

УДК 542.973:546.56'742'185-383

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., ст. викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;
Кузнєцова А.О., асп.; Гурч А.В., студ.

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,
м. Ужгород, Україна; e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Встановлено, що частоти та інтенсивності смуг поглинання ІЧ-спектрів одержаного повітряно-сухого зразка 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂ та прожареного при оптимальній температурі термообробки 600°C характеризуються значним поглинанням в області валентних (3460-3020 см⁻¹) та деформаційних (2360-1400 см⁻¹) коливань гідроксильних ОН-груп молекул води. Валентні коливання фосфат-іону найбільше проявляються в продуктах дегідратації у вигляді чітких смуг в області частот поглинання 1110-410 см⁻¹. Для дослідженого зразка спостерігаються три смуги поглинання в області: 3188,72 см⁻¹, 1621,84 см⁻¹ та 1434,78 см⁻¹. Вони підтверджують існування двох видів молекул кристалогідратної води, які характеризуються різними енергіями водневого зв'язку. У процесі термічної обробки синтезованого зразка у інтервалі температур 120-700°C відбувається процес дегідратації. При цьому на одержаних ІЧ-спектрах поступово зменшуються інтенсивності смуг поглинання в області валентних та деформаційних коливань молекул води. Явище ускладнення спектру ортофосфат-іону додатковими смугами поглинання очевидно пов'язане із викривленням структури тетраедру в реальних кристалах та зниженням його симетрії. Воно може бути наслідком як низької симетрії оточення, так і збурення аніону ортофосфату PO₄³⁻ молекулами води при виникненні міжмолекулярних водневих зв'язків. Також це може бути обумовлене можливою додатковою координацією ортофосфатного аніону з катіонами металів Cu²⁺ та Ni²⁺. Прожарювання зразка при кінцевій температурі термообробки 700°C призводить до одержання безводної ортофосфатної системи. Це призведе і до зниження величини поверхневої кислотності та каталітичної інертності зразка.

Ключові слова: каталізатор; гетерогенний каталіз; фосфати; складні оксиди; окиснення; n-алкани; вуглеводні; етан; етилен; ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Етилен C₂H₄ належить до особливо важливих сировинних ресурсів, на основі яких відбувається синтез більш цінних з практичної точки зору продуктів. На сьогоднішній день основним вуглеводневим джерелом для одержання C₂H₄ залишається природний газ.

Це актуалізує створення нових високо-селективних каталізаторів для зазначеного перетворення. Розробка критеріїв цілеспрямованого наукового підбору каталізаторів вимагає детального вивчення їх фізико-хімічних властивостей. До базових сучасних методів дослідження складних ортофосфатних каталітичних систем належить ІЧ-спектроскопія. Зокрема, форми та тип

хімічного зв'язку молекул води та гідроксильних груп у структурі каталізатора дає змогу визначити саме ІЧ-спектроскопічний метод аналізу.

Тому метою даної роботи було дослідження за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу впливу умов синтезу на склад, формування структури та утворення поверхневих комплексів для вперше синтезованого складного ортофосфатного каталізатора 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂.

Методика експерименту

Індивідуальні ортофосфати купруму (II) й нікелю (II) та складну каталітичну систему вихідного складу 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂ одержували

згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [1, 2].

Синтезовані фосфатні каталізатори досліджували ІЧ-спектроскопічним методом згідно традиційної методики. Реєстрацію ІЧ-спектрів каталізаторів здійснювали за допомогою спектрометра “Agilent Cary 630 FTIR” в інтервалі частот 4000-400 cm^{-1} з щільною програмою 2,0-2,5 cm^{-1} . Зразки каталізаторів готували за загальноприйнятою методикою шляхом пресування з бромідом калію. Для ідентифікації ІЧ-спектрів використовували літературні джерела [3-5].

Результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані використаних нами сучасних методів фізико-хімічного аналізу: РФА та ДТА засвідчили [1, 2], що після висушування на повітрі купрум (II) фосфат, який модифікований еквівалентною кількістю нікель (II) фосфату, є кристалогідратом, як і індивідуальні ортофосфати купруму (II) та нікелю (II). При цьому вихідний склад утвореної бінарної каталітичної системи кристалогідратної структури відповідає формулі $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1, 2].

Як відомо, водночас особливо важливу інформацію щодо аналізу різних форм та характеру зв'язку молекул води в структурі каталізатора, а також його гідроксильних груп, особливостей водневого зв'язку в гідратованих фосфатах дають результати саме ІЧ-спектроскопічного методу аналізу гетерогенних каталізаторів [3-5]. Це обумовлено особливо високою чутливістю методу ІЧ-спектроскопії щодо особливостей зв'язку протонівмісних груп в структурі твердої фази [6-11]. Тому даний метод є одним із найважливіших, а аналіз експериментальних даних відповідних ІЧ-спектрів синтезованого каталізатора дає змогу виявити ряд його характерних особливостей, які обумовлюватимуть кислотні властивості зразка.

Оскільки процес термічної обробки теж суттєво впливає на всі відповідні фізико-хімічні параметри фосфатного каталізатора, тому доцільно було дослідити не тільки

вихідний повітряно-сухий зразок синтезованого складного купрум-нікельфосфатного каталізатора, але й прожарені при відповідних температурах термічної обробки в інтервалі 120-700 $^{\circ}\text{C}$ зразки.

Для можливості кращого порівняльного аналізу щодо впливу температури на процес формування поверхневих структур та активних кислотних центрів відповідної сили та їх природи, доцільно привести результати ІЧ-спектроскопічного аналізу як вихідного синтезованого модифікованого зразка, висушеного після відмивання на повітрі, так і каталізатора, одержаного при оптимальній температурі термообробки. Саме такий каталізатор виявлятиме в каталітичному процесі парціального окиснення етану в цінні продукти найкращі каталітичні властивості, що підтверджують попередні дослідження.

Тому віднесення, частоти та інтенсивності смуг поглинання ІЧ-спектрів одержаного вихідного повітряно-сухого зразка купрум-нікельфосфатної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ та її зразка, прожареного при оптимальній температурі термообробки (600 $^{\circ}\text{C}$) приведені в табл. 1.

Вони свідчать, що як і для інших синтезованих нами складних фосфатних каталітичних систем [12], на одержаних зразках бінарної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ІЧ-спектри досліджуваних фосфатних каталізаторів характеризуються інтенсивним поглинанням в області валентних (3460-3020 cm^{-1}) та деформаційних (2360-1400 cm^{-1}) коливань гідроксильних ОН-груп молекул води. Валентні коливання фосфат-іону найбільше проявляються в продуктах дегідратації у вигляді чітких смуг в області частот поглинання 1110-410 cm^{-1} .

Для водневого зв'язку його характерними проявами в коливальному спектрі води є фіксування низькочастотного зсуву. А також спостерігається зростання інтенсивності та розширення смуги валентних коливань ОН-груп. Саме ці важливі зміни в ІЧ-спектрі води служать характерним критерієм щодо участі молекул H_2O в утворенні водневого зв'язку в структурі каталізатора.

Таблиця 1. Віднесення, частоти та інтенсивність смуг поглинання ІЧ-спектрів зразків каталізатора 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂

Віднесення смуг поглинання	Частота (см ⁻¹) та інтенсивність смуг поглинання	Віднесення смуг поглинання	Частота (см ⁻¹) та інтенсивність смуг поглинання
Вихідний продукт		Продукт термообробки при 600°C	
$\nu(\text{O-H}(\text{H}_2\text{O}))$	3188,72 с. ш.	$\delta(\text{HOH})$	2315,12 сл.
$\delta(\text{HOH})$	1621,84 сл. ш. 1434,78 сер.	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_4 (\nu_3)$	1005,70 с. ш. 946,88 с. ш.
$\nu_{\text{as}}\text{PO}_4 (\nu_3)$	987,38 с. ш.	$\gamma(\text{POH})$	639,29 сл.
$\gamma(\text{POH})$	733,78 сер. 636,43 сер.	$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4) (\nu_4)$	599,75 сер. ш. 569,86 сл. 542,86 сл. 524,54 сл. 505,26 сл. 490,79 сл.
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4) (\nu_4)$	556,36 сл. 503,33 сл. 490,79 сл.		484,05 сл. 464,76 сл. 452,23 сл. 426,19 сл. 412,69 сл. 401,12 сл.
$\delta_s(\text{PO}_4) (\nu_2)$	482,12 сл. 473,44 сл. 463,80 сл. 438,73 сл. 430,05 сл. 417,51 сл. 403,05 сл.	$\delta_s(\text{PO}_4) (\nu_2)$	

Аналіз одержаного ІЧ-спектра складної повітряно-сухої фосфатної каталітичної системи 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂ свідчить про наявність трьох смуг поглинання в області: 3188,72 см⁻¹, 1621,84 см⁻¹ та 1434,78 см⁻¹. Вони підтверджують, що молекули води, які входять до складу вихідної твердої фази, енергетично нерівноцінні [3-5]. Це свідчить про існування двох видів молекул кристалогідратної води, які характеризуються різними енергіями водневого зв'язку [3-11].

Водночас утворений водневий зв'язок має вагомий вплив на стан H₂O в фосфатних кристалогідратах. Це обумовлено тим, що молекули води в структурі каталізатора приймають безпосередню участь в утворенні водневого зв'язку або з аніоном солі, або з іншими сусідніми молекулами води. При цьому участь в утворенні водневого зв'язку з аніоном солі призводить до зменшення силової сталої O–H зв'язку. Також активну поляризуючу дію на молекули води виявляють і катіони, особливо d-металів.

Однак в процесі термічної обробки синтезованого купрум-нікельфосфатного зразка у вказаному інтервалі температур (120-700°C), як і прогнозувалось, внаслідок нагрівання відбувається процес дегідратації з

поступовим виділенням адсорбційної та кристалогідратної води при відповідних температурах термообробки. Це повністю підтверджується відповідними результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів даного складного каталізатора [1, 2]. Водночас даний процес термічної обробки каталітичної системи 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂ супроводжується поступовим зменшенням інтенсивності смуг поглинання в області валентних та деформаційних коливань молекул води на відповідних ІЧ-спектрах зразків. Тому при досягненні оптимальної температури термообробки (600°C) на одержаному ІЧ-спектрі вже відсутнє валентне коливання OH-груп молекул води $\nu(\text{O-H}(\text{H}_2\text{O}))$. Однак ще спостерігається одна смуга поглинання слабкої інтенсивності в області 2315,12 см⁻¹, що характеризує деформаційне коливання води $\delta(\text{HOH})$, як і для вихідного повітряно-сухого зразка каталізатора.

Прожарювання складної каталітичної системи 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂ при кінцевій температурі термообробки (700°C) призводить до одержання безводної ортофосфатної системи [1, 2]. Це підтверджується і результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу, оскільки відповідний ІЧ-спектр

даного каталізатора не містить вже смуг поглинання навіть в області деформаційного коливання води $\delta(\text{HOH})$. Оскільки кислотність фосфатного каталізатора відіграє вирішальну роль в процесі парціального окиснення етану в цінні продукти, тому слід очікувати, що це призведе і до зниження величини поверхневої кислотності та каталітичної інертності зразка в даному процесі.

Для аніону ортофосфату PO_4^{3-} в структурі як вихідного повітряно-сухого зразка, так і прожареного при оптимальній температурі (600°C) складної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ спостерігаються три фундаментальні коливання: одне симетричне деформаційне, двічі вироджене коливання $\delta_s(\text{PO}_4)$ (ν_2) та два антисиметричні: валентне, тричі вироджене коливання $\nu_{\text{as}}\text{PO}_4$ (ν_3) та деформаційне, тричі вироджене коливання $\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ (ν_4).

Явище ускладнення самого спектру ортофосфат-іону додатковими смугами поглинання очевидно пов'язане із викривленням структури тетраедру в реальних кристалах та зниженням його симетрії. Воно може бути наслідком як низької симетрії оточення, так і збурення аніону ортофосфату PO_4^{3-} молекулами води при виникненні міжмолекулярних водневих зв'язків. Також це може бути обумовлене можливою додатковою координацією ортофосфатного аніону з катіонами самих металів Cu^{2+} та Ni^{2+} . Отже, тетраедричний аніон ортофосфату PO_4^{3-} володіє значною протонно-акцепторною здатністю.

Узагальнюючи одержані результати щодо вивчення синтезованої складної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ІЧ-спектроскопічним методом, а також методами РФА та ДТА, слід очікувати, що одержаний каталізатор володітиме необхідною кислотністю поверхні. При цьому оптимальна температура прожарювання даного каталізатора повинна становити 600°C .

Таким чином результати ІЧ-спектроскопічного аналізу добре узгоджуються з результатами рентгенівського фазового й

диференційно-термічного аналізів та підтвердили правильний вибір модифікуючого іона для покращення структури і фізико-хімічних параметрів купрум (II) ортофосфатного каталізатора.

Синтезований новий каталізатор $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ може бути використаний для подальших досліджень його інших фізико-хімічних параметрів, зокрема, кислотних властивостей поверхні.

Список використаних джерел

1. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гурч А.В., Кузнєцова А.О., Бажів І.І., Русанюк Н.В. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 2(46), 80–85.
2. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гурч А.В., Козьма А.А., Соломон А.М., Кузнєцова А.О., Рентгенівський фазовий аналіз складного оксидного каталізатора $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 2(46), 92–97.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: *Мир*, 1966. С. 411.
4. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. Москва: *Наука*, 1981. С. 247.
5. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Пирофосфаты. Москва: *Наука*, 1981. С. 232.
6. Соколов Н.Д. Водородная связь. *Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1972, 17(3), 299–308.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Москва: *Мир*, 1964. С. 462.
8. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Москва: *Наука*, 1973. С. 209.
9. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Москва: *Мир*, 1969. С. 35.
10. Corbridge D.E. The infrared Spectra of some Inorganic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1954, 2, 493–502.
11. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: *Наука*, 1984. С. 243.
12. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Кіш Ю.Ю., Густа С.І., Кузнєцова А.О. ІЧ-спектроскопічний аналіз складних оксидних каталізаторів типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39), 77–82.

INFRARED SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPLEX OXIDE CATALYST 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂

Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V.

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

It is established that the frequencies and intensities of the absorption bands of the infrared spectra of the obtained air-dried sample 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂ and calcined at the optimum heat treatment temperature of 600°C are characterized by significant absorption in the valence (3460-3020 cm⁻¹) and strain (2360-1400 cm⁻¹) vibrations of hydroxyl OH-groups of water molecules. Valence vibrations of phosphate ion are most manifested in dehydration products in the form of clear bands in the absorption frequency range 1110-410 cm⁻¹. For the investigated sample, three absorption bands were observed in the region: 3188,72 cm⁻¹, 1621,84 cm⁻¹ та 1434,78 cm⁻¹. They confirm the existence of two types of crystalline hydrate water molecules, which are characterized by different hydrogen bonding energies. In the process of heat treatment of the synthesized sample in the temperature range of 120-700°C, the process of dehydration occurs. In this case, the intensity of the absorption bands in the region of valence and strain vibrations of water molecules gradually decreases in the obtained IR spectra. The phenomenon of complication of the spectrum of orthophosphate ion by additional absorption bands is obviously associated with the distortion of the tetrahedron structure in real crystals and the reduction of its symmetry. It can be a consequence of both low symmetry of the environment and perturbation of the orthophosphate anion PO₄³⁻ by water molecules when intermolecular hydrogen bonds occur. It may also be due to possible additional coordination of orthophosphate anion with metal cations Cu²⁺ and Ni²⁺. Calcination of the sample at the final heat treatment temperature of 700°C leads to an anhydrous orthophosphate system. This will lead to a decrease in the value of surface acidity and catalytic inertness of the sample.

Keywords: catalysts; heterogeneous catalysis; phosphates; complex oxides; oxidation; n-alkanes; hydrocarbons; ethane; ethylene; IR spectroscopy.

References

1. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Hurch A.V., Kuznietsova A.O., Bazhiv I.I., Rusaniuk N.V. Dyferentsiino-termichniy analiz skladnoi katalitychnoi systemy 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimiiia»*. 2021, 2(46), 80–85 (in Ukr.).
2. Golub N.P., Golub Ye.O., Hurch A.V., Kozma A.A., Solomon A.M., Kuznietsova A.O., Renthennivskyi fazovyi analiz skladnoho oksydnoho katalizatora 50%Cu₃(PO₄)₂·50%Ni₃(PO₄)₂. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimiiia»*. 2021, 2(46), 92–97 (in Ukr.).
3. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy*. Moskva: *Mir*, 1966. S. 411 (in Russ.).
4. Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Ortofosfaty. Moskva: *Nauka*, 1981. S. 247 (in Russ.).
5. Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Pirofosfaty. Moskva: *Nauka*, 1981. S. 232 (in Russ.).
6. Sokolov N.D. Vodorodnaya svyaz. *Zh. VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1972, 17(3), 299–308 (in Russ.).
7. Pimentel Dzh., Mak-Klellan O. Vodorodnaya zvyaz. Moskva: *Mir*, 1964. S. 462 (in Russ.).
8. Yukhnovich G.V. *Infrakrasnaya spektroskopiya vody*. Moskva: *Nauka*, 1973. S. 209 (in Russ.).
9. Littl L. *Infrakrasnye spektry adsorbirivannykh molekul*. Moskva: *Mir*, 1969. S. 35 (in Russ.).
10. Corbridge D.E. The infrared Spectra of some Inorganic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1954, 2, 493–502.
11. Davydov A.A. *IK-spektroskopiya v khimii poverkhnostnykh okislov*. Novosibirsk: *Nauka*, 1984. S. 243 (in Russ.).
12. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Solomon A.M., Homonai V.I. ICh-spektroskopichnyi analiz skladnykh oksydnykh katalizatoriv typu xCrPO₄yNi₃(PO₄)₂. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimiiia»*. 2018, 1(39), 77–82 (in Ukr.).