

С. В. Халамейда

Некоторые особенности неконвективного синтеза V–Mo-оксидных катализаторов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. А. Зажигаловым)

Механохімічною, гідротермальною, мікрохвильовою й ультразвуковою обробками у водному середовищі отримано композиції в системі V_2O_5 – димолібдат амонію. Досліджено хімічні та фазові перетворення, які відбуваються в системі як на стадії синтезу, так і при подальшій термічній обробці. Встановлено утворення прекурсорів каталітично активних фаз та формування мезо-макропоруватої структури.

V–Mo-оксидные композиции разного состава являются основой катализаторов окисления многих органических соединений [1], а также перспективными катодными материалами для литиевых батарей [2]. Исходными веществами при их получении служат, как правило, грубодисперсные оксиды или аммонийные соли ванадия и молибдена [3, 4], а методы приготовления основываются на твердофазных реакциях.

В последнее время предложены новые подходы, позволяющие реализовать более тесное взаимодействие реагентов при синтезе. К таковым относятся гидротермальная и механохимическая обработки (соответственно ГТО и МХО), ограниченно использованные для получения V–Mo–O соединений [5, 6], а также микроволновой (МВО) и сонохимической (ультразвуковой – УЗО) синтезы. Перечисленные подходы принадлежат, с одной стороны, к методам “зеленой химии” [7, 8], а с другой – считаются эффективными способами приготовления нанодисперсных материалов, в том числе и гетерогенных катализаторов [1, 5, 6]. Рассматриваемые методы отличаются способом подвода энергии к системе: для ГТО характерен относительно медленный и неравномерный конвективный нагрев [9], для МВО – практически мгновенный равномерный нагрев среды вследствие диэлектрических потерь [9, 10], при МХО происходит превращение механической энергии в тепловую [11], а для сонохимического – характерно зарождение, рост и разрушение микропузырьков вследствие ультразвукового облучения [10–12]. Последние три процесса можно отнести к методам неконвективной химии [10], для которых характерен дискретно-импульсный ввод энергии [13].

В основе всех указанных методов лежат подобные физико-химические и прежде всего гидротермальные процессы [9–12]. При ГТО и МВО гидротермальные условия реализуются на макроуровне, в результате чего в системе устанавливаются заданная температура и равновесное давление водяного пара. В случае МХО и УЗО высокие температуры и давления возникают импульсно и локально, т. е. на микроуровне – в местах контакта мелющих тел с твердой фазой или в местах разрушения микропузырьков.

Целью работы было исследование некоторых закономерностей и особенностей физико-химических превращений в водной среде для смеси V_2O_5 /димолібдат амонію (ДМА) при МВО, МХО и УЗО и, для сравнения, ГТО, а также при термической обработке (ТО).

В работе использовались грубодисперсные непористые V_2O_5 (ч. д. а.) и ДМА – $(NH_4)_2Mo_2O_7$ (ч. д. а.) (удельная поверхность (S) для V_2O_5 – $6 \text{ м}^2/\text{г}$, для ДМА $< 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$)

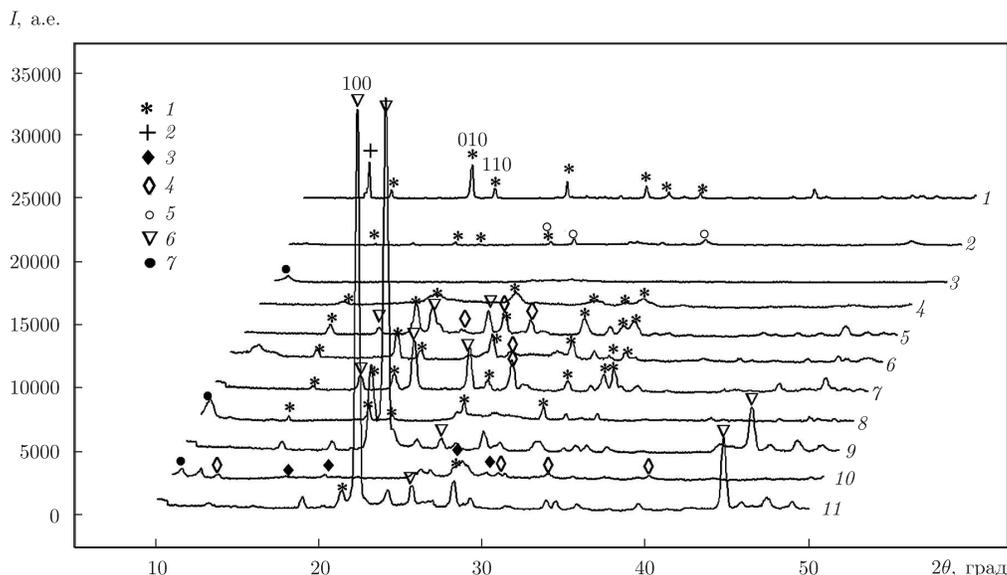


Рис. 1. Дифрактограммы образца V_2O_5/DMO : исходная смесь (1); МХО 2 ч (2); 4 ч (3); тот же после последующей ТО при 400 °С (4), 600 °С (5); УЗО 2 ч (6); тот же после ТО при 600 °С (7); МВО при 225 °С (8); тот же после ТО при 600 °С (9); ГТО при 350 °С (10); тот же после ТО при 600 °С (11). 1 – V_2O_5 ; 2 – ДМА; 3 – MoO_3 (r); 4 – MoO_3 (p); 5 – Mo_9O_{26} ; 6 – V_2MoO_8 ; 7 – гексаванадат аммония

при соотношении $V/Mo = 0,7/0,3$. МХО проводили в течение 1–6 ч в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-6 (“Fritsch”) при 600 об/мин. Для МВО использовался реактор “NANO-2000”, фирма “Plazmatronika”, при микроволновом излучении 650 Вт: температура составляла 200–250 °С, давление – 80–100 атм, продолжительность – 0,5 ч. УЗО в течение 1–2 ч проводили с помощью диспергатора УЗДН при частоте 20 кГц и температуре 80 °С в открытом реакторе [10]. ГТО осуществляли в стальных лабораторных автоклавах из нержавеющей стали емкостью 45 мл при 200–350 °С в течение 5 ч. Образцы подвергались дополнительной ТО при 300–800 °С в течение 2 ч.

Генезис кристаллической и пористой структуры продуктов модифицирования композиции V_2O_5/DMO определяется параллельно протекающими химическими и фазовыми превращениями. Направление и степень протекания этих процессов зависит от вида обработки (способа подвода энергии к системе). Поэтому наблюдаются как общие тенденции физико-химических изменений в структуре композиции, так и особенности, характерные для отдельных способов модифицирования. Как видно из дифрактограмм, приведенных на рис. 1, при всех видах обработки один из компонентов – ДМА полностью разрушился или превратился в другие аммонийные соли, а выделяющийся аммиак способствует как формированию этих аммонийных солей молибдена и ванадия, так и восстановлению образовавшегося MoO_3 до нестехиометрического оксида Mo_9O_{26} – фазы Магнелли (кривая 2). V_2O_5 во всех случаях подвергался частичной аморфизации, а при МХО в течение 1–2 ч – интеркаливанию молекул воды (чему способствует аммиак) в межслоевое пространство: последнее для таких соединений достигает 1,154 нм (для исходного V_2O_5 – 0,574 нм). Это согласуется с литературными данными [2] и подтверждено результатами ДТА–ТГ: при 150–400 °С наблюдалась потеря массы 6–7% и эндозэффект. Более продолжительная МХО привела к полному разрушению структуры V_2O_5 и образованию на его основе гексаванадата аммония (см. кривую 3 на рис. 1).

Подобные данные получены и в результате ГТО в очень жестких условиях: при 350 °С и давлении 150 атм (кривая 10 на рис. 1); в продуктах реакции практически отсутствует V_2O_5 , однако присутствует MoO_3 гексагональной (стабилизированной катионами аммония) и ромбической модификаций, а также один из ванадатов аммония. Парадоксально, что в результате последующей ТО при 350–450 °С (стадия превращения прекурсора в собственно катализатор) именно из образцов, в которых при МХО в течение 4–6 ч полностью исчезает фаза V_2O_5 , образовался твердый раствор замещения на основе V_2O_5 — активная фаза катализаторов окисления и окислительного дегидрирования (см. кривую 4 на рис. 1). Существование твердого раствора подтверждено расчетами параметров решетки V_2O_5 . Эта фаза обладает регулируемыми в широких пределах соотношениями интенсивностей рефлексов V_2O_5 , что важно для структурно-чувствительных реакций [1], и размером кристаллитов в нанодиапазоне — 6–15 нм. Очевидно, формирование твердого раствора связано с тем, что при МХО за счет интенсивного диспергирования и перемешивания компонентов обеспечивается их максимальное взаимодействие. С другой стороны, в результате ТО прекурсора, синтезированного путем ГТО, только часть образовавшегося MoO_3 растворяется в V_2O_5 .

Другая активная фаза V–Mo–O катализаторов — V_2MoO_8 формируется вследствие ТО прекурсоров при 500 °С. Степень ее кристалличности увеличилась на порядок при 600 °С (см. кривые 5, 7, 9, 11 на рис. 1), а соотношение интенсивностей главных рефлексов I_{100}/I_{110} определялось видом предварительной обработки V_2O_5 /ДМА, достигая значения, равного 15–17 для прекурсоров, синтезированных методом ГТО и МВО и 1,25 — путем МХО. При обычном твердофазном синтезе V_2MoO_8 образуется при 600–630 °С с величиной $I_{100}/I_{110} = 1,25–1,65$ [14].

Необходимо также отметить, что как на стадии синтеза прекурсоров, так и при последующем их прокаливании существует возможность варьирования поверхностной ориентации различных кристаллографических плоскостей V_2O_5 , мерой чего является соотношение интенсивностей соответствующих рефлексов на дифрактограммах. Так, содержание на поверхности образцов базальной плоскости (010) V_2O_5 , содержащей ванадильную группу и определяющей каталитические свойства в окислении органических молекул, можно изменять в 8 раз.

Появление всех фаз в результате обработки в воде или термообработке на воздухе подтверждают также данные ИК спектроскопии. Так, образование оксидов молибдена сопровождается присутствием в спектрах полос поглощения (ПП) 869 и 894 cm^{-1} (колебания мостиковых связей Mo–O–Mo), 983 или 995 cm^{-1} (колебания группы Mo–O в триоксиде и нестехиометрических оксидах молибдена соответственно). Формирование твердого раствора приводит к исчезновению ПП, соответствующих MoO_3 и смещению ПП пентаоксида ванадия от 623, 840, 1020 cm^{-1} к 656, 863, 1001 cm^{-1} . Образование фазы V_2MoO_8 подтверждается появлением ПП 474 и 1110 cm^{-1} в $V_2O_4^{2+}$ -группах.

При всех видах модифицирования смеси V_2O_5 /ДМА из грубодисперсных непористых порошков формируется развитая иерархически построенная макромезопористая структура (с мезопористой составляющей, равной 15–20 %, и полным отсутствием микропор) (табл. 1, 2). Прекурсоры с максимальными величинами S и V_{Σ} (общим объемом пор) образуются в результате МВО, с минимальными — после МХО.

В основе формирования каркаса, пористого при всех видах обработки, лежат следующие процессы: 1) коалесценция кристаллитов исходных веществ за счет растворения-осаждения и массопереноса в места контактов кристаллитов, характерная для гидротермальных условий; 2) генерирования пористости в пределах самих кристаллитов при возникновении более

плотных фаз. Макропоры формируются сросшимися кристаллитами реагентов, а мезопоры — в местах контактов кристаллитов в результате переосаждения растворенных форм оксидов и в объеме первичных кристаллитов. В ходе МХО и УЗО дополнительное влияние на оба указанных процесса оказывают динамические воздействия, в результате которых кристаллиты упаковываются в каркасе более плотно, и поэтому значения S и V_{Σ} для прекурсоров, полученных этими способами, являются наименьшими. Благодаря анализу микрофотографий СЭМ, приведенных на рис. 2, установлено, что пористые агрегаты образовывались из хаотично упакованных частиц различной формы и размера. Морфология этих частиц определяется видом обработки. Если исходный V_2O_5 состоит из кристаллов, имеющих форму призмы с длиной 10–15 мкм, шириной 1 мкм и толщиной около 100 нм (снимок не приведен), то после ГТО и МВО частицы представляют собой стержни длиной 1–10 мкм, диаметром 1 мкм и меньше (см. рис. 2, а, в), а МХО и УЗО способствуют формированию частиц неправильной, но непродолговатой формы размером 0,5–2,0 мкм (см. рис. 2, б, г). Наблюдаемое различие может быть связано с диспергирующим влиянием МХО и УЗО.

Последующая ТО прекурсоров сопровождается фазовыми превращениями, в том числе разложением аммонийных солей. Поэтому на данной стадии роль второго механизма образования пористости резко возрастает, причем наблюдается тенденция к росту величин S и V_{Σ} до определенной температуры ТО, при которой завершается термолит аммонийных соединений, что видно из данных табл. 2 и рис. 3. Выше этой температуры преобладающими становятся процессы собирательной рекристаллизации и спекания.

Интересно, что ТО механической смеси V_2O_5 /ДМА не сопровождается формированием заметной пористости, и система сохраняет свободно-дисперсное (порошкообразное) состоя-

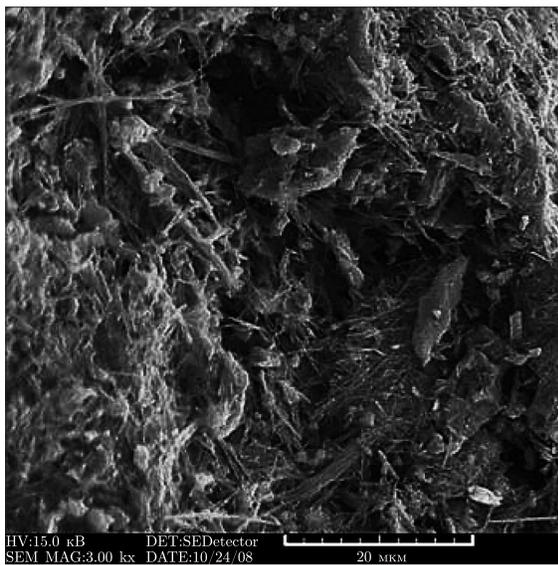
Таблица 1. Влияние продолжительности МХО на изменение некоторых характеристик смеси V_2O_5 /ДМА

Время обработки, ч	РФА			S , м ² /г	Параметры пористой структуры				
	I_{010}/I_{110}	D_{010} , нм	D_{110} , нм		объем пор, мл/г			диаметр пор, нм	
					V_{Σ}	V_{ma}	V_{me}	d_{ma}	d_{me}
0	2,1	30,7	29,0	4,5	—	—	—	—	—
1	1,05	20,6	27,0	3,0	0,10	0,090	0,010	516	10,0
2	0,95	26,1	25,6	5,0	0,23	0,215	0,015	600	12,0
4	Фаза V_2O_5 отсутствует			15,0	0,29	0,230	0,060	557	50,5; 102
6	То же			11,0	0,25	0,215	0,035	533	51,0; 92,0

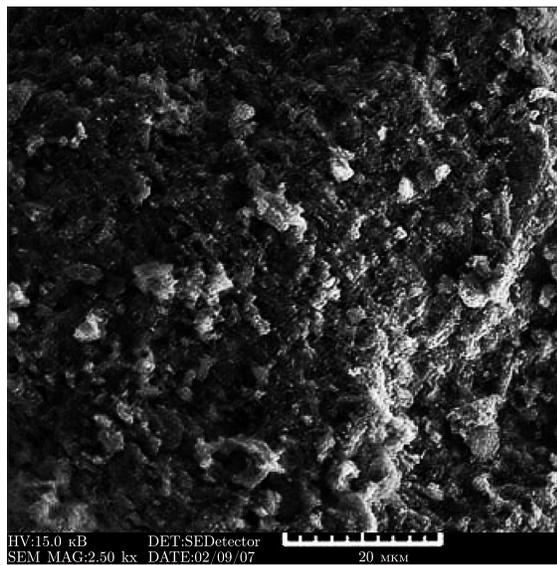
Примечание. I_{010}/I_{110} — соотношение интенсивностей рефлексов кристаллографических граней V_2O_5 ; D — размер кристаллитов V_2O_5 в направлении соответствующих плоскостей.

Таблица 2. Параметры пористой структуры прекурсоров, полученных разными способами, и оксидных композиций на их основе

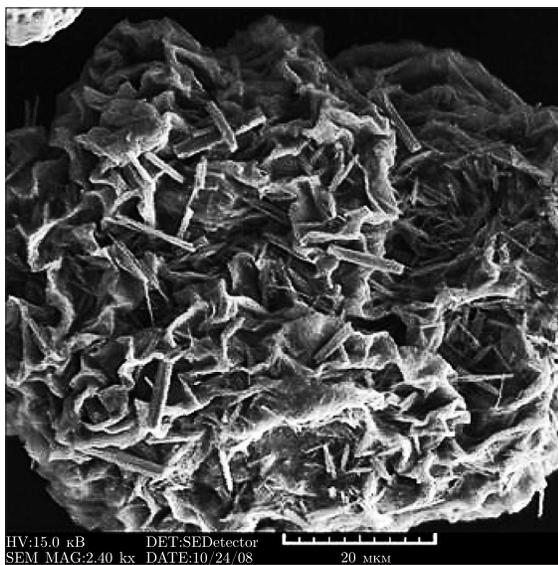
Обработка	t , °С	Прекурсор		ТО при 300 °С		ТО при 400 °С		ТО при 500 °С	
		S , м ² /г	V_{Σ} , мл/г	S , м ² /г	V_{Σ} , мл/г	S , м ² /г	V_{Σ} , мл/г	S , м ² /г	V_{Σ} , мл/г
МВО	200	30	1,10	38	1,06	45	1,16	39	1,05
	225	42	1,08	40	0,91	42	0,82	46	0,98
	250	35	1,15	31	0,85	30	0,77	38	1,00
ГТО	200	14	0,28	32	0,47	38	0,45	30	0,69
	250	20	0,43	29	0,56	33	0,55	40	0,78
	300	36	0,51	30	0,66	40	0,68	31	0,90
	350	21	0,49	21	0,60	26	0,44	33	0,96
УЗО	80 (1 ч)	13	0,40	15	0,44	20	0,48	25	0,61
	80 (2 ч)	14	0,39	18	0,42	23	0,50	28	0,56



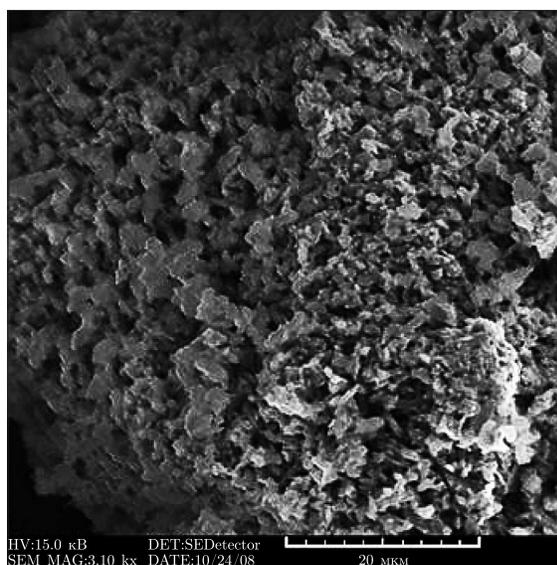
a



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов $V_2O_5/ДМА$ (СЭМ): ГТО при $350\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч (*a*); МХО 4 ч (*б*); МВО при $250\text{ }^\circ\text{C}$, 80 атм, 0,5 ч (*в*); УЗО при $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч (*г*)

ние: очевидно, мелкие поры, образующиеся в результате выделения аммиака в отсутствие воды подвергаются спеканию. В результате этого величина удельной поверхности продуктов не превышает $7\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$. С другой стороны, при всех видах обработки в водной среде за счет расклинивающего давления воды (эффект Ребиндера) образуются крупные поры, которые спекаются при значительно более высокой температуре.

Таким образом, в отличие от обычного твердофазного синтеза, ГТО, МВО, МХО и УЗО позволяют трансформировать исходные грубодисперсные непористые V- и Mo-содержащие реагенты в прекурсоры, обладающие развитой и иерархически построенной мезо-макропористой структурой. В результате последующей термообработки формирование V–Mo–O

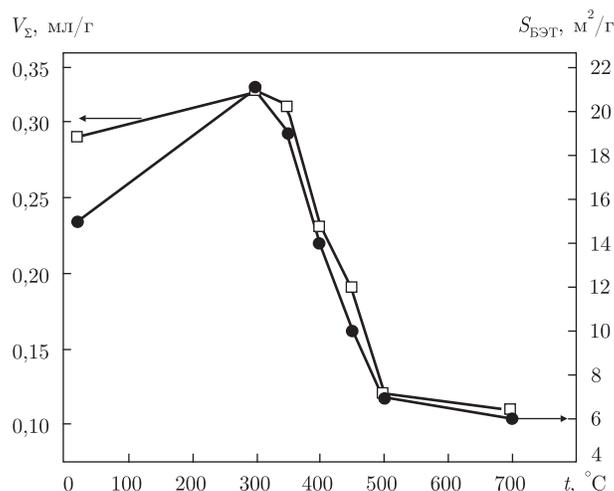


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности и суммарного объема пор для образца V_2O_5 /ДМА после МХО (4 ч) от температуры его прокаливания

каталитически активных фаз с регулируемыми характеристиками происходит при более низкой температуре.

1. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига. 2004. – 679 с.
2. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 180 с.
3. Молчанов В. В., Плясова Л. М., Лапина О. Б., Зайковский В. И. Новые соединения в системе $MoO_3 - V_2O_5$ // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, № 9. – С. 1225–1229.
4. Нейман А. Я., Трафиева М. Ф., Костиков Ю. П. Химизм и маршруты массопереноса при формировании фаз системы V_2O_5/MoO_3 // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 10. – С. 1582–1595.
5. Ueda W., Oshihara K. Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo–V–M–O oxide catalysts // Appl. Catal. A. – 2000. – **200**. – P. 135–143.
6. Зажигалов В. А., Халамейда С. В., Литвин Н. С. и др. Влияние механохимической обработки смеси оксидов V_2O_5/MoO_3 на их свойства // Кинетика и катализ. – 2008. – **49**, № 5. – С. 692–701.
7. Wieczorek-Ciurawa K., Gamrat K. Mechanochemical synthesis as an example of green processes // J. Therm. Anal. and Calorim. – 2007. – **88**, No 1. – P. 213–217.
8. Cintas P., Luche J. L. Green Chemistry. The sonochemical approach // Green Chemistry. – 1999. – **1**. – P. 115–125.
9. Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology // Progr. in Crystal Growth and Characterization of Mater. – 2007. – **53**. – P. 117–166.
10. Varma R. S. “Greener” chemical synthesis using mechanochemical mixing or microwave and ultrasound irradiation // Green Chem. Lett. and Rev. – 2007. – **1**. – P. 20–30.
11. Boldyrev V. V. Mechanochemistry and sonochemistry // Ultrasonics Sonochem. – 1995. – **2**, No 2. – P. 143–145.
12. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ibid. – 2004. – **11**. – P. 47–55.
13. Долинский А. А., Басок Б. И. Дискретно-импульсный ввод энергии в теплотехнологиях. – Киев: ИТТФ НАН Украины, 1996. – 208 с.
14. Eick H. A., Kihlberg L. The crystal structure of V_2MoO_8 // Acta Chem. Scand. – 1966. – **20**. – P. 1658–1666.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 15.01.2010

S. V. Khalameida

Some peculiarities of non-convectonal synthesis of V–Mo-oxide catalysts

The compositions in the V_2O_5 – ammonium dimolybdate system have been prepared by means of mechanochemical, hydrothermal, microwave, and ultrasonic treatments in the aqueous medium. The chemical and phase transformations occurring in the system on the synthesis stage and during the subsequent thermal treatment are investigated. The formation of precursors of catalytically active phases and the development of a meso-macroporous structure are established.