

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.;
Савко В.М., студ.; Михальчук Г.М., студ.; Кузнєцова А.О., асп.

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНИХ КУПРУМ(II)ВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Навчально-науковий інститут хімії та екології,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Методом ІЧ-спектроскопічного аналізу досліджені синтезовані 2 індивідуальні ортофосфатні катализатори AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та 7 нових складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на їх основі. При цьому вміст обох ортофосфатів в структурі катализаторів змінюється в інтервалі 0.5–99.5 мас. %. У всій серії повітряно-сухих зразків та прожарених при оптимальній температурі термообробки (600 °С) частоти та інтенсивності смуг поглинання ІЧ-спектрів одержаних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, характеризуються інтенсивним поглинанням в області валентних коливань ОН-груп молекул води (3610–3005 cm^{-1}). Валентні коливання ОН-груп молекул води, які приймають безпосередню участь в утворенні водневого зв'язку, спостерігаються в області 2380–1880 cm^{-1} . Характерними проявами водневого зв'язку в коливальному спектрі H_2O , що входить в структуру синтезованих алюміній-купрум (II) ортофосфатних катализаторів є низькочастотний зсув, збільшення інтенсивності та розширення смуг валентних коливань її ОН-груп. Водночас в області 1114–400 cm^{-1} спостерігаються валентні та деформаційні коливання ортофосфатного іону PO_4^{3-} , які яскраво виражені у вигляді чітких смуг поглинання в продуктах дегідратації для всіх синтезованих бінарних каталітичних систем. Спостерігається додаткова координація ортофосфатного аніону з катіонами металів Al^{3+} та Cu^{2+} . Нагрівання всіх синтезованих ортофосфатних зразків вище 700 °С сприяє їх повній дегідратації й виникненню ІЧ-спектрів, характерних для безводних солей ортофосфатів.

Ключові слова: катализ; катализатор; каталітичні системи; складні оксиди; гетерогенний катализ; фосфати; окиснення; n-алкани; вуглеводні; ІЧ-спектроскопія.

Вступ

На сьогодні компоненти природного газу, будучи легкими C_1 - C_4 -вуглеводнями, є головним вуглеводневим сировинним ресурсом для одержання етилену. В свою чергу етилен розглядається як особливо перспективне джерело та важливий напівпродукт, на основі якого здійснюється відповідний синтез ще більш цінних продуктів хімічної промисловості з практичної точки зору.

Тому в сучасному промисловому катализі це особливо актуалізує важливу проблему для зазначених процесів каталітичних перетворень щодо пошуку та синтезу нових недорогих і

високоселективних катализаторів. Розробка об'єктивних критеріїв теорії цілеспрямованого наукового підбору гетерогенних катализаторів потребує детального і всебічного дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

До сучасних основних методів вивчення складних оксидних катализаторів належить ІЧ-спектроскопічний метод аналізу. Саме він дає змогу ґрунтовно визначити, крім рентенофазового аналізу (РФА) та диференційно-термічного аналізу (ДТА), характерні особливості формування структури катализатора в процесі його синтезу в залежності від умов й утворення на його поверхні необхідних поверхневих

комплексів та активних каталітичних центрів. А також дослідити в структурі синтезованого каталізатора особливості водневого зв'язку, тип і форми хімічного зв'язку молекул води, відповідних гідроксильних груп тощо [1,2].

Тому метою даної роботи було вивчити за допомогою ІЧ-спектроскопічного методу аналізу вплив умов синтезу на склад, формування структури та утворення поверхневих активних комплексів для вперше синтезованої складної алюміній-купрум (II) ортофосфатної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Експериментальна частина

Індивідуальні ортофосфати алюмінію AlPO_4 і купруму (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та складні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на їх основі одержували згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [2,3]. Вміст ортофосфатів алюмінію AlPO_4 та купруму (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ у структурі нових складних оксидних каталітичних систем варіювали в інтервалі 0.5–99.5 мас.%. В результаті було одержано сім складних каталітичних систем К-1–К-7.

Всі одержані ортофосфатні каталізатори вивчали ІЧ-спектроскопічним методом аналізу [4]. Реєстрацію ІЧ-спектрів одержаних каталізаторів здійснювали за допомогою спектрометра JASCO Fourier Transform/Infrared-4700. При цьому інтервал частот становив $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ з щільною програмою $2.0\text{--}2.5\text{ см}^{-1}$. Зразки каталізаторів готували за загально прийнятою методикою шляхом пресування з бромідом калію. Для відповідної ідентифікації ІЧ-спектрів синтезованих ортофосфатних каталізаторів використовували літературні джерела [2,5-7].

Результати та їх обговорення

Встановлено, що вся серія одержаних ортофосфатних каталізаторів: двох індивідуальних AlPO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та семи складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ є твердими фазами. При цьому синтезовано наступні каталітичні системи: з підвищеним вмістом ортофосфату алюмінію: К-1 (99.5% AlPO_4 · 0.5% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$); К-2 (99.0% AlPO_4 · 1.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$); К-3 (75.0% AlPO_4 · 25.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$).

Еквівалентному співвідношенню обох ортофосфатів алюмінію та купруму (II)

відповідає одержана каталітична система К-4 (50.0% AlPO_4 · 50.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$). А також синтезовано складні каталітичні системи з переважаючим у складі вмістом ортофосфату купруму: К-5 (25.0% AlPO_4 · 75.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$); К-6 (1.0% AlPO_4 · 99.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) та К-7 (0.5% AlPO_4 · 99.5% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$).

Проведені нами фізико-хімічні дослідження зазначених синтезованих ортофосфатних каталізаторів підтвердили, що всі, як індивідуальні ортофосфати алюмінію і купруму (II), так і складні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на їх основі, після висушування на повітрі є кристалогідратами. Проте внаслідок поступової термічної обробки зразків в інтервалі температур $120\text{ }^\circ\text{C}$ – $700\text{ }^\circ\text{C}$ при досягненні кінцевої температури вони утворюють безводні ортофосфати.

Проте, як відомо, для глибокого і об'єктивного розуміння характерних особливостей формування структури каталізатора в процесі його синтезу та утворення на його поверхні необхідних активних каталітичних центрів, важлива роль належить також і аналізу різних форм води та характеру зв'язку її молекул й гідроксильних груп, що при цьому виникають. Саме цьому сприяє використання ІЧ-спектроскопічного методу аналізу каталізаторів. Водночас, володіючи великою чутливістю відносно характеру зв'язку протонівмісних груп, даний метод дає змогу дослідити особливості водневого зв'язку в гідратованих ортофосфатах різних металів, які й обумовлюють кислотні властивості гетерогенного зразка [1-7].

На основі одержаних ІЧ-спектрів для синтезованих індивідуальних ортофосфатів та складних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ нами визначені відповідні частоти, інтенсивність та віднесення смуг поглинання для кожного зразка.

Враховуючи, що вплив процесу термічної обробки є суттєвим на всі відповідні фізико-хімічні параметри ортофосфатних каталізаторів, тому доцільно було вивчити не тільки вихідні повітряно-сухі зразки синтезованих гетерогенних каталізаторів, але й зразки, прожарені при відповідних температурах термообробки в інтервалі температур $120\text{ }^\circ\text{C}$ – $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Експериментальні дані ІЧ-спектроскопії та їх аналіз також підтверджують, що спочатку для одержаних індивідуальних каталізаторів AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та всіх складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем в процесі синтезу (К-1–К-7) утворюються ортофосфати кристалогідратної структури. Проте внаслідок термічної обробки їх повітряно-сухих зразків в інтервалі температур $120\text{ }^\circ\text{C}$ – $700\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається поступове зневоднення зазначених кристалогідратних структур. Водночас це супроводжується зменшенням як області, так й інтенсивності відповідних смуг поглинання ІЧ-спектрів каталізаторів, характерних для валентного коливання води.

Оскільки вплив температури на процес формування поверхневих структур та активних кислотних центрів відповідної сили та їх природи, крім складу каталізатора, є вкрай важливим і суттєвим, тому для можливості більш глибокого порівняльного аналізу доцільно було проаналізувати результати ІЧ-спектроскопічного аналізу як вихідного синтезованого модифікованого зразка, після відмивання висушеного на повітрі, так і каталізатора, одержаного при оптимальній температурі термічної обробки $600\text{ }^\circ\text{C}$ (при якій ще зберігаються

бренстедівські активні кислотні центри). Саме такий ортофосфатний гетерогенний каталізатор виявлятиме в каталітичній реакції парціального окиснення н-алканів, зокрема, й етану в етилен та інші цінні продукти найкращі каталітичні властивості, що підтверджують попередні дослідження [1-3, 7].

Тому одержані узагальнені результати ІЧ-спектроскопічного аналізу синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ для їх повітряно-сухих зразків і прожарених при оптимальній температурі термообробки ($600\text{ }^\circ\text{C}$), зокрема, на прикладі зразка К-6, що відповідає складу $1.0\% \text{AlPO}_4 \cdot 99.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ приведені на рис. 1 та рис. 2.

Загалом експериментальні дані ІЧ-спектроскопії свідчать, що всі одержані складні оксидні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (К-1–К-7), внаслідок модифікації вихідного алюміній ортофосфату іонами Cu^{2+} , мають ІЧ-спектри, які відрізняються між собою та порівняно з вихідними ортофосфатами AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Також в них з'являються додаткові смуги поглинання, які відсутні в ІЧ-спектрах індивідуальних ортофосфатів алюмінію та купруму (II).

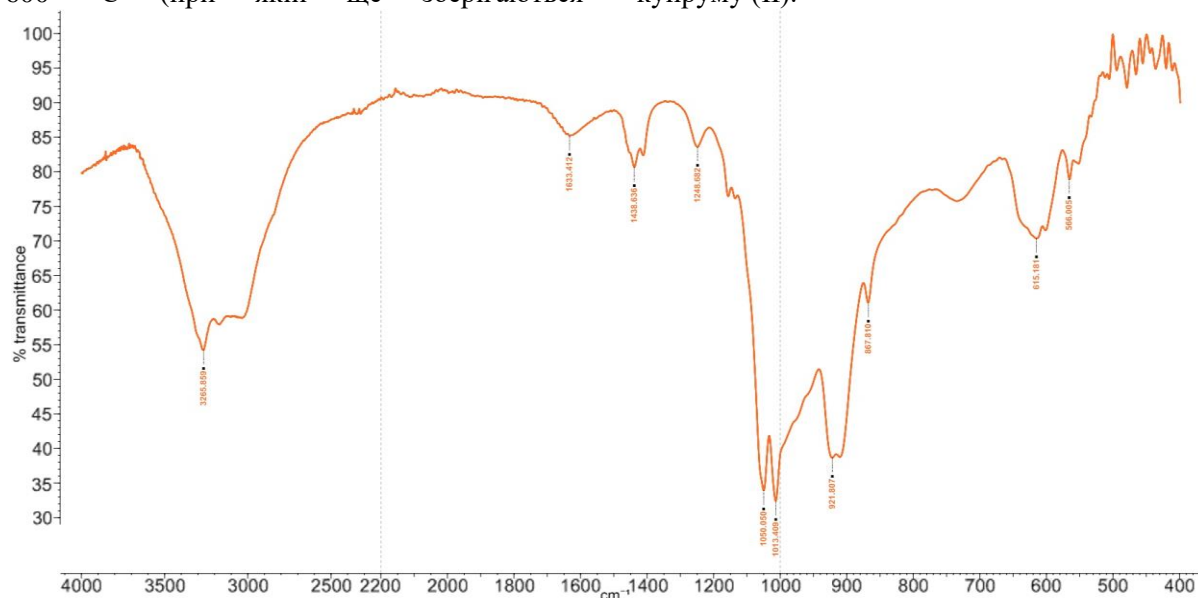


Рис. 1. ІЧ-спектр повітряно-сухого каталізатора К-6 ($1.0\% \text{AlPO}_4 \cdot 99.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$).

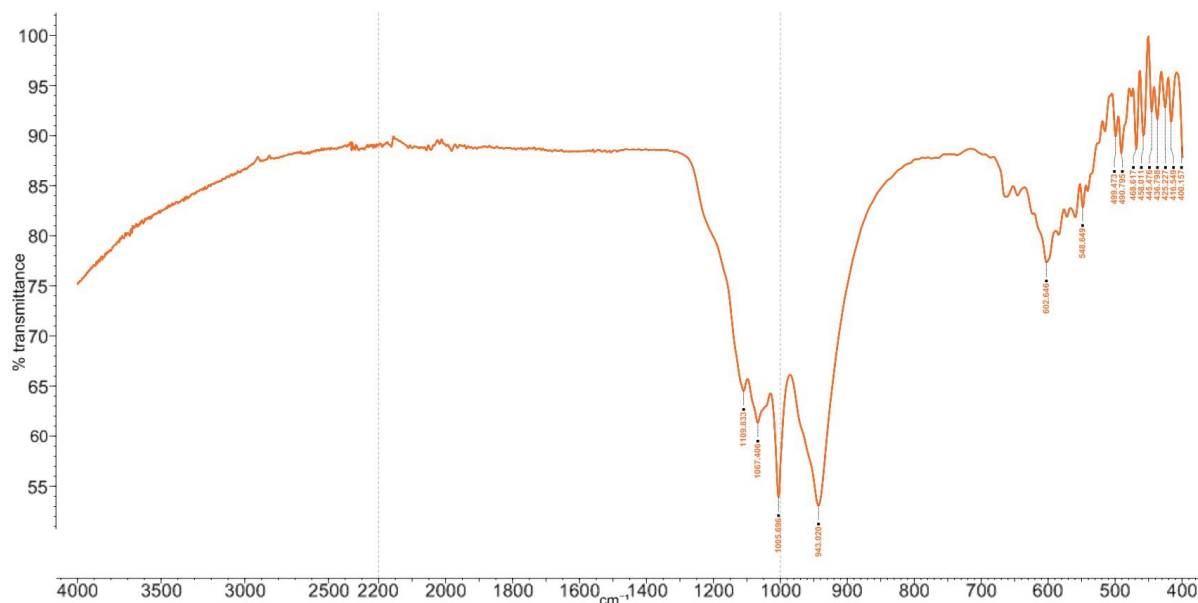


Рис. 2. ІЧ-спектр каталізатора К-6 (1.0% $\text{AlPO}_4 \cdot 99.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$), прожареного при оптимальній температурі (600 °С).

Відповідне віднесення, частоти та інтенсивність смуг поглинання ІЧ-спектрів одержаного повітряно-сухого зразка складного фосфорвміщуючого каталізатора К-6 (1.0% $\text{AlPO}_4 \cdot 99.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) алюміній-купрум (II) ортофосфатної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та її зразка, прожареного при оптимальній температурі термообробки (600 °С) наведені в табл. 1.

Вони свідчать, що як і для інших синтезованих нами раніше складних ортофосфатних каталітичних систем [2], для всієї серії одержаних алюміній-купрум (II) ортофосфатних бінарних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (К-1–К-7), висушених на повітрі, теж характерні інтенсивні поглинання в області валентних коливань (3610–3005 cm^{-1}) ОН-груп молекул води. При цьому їх деформаційні коливання спостерігаються в області смуг поглинання 2380–1880 cm^{-1} . Валентні коливання ОН-груп молекул води, які приймають безпосередню участь в утворенні водневого зв'язку, спостерігаються в області 2380–1880 cm^{-1} .

Водночас в області 1114–400 cm^{-1} спостерігаються валентні та деформаційні коливання ортофосфатного іону PO_4^{3-} , які найбільш яскраво виражені у вигляді чітких смуг поглинання в продуктах дегідратації для всіх синтезованих каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Також слід зазначити, що

характерними проявами водневого зв'язку в коливальному спектрі H_2O , що входить в структуру синтезованих алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталізаторів є низькочастотний зсув, збільшення інтенсивності та розширення смуг валентних коливань її ОН-груп. Саме зазначені зміни в ІЧ-спектрі слугують свого роду критерієм участі молекул води щодо утворення водневого зв'язку. Також наявність кількох смуг поглинання, наприклад, для повітряно-сухого зразка К-6 шести смуг (при 3265 cm^{-1} , 3180 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} та 1248 cm^{-1}) свідчить про енергетичну нерівноцінність молекул води, що містяться в складі вихідних повітряно-сухих твердих фаз каталізаторів. [2, 3, 5-7]. Можна припустити для алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем існування в структурі даних зразків трьох видів молекул кристалогідратної води. Вони характеризуються при цьому різними енергіями водневого зв'язку [5, 6].

Підтвердження утворення кристалогідратних структур у всій серії синтезованих каталізаторів повністю узгоджується також з відповідними результатами інших синтезованих нами складних алюмінійвмісних ортофосфатних каталітичних систем.

Також слід підкреслити, що водневий зв'язок особливо впливає на стан води в кристалогідратних структурах. Причиною є той факт, що в гідратах молекули води приймають участь в утворенні водневого

зв'язку або з аніоном самої солі, чи з сусідніми молекулами води. Внаслідок участі в утворенні водневого зв'язку з аніоном відбувається зменшення силової сталої ОН-зв'язку.

Таблиця 1. Віднесення, частоти та інтенсивність смуг поглинання ІЧ-спектрів каталізатора К-6 (1.0% $\text{AlPO}_4 \cdot 99.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)

Віднесення смуг поглинання	Частоти (cm^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання *	Віднесення смуг поглинання	Частоти (cm^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання *
	Вихідний продукт (повітряно-сухий)		Продукт термообробки (при 600 °С)
ν (О-Н (H_2O))	3370.15 с. 3265.86 с.ш. 3180.42 с. 3100.37 с. 3060.18 с. ш.	ν (О-Н (H_2O)) ν (О-Н...О)	3620.53 сл. ш. 2900.12 сл. 2660.35 сл. 2176.85 сл. 2060.91 сл. ш.
ν (О-Н...О)	2350.21 сер.ш. 2180.79 сл. 2070.53 сл. ш. 1980.77 сл. ш.	δ (НОН) $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ (ν_3)	1630.00 сл. 1109.83 с. 1067.41 с. 1005.70 с.
δ (НОН)	1633.41 сл. ш. 1438.64 с.ш. 1403.00 сер. 1248.68 сер. ш. 1160.05 сер.	$\nu_s(\text{PO}_4)$ (ν_1) $\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ (ν_4)	943.02 с. ш. 670.00 сер. 640.17 сер. 620.00 сер. 602.65 сер. ш.
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ (ν_3)	1140.61 сер. 1050.05 с. 1013.41 с.	$\delta_s(\text{PO}_4)$ (ν_2)	548.65 сл. 499.47 сл. 490.79 сл.
$\nu_s(\text{PO}_4)$ (ν_1)	921.81 с. 910.95 с.ш.		468.62 сл. 458.01 сл.
γ (РОН)	867.81 сер. 733.00 сл.		445.48 сл. 436.80 сл.
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ (ν_4)	615.18 сл. ш. 566.01 сл.		425.23 сл. 416.55 сл.
$\delta_s(\text{PO}_4)$ (ν_2)	485.00 сл. 479.00 сл. 433.00 сл. 412.00 сл.	δ ($\text{O}_3\text{PO}'$)	400.16 сл.

Примітки *: с. – сильна; с.ш. – сильна широка; сер. – середня; сер. ш. – середня широка; сл. – слаба; сл. ш. – слаба широка.

При цьому суттєву поляризуючу дію на молекули води мають також і катіони металів алюмінію та купруму (II), які входять до складу ортофосфату.

Одержані ІЧ-спектри зразків підтверджують, що в процесі нагрівання зазначених каталізаторів у вказаному інтервалі температур відбувається поступове зменшення інтенсивності смуг поглинання в

області валентних та деформаційних коливань молекул води (рис. 1-2). А при кінцевій температурі (700°C) навіть до їх повного зникнення в продуктах термічної обробки вихідних каталітичних систем. Прожарювання складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталізаторів вище 700 °С веде до їх повної дегідратації та виникнення ІЧ-спектрів, типових для безводних

ортофосфатів. Відповідно це призведе і до зниження величини поверхневої кислотності та каталітичної інертності зразка.

Отже, проведені ІЧ-дослідження синтезованих каталізаторів підтвердили, що для всієї серії повітряно-сухих зразків та прожарених в інтервалі температур 120 °С – 600 °С в ІЧ-спектрах виявлені смуги поглинання, виникнення яких пов'язане з присутністю води в структурі одержаних ортофосфатів. При цьому оптимальна температура термообробки одержаних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ становить 600 °С. При даній температурі вода в ІЧ-спектрах одержаних складних каталізаторів переважно проявляється у вигляді смуг поглинання ν (О-Н...О) і δ (НОН) груп. Тому можна припустити, що саме наявність цих груп у складних подвійних алюміній-купрум (II) ортофосфатах, які одержані в більш м'яких умовах та прожарені тільки до 600 °С, зумовлюватиме більш високу кислотність поверхні і каталітичну активність каталізаторів К-1–К-7, внаслідок взаємодії води з активними центрами поверхні і утворенням бренстедівських кислотних центрів на ній, порівняно з індивідуальними кристалічними структурами безводних ортофосфатів (одержаними при 700 °С і вищих температурах), які є каталітично інертними.

Також для ортофосфатного іону PO_4^{3-} в одержаних ІЧ-спектрах синтезованих гетерогенних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, як і прогнозувалось, спостерігаються всі чотири його фундаментальні коливання (симетрія T_d). Зокрема, два симетричні коливання ортофосфатного іону: валентне (ν_s) і деформаційне, двічі вироджене коливання (δ_s). А також два антисиметричні його коливання: валентне, тричі вироджене (ν_{as}) і деформаційне, тричі вироджене коливання іону (δ_{as}), що повністю узгоджується з літературними джерелами [5,6].

Утворення кількох максимумів поглинання та складний характер ІЧ-спектрів ортофосфатного іону в синтезованих складних оксидних зразках, які належать до валентних вироджених коливань, зумовлений перекичуванням тетраедричної структури іону внаслідок виникнення сильних водневих

зв'язків. Оскільки в структурі гідратованих ортофосфатів металів присутні координовані молекули води, саме вони сприяють утворенню сильних водневих зв'язків. Це добре узгоджується і з попередніми результатами для інших синтезованих нами ортофосфатних каталітичних систем [2,3,7].

Також значне розщеплення частот смуг поглинання вироджених типів коливань оксоаніону, які характеризуються великою інтенсивністю заборонених по симетрії смуг, підтверджує утворення координаційних зв'язків. Суттєве розширення смуг поглинання ν_3 та ν_4 для ортофосфатного іону теж обумовлено проявом водневих зв'язків між атомами Оксигену іону PO_4^{3-} та адсорбованими молекулами води в структурі синтезованих складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем. Водночас при цьому, тетраедричний ортофосфат-аніон ще й володіє значною протоно-акцепторною здатністю внаслідок його відповідної координації з катіонами металів Al^{3+} і Cu^{2+} , оскільки взаємодія катіону та аніону теж взаємно впливає, підсилюючи один одного. Це відіграє особливо важливу роль при формуванні оптимальних кислотних та каталітичних властивостей ортофосфатів у хімічних процесах.

Також слід підкреслити, що при прожарюванні всіх синтезованих алюміній-купрум (II) ортофосфатних складних каталізаторів при оптимальній температурі термообробки 600 °С в структурі їх відповідних зразків на ІЧ-спектрах спостерігається присутність невеликої кількості води. Саме вона є додатковим джерелом кислотних активних центрів поверхні при визначенні її поверхневої кислотності.

Таким чином, узагальнюючи одержані дані, можна зазначити, що використання ІЧ-спектроскопічного методу аналізу дало змогу більш ґрунтовно вивчити, доповнити та додатково проаналізувати вплив умов синтезу на склад, формування структури та утворення поверхневих активних комплексів для вперше синтезованої складної алюміній-купрум (II) ортофосфатної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Одержані дані ІЧ-спектроскопічного аналізу свідчать, що внаслідок модифікації структури ортофосфату алюмінію іонами

купруму (II) Cu^{2+} у всій серії синтезованих складних бінарних каталітичних системах типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ утворюються нові поверхневі структури. Вони відрізняються за будовою від вихідних ортофосфатів та інших складних оксидних фосфорвміщуючих систем. При цьому одержані дані ІЧ-спектроскопії досліджених складних фосфорвміщуючих каталізаторів добре узгоджуються також з попередніми експериментальними результатами для інших каталітичних систем [2,3,7]. Вони підтверджують, що як і прогнозувалось, внаслідок модифікації ортофосфату алюмінію іонами купруму (II) Cu^{2+} нами одержані нові дешеві та перспективні складні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на його основі.

Тому можна очікувати, що синтезовані нові подвійні гетерогенні каталізатори типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ виявлятимуть покращені як кислотні властивості поверхні внаслідок утворення нових хімічних структур та відповідних поверхневих активних комплексів на поверхні складних каталітичних систем, так і їх каталітичні властивості в реакціях каталітичного гетерогенного парціального окиснення н-вуглеводнів в цінні продукти, зокрема, й етилен [1,7-10].

Висновки

Отже, одержані експериментальні дані ІЧ-спектроскопічного аналізу синтезованих складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем засвідчили ряд наступних відповідних особливостей:

1. Усі одержані складні оксидні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, внаслідок модифікації вихідного алюміній ортофосфату іонами Cu^{2+} , мають ІЧ-спектри, які відрізняються між собою та порівняно з індивідуальними вихідними ортофосфатами AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

2. ІЧ-спектроскопічні дослідження теж підтвердили, що всі одержані повітряно-сухі зразки: як індивідуальні ортофосфати алюмінію та купруму (II), так і складні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, синтезовані на їх основі, є

кристалогідратними сполуками і містять різну кількість молекул води.

3. Для всієї серії синтезованих зразків складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем також встановлено наявність у їх складі різних форм води, зокрема, адсорбційної, структурної, кристалізаційної її форм. В процесі термообробки каталізаторів відбувається їх поступова дегідратація та виділення води зі структури зразків, а також виникнення та зміна характерних смуг поглинання при відповідних температурах синтезу.

4. Встановлено, що оптимальна температура термообробки одержаних каталізаторів становить $600\text{ }^\circ\text{C}$, при якій ще зберігаються брестедівські кислотні центри, що утворилися внаслідок взаємодії води з активними центрами поверхні каталітичних систем К-1–К-7. Нагрівання всіх синтезованих ортофосфатних зразків: індивідуальних та складних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ при кінцевій температурі термообробки $700\text{ }^\circ\text{C}$ та вище неї сприяє їх повній дегідратації й виникненню ІЧ-спектрів, характерних для каталітично інертних безводних солей ортофосфатів.

5. Результати ІЧ-спектроскопії для алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталізаторів (К-1–К-7) добре узгоджуються з результатами для інших попередніх синтезованих нами алюмінійвмісних ортофосфатних каталітичних систем та відповідними літературними джерелами. Вони також підтвердили правильний вибір модифікуючого іона Cu^{2+} для покращення складу, процесу формування структури вихідного AlPO_4 , його поверхневих властивостей внаслідок утворення оптимальних поверхневих активних комплексів, і фізико-хімічних параметрів синтезованих ортофосфатних каталізаторів.

6. Можна прогнозувати, що утворення зазначених поверхневих структур в складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних системах сприятиме підвищенню поверхневої кислотності та покращенню їх каталітичних параметрів: активності та селективності, порівняно з вихідними індивідуальними ортофосфатами AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

7. Синтезовані нові перспективні недорогі складні оксидні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (K-1–K-7) з покращеною структурою та фізико-хімічними параметрами, які можуть бути використані для подальших досліджень інших фізико-хімічних властивостей, зокрема, кислотності поверхні зразків та їх каталітичних параметрів в реакціях перетворення вуглеводнів в цінні продукти.

Список використаних джерел

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8(9), 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Гурч А.В. ІЧ-спектроскопічний аналіз складного оксидного каталізатора $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 2(48), 95–99. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.95-99.
3. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1), 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.

4. MIRacle Single Reflection: Horizontal ATR Accessory. Installation and User Guide. Madison: *PIKE Technologies*, 2015.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th edition, New Jersey: *John Wiley & Sons*, 2009. P 420.
6. Печковський В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Баранникова Т.І., Никанович М.В. Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів. Ортофосфати. М.: *Наука*, 1981. С 248.
7. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Баренблат І.О. Дослідження алюмофосфатних каталізаторів ІЧ-спектроскопічним методом. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2017, 2(38), 116–119.
8. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення $\text{C}_1\text{--C}_4$ вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.
9. Rui Yao, Herrera J.H., Liang Chen, Ya-Huei Cathy Chin. Generalized Mechanistic Framework for Ethane Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation on Molybdenum Oxide Catalysts. *ACS Catalysis* 2020, 10(12), 6952–6968. Doi: 10.1021/acscatal.0c01073.
10. Saito H., Sekine Ya. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization. *RSC Advances*. 2020, 36, 21427–21453. Doi: 10.1039/D0RA03365K.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2024

INFRARED SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPLEX COPPER(II) CONTAINING CATALYTIC SYSTEM

Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Savko V.M., Mikhalchuk H.M., Kuznietsova A.O.

*Department of Physical and Colloid Chemistry,
Educational and Scientific Institute of Chemistry and Ecology (Faculty of Chemistry),
Uzhhorod National University
Pidhirna 46 str., Uzhhorod, 88000, Ukraine
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

The synthesized 2 individual orthophosphate catalysts AlPO_4 and $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ and 7 new complex aluminum-copper (II) orthophosphate catalytic systems of the type $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ was obtained based on them were investigated by the method of IR spectroscopic analysis. At the same time, the content of both orthophosphates in the catalyst structure varies in the range of 0.5 - 99.5 wt. %. In the entire series of air-dry samples and those baked at the optimal heat treatment temperature (600 °C), the frequencies and intensities of the absorption bands of the IR spectra of the obtained catalytic systems of the type $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ are characterized by intense absorption in the region of valence vibrations of OH groups of water molecules (3610–3005 cm^{-1}). Valence vibrations of OH groups of

water molecules, which take a direct part in the formation of hydrogen bonds, are observed in the region of 2380–1880 cm^{-1} . Characteristic manifestations of the hydrogen bond in the vibrational spectrum of H_2O , which is part of the structure of the synthesized aluminum-copper (II) orthophosphate catalysts, are a low-frequency shift, an increase in intensity, and a broadening of the bands of valence vibrations of its OH groups. At the same time, in the region 1114–400 cm^{-1} , valence and deformation vibrations of the orthophosphate ion PO_4^{3-} are observed, which are clearly expressed in the form of clear absorption bands in the dehydration products for all synthesized binary catalytic systems. Additional coordination of the orthophosphate anion with metal cations Al^{3+} and Cu^{2+} is observed. Heating all synthesized orthophosphate samples above 700 °C contributes to their complete dehydration and the emergence of IR spectra characteristic of anhydrous orthophosphate salts.

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

References:

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8(9), 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V. ICh-spektroskopichnyi analiz skladnoho oksydnoho katalizatora 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimii»*. 2022, 2(48), 95–99. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.95-99 (in Ukr).
3. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1), 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.
4. MIRacle Single Reflection: Horizontal ATR Accessory. Installation and User Guide. Madison: *PIKE Technologies*, 2015.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th edition, New Jersey: *John Wiley & Sons*, 2009. P 420.
6. Pechkovskiy V.V., Melnykova R.Ia., Dziuba E.D., Barannykova T.I., Nykanovych M.V. Atlas infrachervonykh spektriv fosfativ. Ortofosfaty. M.: *Nauka*, 1981. S. 248. (in Ukr).
7. Golub Ye.O., Golub N.P., Gomonaj V.I., Kozma A.A., Barenblat I.O. Doslidzhennia aliumofosfatnykh katalizatoriv ICh-spektroskopichnym metodom. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 2017, 2(38). 116–119. (in Ukr).
8. Gomonaj V.I. Shlyaxy` parcial`nogo peretvorennya C_1 - C_4 vuglevodniv. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimii»*. 1997, 2, 81–86. (in Ukr).
9. Rui Yao, Herrera J.H., Liang Chen, Ya-Huei Cathy Chin. Generalized Mechanistic Framework for Ethane Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation on Molybdenum Oxide Catalysts. *ACS Catalysis* 2020, 10(12), 6952–6968. Doi: 10.1021/acscatal.0c01073.
10. Saito H., Sekine Ya. Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization. *RSC Advances*. 2020, 36, 21427–21453. Doi: 10.1039/D0RA03365K.