

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.2:544.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ γ - Al_2O_3 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. С. Д. Бадмаев^{a,*}, Е. А. Паукштис^a, В. Д. Беляев^a, В. А. Собянин^a

^aРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

* e-mail: sukhe@catalysis.ru

Поступила в редакцию 23.08.2018 г.

После доработки 23.08.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие паров H_2O и D_2O с поверхностью γ - Al_2O_3 . Показано образование поверхностных гидроксильных групп ОН и OD уже при температуре 100–200°C. Установлено, что эти поверхностные гидроксильные группы обладают бренстедовской кислотностью и при взаимодействии с NH_3 приводят к образованию ионов NH_4^+ .

Ключевые слова: γ - Al_2O_3 , адсорбция воды, ИК-спектроскопия, льюисовские кислотные центры, бренстедовские кислотные центры

DOI: 10.1134/S0044453719060025

Оксид алюминия – один из наиболее востребованных материалов в гетерогенном катализе и широко используется в качестве катализатора или носителя катализаторов различных процессов [1–3]. Известно, что γ - Al_2O_3 является типичным представителем льюисовской твердой кислоты [4, 5]. Многие исследователи предполагают, что льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) γ - Al_2O_3 в присутствии паров воды, например, в условиях реакций гидролиза, парового риформинга и т.п. могут переходить в бренстедовские кислотные центры (БКЦ) [2, 3, 6]. Для подтверждения такого перехода в данной работе при помощи метода ИК-спектроскопии *in situ* изучено взаимодействие паров H_2O , D_2O и дополнительно NH_3 с поверхностью γ - Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие паров H_2O , D_2O и NH_3 с поверхностью γ - Al_2O_3 изучали методом ИК-спектроскопии *in situ*. Спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 с разрешением 4 см^{-1} и усредняли по 64 сканам. В экспериментах использовали высокотемпературную ячейку Harrick High Temperature Cell, оснащенную окнами из KBr. Спектры снимали с интервалом 3 мин в течение 0.5–1 ч до прекращения изменений. Результирующие спектры приведены после вычитания фоновых спектров.

В исследованиях использовали коммерческий образец γ - Al_2O_3 производства ОАО “Катализа-

тор”, г. Новосибирск. Он имел удельную поверхность $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $\sim 0.7 \text{ см}^3/\text{г}$, концентрацию ЛКЦ и БКЦ после прокаливания в вакууме при 500°C, соответственно равную 600 и 30 мкмоль/г [4].

Термогравиметрический анализ (ТГА) образца γ - Al_2O_3 проводили с использованием дериватографа STA 409 PC Luxx, оснащенного масс-спектрометром QMS-200. Порошок γ - Al_2O_3 ($\sim 50 \text{ мг}$) перед проведением эксперимента прокаливали непосредственно в дериватографе при 650°C в течение 1 ч в атмосфере He. Затем образец охлаждали до 50°C и обрабатывали парами воды с использованием смеси 2.5 об. % H_2O + 97.5 об. % He при объемной скорости ее подачи в дериватограф 70 мл/мин. Далее образец нагревали до 800°C (5 К/мин) с остановкой при 100, 150 и 200°C в потоке He и при скорости его подачи $70 \text{ см}^3/\text{мин}$. В ходе этих экспериментов регистрировали изменение массы образца, а концентрацию десорбируемой воды в газовой фазе измеряли с помощью масс-спектрометра.

Перед проведением экспериментов ИК-спектроскопии *in situ* порошок γ - Al_2O_3 прокаливали на воздухе при 650°C в течение 1 ч. Прессовали в диск массой 10 мг и диаметром 13 мм и перемещали в ячейку. Перед проведением всех экспериментов образцы продували в потоке сухого He (100 мл/мин) и непосредственно в ячейке выдерживали при температуре 350°C в течение 1 ч.

Адсорбцию воды на γ - Al_2O_3 проводили из потока гелия содержащего $\sim 2.5 \text{ об. \%}$ воды при ско-

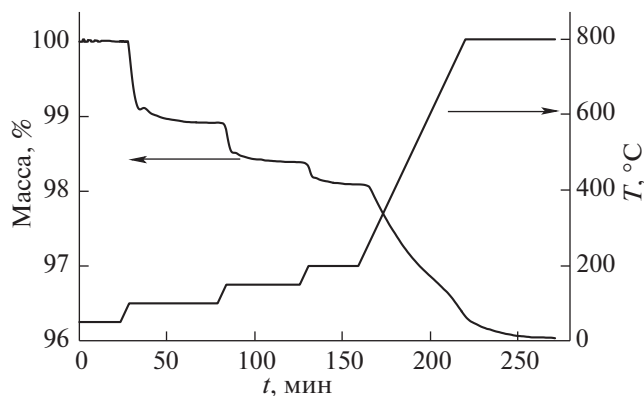


Рис 1. Зависимости температуры и массы образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после адсорбции паров H_2O при 50°C от времени его нагревания в потоке He.

рости 100 мл/мин и температуре 50°C , периодически снимая ИК-спектры. Избыток воды удаляли продувкой ячейки сухим гелием (100 мл/мин) в течение 30 мин. Далее ячейку охлаждали в потоке гелия до 50°C и регистрировали ИК-спектр адсорбированной воды. После этого образец последовательно нагревали ступенями до температур 100, 150 и 200°C . При каждой температуре образец выдерживали в течение 30 мин и снимали ИК-спектр. Затем при температуре ячейки 200°C образец продували гелием, содержащим 5 об. % аммиака (70 мл/мин). Избыток аммиака из ячейки удаляли потоком сухого гелия при скорости 100 мл/мин и регистрировали ИК-спектр адсорбированного аммиака в течение 30 мин. Спектр $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после адсорбции воды при 200°C использовали в качестве фонового.

Для повышения надежности полученных результатов дополнительно проводили эксперименты по адсорбции D_2O . Предварительно все OH-группы оксида алюминия заменяли на OD-группы. Для этого ячейку с оксидом алюминия при 350°C продували потоком гелия (100 мл/мин), содержащим ~2.5 об. % D_2O до полной замены OH- на OD-группы. Далее эксперимент проводили по той же процедуре, как прописано выше, только вместо H_2O использовали D_2O . Приведенные спектры по адсорбции H_2O и D_2O на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены вычитанием спектров, измеренных при 50°C , из спектров, зарегистрированных при повышенных температурах. Этот прием позволил более наглядно показать спектры изолированных групп Al—O—H (Al—O—D) разных типов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения количественной оценки адсорбированной воды образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали

методом ТГА. На рис. 1 приведены зависимости температуры и массы образца после адсорбции паров H_2O при 50°C от времени его нагревания в потоке He до 800°C . Промежуточные температуры 100, 150 и 200°C выбраны в соответствии с проведенными ИК-исследованиями. Следует отметить, что при продувке образца гелием при 50°C масса образца уменьшалась почти на ~1% за счет десорбции слабоадсорбированной воды. На рис. 1 приведены данные после удаления слабоадсорбированной воды с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При нагревании образца от 50 до 100°C его масса уменьшалась еще на ~1%. При дальнейшем увеличении температуры до 150 и 200°C масса образца уменьшалась на 1.6 и 1.9% соответственно. Известно, что при 200°C практически полностью удаляется молекулярная вода с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 7]. Дальнейшее увеличение температуры до 800°C ведет к уменьшению массы образца еще на 2%, что связано с удалением прочносвязанной хемосорбированной воды — AlOH-групп, образование которых будет показано на рис. 2. Как показали расчеты, потеря 2% массы соответствует удалению 3.4 молекулы H_2O с 1 nm^2 поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что больше чем суммарная концентрация ЛКЦ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая составляет 600 мкмоль/г или 1.8 ЛКЦ/ nm^2 . Это, вероятнее всего, связано с хемосорбцией воды не только на ЛКЦ, но и на поверхностных ионах кислорода с образованием водородных связей [8].

В целом, из рис. 1 видно, что при нагревании образца до 800°C наблюдается суммарная потеря его массы на ~4%. Аналогичные данные были получены в работе [9]. Также в этой работе показано, что полное удаление OH-групп происходит при температуре выше 1000°C , а при 800°C на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ все еще остаются прочносвязанные OH-группы с концентрацией ~3 OH/ nm^2 .

Таким образом, анализ литературы [10] и проведенный ТГА (рис. 1) позволяет предположить, что возможен переход адсорбированной молекулы воды в OH-группу на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для подтверждения этих данных проведены специальные эксперименты с использованием ИК-спектроскопии in-situ.

Адсорбция H_2O . На рис. 2 приведены ИК-спектры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после адсорбции H_2O при 50°C и последующего нагревания образца в потоке He до 200°C с шагом 50 К. Как уже отмечалось в экспериментальной части, спектры получены вычитанием спектров, измеренных при 50°C , из спектров, зарегистрированных при повышенных температурах. Видно, что при повышении температуры ячейки до 200°C наблюдаются изменения при ~1600, ~3200 и ~3700 cm^{-1} . Согласно [5], молекулярная вода на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется полосами поглощения адсорбиро-

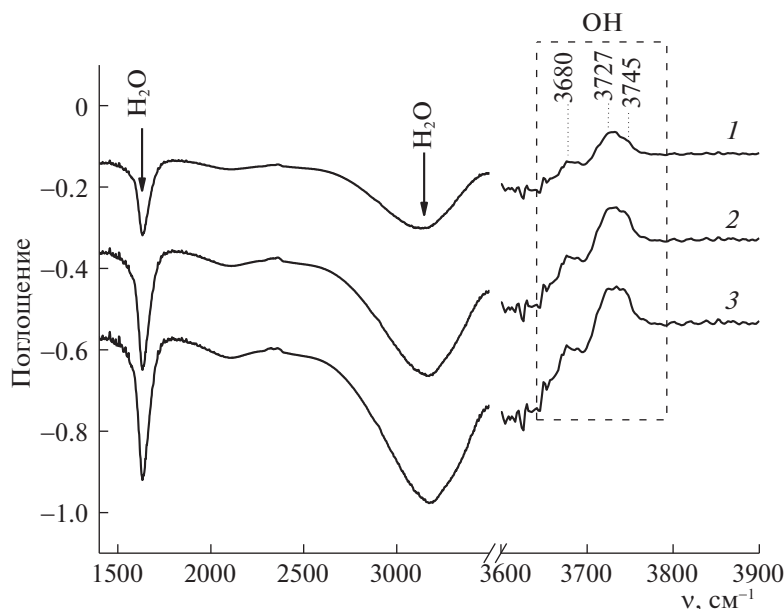


Рис 2. ИК-спектры после адсорбции паров H_2O на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 50°C и последующего нагревания в потоке He до температур 100 (1), 150 (2) и 200°C (3).

ванной воды при 1635 см^{-1} (деформационные колебания) и $3100\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания); изолированные OH -группы на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуются полосами поглощения в ИК-спектре в области $3670\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [1–3, 5, 6].

Как видно из рис. 2, при увеличении температуры наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, относящихся к молекулярной воде, адсорбированной на ЛКЦ и частично на наиболее кислотных —OH -группах. При 200°C полностью исчезает молекулярная вода на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одновременно с этим наблюдается увеличение интенсивности полос поглощений —OH -групп в области $3680\text{--}3750\text{ см}^{-1}$, которые отвечают терминальным и мостиковым —OH -группам соответственно, связанные с одним и двумя катионами алюминия в разной координации. Согласно литературным данным [11], полосы поглощения с максимумами при 3727 и 3745 см^{-1} (рис. 2) относятся к терминальным гидроксильным группам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а $3680\text{--}3710\text{ см}^{-1}$ — к мостиковым гидроксильным группам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Из рис. 2 видно, что концентрации мостиковых и терминальных гидроксильных групп увеличиваются с ростом температуры. Эти данные были полностью подтверждены экспериментами с использованием D_2O , обеспечивающими повышение отношения сигнал/шум.

Адсорбция D_2O . На рис. 3 представлены ИК-спектры адсорбированной D_2O на поверхности дейтерированного образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаемые полосы поглощения соответствовали деформационным ($\sim 1200\text{ см}^{-1}$) и валентным ($\sim 2400\text{ см}^{-1}$) колебаниям D_2O на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также OD -группам ($2710\text{--}2780\text{ см}^{-1}$). Изменения полос поглощений на рис. 3 были идентичными данным рис. 2 с тем лишь различием, что интенсивности полос поглощения отличались в 1.3–1.4 раза ($\sim\sqrt{2}$). Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощений D_2O и увеличение интенсивностей полос поглощения OD -групп, в частности, полос с максимумами при 2715 , 2747 и 2762 см^{-1} . Согласно [12], эти группы соответствуют OH -группам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — с максимумами при 3680 (мостиковые), 3727 и 3745 (терминальные) см^{-1} соответственно. Эти данные, а также аналогичные результаты, приведенные на рис. 2, демонстрируют образование OD -групп из адсорбированной D_2O на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Необходимо отметить, что мостиковые гидроксильные группы обладают более высокой кислотностью, чем терминальные [12, 13]. Для подтверждения полученных результатов были проведены специальные эксперименты по адсорбции аммиака на уже гидроксильрованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Адсорбция NH_3 . На рис. 4 показаны ИК-спектры после адсорбции аммиака $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продолжение эксперимента, проведенного при 200°C (рис. 2). После адсорбции аммиака на гидроксильрованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения в области $1400\text{--}1500$, $1600\text{--}1640$ и $1670\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощений в области $1600\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ относятся к физически ад-

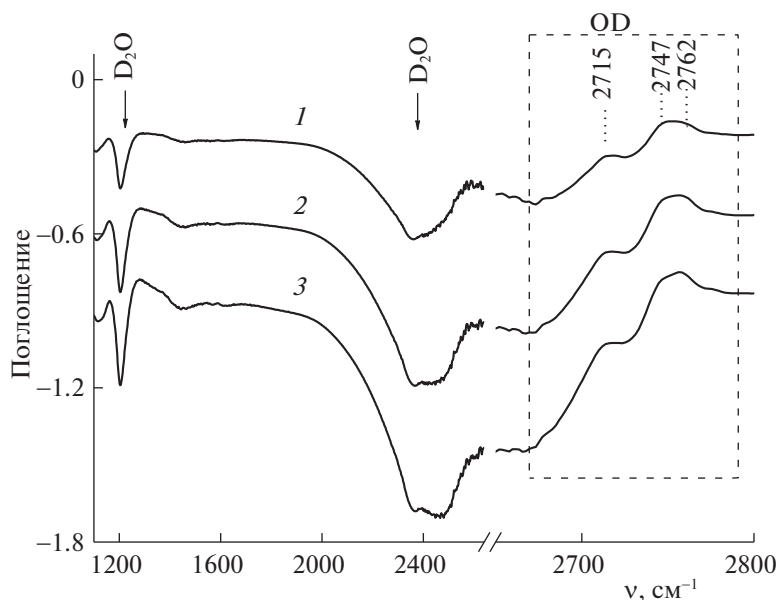


Рис 3. ИК-спектры после адсорбции паров D_2O на $\gamma-Al_2O_3$ при $50^\circ C$ и последующего нагревания в потоке He до температур 100 (1), 150 (2) и $200^\circ C$ (3).

сорбированному NH_3 на поверхности образца или же к адсорбированному на ЛКЦ. Образование ионов аммония ($\delta_{as}(NH_4^+) \approx 1470$ и $\delta_s(NH_4^+) \approx 1690$ cm^{-1}) [14], свидетельствует о том, что мостиковые гидроксильные группы обладают кис-

лотностью, и их можно идентифицировать как БКЦ. С учетом приведенных выше результатов, а также представлений о структуре $\gamma-Al_2O_3$ [13] предлагается механизм перехода ЛКЦ в БКЦ при адсорбции воды на $\gamma-Al_2O_3$:

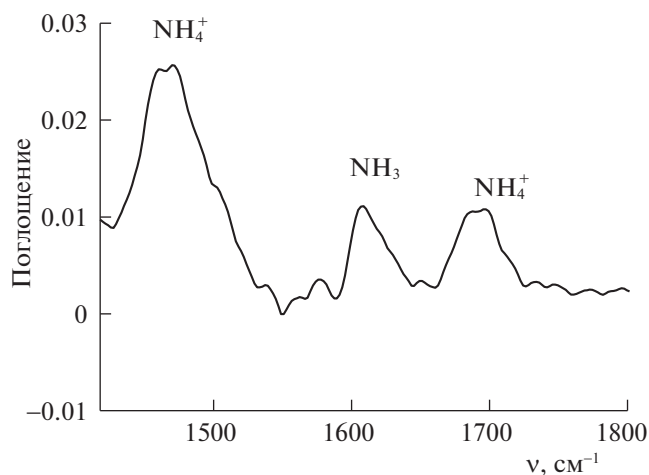
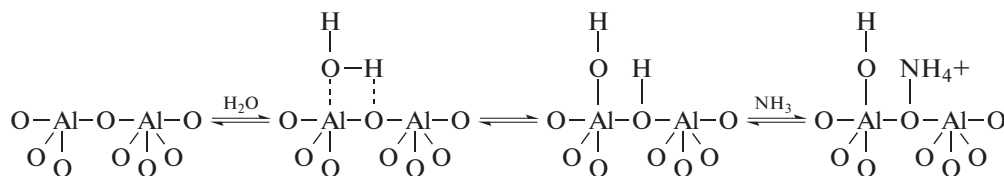


Рис 4. ИК-спектры после взаимодействия NH_3 при $200^\circ C$ с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$, полученной в ходе адсорбции паров H_2O при $50^\circ C$ и последующего нагревания в потоке He до $200^\circ C$.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии *in situ* показано образование гидроксильных (ОН) групп при $100-200^\circ C$ на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ после адсорбции паров H_2O . Установлено, что эти ОН-группы обладают кислотностью, достаточной для протонирования аммиака. Предложен механизм перехода ЛКЦ в БКЦ на поверхности $\gamma-Al_2O_3$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710088-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busca G. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. P. 5366.
2. Trueba M., Trasatti S.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 17. P. 3393.
3. Sanchez Escribano V., Garbarino G., Finicchio E., Busca G. // Top. Catal. 2017. V. 60. P. 1554.

4. *Badmaev S.D., Belyaev V.D., Volkova G.G. et al.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. V. 90. P.197.
5. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
6. Бондаренко Г.Н., Волнина Э.А., Кипнис М.А. и др. // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 2. С. 272
7. *Szanyi J., Kwak J.H., Chimentao R.J., Peden Ch.H.F.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 2661.
8. *De Boer J.H., Fortuin J.M.H., Lippens B.C., Mejs W.H.* // *J. Catal.* 1963. V. 2. P. 1.
9. *McHale J.M., Auroux A., Perrotta A.J., Navrotsky A.* // *Sci.* 1997. V. 277. P. 788.
10. *Busca G.* // *Catalysis Today.* 2014. V. 226. P. 2.
11. *Busca G., Lorenzelli V., Sanchez Escribano V., Guidetti R.* // *J. Catal.* 1991. V. 131. P. 167.
12. *Onfroy T., Li W.-C., Schuth F., Knosinger H.* // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 390.
13. *Senchenya I.N., Pelmeshchikov A.G., Zhidomirov G.M., Kazanskii A.B.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. P. 101.
14. *Jobson E., Baiker A., Wokaun A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 1131.