

В. Г. ШИНКАРЕНКО, В. Ф. АНУФРИЕНКО, академик Г. К. БОРЕСКОВ,
К. Г. ПОНЕ, Т. М. ЮРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В НЕКОТОРЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Распределение катионов переходных металлов в твердых окисных и цеолитных катализаторах в значительной степени определяется условиями получения и предварительной обработки катализатора и его составом (¹⁻⁴). Показано (²⁻⁵), что в отношении реакций окисления, лимитирующей стадией которых является отрыв решеточного кислорода (окисление CO, H₂), катализаторы, содержащие изолированные катионы меди в различных состояниях и слабые ассоциаты катионов, малоактивны. В то же время сильные ассоциаты катионов в этих реакциях обладают высокой каталитической активностью, приближающейся к активности окислов соответствующих металлов (³⁻⁵). Высказано предположение (⁶), что активность катализаторов существенно зависит от характера связи металл — кислород, возрастая с увеличением ее ковалентности. Однако прямых экспериментальных данных, подтверждающих эту точку зрения, до настоящего времени нет.

В связи с отмеченной важностью сильных ассоциатов в катализе в настоящей работе предпринята попытка найти способ их идентификации по электронным спектрам, изучить особенности электронного состояния меди в таких ассоциатах, по сравнению с изолированными или слабо ассоциированными катионами Cu²⁺. С этой целью методом спектроскопии диффузного отражения изучались образцы окисного медно-магниевого катализатора и медьсодержащих цеолитов типа Y различных составов и температур прокаливания. Для CuNaY-цеолитов варьировались также условия ионного обмена. Цеолиты серии И содержали преимущественно изолированные или слабо ассоциированные катионы Cu²⁺ (²). Цеолиты серии А, кроме этих ионов, содержали сильные магнитные ассоциаты (⁴). Методика получения катализаторов и их свойства описаны в (¹⁻³). Электронные спектры получены в диффузно-рассеянном свете на спектрофотометрах СФ-16 и СФ-4 А. В качестве эталонов сравнения использовались MgO или NaY-цеолит.

С п е к т р ы $d-d$ -п е р е х о д о в. В спектрах воздушно-сухих образцов окисного медно-магниевого катализатора независимо от состава наблюдается асимметричная в длинноволновую сторону полоса поглощения 13 500 см⁻¹ (рис. 1, 1), исчезающая после прокаливания. Асимметрия полосы свидетельствует о наличии небольшого аксиального искажения октаэдрической координации ионов меди (переход ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ (⁷⁻⁹)). В спектрах э.п.р. этим ионам соответствует анизотропный сигнал (⁴). Прогрев образцов с содержанием меди менее 1 ат. % при температурах 400° и выше сопровождается появлением новой симметричной полосы поглощения 11 500 см⁻¹, максимальная интенсивность которой достигается после прокаливания катализатора при 1200° (рис. 1, 2). В спектрах образцов с содержанием меди более 1 ат. %, прокаленных при 1200°, кроме полосы 11 500 см⁻¹, наблюдаются слабые полосы 9600 и 14 500 см⁻¹ (рис. 1, 4). Тот факт, что после адсорбции CO₂ и H₂O эти полосы смещаются до 10 800 и 15 000 см⁻¹ соответственно, а также данные э.п.р. (⁴) позволяют заключить, что эти полосы обусловлены поверхностными ионами меди в полях аксиальной симметрии (переходы ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ соответственно (⁷⁻⁹)). Полоса 11 500 см⁻¹ однозначно свидетельствует об образовании твердого раствора замещения CuO—MgO с правильной октаэдрической координацией ионов Cu²⁺ (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ (⁷⁻⁹)), что согласуется с данными э.п.р. (⁴).

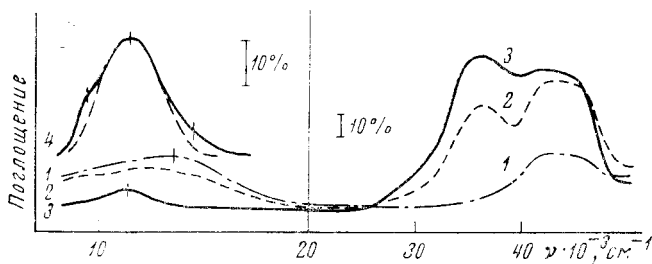


Рис. 1. Электронные спектры образцов окисного медно-магниевого катализатора, содержащих 0,1 (1–3) и 7 (4) ат. % меди: воздушно-сухих (1), прокаленных при 400 (2) и 1200° С (3, 4) (на спектре 4 для наглядности выделена полоса 11 500 см⁻¹)

Для электронных спектров образцов гидратированных CuNaY цеолитов серии И с малым содержанием меди, в которых, по данным э.п.р. ⁽²⁾, основным состоянием катионов Cu^{2+} являются изолированные ионы, характерны полосы 9000 и 12 000 см⁻¹ (рис. 2, 2). Эти полосы соответствуют ионам меди в аксиальных кристаллических полях (переходы ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ⁽⁷⁻⁹⁾), создаваемых, по-видимому, анионами кислорода цеолитного каркаса или структурными гидроксильными группами. При увеличении концентрации меди в цеолите (более 3 вес. %), когда катионы Cu^{2+} находятся преимущественно в виде слабых магнитных ассоциатов ⁽²⁾, в электронных спектрах наблюдаются полосы 9800 и 12 500 см⁻¹ (рис. 2, 4). Полученные спектры идентичны спектрам гексааквакомплексов меди ⁽⁹⁾. В спектрах дегидратированных цеолитов серии И независимо от состава наблюдаются полосы 11 000 и 15 000 см⁻¹ (рис. 2, 6, 8). Поскольку полосы изолированных и слабо ассоциированных катионов не разделяются, можно заключить, что эти ионы находятся в одинаковых кристаллических полях. Изменение спектров цеолитов при дегидратации соответствует увеличению степени аксиального искажения октаэдрического окружения обоих типов ионов Cu^{2+} (переходы ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ соответственно ⁽⁷⁻⁹⁾) и согласуется с данными э.п.р. ⁽²⁾ для данной серии цеолитов. В спектрах дегидратированных цеолитов серии А наблюдается новая полоса поглощения 15 800 см⁻¹ (рис. 3, 6). Появление этой полосы поглощения (переход ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) связано с образованием комплексов, в которых катион Cu^{2+} находится в координации плоского квадрата по кислороду ⁽¹⁰⁾.

Полосы переноса заряда (п.п.з.). Помимо полос $d-d$ -переходов в электронных спектрах исследовавшихся катализаторов наблюдаются интенсивные полосы поглощения в ближней у.-ф. области. Они обусловлены ^(7, 8) переносом заряда с молекулярной орбитали, локализованной в основном на лиганде, на молекулярную орбиталь, локализованную фактически на катионе, и поэтому их положение меняется при замещении лигандов в комплексе. Соответствующий такому замещению низкочастотный сдвиг п.п.з. является характерным признаком увеличения степени ковалентности связи металл — лиганд ^(8, 11). Такое изменение положения полосы соответствует смещению электронной плотности с лиганда на металл и свидетельствует о росте способности катиона металла к восстановлению ⁽⁸⁾.

В спектрах окисного медномагниевого катализатора, независимо от условий обработки и концентрации меди, наблюдаются полосы в области 42 000–45 000 см⁻¹ (рис. 1, 3). Для образцов, прокаленных при 400°, кроме этого поглощения, наблюдается полоса 36 500 см⁻¹ (рис. 1, 2). Ее интенсивность увеличивается как с ростом температуры прокаливания образцов (рис. 1, 3), так и с увеличением содержания меди в катализаторе (рис. 3, 1–4). Это поглощение обусловлено переносом заряда с аниона кислорода на катион меди в твердом растворе замещения ионов Mg^{2+} на Cu^{2+} в решетке MgO . Такое отнесение основано на симбатной зависимости ин-

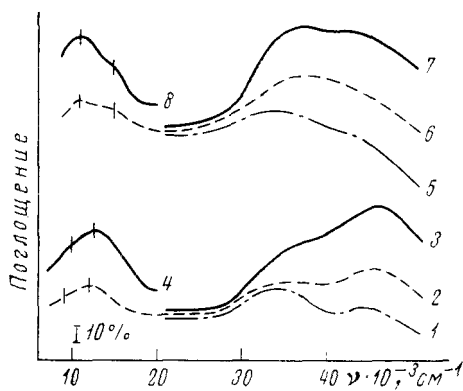


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры гидратированных (1–4) и дегидратированных (5–8) образцов цеолитов серии II с содержанием меди 0,2 (1, 5); 1,5 (2, 6); 3,0 (3, 7); 7,2 вес. % (4, 8)

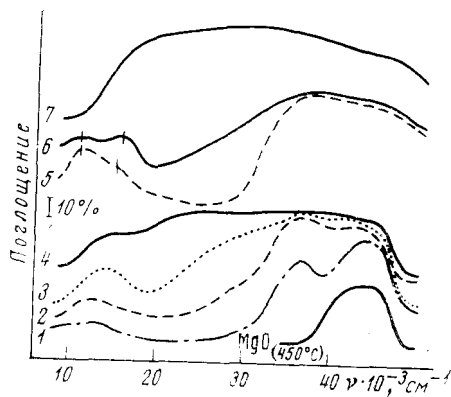


Рис. 3

Рис. 3. Электронные спектры образцов окисного медно-магниевого катализатора, содержащих 0,1 (1); 1 (2); 5 (3); 10 (4) ат. % меди, прокаленных при 400°, и дегидратированных цеолитов серии II (5) (1,7 вес. % меди), серии А (6) (5,3 вес. % меди) и содержащих мелкодисперсную фазу CuO (7) (3,7 вес. % меди)

тенсивности сигнала э.п.р. ионов Cu^{2+} твердого раствора ⁽¹⁾ и интенсивности полосы $36\,500\text{ см}^{-1}$. Происхождение поглощения в области $42\,000\text{--}45\,000\text{ см}^{-1}$ недостаточно ясно. С одной стороны, в спектрах воздушно-сухих образцов его интенсивность зависит от содержания меди в катализаторе, поэтому высокая энергия перехода может быть обусловлена переносом заряда в комплексах с сильно полярными связями меди с лигандами. С другой стороны, в этой же области наблюдается поглощение и для чистой MgO (рис. 3). Поэтому соответствующие полосы в спектрах образцов катализатора, прокаленных при 400° и выше, могут быть обусловлены дефектной MgO , образующейся при легировании.

В спектрах гидратированных цеолитов серии II, содержащих изолированные и слабо ассоциированные катионы Cu^{2+} , наблюдаются полосы $35\,000$ и $45\,500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, 1–3). Хотя комплексы, образуемые этими ионами, представляют собой октаэдры с небольшим аксиальным искажением, разница в положении п.п.з. указывает на существенную неэквивалентность их лигандов. Интенсивность высокочастотной полосы поглощения увеличивается с ростом содержания меди в цеолите, что позволяет связать ее с переносом заряда в комплексах, образуемых слабыми магнитными ассоциатами, число которых при этом также возрастает ⁽²⁾. По положению эта полоса близка к п.п.з. в спектре $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: $48\,000\text{ см}^{-1}$ ⁽¹¹⁾. Тогда низкочастотная полоса поглощения обусловлена переносом заряда с лигандов, которыми являются анионы кислорода цеолитного каркаса или структурные гидроксильные группы, на изолированные катионы Cu^{2+} . Относительно низкие энергии такого переноса отражают более ковалентный характер связей изолированных ионов с лигандами по сравнению со слабыми ассоциатами. При дегидратации полоса изолированных ионов $35\,000\text{ см}^{-1}$ остается неизменной (рис. 2, 5). Происходящее при этом увеличение степени тетрагонального искажения изолированных ионов индицируется по $d\text{--}d$ -переходам. Это позволяет заключить, что неизменность п.п.з. при дегидратации изолированных ионов обусловлена постоянством экваториальных лигандов. Однако в случае слабых ассоциатов дегидратация сопровождается смещением п.п.з. в низкочастотную область. Такие изменения п.п.з. свидетельствуют об увеличении ковалентности связей в результате замещения воды в координационной сфере ионов Cu^{2+} на решеточный кислород. Спектры $d\text{--}d$ -переходов и п.п.з., а также спектры

э.п.р. ⁽²⁾ указывают на сходство изолированных ионов и ионов в слабых магнитных ассоциатах дегидратированных цеолитов. Но поскольку ассоциаты неоднородны — имеется много различных мест для стабилизации ионов, — то соответствующие п.п.з. наблюдаются в более широком интервале энергий: 36 000–38 000 см⁻¹ (рис. 2, 6, 7).

Характерной особенностью спектров образцов окисного медно-магниевого катализатора с содержанием меди 1 ат. % и более, прокаленных при 400° и выше, и спектров дегидратированных цеолитов серии А является наличие, помимо вышеперечисленных п.п.з., поглощения в области 27 000 см⁻¹ (рис. 3, 2–4, 6). Существенно, что увеличение интенсивности поглощения в области 27 000 см⁻¹ с ростом содержания меди в медно-магневом катализаторе совпадает с увеличением числа ионов меди, не наблюдаемых методом э.п.р. ⁽¹⁾ за счет образования сильных ассоциатов. В дегидратированных цеолитах серии А часть ионов меди также не наблюдается методом э.п.р. ⁽⁴⁾ из-за образования сильных ассоциатов. Предполагается ⁽⁴⁾, что для сильных ассоциатов реализуются мостички Cu—O—Cu. Отметим, что поглощение в области 27 000 см⁻¹ отсутствует в спектрах образцов медно-магниевого катализатора, содержащих 0,1 ат. % меди (рис. 3, 1), и в спектрах дегидратированных цеолитов серии И (рис. 3, 5), т. е. в спектрах тех образцов, интенсивность наблюдаемого сигнала э.п.р. которых отвечает всему содержанию меди ^(1, 2).

Известно ^(12, 13), что образование мостичных структур сопровождается сильным обменным взаимодействием между катионами меди и появлением в электронных спектрах специфической полосы поглощения в области 27 000 см⁻¹; последнее обусловлено переносом заряда с несвязывающей *p*-орбитали лиганда-мостика на свободную *d*-орбиталь катиона Cu²⁺ ⁽¹⁴⁾. Это подтверждается тенденцией смещения полосы в низкочастотную область при переходе от кислорода в качестве лиганда-мостика (27 000 см⁻¹) к менее электроотрицательному хлору (19 000 см⁻¹ ⁽¹⁵⁾).

С учетом вышесказанного можно сделать вывод о том, что в спектрах окисного медно-магниевого катализатора и CuNaY-цеолитов серии А поглощение в области 27 000 см⁻¹ обусловлено сильными ассоциатами, в которых существует обменное взаимодействие через мостичный кислород. Это обменное взаимодействие не влияет, однако, на расщепление *d*-орбиталей ⁽⁹⁾. Сильные ассоциаты в цеолитах по своей природе идентичны ассоциатам в медно-магневом катализаторе. Низкие энергии переноса заряда с кислорода на медь в сильных ассоциатах по сравнению с изолированными ионами, обусловленные высокой ковалентностью связей, делают этот кислород весьма подвижным и облегчают протекание реакций окисления с его участием. Отметим, что сильные ассоциаты в цеолитах имеют дискретные полосы поглощения (15 800 и 27 000 см⁻¹) в отличие от дисперсной окиси меди, осажденной на тех же цеолитах (рис. 3, 7), которая имеет сплошное поглощение без четко выраженных максимумов.

Институт катализа

Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило

28 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Максимов, В. А. Чигрина и др., Кинетика и катализ, т. 13, в. 2, 446 (1972). ² Г. К. Боресков, Н. Н. Бобров и др., ДАН, т. 201, № 4, 887 (1971); В. Ф. Ануфриенко, Н. Г. Максимов и др., ЖСХ, т. 13, № 6, 1020 (1972). ³ К. Г. Ионе, Н. Н. Бобров и др., ДАН, т. 210, № 2, 388 (1973). ⁴ Н. Г. Максимов, К. Г. Ионе и др., ДАН, т. 217, № 1, 135 (1974). ⁵ Л. П. Давыдова, В. В. Поповский и др., Сообщ. по кинетике и катализу, т. 1, № 2, 175 (1974). ⁶ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, т. 14, в. 1, 7 (1973). ⁷ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. 3, М., «Мир», 1969. ⁸ Л. Орел, Введение в химию переходных металлов, М., «Мир», 1964. ⁹ D. W. Smith, Struct. and Bond., v. 12, 49 (1972). ¹⁰ M. G. Clark, R. G. Burns, J. Chem. Soc., № 7, 1037 (1967). ¹¹ J. C. Barnes, P. Day, J. Chem. Soc., № 10, 3886 (1964). ¹² М. Като, Н. В. Jonassen, J. C. Fanning, Chem. Rev., v. 64, № 2, 99 (1964). ¹³ U. P. Buxtorf, A. Zuberbühler, Helv. chim. acta, v. 56, № 1, 524 (1973). ¹⁴ S. Kida, Y. Nishido, M. Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 46, № 8, 2428 (1973). ¹⁵ R. D. Willett, O. L. Liles jr., Inorg. Chem., v. 6, № 9, 1666 (1967).