

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$
В РАЗЛОЖЕНИИ ИЗОБУТАНОЛА© 2020 г. Е. И. Князева^{а,*}, А. И. Пылинина^а, И. И. Михаленко^а^а Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*e-mail: knyazeva-ei@rudn.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

Исследовано влияние кристаллической структуры на каталитические свойства сложных цирконий-содержащих ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ в разложении изобутанола. Сложные оксиды получены твердофазным синтезом и исследованы методами ИК-спектроскопии, РФА, РФС и РФЭС. Показано, что каталитическая активность перовскита $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ в дегидрировании изобутанола увеличивается с ростом содержания ионов циркония(IV) и фазовыми изменениями $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$; наиболее активна высокопроводящая γ -фаза. Установлено, что увеличение дегидрирующей активности образцов связано со снижением энергии активации реакции и изменением состояния носителей тока твердого раствора.

Ключевые слова: сложные ванадаты висмута, каталитическая активность, изобутанол

DOI: 10.31857/S0044453720090137

Последние несколько десятилетий внимание исследователей привлекает новый класс твердых электролитов с кислород-ионным типом проводимости. Данные материалы получили название фаз Ауривиллиуса [1], к которым можно отнести достаточно большое семейство висмутосодержащих слоистых перовскитоподобных материалов [2–4]. Чистый и модифицированный катионами различной природы ванадаты висмута образуют семейство соединений BiMEVOX , которые в настоящее время активно исследуются [5, 6]. В качестве Me могут быть использованы катионы практически любого зарядового состояния (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} и др.).

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 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n \times 2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов $[\text{VO}_{3.5-\delta}\square_{0.5+\delta}]_n^{n \times 2-}$, имеющими “естественные” вакансии анионной подрешетки (\square), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Слои $[\text{VO}_{3.5-\delta}\square_{0.5+\delta}]_n^{n \times 2-}$ разбиты в ряды из тетраэдров и кислород-дефицитных октаэдров. Кислородные вакансии, которые вовле-

чены в ионную проводимость, расположены в центральной части вокруг атомов ванадия в октаэдрах [2].

Замещение ионов ванадия на катионы d -металлов оказывает влияние на структурный тип перовскитов [7]. При небольшом содержании допирующего иона твердые растворы кристаллизуются в α -моноклинной или β -орторомбической модификации, при увеличении концентрации катиона происходит образование γ -тетрагональной высокопроводящей модификации [5]. Модифицирование составов твердых оксидов путем замещения катионов V^{5+} преимущественно направлено на стабилизацию тетрагональной модификации, у которой наблюдаются наибольшая проводимость при наименьшем значении энергии активации [8] и, как следствие, высокая активность ионов кислорода.

Сложные ванадаты висмута 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. Твердые электролиты с перовскитоподобной структу-

Таблица 1. Результаты физико-химических методов исследования катализаторов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$

Рентгено-фазовый анализ [14]						
Параметры ячеек	$x_{\text{Zr}} = 0.05$		$x_{\text{Zr}} = 0.10$		$x_{\text{Zr}} = 0.15$	
$a, \text{Å}$	5.54		5.55		5.56	
$b, \text{Å}$	5.60		5.59		5.59	
$c, \text{Å}$	15.34		15.42		15.44	
$V, \text{Å}^3$	475.9		478.4		479.9	
Рентгено-флуоресцентная спектроскопия (%)						
Элемент	$x_{\text{Zr}} = 0.05$		$x_{\text{Zr}} = 0.10$		$x_{\text{Zr}} = 0.15$	
	анализ	расчет	анализ	расчет	анализ	расчет
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
Состав по анализу	$\text{Bi}_{3.97}\text{V}_{2.18}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{3.99}\text{V}_{2.09}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_{4.01}\text{V}_{2.00}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_{11-\delta}$	
По стехиометрии	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$		$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	
Рентгенофотоэлектронная спектроскопия						
$\text{Bi}_4\text{V}_{2-2 \times 0.15}\text{Zr}_{2 \times 0.15}\text{O}_{11-\delta}$						
Величина	C1s	O1s	Bi4f	V2p	Zr3d	
Исходная поверхность						
$c, \text{ат. \%}$	62.64	25.81	9.58	1.65	0.32	
$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	284.0	530.5	164.2	517.0	174.6	
После катализа						
$c, \text{ат. \%}$	70.00	26.89	1.58	1.53	—	
$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	283.3	530.1	163.9	516.8	—	

рой являются хорошими катализаторами реакций окисления, например, удаления выхлопных газов от дизельного топлива [9–11], а также реакций окисления-восстановления субстратов различной природы [12, 13].

Несмотря на большой объем данных по структурным и электрофизическим характеристикам BiMEVOX , в литературе очень ограничено количество работ, посвященных изучению взаимосвязи их структурных и каталитических свойств.

Цель данной работы — исследование влияния кристаллической структуры на каталитические свойства сложных цирконийсодержащих ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIZRVOX) в разложении изобутанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перовскитоподобные твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Zr}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ ($x_{\text{Zr}} = 0.05$ (**1**), 0.10 (**2**), 0.15 (**3**)) были получены методом твердофазного синтеза в работе [14].

Методом ИК-спектроскопии была подтверждена идентичность кристаллических структур смешанных оксидов висмута, ванадия и циркония [14]. В спектрах имеются две полосы поглощения: в интервале $670\text{--}870 \text{ см}^{-1}$, которые характеризуют валентные колебания связи $\text{V}\text{--}\text{O}$ в полиэдрах VO_4 , и в области $420\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связей $\text{V}\text{--}\text{O}$ в октаэдре VO_6 . В спектрах BIZRVOX с $x_{\text{Zr}} = 0.05$ проявляется полоса поглощения $\sim 580\text{--}630 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связи $\text{V}\text{--}\text{O}$ в полиэдре VO_5 . Полученные данные указывают на изоструктурность данного образца.

Результаты физико-химических методов исследования твердых оксидов BIZRVOX приведены в табл. 1.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) определены фазовый состав и параметры кристаллической структуры (дифрактометр ДРОН-3М). Образец **1** представлял моноклинную модификацию (α -фазу), **2** — ромбическую (β -фазу), **3** — тетрагональную (γ -фазу). Увеличение объема

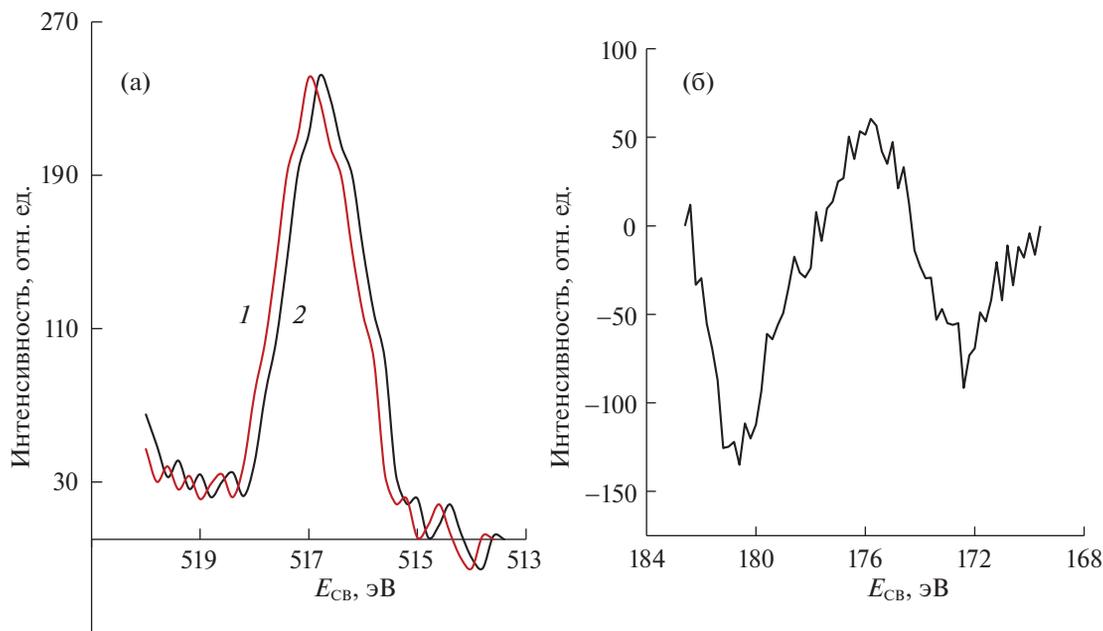


Рис. 1. Спектры РФЭС элементов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (1 – исходная поверхность, 2 – после катализа): $\text{V}2p$ (а); $\text{Zr}3d$ (б, до катализа).

элементарной ячейки BIZRVOX с ростом x_{Zr} , объясняется присутствием в подрешетке ванадия ионов циркония с большим радиусом.

Брутто-состав BIZRVOX анализировали на рентгеновском флуоресцентном спектрометре Clevor C-31. Для всех образцов BIZRVOX установлено несколько близкие к стехиометрическим содержания ванадия (превышение не более чем на 10%). Содержание висмута и циркония в расчете и эксперименте одинаково (расхождение на 2–3%).

Методом РФЭС (спектрометр XSAM-800) проводили элементный анализ поверхности $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и зарядовые состояния элементов до и после катализа. Из табл. 1 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 не равно стехиометрическому. Состав поверхности и состав объема отличаются и составляют $\text{Bi}_4\text{V}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ соответственно. Рентгенофотоэлектронные спектры ванадия и циркония показаны на рис. 1. Зарядовые состояния элементов – висмут, ванадий и цирконий (шумный спектр $\text{Zr}3d$) находятся в степени окисления ниже +3, +5 и +4 соответственно. После катализа положение максимумов $\text{V}2p$ смещено в сторону меньших энергий (~ 0.5 эВ), что указывает на частичное восстановление катионов ванадия в поверхностном слое [15, 16].

Каталитические превращения изобутанола изучали в интервале температур 200–400°C на

установке проточного типа с хроматографическим анализом продуктов разложения спирта (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, колонка с Porapak Q) [17]. Катализатор массой 30 мг в виде тонкого слоя помещали на пористый стеклянный фильтр микрореактора. Барботажную смесь паров спирта и гелия подавали в реактор со скоростью 1.2 л ч⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На исходной поверхности катализаторов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, где $x_{\text{Zr}} = 0.05, 0.10$ и 0.15 , протекает только реакция дегидрирования с образованием изобутанала. Влияние температуры на степень превращения спирта (W , %) в изобутаналь представлено на рис. 2. Конверсия изобутанола линейно увеличивается с ростом содержания x_{Zr} 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 (рис. 2, табл. 2), катализатор β -фазы снижает ее в 2 раза, и только на γ -фазе наблюдается увеличение активности у “рабочей” поверхности на 25%.

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

С ростом содержания x_{Zr} и изменением структуры сложного оксида линейно снижается значе-

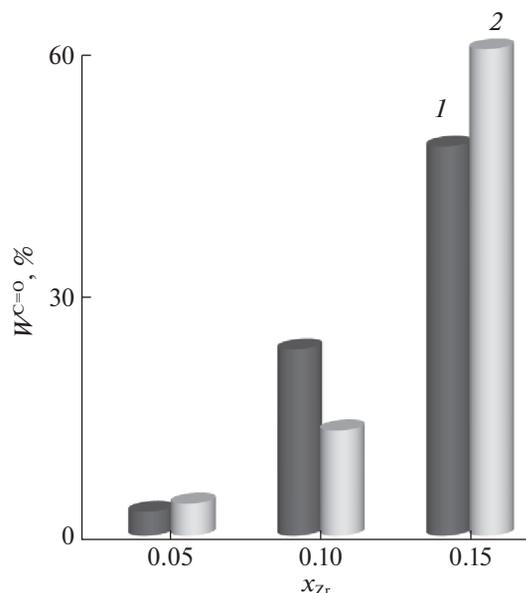


Рис. 2. Степень превращения спирта в альдегид на исходной поверхности (1) и в повторном опыте (2) на $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ при 400°C .

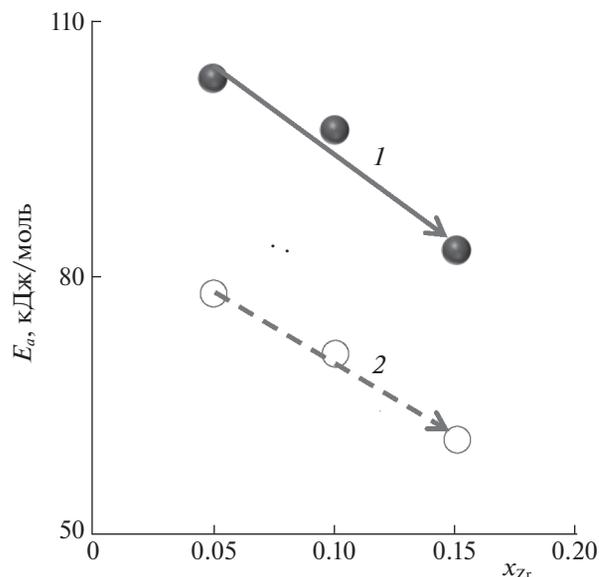


Рис. 3. Влияние содержания циркония на энергию активации образования изобутанала на исходной поверхности (1) и в повторном (2) опыте.

ние энергии активации $E_a^{C=O}$ реакции образования изобутанала в первом и повторном опытах (табл. 2, рис. 3), что согласуется с увеличением степени превращения спирта. На исходной поверхности у образца γ -фазы энергия активации реакции в ~ 1.2 раза ниже, чем у α -, β -образцов. С ростом содержания циркония x_{Zr} линейно уменьшается и логарифм предэкспоненциального множителя реакции $\ln N_0$, связанный с числом активных центров катализа. Следовательно, ионы циркония(IV) и ванадия(V) входят в состав каталитически активного центра. Известно, что образование альдегида проходит через образование алкоксидной группировки, а лимитирующие стадии – восстановление и реокисление каталитически активного иона-допанта с изменением степени окисления [18]. Поэтому введение ионов Zr^{4+} способствует формированию сложных центров

Таблица 2. Каталитическая активность перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIZRVOX) при дегидрировании изобутанола на исходной поверхности (I) и в повторном опыте (II) при $x_{Zr} = 0.05, 0.10$ и 0.15

Величина	I			II		
	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
	α	β	γ	α	β	γ
$W_{350^\circ\text{C}}, \%$	5	21	37	2	7	25
$E_a^{C=O}, \text{кДж/моль}$	103	97	83	78	71	61
$\ln N_0$	-2.1	-2.5	-3.0	-9.8	-10.2	-10.6

Zr-O-V , с последующим частичным восстановлением катионов ванадия, что подтверждается данными РФЭС. С другой стороны, увеличение числа носителей тока (анионов O^{2-}) благоприятно для реакции дегидрирования [19], что также подтверждает их участие в образовании комплексов, из которых образуется изобутаналь. По всей видимости, активным центром исследуемых цирконийсодержащих ванадатов висмута следует рассматривать ионные пары $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{V}^{5+}-\text{O}^{2-}$, поскольку на активность влияют и проводящие свойства перовскита.

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

Таким образом, каталитическая активность перовскитов семейства BIZRVOX в реакции дегидрирования изобутанола зависит от типа кристаллической структуры (содержания ионов циркония(IV)) и наиболее активной является высокопроводящая аниондефицитная тетрагональная γ -фаза. Увеличение дегидрирующей активности образцов в ряду фаз $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ связано со сниже-

нием энергии активации реакции и изменением состояния носителей тока твердого раствора (ионов O^{2-}), входящих в состав активных центров $Zr^{4+}-O^{2-}$ и $V^{5+}-O^{2-}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00928. Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН “5-100”.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurivillius B.* // *Arkiv. Kemi.* 1949. V. 1. № 54. P. 463.
2. *Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Зарубин И.А., Шуваева Е.Т. и др.* // *Электронный научный журнал “Исследовано в России”.* 2007. С. 291.
3. *Belousov V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. № 10. P. 934.
<https://doi.org/10.1070/RCR4741>
4. *Nitin Labhassetwar, Govindachetty Saravanan, Suresh Kumar Megarajan, Nilesh Manwar et al.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. V. 16. P. 13.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/036002>
5. *Мурашева В.В., Полетаева Н.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 12. С. 1980.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610120090>
6. *Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В. и др.* // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 5. С. 547.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509050024>
7. *Abrahams I., Krok F.* // *J. Mater. Chem.* 2002. № 12. P. 3351.
<https://doi.org/10.1039/b203992n>
8. *Lasure S., Vemochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G. et al.* // *Solid State Ionics.* 1996. V. 90. P. 117.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00412-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00412-2)
9. *Löfberg A., Bodet H., Pirovano C., Steil M.C. et al.* // *Topics in Catalysis.* 2006. V. 38. № 1–3. P. 169.
<https://doi.org/10.1007/s11244-006-0082-x>
10. *Munder B., Ye Y., Rihko-Struckmann L., Sundmacher K.* // *Catalysis Today.* 2005. V. 104. P. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.055>
11. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А., Батуев Л.Ч. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005. Т. 13. С. 779.
12. *Goodenough J.B.* // *Rep. Prog. Phys.* 2004. V. 67. P. 1915.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
13. *Vannier R.V., Pernot E., Anne M., Isnard O. et al.* // *Solid State Ionics.* 2003. V. 157. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00202-3)
14. *Мурашева В.В.* Твердые растворы на основе ванадата висмута со структурой фаз Ауривиллиуса: синтез, структурные особенности, физико-химические свойства: Дис... канд. хим. наук. М.: РУДН, 2012. 206 с.
15. *Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A. et al.* NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20. Version 4.1 (Web Version). 2012.
16. *Juan Su, Xiao-Xin Zou, Guo-Dong Li, Xiao Wei et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 8064.
<https://doi.org/10.1021/jp200274k>
17. *Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhailenko I.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 6. P. 935.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412060210>
18. *Saad L., Riad M.* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2008. V. 6. P. 997.
<https://doi.org/10.2298/JSC0810997S>
19. *Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhailenko I.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. P. 560.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413040237>