

УДК 546.562:546.76+543.4/5

Особенности механизма восстановления хромита меди и состояние абсорбированного водорода в структуре восстановленного хромита меди

А. А. Хасин, Т. М. Юрьева, Л. М. Плясова, Г. Н. Кустова, Э. Жобик, А. Иванов, Ю. А. Чесалов, В. И. Зайковский, А. В. Хасин, Л. П. Давыдова, В. Н. Пармон

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ХАСИН – доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений оксидов углерода Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: химия одноуглеродных молекул, гетерогенный катализ. E-mail aakhassin@catalysis.ru

ТАМАРА МИХАЙЛОВНА ЮРЬЕВА — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений оксидов углерода ИК СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, структура и каталитические свойства медьсодержащих оксидных катализаторов.

ЛЮДМИЛА МИХАЙЛОВНА ПЛЯСОВА — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН. Область научных интересов: методы исследования структуры гетерогенных катализаторов. E-mail pls@catalysis.ru

ГАЛИНА НИКОЛАЕВНА КУСТОВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектральных методов ИК СО РАН. Область научных интересов: колебательная спектроскопия. E-mail gkustova@gorodok.net

ЭРВЕ ЖОБИК (HERVE JOVIC) — доктор философии по химии (PhD), исследователь Института исследований катализа и окружающей среды (г. Лион, Франция). Область научных интересов: катализ, нейтронная спектроскопия. E-mail herve.jobic@ircelyon.univ-lyon1.fr

АЛЕКСАНДР ИВАНОВ (ALEXANDER IVANOV) — доктор философии по химии (PhD), исследователь Института Лауэ - Ланжевена (ILL) (Гренобль, Франция). Область научных интересов: нейтронная спектроскопия. E-mail aivanov@ill.fr

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЧЕСАЛОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектральных методов ИК СО РАН. Область научных интересов: механизм каталитических реакций, колебательная спектроскопия.

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ЗАЙКОВСКИЙ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН. Область научных интересов: электронная микроскопия дисперсных материалов и катализаторов, кристаллохимия и кристаллография.

АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ ХАСИН — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы реакций окисления на металлах ИК СО РАН. Область научных интересов: металлические катализаторы, реакции окисления.

ЛЮДМИЛА ПЕТРОВНА ДАВЫДОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений оксидов углерода ИК СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, адсорбция.

ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ ПАРМОН — доктор химических наук, академик РАН, директор ИК СО РАН. Область научных интересов: физическая химия, катализ. E-mail parmon@catalysis.ru

630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, тел: +7-383-330-91-09

В настоящем обзоре рассмотрены экспериментальные данные, полученные при исследовании восстановления водородом хромита меди, который представляет существенный интерес как гетерогенный катализатор окислительно-восстановительных реакций.

Экспериментальные методы исследования эволюции структуры и свойств хромита меди при восстановлении

Образцы хромита меди, исследования которых обсуждаются в настоящем обзоре, получали терморазложением совместного гидрокарбоната Cu^{2+} и Cr^{3+} с соотношении-

ем Cu:Cr = 1:2 в токе воздуха при температуре 900 °С. Гидрокарбонат готовили методом соосаждения катионов Cu^{2+} и Cr^{3+} , как описано в работе [1].

Экспериментальные методики проведения рентгеновской и нейтронной дифракции, электронной микроскопии, ИК спектроскопии, волюмометрических и каталитических исследований, данные которых обсуждаются ниже, но были опубликованы ранее, приведены в цитируемых работах. Оригинальные данные неупругого рассеяния нейтронов (НРН) и комбинационного рассеяния света (КР), публикуются в настоящем обзоре впервые.

Спектры НРН записывали на спектрометре IN1-BeF [2] Института Лауэ-Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция). Монохроматический пучок нейтронов с переменной средней номинальной энергией E_1 получали за счет Брэгговского отражения от граней (200) и (220) монокристалла меди. Регистрировали рассеянные под углом $\sim 90^\circ$ нейтроны, прошедшие бериллиевый фильтр с окном прозрачности шириной 3 мэВ при средней энергии $E_F = 3,5$ мэВ, так что измеряемая энергия возбуждений составляла $\hbar\omega = E_1 - E_F = E_1 - 3,5$ мэВ или $E_1 - 28,2$ см $^{-1}$. Использовали образцы исходного и восстановленного хромита меди объемом 21,5 см 3 (32—38 г образца в зависимости от плотности загрузки, которая составляла от 1,4 до 1,85 г/см 3), помещенные в цилиндрическую кювету из алюминия с толщиной стенки 1 мм, соединенную через соединение cone-flat и коваровый переход со стеклянной трубкой, позволяющей запаковать кювету. Исходный образец продували аргоном, восстановленные образцы были получены обработкой в водороде при 250, 320, и 450 °С, охлаждены и запаены в токе водорода. Ниже мы будем обозначать эти образцы CuCr-ox, CuCr-R250, CuCr-R320 и CuCr-R450, соответственно. Регистрацию спектров проводили при температуре образца ≈ 40 К для подавления паразитных процессов многофононного рассеяния нейтронов.

Спектры КР записаны на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S Bruker (Германия). В качестве источника возбуждения использовалась линия 1064 нм Nd-YAG лазера мощностью 30—50 мВт.

Поскольку экспериментальные данные НРН и КР необходимо анализировать в совокупности с ранее полученными результатами, мы повторили часть экспериментов, в том числе — провели исследования методами рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре X'TRA (Thermo electron corporation, Швейцария) в $\text{Cu K}\alpha$ излучении в интервале углов 2θ от 15 до 70° с шагом 0,02°. ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Bomem MB102 в области 250—4000 см $^{-1}$, образцы прессовали в таблетки с наполнителем KBr. Электронные микрофотографии получали на микроскопе JEOL JEM2010 с разрешением 1,4 Å, образцы диспергировали в спирте ультразвуком и наносили на дырчатые углеродные подложки. Термогравиметрию образцов проводили на установке одновремен-

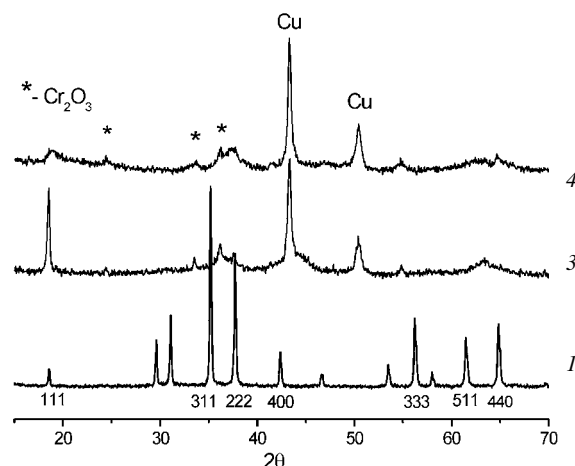


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции образцов хромита меди:

1 — CuCr-ox, 3 — CuCr-R320, 4 — CuCr-R450. Метка «2» зарезервирована за образцом CuCr-R250 (см. ниже в тексте и на рисунках)

ного термического анализа Netzsch STA 409. Полученные результаты были близки к опубликованным ранее, и ниже, при их обсуждении, мы приводим экспериментальные данные, полученные для образцов, использованных в экспериментах по НРН и КР.

Характеризация хромита меди

Использованные образцы исходного хромита CuCr-ox содержали преимущественно фазу, которая по данным рентгеновской дифракции (см. рис. 1, кривая 1) представляет собой фазу шпинели с тетрагональным искажением кристаллической решетки и параметрами элементарной ячейки $a = 8,532$ Å, $c = 7,779$ Å [1]. Катионы распределены нормально, то есть катионы Cu^{2+} занимают тетраэдрические позиции 8a, а катионы Cr^{3+} расположены в октаэдрических позициях 16d. Фаза хромита меди хорошо окристаллизована: оценка размера области когерентного рассеяния по формуле Селякова—Шеррера из данных XRD превышает 50 нм. Данные ПЭМ [1] указывают на отсутствие анизотропии формы кристаллов и их хорошую огранку. В некоторых образцах наблюдали небольшое количество или следы оксида хрома Cr_2O_3 , присутствие которого связано с неоднородностью условий осаждения. Его количество в образцах, исследование которых приведено ниже, не превышало 2% (масс.).

ИК спектры, спектры КР и НРН исходного образца приведены на рис. 10 и будут рассмотрены одновременно с обсуждением динамики изменения этих спектров в ходе восстановления хромита меди.

Восстановление хромита меди в токе водорода

По данным термогравиметрии (кривые ТГ и ДТГ, рис. 2) восстановление образца хромита меди в токе водорода может сопровождаться (в зависимости от ре-

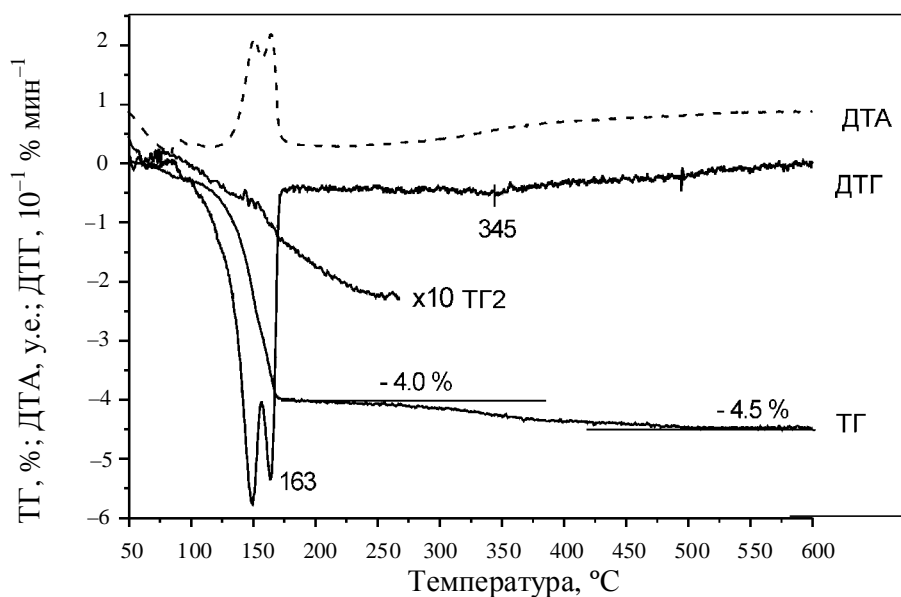


Рис. 2. Данные термогравиметрии восстановления хромита меди в токе водорода. Скорость повышения температуры 5 К/мин

жима обработки) экзотермическим уменьшением веса образца в области температур 140—180 °С. Наблюдаемое уменьшение веса на 4,3% соответствует удалению 0,62 атома кислорода на 1 формульную единицу CuCr_2O_4 . В области температур 200—500 °С образец теряет около 0,5% веса. Этот процесс не сопровождается заметным поглощением или выделением теплоты, однако по изменению положения нулевой линии дифференциального термического анализа (ДТА) можно сделать вывод об уменьшении теплоемкости образца в этом температурном интервале.

Несмотря на кажущуюся очевидность отнесения потери веса в области 140—180 °С к восстановлению катионов меди, проведенные в работе [1] исследования показали, что фаза металлической меди образуется в области температур выше 180 °С. Также, только после

активации в области температур выше 180 °С хромит меди проявляет каталитическую активность в реакции гидрирования ацетона в изопропанол, которую мы будем обсуждать ниже. В связи с этим представляется разумным предположить, что уменьшение веса в области 140—180 °С связано с восстановлением катионов Cr^{6+} , образовавшихся окислением катионов Cr^{3+} в области температур ниже 350 °С при охлаждении образца на воздухе после прокаливания гидрокарбоната-предшественника при 900 °С. Действительно, для образцов, подвергнутых быстрому охлаждению при извлечении образца из горячей муфельной печи в комнатную температуру, столь значительной потери веса в области температур 140—180 °С не наблюдается (рис. 2, кривая ТГ2).

После обработки в токе водорода при 250, 320 или 450 °С, образец содержит фазу металлической меди (кривые 3—4 на рис. 1 и [1]). Данные ПЭМ обнаруживают в образцах CuCr-R250 и CuCr-R320 многочисленные частицы металлической меди уплощенной формы, эпитаксиально связанные со структурой оксида (рис. 3 и [1]). После восстановления при 450 °С, частицы меди имеют округлую форму и не связаны эпитаксиально с оксидом.

Таким образом, лишь потерю около 0,5% массы образца в области 180—450 °С можно отнести к восстановлению катионов меди. В случае традиционного механизма восстановления, сопровождающегося удалением кислорода из исходного оксида и образованием воды:

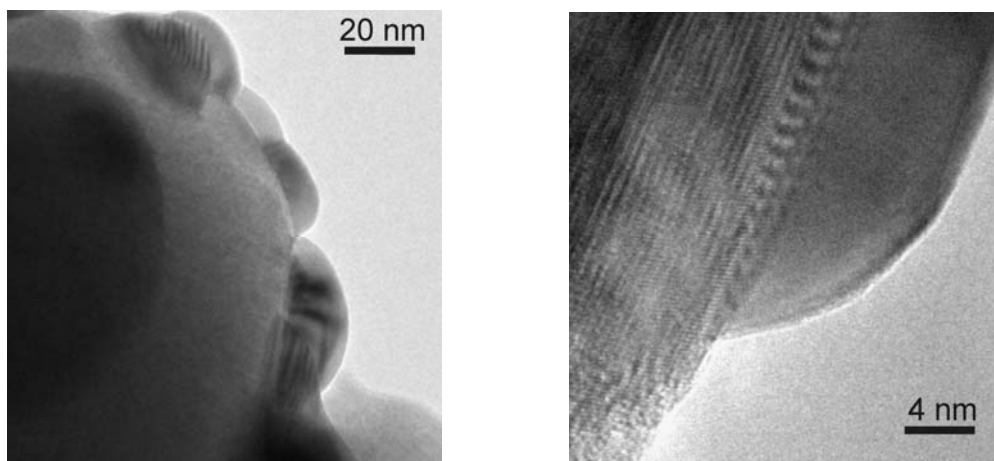
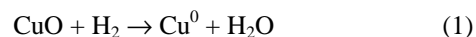


Рис. 3. Данные ПЭМ образца CuCr-R320

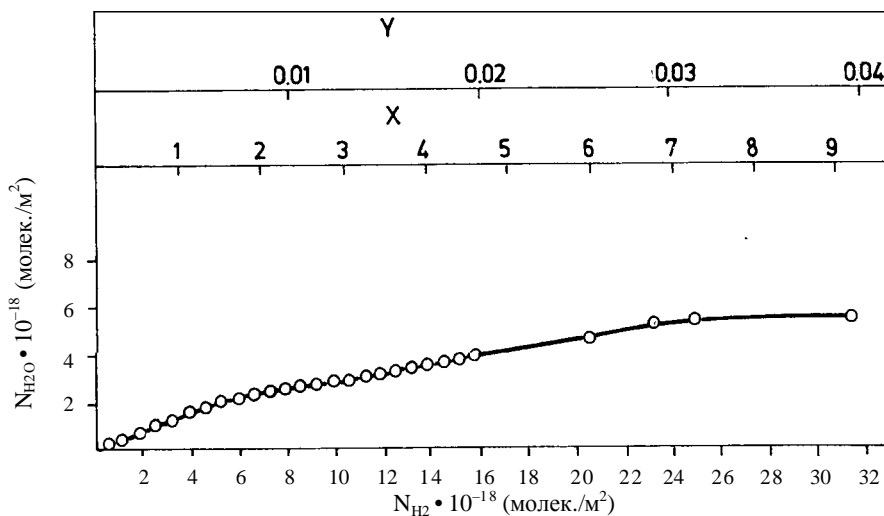


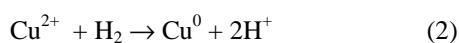
Рис. 4. Зависимость количества образовавшейся воды от количества израсходованного водорода в ходе восстановления хромита меди при 300 °С [5]:

Давление водорода 7—800 Па. X — глубина восстановления хромита меди, монослоев CuCr_2O_4 , Y — доля восстановленных катионов Cu^{2+}

наблюдаемое уменьшение веса позволяет предположить восстановление лишь 7% катионов меди. Однако согласно данным рентгеновской дифракции при обработке образца хромита меди при 320 °С в течение 2 ч происходит восстановление около 42—55% катионов Cu^{2+} [1, 3]. Это противоречие свидетельствует о том, что процесс восстановления протекает по механизму, отличному от традиционного, что было подтверждено данными, рассмотренными ниже.

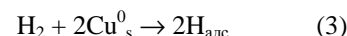
В работах [4, 5] проведено исследование кинетики восстановления хромита меди водородом волнометрическим методом при давлениях водорода 7—800 Па. В ходе эксперимента определяли скорость поглощения водорода и количество образовавшейся воды. Было обнаружено (рис. 4), что количество образующейся воды значительно меньше количества израсходованного на восстановление водорода: на начальном этапе (восстановление менее 1,5 монослоев хромита меди) количество образовавшейся воды составляет только 40% от прореагировавшего водорода, при более глубоком восстановлении скорость образования воды уменьшается до 8% от скорости расходования водорода, а когда количество восстановленного хромита составляет более 7 монослоев, лишь 4% водорода реагирует с хромитом с образованием воды.

На основании этих данных было сделано предположение, что основным маршрутом восстановления катионов меди является окислительно-восстановительная реакция:



сопровождающаяся абсорбцией протонов структурой оксида. Таким образом, на первом этапе реакция протекает главным образом на поверхности и до 40% водорода превращается по традиционному механизму (1),

включающему взаимодействие с решеточным кислородом оксида и образование воды, но в дальнейшем доминирующим становится взаимодействие по реакции (2). Присутствие фазы Cu^0 является необходимым условием восстановления по механизму, предполагающему абсорбцию водорода и, следовательно, включающему диссоциативную активацию и адсорбцию водорода на поверхности металлической меди:



В условиях существования эпитаксиальной связи между фазами металлической меди и хромита можно предположить дальнейшую абсорбцию атомов водорода оксидной структурой и протекание окислительно-восстановительной реакции (2). Подтверждением необходимости присутствия фазы металлической меди для протекания вос-

становления хромита по такому механизму служат данные обсуждаемых работ об увеличении скорости расходования водорода при увеличении глубины восстановления до 0,65 монослоев CuCr_2O_4 (рис. 5).

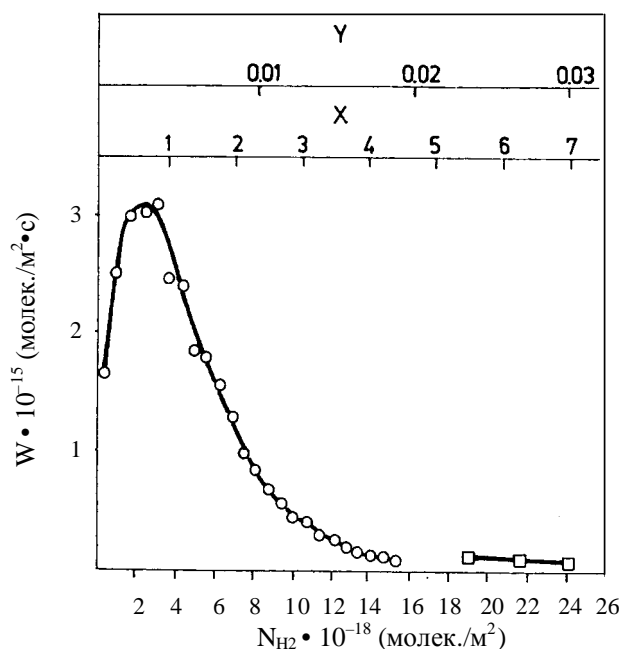


Рис. 5. Зависимость скорости восстановления CuCr_2O_4 от количества прореагировавшего водорода N_{H_2} и глубины восстановления хромита X и Y, при 300 °С [5]:

Давление водорода 6,7 Па (\circ) и 67—100 Па (\square). X — глубина восстановления хромита меди, монослоев CuCr_2O_4 , Y — доля восстановленных катионов Cu^{2+}

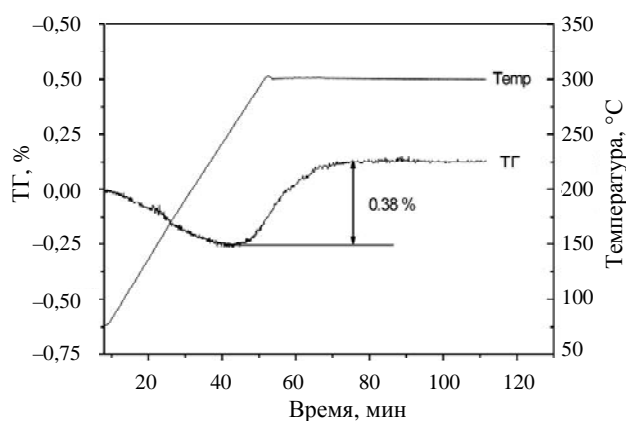
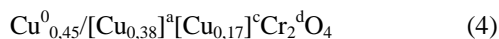


Рис. 6. Зависимость веса образца хромита меди от времени в ходе его термопрограммированного восстановления

На рис. 6 представлена кривая ТГ, полученная при программированном повышении температуры образца до 300 °C со скоростью 5 К/мин и выдержке образца при постоянной температуре 300 °C (кривая ТГ2 на рис. 2 является частью обсуждаемой кривой). Наблюдаемое увеличение массы на 0,38% соответствует 0,87 атомам Н на 1 формульную единицу CuCr_2O_4 и согласуется с оценками на основании данных рентгеновской дифракции (восстановление около 42—55% катионов меди при 320 °C).

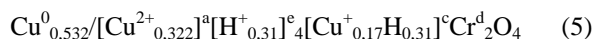
Структура восстановленного хромита меди

Восстановление хромита меди посредством замещения катионов меди в структуре шпинели протонами не сопровождается разрушением структуры шпинели. Дифрактограмма восстановленного хромита меди, представленная кривой 3 на рис. 1, содержит весь набор характерных для структуры шпинели рефлексов, однако уменьшение параметра решетки и снятие тетрагонального вырождения приводит к смещению линий дифракции, кроме того очень сильно изменяется распределение линий дифракции по интенсивности. Так, слабая в дифрактограмме хромита меди линия (111) является одной из основных в картине дифракции восстановленных образцов. Моделирование дифрактограмм дефектного хромита меди, проведенное в работах [3, 6] в рамках модели группы $Fd\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 8,348(3)$, показало, что наблюдаемое изменение распределения интенсивностей может быть следствием образования шпинели с пониженной заселенностью позиций 8a и отличной от нуля заселенностью запрещенных позиций 16c. Согласно цитируемым работам, фазовый состав восстановленного образца хромита меди можно представить как единую систему фаз Cu^0 и модифицированной шпинели и описать формулой (без учета водорода):



где надстрочные индексы обозначают кристаллографические позиции в структуре шпинели.

Дефицит заряда в формуле (4) должен быть скомпенсирован протонами, локализованными в структуре хромита. Пространственное расположение и количество атомов водорода в структуре восстановленного хромита меди было исследовано методом дифракции нейтронов в Берлинском центре нейтронного рассеяния [3] и, позднее, на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) в г. Дубна, Россия [7]. Данные нейтронографии доказали присутствие в образцах восстановленного хромита большого количества атомов водорода, являющихся, по-видимому, протонами, замещающими катионы меди в тетраэдрических позициях 8a вблизи анионов O^{2-} , то есть их положение смещено от центра тетраэдра ближе к положению 32e кислорода. Расстояние О-Н до ближайшего атома кислорода составляет около 0,96 Å, в то время как остальные три кислорода тетраэдра находятся на расстоянии 2,33 Å. По данным [3], другая часть атомов водорода занимает положения в запрещенных октаэдрических позициях 16c, располагаясь в центре октаэдра на расстоянии 2,12 Å от всех шести его вершин. Разумным представляется сделанное в цитируемых работах предположение, что эти атомы водорода нейтральны и связаны со структурой оксида слабо. Полная формула восстановленного хромита меди согласно данным дифракции нейтронов записывается как:



Некоторое отличие в стехиометрии формул (4) и (5) необходимо отнести на счет различий в процедуре активации образцов, которые готовили независимо. Отметим, однако, что в работе [7] водород, стабилизированный в октаэдрических позициях 16c, обнаружен не был. Авторы предположили, что это связано с необходимостью выноса образца на воздух перед загрузкой в кювету дифрактометра ФДВР, что приводило к десорбции слабосвязанной формы водорода.

Эволюция колебательных спектров хромита меди при восстановлении

Изменение распределения катионов по кристаллографическим позициям и снятие тетрагонального искажения структуры шпинели сказывается также и на колебательных спектрах. Можно ожидать, что в колебательных спектрах должны проявиться полосы поглощения (рассеяния), связанные с колебаниями абсорбированных атомов водорода, в том числе — образовавшихся ОН-групп. Исследование эволюции ИК спектров хромита меди при восстановлении было проведено в работе [1]. Недавно мы дополнили эти данные исследованием спектров неупругого рассеяния нейтронов (НРН) [8] и комбинационного рассеяния света (КР), а также повторно провели исследования методом Фурье ИК спектроскопии на тех же образцах, которые были исследованы методами НРН и КР. Полученные спектры исходного хромита меди и восстановленных образцов представлены на рис. 7—9.

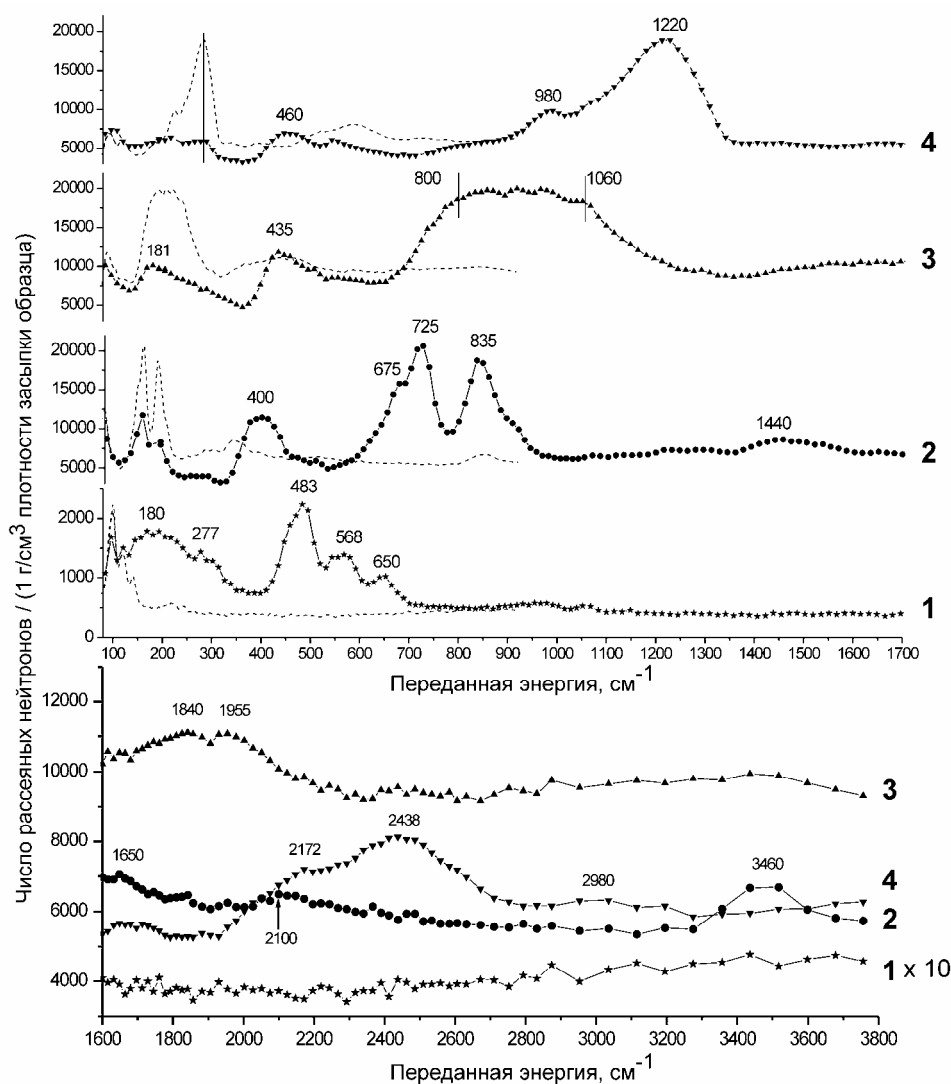


Рис. 7. Спектры НРН исходного и восстановленных образцов хромита меди, записанные при 40—50 К:

1 — CuCr-ox, 2 — CuCr-R250, 3 — CuCr-R320, 4 — CuCr-R450. Пунктирные линии представляют те же спектры, с уменьшенной в 4 раза энергией падающих нейтронов (см. текст)

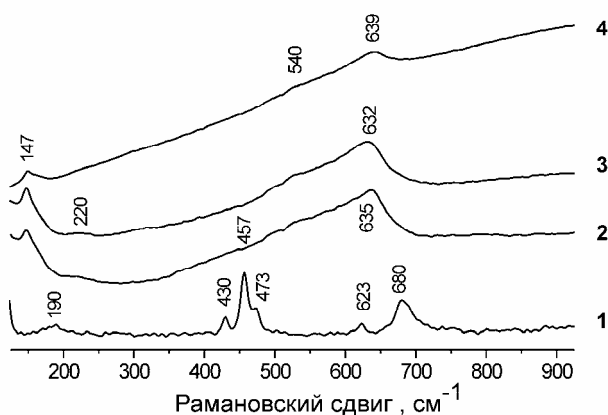


Рис. 8. Спектры КР исходного и восстановленных образцов хромита меди:

1 — CuCr-ox, 2 — CuCr-R250, 3 — CuCr-R320, 4 — CuCr-R450

Методика проведения измерений описана выше. Отметим, что часть наблюдаемой интенсивности рассеяния в области малых энергий нейтронов ($\hbar\omega < 300\text{--}350\text{ см}^{-1}$) может являться следствием второго порядка Брэгговской дифракции на кристалле монохроматора, примешивающей к основной линии нейтроны с энергией, превышающей E_1 в 4 раза. Для оценки возможного отнесения наблюдаемых в этом диапазоне линий к рассеянию нейтронов большей энергии на рис. 7 пунктирными линиями представлены также спектры НРН в масштабе, соответствующем уменьшенной в 4 раза энергии падающих нейтронов. Видно, что линии, наблюдаемые при энергиях меньше 300 см^{-1} , могут быть артефактами, хотя нельзя исключить, что часть сигнала относится к рассеянию нейтронов с малыми значениями энергии атомами водорода в структуре оксида.

В спектре НРН исходного хромита меди наблюдаются 5 основных полос рассеяния при $\hbar\omega = 180, 277,$

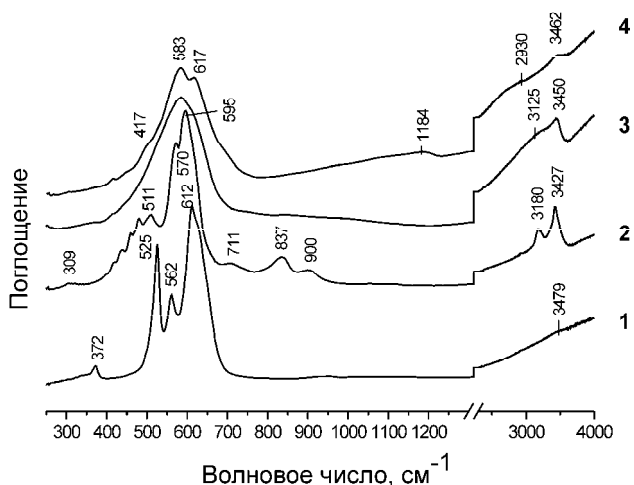


Рис. 9. ИК спектры исходного и восстановленных образцов хромита меди:

1 — CuCr-ox, 2 — CuCr-R250, 3 — CuCr-R320, 4 — CuCr-R450

483, 568 и 650 см^{-1} . Сопоставление спектров НРН, КР и ИКС для исходного образца приведено на рис. 10. В связи с тетрагональным искажением структуры, в ИК и КР спектрах CuCr_2O_4 в области $700\text{—}200\text{ см}^{-1}$ наблюдается большее количество пиков, чем в спектрах кубических шпинелей (см., например спектры ZnCr_2O_4 и отнесение в работе [9]) (табл. 1). Из рис. 10 видно, что спектр НРН не может быть напрямую получен из суперпозиции спектров КР и ИКС. Причиной этого может являться как значительное отличие сечений рассеяния для колебаний, относящихся к различным модам, так и проявление в спектре НРН оптически неактивных мод колебаний хромита меди. Как и ожидалось, в спектрах НРН и ИКС исходного хромита не наблюдаются полосы, которые могли бы быть отнесены к колебаниям ОН-групп.

Восстановление хромита меди приводит к появлению в спектрах НРН и ИКС полос, которые необходимо отнести к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп, а также второй и третьей гармоникам этих колебаний (табл. 2). Это подтверждает выводы об абсорбции водорода структурой хромита при восстановлении катионов меди. Интегральная интенсивность рассеяния нейтронов восстановленными образцами очень высока и превосходит соответствующее значение для исходного оксида в 12 раз (для образцов CuCr-R250 и CuCr-R450) и даже в 18 раз (для образца CuCr-R320). Принимая во внимание, что сечение рассеяния для атома водорода составляет 82 б/атом ($1\text{ барн} = 10^{-28}\text{ м}^2$), а сечение рассеяния для CuCr_2O_4 состав-

Отнесение полос ИКС и КР исходного хромита меди к оптически активным колебательным модам структуры шпинели

Положение полосы, см^{-1}		Колебание	Примечание
ИКС	КР		
	190	$\delta(\text{Cu-O})$	
193		$\delta(\text{O-Cr-O})$	по данным [1]
372		$\delta(\text{Cu-O})$	
525		$\nu(\text{Cr-O})$	
	430	$\nu_s(\text{Cr-O})+\nu_s(\text{Cu-O})$	
	457	$\nu(\text{Cr-O})$	
	473		
562			
612		$\nu_{as}(\text{Cr-O})$	
629 (плечо)	623	$\nu_s(\text{Cr-O})$	
	680	$\nu_s(\text{Cr-O})$	

ляет около $31,9\text{ б/молекулу}$, можно ожидать, что абсорбционная способность хромита меди при его восстановлении составляет около $3,5\text{—}6$ атомов водорода на молекулу. Это многократно превышает ожидаемую на основании данных волюмометрии и нейтронографии величину. Возможно, что причиной этого является нелинейность зависимости интенсивности рассеяния от рассеивающей способности образца вследствие многократного рассеяния нейтронов на образце достаточно большой толщины.

Обращает на себя внимание значительное изменение энергии колебаний ОН-групп при повышении температуры восстановления. Так, колебания $\delta\text{-OH}$ образца CuCr-R250 проявляются в виде двух асимметричных максимумов в области энергий около 725 и 835 см^{-1}

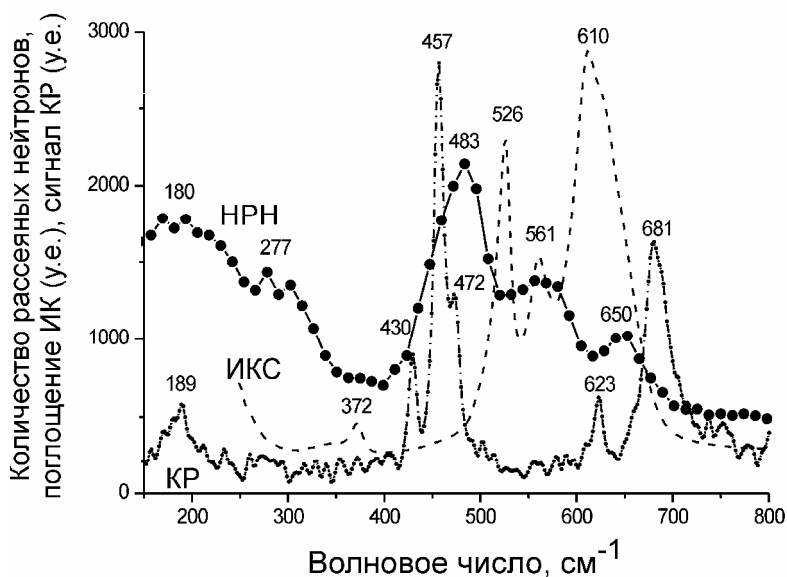


Рис. 10. Сопоставление спектров ИКС, КР и НРН исходного образца хромита меди

Таблица 2

Отнесение полос ОН-колебаний в спектрах НРН и ИКС восстановленных образцов хромита меди

Отнесение полосы	НРН, переданная энергия, см ⁻¹		
	250 °С	320 °С	450 °С
δ (ОН)	725, 835	800—1060	980, 1220
δ (ОН), 2 гармоника	1440, 1650	1700—2100	2170, 2438
δ (ОН), 3 гармоника	2100	—	—
ν (ОН)	3460	2800—3600	2800—3200
	ИКС, волновое число, см ⁻¹		
δ (ОН)	711, 837	—	1184
ν (ОН)	3180, 3427	2800—3400	2600—3000
ν (ОН), H ₂ O	—	3450	3462

(п.п. при 711 и 837 см⁻¹ в ИКС), которые имеют хорошо выраженные плечи при 675 и 890 см⁻¹. Увеличение температуры восстановления приводит к смещению полос рассеяния в область более высоких энергий и образованию широкой неразрешенной полосы в диапазоне энергий от 800 до 1060 см⁻¹. Дальнейшее увеличение температуры восстановления до 450 °С сдвигает полосу рассеяния, относимую к деформационным колебаниям ОН-групп, до 1220 см⁻¹ (п.п. при 1184 см⁻¹ в ИКС).

Полоса, относящаяся к валентным колебаниям, ν_{ОН}, наблюдается в спектре НРН образца CuCr-R250 в области 3460 см⁻¹, для образца CuCr-R320 наблюдается широкая полоса рассеяния в области 2800—3600 см⁻¹. Для образца CuCr-R450 этому колебанию может соответствовать широкий и слабый сигнал в области около 2980 см⁻¹. Наблюдаемое в спектре НРН соотношение интенсивностей полос ν_{ОН} : δ_{ОН} = 1 : 20—30 позволяет оценить величину среднеквадратичного смещения атома водорода <u>около 0,03 Å², что представляется разумной величиной. Валентные колебания лучше проявлены в ИК спектрах, которые подтверждают уменьшение энергии валентных колебаний ОН-групп от 3180—3430 см⁻¹ до 2600—3000 см⁻¹ при повышении температуры восстановления. В ИК-спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения при 3450—3480 и 1625—1637 см⁻¹, которые относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям адсорбированной образцом воды и связаны с необходимостью экспонирования образца на воздухе и смещения с матрицей КВг перед регистрацией его ИК спектра.

Уменьшение энергии валентных колебаний и увеличение энергии деформационных колебаний ОН-групп свидетельствует об увеличении по мере повышения температуры восстановления силы водородных связей с соседними анионами решетки хромита. Отметим, что в образце CuCr-R450 водородные связи чрезвычайно сильны, о чем свидетельствует очень низкая частота валентных колебаний около 2900 см⁻¹.

Форма спектров НРН, КР и ИКС в области собственных колебаний оксида также очень сильно изменяет-

ся при восстановлении и зависит от температуры восстановления. В ИКС исчезает полоса 372 см⁻¹, а в КР — полоса 190 см⁻¹, относимые к смешанным колебаниям катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинели, что является, вероятно, следствием освобождения тетраэдрических позиций катионами меди. Остальные линии уширяются и смещаются, вырождаясь в широкие полосы в области 560—620 см⁻¹ в ИК спектре и в области 500—640 см⁻¹ в спектре КР. В спектре НРН появляется очень интенсивная полоса в области 400 см⁻¹. Принимая во внимание интенсивность этой полосы и отсутствие соответствующих полос в спектрах ИКС и КР, необходимо отнести это колебание к абсорбированным атомам водорода.

Таким образом, по совокупности результатов ИКС, КР и НРН мы можем предположить наличие в колебательных спектрах восстановленного хромита меди трех групп полос, относящихся к колебаниям атомов водорода, абсорбированных структурой хромита. В рассмотренной выше работе [3], на основании данных дифракции нейтронов, было высказано предположение, что существуют две формы абсорбированного водорода — ОН-группы в составе тетраэдров, освобожденных катионами меди, и слабосвязанный электронейтральный водород в запрещенных октаэдрических позициях 16с. Ко второй форме абсорбированного водорода можно отнести колебания с энергией 400 см⁻¹. Однако, более вероятно, все три наблюдаемых колебания относятся к колебаниям ОН-групп: валентному, деформационному и коллективному (возможно, либрационному) колебанию двух ОН-групп в составе одного тетраэдра. Такое отнесение колебания при 400 см⁻¹ согласуется с гипотезой о замещении одного катиона Cu²⁺ двумя протонами и стабилизации двух ОН-групп в одном тетраэдре структуры шпинели. Энергия колебаний второй формы водорода, возможно, лежит в области энергий ниже 200 см⁻¹, которую мы не можем достоверно анализировать из-за наложения рассеяния нейтронов, дифрагированных на монохроматоре во втором порядке. Вскрытие кюветы, содержащей восстановленный хромит меди, и даже нагревание образца на воздухе при 90 °С в течение 1 ч, не привело к заметному изменению спектров НРН или уменьшению интенсивности фонового рассеяния, хотя согласно предположению, сделанному в работе [7], такая обработка восстановленного образца должна была привести к десорбции слабосвязанной формы водорода.

Реакционная способность абсорбированного водорода. Обратимость восстановления. Каталитические свойства восстановленного хромита меди

Интересным представляется вопрос о способности абсорбированного водорода вступать в химические превращения с молекулами и группами, адсорбированными на поверхности восстановленного хромита меди. Ранее [1] было отмечено, что трансформации структуры хромита меди при восстановлении являются полностью обратимыми при обработке восстановленного при 250—

350 °С хромита меди в токе инертного газа при 300 °С. Наблюдалось исчезновение линий рентгеновской дифракции, относимых к фазе металлической меди, картина рентгеновской дифракции оксидной фазы возвращалась к исходной — восстанавливалось начальное распределение интенсивностей, а также положение линий, характерное для тетрагонально искаженной шпинели; также и в ИК спектрах наблюдалось появление исчезнувших линий (в области 180 и 380 см⁻¹). Важно особо подчеркнуть, что образования фаз оксидов меди CuO и Cu₂O не наблюдали. Более поздние исследования показали, что такое обратное превращение возможно только в токе инертного газа, содержащем небольшие примеси кислорода. В случае, если инертный газ предварительно очищали от примесей кислорода, например на никель-хромовом катализаторе с последующей осушкой силикагелем, структура восстановленного образца не претерпевала изменений, а количество десорбированного водорода не превышало 1,25% от количества водорода, прореагировавшего на стадии восстановления [10], и соответствовало количеству водорода, адсорбированного на поверхности частиц металлической меди [11].

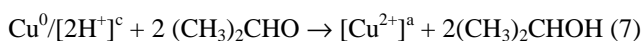
Таким образом, абсорбированный водород способен вступать в реакцию с кислородом и одновременно происходит окисление металлической меди и возвращение катионов меди в структуру хромита:



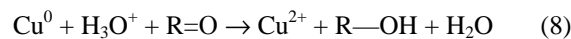
Особо отметим, что при высоких парциальных давлениях кислорода (например, при прокаливании на воздухе), окисление металлической меди происходит с образованием CuO, а структура шпинели разрушается с образованием оксида хрома Cr₂O₃.

Очевидно, абсорбированный водород может реагировать также и с другими молекулами, адсорбированными на поверхности металлической меди. Каталитическая активность хромита меди в процессах гидрирования известна давно, начиная с работ Адкинса и Коннора [12]. Впервые участие абсорбированного медь-хромовой системой (Cu : Cr = 1) водорода в реакции гидрирования в отсутствие водорода в газовой фазе было показано в работе французских ученых из Университета Лилля [13] на примере реакции гидрирования (дейтерирования) изопрена. Авторам этой работы удалось оттитровать абсорбированный водород, способный реагировать с изопреном, и его количество составило $4,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г, то есть соотношение $\text{H}_{\text{abc}} : \text{Cu}$ составило около 0,72. Также в обсуждаемой работе было показано участие абсорбированного водорода в реакции *цис-транс*-изомеризации 1,3-пентадиена.

В работах [14, 15] показана возможность постадийного проведения реакции гидрирования ацетона в изопропанол за счет аккумуляции водорода в структуре хромита меди и последующего гидрирования ацетона восстановленным хромитом меди при 75 °С в отсутствие газообразного водорода по реакции:



В рамках вышеизложенных представлений о структуре восстановленного хромита меди и природе стабилизации водорода в его структуре, механизм гетерогенной каталитической реакции гидрирования ацетона на хромите меди можно представить аналогичным механизму реакции гомогенного гидрирования кетонов в кислой среде в присутствии металла:



многokrato описанному в литературе, например в классической монографии Ингольда [16]. Таким образом, в гетерогенном каталитическом процессе восстановленный хромит меди действует как твердая Бренстедовская кислота, $(\text{H}^+\text{Cu})_{1/2}\text{Cr}_2\text{O}_4$, эпитаксиально связанная с фазой металлической меди и поэтому способная к окислительно-восстановительному взаимодействию с ней.

Возможность возвращения структуры восстановленного хромита меди в исходную как путем взаимодействия с кислородом по реакции (6), так и путем гидрирования ацетона по реакции (7) сохраняется только при восстановлении при умеренных температурах ниже 370 °С. Зависимость реакционной способности восстановленного хромита меди в реакции гидрирования ацетона от температуры восстановления проходит через максимум при 300 °С. Образец CuCr-R450 не обладает реакционной способностью в отношении ацетона, а в присутствии кислорода медленно окисляется с образованием CuO. Спектры этих образцов отличаются по энергетике колебаний водорода в структуре. OH-группы в составе высокотемпературного образца значительно сильнее взаимодействуют друг с другом, что согласуется с их меньшей реакционной способностью. В работах [1, 11] отмечается также, что после обработки в водород при 450 °С теряется эпитаксиальная связь между фазой Cu⁰ и оксида, которая, по-видимому, является необходимым условием обратимости восстановления меди и реакционной способности водорода, абсорбированного структурой хромита.

Почти одновременно с работой [1], экстремальный характер удельной активности хромита меди от температуры восстановления был показан для реакции восстановительного алкилирования анилина изопропанолом [17]. В этой работе был исследован широкий диапазон температур предобработки в водород при 100 до 450 °С и было показано, что максимальной активностью обладают катализаторы, восстановленные при 300 °С. Обсуждая вопрос о природе активного центра, автор отмечает, что если бы активным компонентом была Cu⁰, то повышение температуры восстановления должно было бы приводить к монотонному росту активности катализатора. В связи с этим, автор связывает активность в реакции восстановительного алкилирования анилина с центрами Cu⁺, количество которых также максимально после предобработки хромита меди при 300 °С. В свете представленных выше данных, мы склонны предположить, что на активность катализатора оказывает влияние, прежде всего, состояние абсорбиро-

ванного водорода и наличие эпитаксиальной связи с частицами металлической меди.

В работе [18] показано, что удельные активности хромита меди в реакциях гидрирования фурфурола и кротонового альдегида отличается для $T_{\text{восст}} = 200, 300$ и 400 °С и максимальная удельная активность достигается при 300 °С. Данные ИК спектроскопии диффузного отражения работы [18] свидетельствуют, что адсорбция кротонового альдегида протекает преимущественно на центрах Cu^+ восстановленного хромита. Независимо от природы центра адсорбции кротонового альдегида присутствие фазы металлической меди, эпитаксиально связанной со структурой оксида, определяет возможность восстановления абсорбированного протона и его участие в процессе гидрирования, аналогично тому, как медная пластина определяет возможность гидрирования кетона в кислой среде в жидкофазном процессе (8).

Заключение

Таким образом, хромит меди представляет собой оксидную систему, способную окислять водород и аккумулировать протоны в своей структуре в количестве до 0,9 атомов водорода на формульную единицу CuCr_2O_4 . Эта способность хромита меди является следствием необычного механизма восстановления меди, включающего диссоциативную адсорбцию молекулярного водорода, окислительно-восстановительное взаимодействие атомов водорода с катионами меди в структуре хромита и замещение катионов меди протонами, образующими ОН-связь с кислородом анионной подрешетки структуры шпинели. Абсорбированные в структуре восстановленного хромита меди протоны проявляют реакционную способность в реакциях гидрирования, в том числе кетонов и олефинов, с возвращением исходной структуры хромита меди. Реакционная способность протонов в составе ОН-групп восстановленного хромита зависит от температуры восстановления и, вероятно, связана с силой водородных связей ОН-групп, которая растет с повышением температуры восстановления. Возможность многократного повторения циклов адсорбции водорода оксидной структурой и его извлечения с реставрацией исходной структуры оксида делает хромит меди объектом, интересным также и с точки зрения создания аккумуляторов водорода. Представляется перспективным продолжить исследования системы хромита меди и его свойств, а также других систем, способных к обратимому восстановлению с адсорбцией водорода в структуре оксида, таких как системы Cu-ZnO [19—22], Ni-Me-CeO_2 [23] и некоторые другие.

Авторы выражают признательность к.х.н. Т.А. Кригер, к.х.н. Т.П. Минюковой, к.х.н. И.И. Сименцовой, И.Ю. Молиной (ИК СО РАН, г. Новосибирск, Россия) и

д-ру L. Jalowiecki-Duhamel (Университет Лилля, г. Лилль, Франция) за полезные обсуждения и содействие.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводили в Институте Лауэ-Ланжевена (г. Гренобль, Франция) с использованием спектрометра IN1-BeF. Эти исследования проводили в рамках совместной российско-французской лаборатории по катализу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кустова Г.Н. и др. Кинет. катал., 1993, т. 34, № 1, с. 681.
2. www.ill.fr/YellowBook/IN1/
3. Плясова Л.М., Соловьева Л.П., Кригер Т.А. и др. Кинет. катал., 1996, т. 37, № 4, с. 622.
4. Khasin A.V., Simentsova I.I., Yurieva T.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1994, v. 52, № 1, p. 113.
5. Simentsova I.I., Khasin A.V., Yurieva T.M. Ibid., 1994, v. 58, № 1, p. 49.
6. Plyasova L.M., Solovyeva L.P., Krieger T.A. e. a. J. Molec. Catal. A: Chem., 1996, v. 105, p. 61.
7. Плясова Л.М., Кригер Т.А., Молина И.Ю. и др. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 1999, № 3, с. 31.
8. Khassin A.A., Jobic H., Yurieva T.M., Parmon V.N. III Int. Conf. Catalysis: Fundamentals and Application, 4—8 June 2007, Novosibirsk. Book of abstracts, v. II, p. 254—255.
9. Marinkovic Stanojevic Z.V., Romcevic N., Stojanovic B. J. Eur. Ceram. Soc., 2007, v. 27, p. 903.
10. Хасин А.В., Сименцова И.И., Юрьева Т.М. Кинет. катал., 2000, т. 41, № 2, с. 310.
11. Simentsova I.I., Davydova L.P., Khasin A.V., Yurieva T.M. React. Kinet. Catal. Lett., 2003, v. 79, № 1, p. 85.
12. Adkins H., Connor R. J.A.C.S., 1931, v. 53, p. 1092.
13. Jalowiecki L., Daage M., Bonnele J.P. Appl. Catal., 1985, v. 16, p. 1.
14. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Плясова Л.М. и др. Кинет. катал., 1994, т. 35, № 3, с. 406.
15. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. J. Molec. Catal. A: Chem., 1996, v. 113, p. 455.
16. Ingold C.K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca—London, 1969.
17. Pillai R.B.C. Catal. Lett., 1994, v. 26, p. 365.
18. Rao R., Dandekar A., Baker R.T.K., Vannice M A. J. Catal., 1997, v. 171, p. 406.
19. Jalowiecki-Duhamel L., Sene A., Wrobel G., Grimblot J. Int. J. Hydr. Energy, 1993, v. 18, issue 11, p. 925.
20. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I. e. a. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, v. 6, issue 18, p. 4522.
21. Khassin A.A., Pelipenko V.V., Minyukova T.P. e. a. Catal. Today, 2006, v. 112, p. 143.
22. Трунов В.А., Соколов А.Е., Лебедев В.Т. и др. ФТТ, 2006, т. 48, вып. 7, с. 1225.
23. Jalowiecki-Duhamel L., Ponchel A., Lamonier C. Int. J. Hydr. Energy, 1999, v. 24, issue 11, p. 1083.