu_{AS} \text{P-O-P}$
705 сл.	710-696	Cr-O
689 сл.	692-672	Cr-O
668 сл.	672-660	Cr-O
645 сл.	650-640	$\delta_{AS} \text{PO}_4^{3-} (\nu_4)$
630 сл.	635-620	$\delta_{AS} \text{PO}_4^{3-} (\nu_4)$
615 сл.	620-610	$\nu_S \text{P-O-P}$
580 сл.	588-578	$\nu_S \text{P-O-P}$
552 сер.	560-548	Ni-O
508 сер.	512-500	Ni-O
463 сл.	460-480	$\delta_S \text{PO}_4^{3-}$
469 сл.	460-480	$\delta_S \text{PO}_4^{3-} (\nu_2)$
475 сл.	460-480	$\delta_S \text{PO}_4^{3-} (\nu_2)$

Відомо, що водневий зв'язок особливо впливає на стан та характер води в кристалогідратах. Причина полягає в тому що в гідраті молекули води приймають участь в утворенні водневого зв'язку або з аніоном солі чи з молекулами води. Зокрема, така участь в утворенні водневого зв'язку з

аніоном призводить до зменшення силової сталої O–H зв'язку в структурі каталізатора. Водночас поляризує дію на воду виявляють також і катіони солі.

Узагальнений аналіз одержаних експериментальних даних ІЧ-спектро-скопичного аналізу свідчить, що в процесі

термічної обробки синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ відбувається поступове зменшення інтенсивності смуг поглинання в області валентних та деформаційних коливань молекул води. Це призводить навіть до їх повного зникнення в продуктах термообробки каталізаторів при $T=973\text{ K}$ і вище. При цьому утворюються ІЧ-спектри, типові для безводних фосфатів.

Складний характер спектрів всіх синтезованих хром-нікель-фосфатних каталізаторів і наявність кількох максимумів поглинання, які відповідають валентним виродженим коливанням ортофосфатного іону, обумовлений, ймовірно, перекручуванням самої структури тетраедра за рахунок сильних водневих зв'язків. Таке ускладнення спектру фосфат-іону, пов'язане із викривленням тетраедру в реальних кристалах та зниженням його симетрії, можливе внаслідок однієї з наступних причин: низькою симетрією оточення; збуренням фосфат-іону молекулами води внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків; відповідною координацією фосфат-іону із катіонами металів. При цьому енергія водневого зв'язку, що утворюється між молекулою води та аніоном солі, збільшується по мірі зростання протонно-акцепторної здатності самого аніону.

Тетраедричний ортофосфат-аніон PO_4^{3-} в даній серії складних оксидних систем, як і для інших досліджених фосфатів [11, 12], володіє значною протонно-акцепторною здатністю, тому в гідратованих фосфатах можливе утворення достатньо міцних водневих зв'язків, що особливо важливо для процесів м'якого окиснення вуглеводнів [13-15]. Найбільш імовірним це стає при наявності в структурі гідрату координованих молекул води, оскільки взаємодія катіону і аніону може взаємно підсилювати один одного [16, 17].

Значна величина розщеплення смуг частот поглинання вироджених типів коливань і велика інтенсивність заборонених по симетрії смуг оксоаніону вказують на утворення координаційних зв'язків. Це обумовлено тим, що відхилення від ідеальної геометрії ліганду в полі центрального атому при координації повинно бути більшим, ніж у

випадку ненаправленого кристалічного поля чи воднево-місткового зв'язування. Також значне розширення смуг поглинання ν_3 та ν_4 PO_4^{3-} -іону може бути наслідком прояву водневих зв'язків між адсорбованими молекулами води та атаками Оксигену PO_4^{3-} -іону.

Аналіз ІЧ-спектрів свідчить і про існування симетричних та асиметричних коливань зв'язків Р-О-Р та валентних коливань Р-ОН-груп. Також спостерігаються і валентні коливання кінцевих груп Ni-O та Cr-O у синтезованих бінарних фосфатах.

На основі одержаних даних можна зробити припущення, що при введенні в фосфат хрому йонів нікелю утворюються поверхневі структури, які відрізняються за будовою від вихідних фосфатів. Це підтверджують і результати диференційно-термічного аналізу та визначення кислотності. Утворення даних структур на поверхні складних оксидів сприяє збільшенню кислотності їх поверхні, а також зміні та зростанню каталітичної активності.

Таким чином проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження показали, що для одержаних каталізаторів характерні смуги, пов'язані з адсорбованою водою у вигляді коливань типу $\nu(\text{O-H}) (\text{H}_2\text{O})$ та δNOH . Можна припустити, що саме наявність цих смуг поглинання обумовлює більш високу каталітичну активність одержаних каталізаторів при 873 K , порівняно з кристалічними структурами прожареними при 972 K і вище, які внаслідок повного зневоднення каталітично інертні в реакції парціального окиснення етану.

Отже, прості та складні синтезовані фосфати, прожарені в більш м'яких умовах тільки до 873 K , мають вищу поверхневу кислотність завдяки вказаній взаємодії води з активними центрами поверхні. Це призводить до утворення бренстедівських кислотних центрів, які й сприяють парціальному окисненню вуглеводнів, що повністю узгоджується з [2, 9, 10, 11-15, 18, 19].

Таким чином одержані ІЧ-спектри дають змогу не тільки здійснити оцінку індивідуальності синтезованих простих фосфатів та ідентифікації окремих сполук в їх сумішах, але й охарактеризувати особливості формування їх структур. Водночас висока чутливість ІЧ-спектроскопії

до особливостей зв'язку протонівмісних груп робить його одним з важливих методів для аналізу форм та характеристики зв'язку молекул води і гідроксильних груп, дослідження особливостей водневого зв'язку в гідратованих фосфатах тощо [7, 8].

Висновки

Отже, завдяки застосованому ІЧ-спектроскопічному методу аналізу при дослідженні синтезованих фосфатних каталізаторів було:

1. Ідентифіковано індивідуальні фосфати хрому та нікелю, а також складні каталітичні системи типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, одержані на їх основі.
2. Досліджено процес гідратації та координації катіонів в структурі зразків.
3. Проаналізовано будову аніонів, особливості їх конфігурації.
4. Визначені частоти, інтенсивність, віднесення і форми коливань в ІЧ-спектрах поглинання та встановлено їх зв'язок з фазовими перетвореннями.
5. Підтверджено, що в кристалічних фосфатах характер смуг поглинання ІЧ-спектрів визначається не тільки будовою аніону, але й кристалічною ґраткою утвореного каталізатора.

Список використаних джерел

1. Бондаренко В.І., Варламов Г.Б., Вольчин І.А., Карп І.М. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. К., 2006. С. 299.
2. Гомонай В.І. Фізико-хімічні основи підбору гетерогенних каталізаторів парціального окислення н-алканів: *Автореф. дис. ... док. хім. наук: 02.00.04, ИФХАН УССР, Київ*, 1990.
3. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Вплив поверхневих властивостей складної оксидної системи типу $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ на каталітичну активність в реакції парціального окислення легких вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32), 59–63.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
5. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. С. 209.

6. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 35.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
8. Накамото К. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
9. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ*, 1996.
10. Golub N., Gomony V., Gomony P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
11. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення нижчих вуглеводнів на фосфатних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 2(34), 75–79.
12. Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Баренблат І.О. Особливості гетерогенного перетворення н-алканів на деяких складних оксидних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 1(29), 64–66.
13. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Фактори, що впливають на утворення кисневмісних сполук при окисненні C_1 - C_2 -вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 76–80.
14. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Механізм каталітичного окиснення C_1 - C_2 -вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 84–88.
15. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
16. Corbridge D.E. The infrared Spectra of some Inorganic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1954, 2, 493–502.
17. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука. 1984. С. 243.
18. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир. 1973. С. 125.
19. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C_1 - C_4 вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.

IR-SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPOSITE OXIDIC CATALYSTS OF TYPE $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

**Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A.,
Kish Yu.Yu., Gusta S.I., Kuznezova A.O.**

The results of the IR spectroscopic method for the analysis of synthesized individual chromium and nickel phosphates and binary complex catalytic systems of the type $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ on their basis made it possible to identify the composition of catalysts and to identify a number of features and patterns. It is established that the studied air-dry orthophosphates in the process of synthesis from solutions crystallize in the form of hydrates. In this case, the water molecules that are part of the crystalline hydrates are not neutral structural elements in the lattice of hydrate, but participate in various interactions with cationic and anionic salt sublattices. The state of water in crystalline hydrates and the method of placement and the nature of the connection of its molecules with other elements of the crystalline lattices significantly influences the process of thermal hydration of formed compounds. It was established that in the process of thermal processing of synthesized complex chromium-nickel-phosphate systems there is a gradual decrease in the intensity of absorption bands in the region of valence and deformation vibrations of water molecules up to their complete disappearance at temperatures of 973 K and above. In this case, infrared spectra are formed, typical for anhydrous phosphates. The complex character of the spectra of all synthesized chromium-nickel-phosphate catalysts and the presence of several absorption maxima corresponding to valent degenerate oscillations of the orthophosphate ion is due to the distortion of the structure itself of the tetrahedron due to strong hydrogen bonds. Such a complication of the phosphate ion spectrum, due to the distortion of the tetrahedron in real crystals and the decrease of its symmetry, is possible due to the low symmetry of the environment; permeation of phosphate ion by water molecules due to the formation of intermolecular hydrogen bonds; appropriate coordination of phosphate ion with cations of metals. At the same time, the energy of the hydrogen bond formed between the water molecule and the anion of salt increases with the growth of the proton-acceptor capacity of the anion itself. The frequency, intensity, assignment and shape of oscillations in IR absorption spectra are determined and their connection with phase transformations is established. The process of hydration and coordination of cations in the structure of samples has been investigated, the structure of anions has been analyzed, and the peculiarities of their configuration have been analyzed.

Keywords: catalysis; catalyst; heterogeneous oxidation; partial oxidation of n-alkanes; C₁-C₄ – hydrocarbons; ethane; ethylene; phosphates.