

УДК 546.5+546.623+536.425

ХИМИЯ

А. М. ШЕВЯКОВ, И. П. МУХЛЕНОВ, Г. В. ЧЕРЕПКОВ,
Е. А. ВЛАСОВ, Е. Г. СЕМИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $V_2O_5-Al_2O_3$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 III 1976)

Проведено изучение методами и.-к. спектроскопии, рентгенографии и адсорбции влияния пятоокиси ванадия на пористую структуру и скорость полиморфных превращений окиси алюминия.

Образцы готовили обработкой рассчитанного количества осадка гидроокиси алюминия псевдобемитной структуры титрованным раствором метаванадата аммония до мольных соотношений V_2O_5/Al_2O_3 , равняющихся: 0,013; 0,027; 0,055 и 0,130. Сушку проводили при $110^\circ C$; термообработку в интервале $650-1250^\circ C$ вели в течение 2 час. в токе сухого воздуха (3000 час^{-1}). И.-к. спектроскопическое исследование выполнено по методике ⁽¹⁾ на спектрофотометре UR-20. Рентгенограммы получены на аппарате УРС-50 ИМ с использованием фильтрованного медного излучения. Удельную поверхность образцов определяли хроматографически по тепловой десорбции азота, а W_s — предельный сорбционный объем — по адсорбции паров бензола при 20° и $p/p_s \approx 0,95$.

По данным и.-к. спектроскопии (рис. 1) при термообработке исходной гидроокиси алюминия при 1000 и 1050° фиксируется $\theta-Al_2O_3$ (кривые 3, 4),

Таблица 1

Изменение фазового состава и пористой структуры окиси алюминия
от температуры и концентрации V_2O_5

Образец	$t, ^\circ C$	Состав $\frac{V_2O_5}{Al_2O_3}$	Фазовый состав Al_2O_3	W_s , $см^3/г$	$s_{уд}$, $м^2/г$
1	650	—	γ	0,550	255
2		0,027	γ	0,546	240
3		0,130	θ , следы α	0,512	140
4	850	—	γ	0,500	170
5		0,027	θ	0,520	115
6		0,130	θ и α	0,039	9,6
7	1000	—	θ	0,443	110
8		0,027	θ , следы α	0,177	20,8
9		0,130	α и θ	0,027	1,1
10	1100	—	α	0,128	20,6
11		0,027	θ , следы α	0,040	4,3
12		0,130	α и θ	0,028	1,3
13	1250	—	α	0,036	7,6
14		0,027	θ и α	0,027	1,4
15		0,130	α , следы θ	0,045	0,021

а, начиная с 1100°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 5). Спектры θ - и α -форм окиси алюминия* приведены на том же рисунке. Именно при температурах более 1100° наблюдается существенное изменение параметров пористой структуры (см. табл. 1, образцы 1, 4, 7, 10 и 13), особенно при переходе к высокотемпературной модификации α -окиси алюминия ⁽²⁾.

Присутствие пятиокиси ванадия способствует более эффективному спеканию материала ⁽³⁾. Обнаружено (см. табл. 1), что этот процесс определяется как количеством введенной добавки, так и температурой термообработки: начало спекания образца происходит уже при 650° (образцы 2 и 3). Однако наиболее полное минерализующее действие V_2O_5 проявляется при 1000° и максимальном содержании пятиокиси ванадия в композиции (образец 9).

Выявлена особенность: минерализующее действие пятиокиси ванадия конкурирует с ее способностью стабилизировать $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ малыми количествами.

Действительно, при соотношении $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0,027$ и 850° окис алюминия находится в θ -фазе (840, 770 и 575 см^{-1} , рис. 2), а при увеличении содержания пятиокиси ванадия в указанном отношении до 0,130 уже при 650° обнаружена $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (635–645, 610–615 и $450\text{--}460\text{ см}^{-1}$). С увеличением температуры термической обработки, в случае мольных соотношений $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0,027$, в значительных количествах $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фиксируется вплоть до 1250° , хотя уже при 1000° образуется фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повышенное количество минерализатора в образце до 0,130 смещает условия начала формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти на 500° . Даже при такой концентрации пятиокиси ванадия еще обнаруживается $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, но ее количество с ростом температуры отжига уменьшается. При 1250°C содержание данной фазы в указанном составе так незначительно, что не выявляется рентгенографически (рис. 2б, 10), однако спектроскопические исследования (рис. 2а, 9) показывают ее присутствие (полосы поглощения $835, 780$ и 550 см^{-1}).

Для осуществления химической реакции минерализатора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также с последующими структурными формами окиси алюминия, возникающими в результате фазовых переходов, необходимо определенное стехиометрическое количество V_2O_5 . Содержание пятиокиси ванадия меньшее, в сравнении со стехиометрическим, должно несколько замедлять

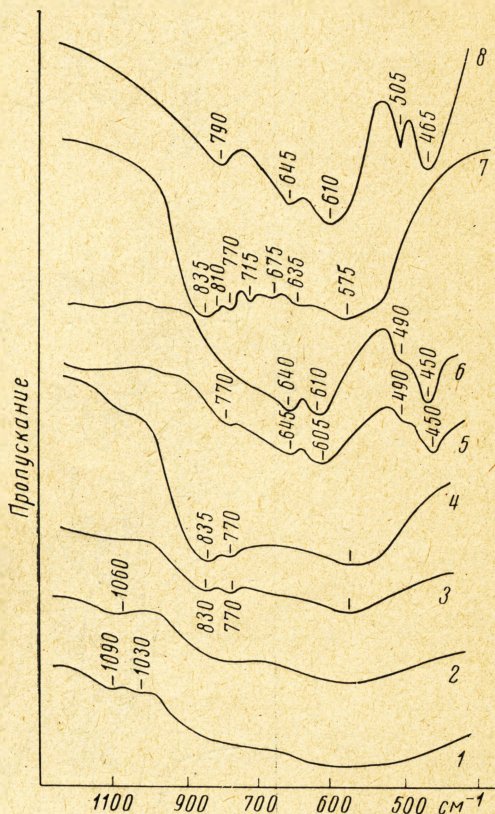


Рис. 1. И.-к. спектры окиси алюминия, термообработанной при 650°C (1), 850° (2), 1000° (3), 1050° (4), 1100° (5); и.-к. спектры исходных $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8)

* Авторы благодарят сотрудников лаборатории синтеза носителей для катализаторов Института катализа СО АН СССР за представленные образцы θ - и α -окиси алюминия.

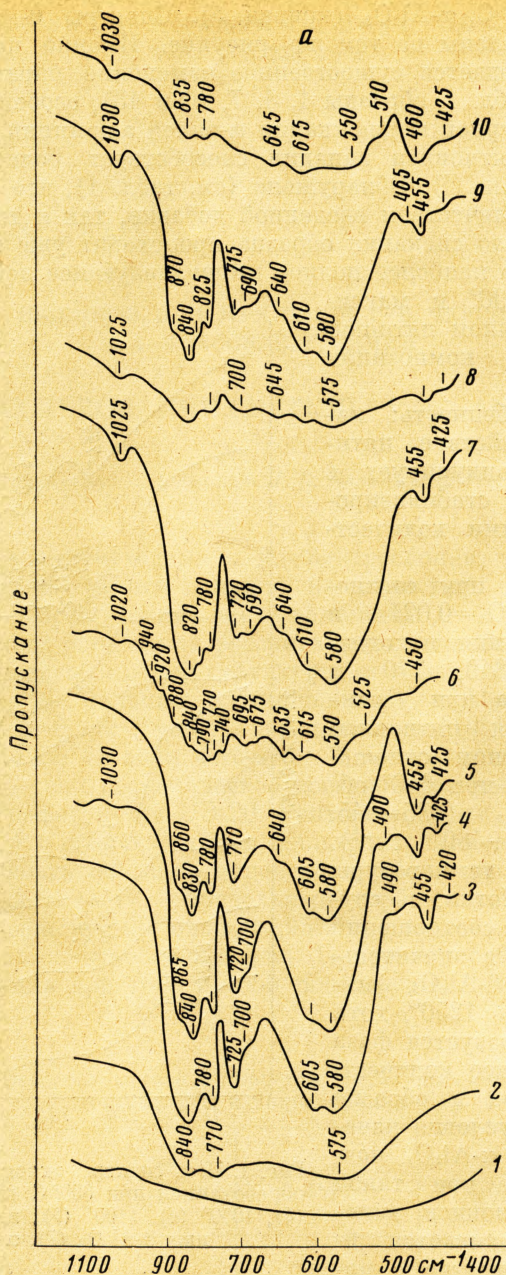


Рис. 2. И.-к. спектры (а) и штрих-рентгенограммы (б) образцов V_2O_5/Al_2O_3 состава 0,027 (1–5) и 0,13 (6–10), термообработанных при 650° С (1, 6), 850° (2, 7), 1000° (3, 8), 1100° (4, 9) и 1250° (5, 10)

процесс превращения фаз и стабилизировать данную форму Al_2O_3 . Этим, вероятно, и объясняется влияние концентрации пятиокси ванадия на скорость полиморфных превращений окиси алюминия. Стабилизирующее действие пятиокси ванадия, особенно эффективное при малых количествах V_2O_5 объясняется, видимо, образованием твердых растворов внедрения на основе возникающих в этих условиях $\theta-Al_2O_3$. Влияние же температуры на изученные процессы обусловлено в основном преодолением диффузионных барьеров, имеющих место при спекании материала.



Рис. 2, б

Минерализующее действие пятиокси ванадия связано, по-видимому, с химическим взаимодействием V_2O_5 и гидроокси алюминия псевдобемитной структуры и возникновением в процессе термообработки поверхностных микрофаз переменного состава с температурой плавления более низкой, чем в условиях отжига образца.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
15 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Литл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., «Мир», 1969, стр. 514.
- ² В. А. Гагарина, В. Н. Куклина и др., Кинетика и катализ, т. 13, 174 (1972).
- ³ Н. С. Куркова, Я. Р. Кацобашвили, Н. А. Акчурина, ЖПХ, т. 46, 1002 (1973).