

УДК 542.973:543.5:548.313

**ИССЛЕДОВАНИЕ MoVTe(Nb)-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА МЕТОДАМИ ПЭМ****А.В. Ищенко^{1,2}, Е.В. Ищенко¹, Т.В. Андрушкевич¹**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: arcady.ishchenko@gmail.com

²*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 3 февраля 2014 г.*

Методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с локальным энергодисперсионным рентгеновским микроанализом элементного состава (EDX) исследована структура рентгеноаморфных прекурсоров оксидных катализаторов MoVTeO и MoVTeNbO и их превращение при высокотемпературной обработке и при экспозиции в реакционной среде. При термообработке в области 300–450 °С в MoVTe(Nb)O катализаторах обнаруживается присутствие как истинно аморфных фаз, так и наноразмерных кристаллитов орторомбической M1 и псевдогексагональной M2 фаз. Увеличение температуры прокаливания приводит к формированию в MoVTeNbO катализаторе хорошо окристаллизованных частиц фаз M1 и M2. Четырехкомпонентная фаза M1 устойчива при 550 °С и сохраняется в условиях реакции. В трехкомпонентной системе MoVTeO при повышении температуры термообработки происходит последовательная кристаллизация наноразмерных частиц с образованием, в основном, фазы M2. Наноструктурированная трехкомпонентная фаза M1, сформированная при низких температурах, в отсутствие Nb не может кристаллизоваться в полноценную фазу M1 и разрушается с образованием неактивной в превращении пропана фазы M2. Разработанная специально для этих катализаторов методика расчета EDX позволила уточнить химический состав отдельных фаз.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, наноразмерные кристаллиты, M1 и M2 фазы, MoVTe(Nb)O-оксидные катализаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Превращение пропана в акриловую кислоту и акрилонитрил протекает через последовательное превращение промежуточных продуктов — пропилена и акролеина [1–3]. Каждую стадию реакции катализируют различные активные центры: на ванадиевых центрах протекает дегидрирование пропана в пропилен [1, 4–6], на молибден-теллуровых центрах — аллильное окисление пропилена в акролеин [7], окисление акролеина в кислоту осуществляется на ванадий-молибденовых центрах [8]. Все эти центры содержатся в MoVTe(Nb)O системе. В настоящее время MoVTe(Nb)-оксидные катализаторы признаны наиболее перспективными для процессов селективного превращения пропана в акриловую кислоту и нитрил акриловой кислоты [9, 10]. Эффективность катализаторов связывают с наличием орторомбической фазы M1 и псевдогексагональной фазы M2 [11, 12]. Однако в зависимости от условий синтеза помимо определяющих каталитическую активность фаз могут формироваться различные примесные фазы: моноклинная $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, слоистые соединения со структурой M_5O_{14} (M = Mo, V, Nb), ромбический MoO_3 и др.

Формирование MoVTe(Nb)O катализаторов происходит на стадии сушки и дальнейшей термообработки. Достоверно установлено, что при $220\text{ }^\circ\text{C}$ в обоих катализаторах присутствует гетерополисоединение со структурой Андерсоновского типа [13]. По данным РФА оксидные системы в интервале температур $220\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ рентгеноаморфны. В MoVTeO катализаторе при $450\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется M2 фаза, а в MoVTeNbO сначала при $500\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется M2 фаза, а при $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ — фаза M1 [14].

Оставалось неясным, что происходит с катализаторами в области температур $220\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, в какой момент начинает формироваться активный компонент каталитической системы. Кроме того, трехкомпонентные образцы, прокаленные в токе He при температуре ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$, несмотря на отсутствие по данным РФА фазы M1, показали интересные каталитические свойства [15], что также требовало объяснения.

Для подробного исследования системы был выбран метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с локальным энергодисперсионным рентгеновским микроанализом элементного состава (EDX). Применение методов аналитической ПЭМ позволяет получать уникальную информацию о морфологии, реальной кристаллической структуре и реальном элементном составе объектов исследования. Атомное разрешение микроскопа и возможность проведения микроанализа состава образца с локальностью порядка нескольких нанометров позволяет получить достаточно полную характеристику кристаллической структуры исследуемых объектов.

В данной работе представлены результаты исследования рентгеноаморфных прекурсоров трех- и четырехкомпонентных оксидных MoVTe(Nb) катализаторов после термообработки в потоке He при различных температурах и после экспозиции в реакционной среде в окислительном аммонолизе пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. Образцы расчетных составов $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ готовили смешением водных растворов парамолибдата аммония, метаванадата аммония, теллуровой кислоты и в случае четырехкомпонентного состава оксалата ниобия. Водную смесь сушили в распылительной лабораторной сушилке Buchi-290 при $220\text{ }^\circ\text{C}$ и затем порции полученного порошка прокаливали в токе He при заданной температуре в интервале $300\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$.

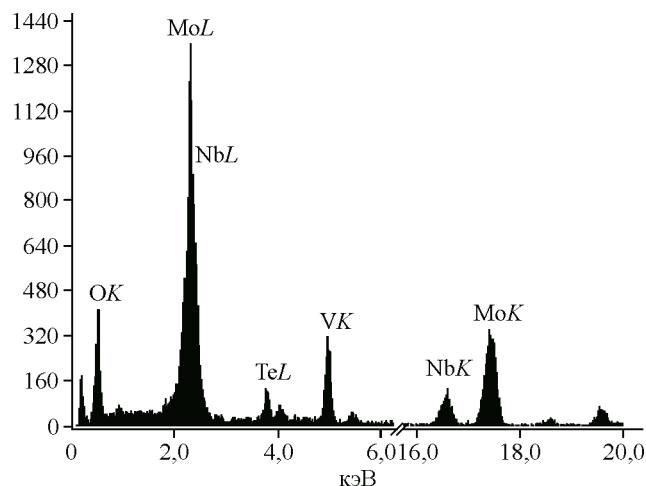
Исследование методом ПЭМ. Порошки исследовали на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ , разрешение $1,4\text{ \AA}$), JEM-2200FS (катод с полевой эмиссией электронов, ускоряющее напряжение 200 кВ , разрешение $0,8\text{ \AA}$). Частицы наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного EDAX спектрометра "Phoenix" с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ .

Методика расчета элементного состава MoVTeNbO катализаторов. Сложность расчета элементного состава из EDX спектров для четырехкомпонентных образцов заключается в том, что линии *L*-серии для Mo и Nb не разрешаются по энергиям, так как расположены слишком близко и сливаются на спектре в одну линию. Следовательно, рассчитывать атомное соотношение Mo и Nb необходимо по соответствующим *K*-линиям (область $16\text{--}18\text{ кэВ}$) (рис. 1).

При этом линии *K*-серии Mo и Nb располагаются на спектрах слишком далеко от линий V и Te (порядка $12\text{--}14\text{ кэВ}$), что может привести к значительным расхождениям расчетного и реального составов. Для достижения максимальной достоверности результатов по содержанию V и Te требуется сравнивать их пики с суммарным пиком *L*-линий Mo и Nb. Также необходимо вводить корреляционные коэффициенты исходя из интегрального EDX анализа (в широкой области) и реального химического состава катализатора.

С учетом вышесказанного, расчет элементного состава для соединений типа $\text{Mo}_1\text{V}_x\text{Te}_y\text{Nb}_z\text{O}$ при исходном химическом составе $\text{Mo}_1\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}$ проводили по формулам:

Рис. 1. Типичный EDX спектр Mo—V—Te—Nb—O системы



$$C^r(\text{Mo}) = \frac{100}{1+d}; \quad C^r(\text{V}) = \frac{100 \cdot b}{1+b+c+d}; \quad C^r(\text{Te}) = \frac{100 \cdot c}{1+b+c+d}; \quad C^r(\text{Nb}) = \frac{100 \cdot b}{1+d};$$

$$C^r(\text{MoNb}) = \frac{100 \cdot (1+d)}{1+b+c+d};$$

$$k(\text{MoK}) = \frac{C^r(\text{Mo})}{C^{\text{int}}(\text{MoK})}; \quad k(\text{NbK}) = \frac{C^r(\text{Nb})}{C^{\text{int}}(\text{NbK})}; \quad k(\text{MoNbK}) = \frac{C^r(\text{MoNb})}{C^{\text{int}}(\text{MoNbK})};$$

$$k(\text{VK}) = \frac{C^r(\text{V})}{C^{\text{int}}(\text{VK})}; \quad k(\text{TeL}) = \frac{C^r(\text{Te})}{C^{\text{int}}(\text{TeL})};$$

$$C(\text{Mo}) = \frac{k(\text{MoK}) \cdot C^{\text{edx}}(\text{MoK}) \cdot k(\text{MoNbL}) \cdot C^{\text{edx}}(\text{MoNbL})}{100};$$

$$C(\text{Nb}) = k(\text{NbK}) \cdot C^{\text{edx}}(\text{NbK}); \quad C(\text{V}) = k(\text{VK}) \cdot C^{\text{edx}}(\text{VK}); \quad C(\text{Te}) = k(\text{TeL}) \cdot C^{\text{edx}}(\text{TeL});$$

$$x = \frac{C(\text{V})}{C(\text{Mo})}; \quad y = \frac{C(\text{Te})}{C(\text{Te})}; \quad z = \frac{C(\text{Nb})}{C(\text{Mo})},$$

где $k(X)$ — корреляционный коэффициент для элемента X ; $C^r(X)$ — относительное содержание элемента X , определенное по независимому химическому анализу (%); $C^{\text{int}}(X)$ — содержание элемента X из интегрального EDX спектра (%); $C^{\text{edx}}(X)$ — содержание элемента X из текущего EDX (%); $C(X)$ — содержание элемента X из текущего EDX спектра с учетом корреляционного коэффициента (%).

Указанные расчеты можно применять и для трехкомпонентных систем (без Nb). В этом случае не принимаются в расчет K -линии Mo и Nb, и вместо объединенной L -линии Mo—Nb учитывается L -линия Mo. Погрешность при применении указанной методики расчетов составляет порядка 0,02 ат. ед. в зависимости от соотношения "сигнал—шум" в изначально полученных EDX спектрах. То есть, при низком содержании элемента погрешность может существенно возрасти, однако для сравнительного анализа информацию о соотношении элементов в многокомпонентных системах можно извлечь из EDX спектров с хорошей достоверностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Микроструктура MoVTe(Nb)O катализаторов после термообработки в He. Методом просвечивающей электронной микроскопии с элементным анализом (EDX) исследована структура и морфология $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ катализаторов после термообработки в интервале температур 300—550 °С.

На рис. 2 представлено сравнение трех- (*a*) и четырехкомпонентных образцов (*b*), прокаленных при 300 °С.

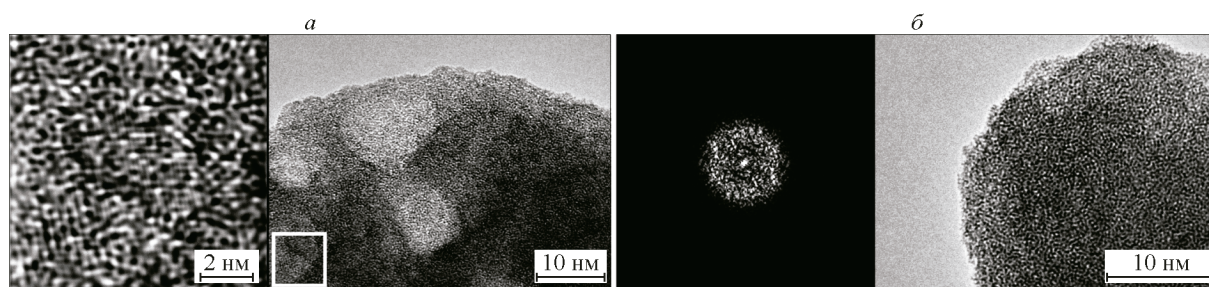


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения MoVTeO (а) и MoVTeNbO (б) образцов, прокаленных при 300 °С

Имеются два основных типа частиц близкого состава — пористые губчатые частицы и крупные плотные частицы. Оба типа частиц являются аморфными. В MoVTeO образце обнаруживаются кристаллические области с размерами порядка 2—5 нм, локализованные в аморфной матрице (см. рис. 2, а). Для MoVTeNbO образца наличие таких кристаллитов не характерно (см. рис. 2, б). Однако под воздействием узконаправленного электронного пучка на область частиц порядка 20—30 нм из разупорядоченного, фактически аморфного, вещества образуются разориентированные кристаллиты. На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения частицы MoVTeNbO образца до и после такого воздействия. По наблюдаемым межплоскостным расстояниям (указаны на отфильтрованном Фурье-изображении) кристаллиты можно отнести к предшественникам — центрам кристаллизации конечных высокотемпературных фаз катализатора.

Для уточнения начала процессов фазообразования в MoVTeNbO катализаторе проведено исследование образца после термообработки при 350 °С. Образец имеет сходную с 300-градусным образцом морфологию, при этом на электронно-микроскопических снимках (рис. 4) наблюдаются плотно взаимодействующие по большому углу границам нанокристаллы (размером 5—10 нм). Очевидны различия между Фурье-дифрактограммами 300- и 350-градусного об-

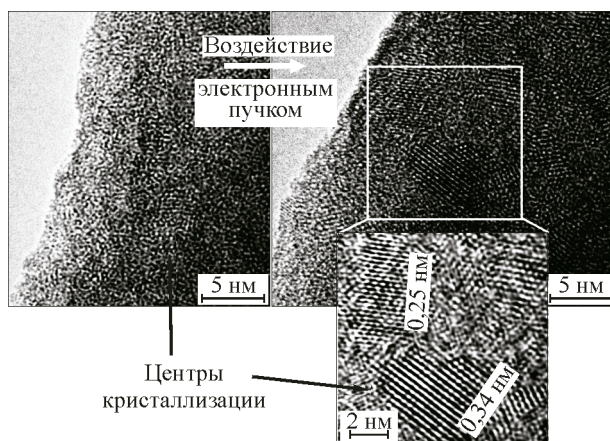


Рис. 3. Изменение структуры MoVTeNbO катализатора под воздействием электронного пучка в колонне микроскопа

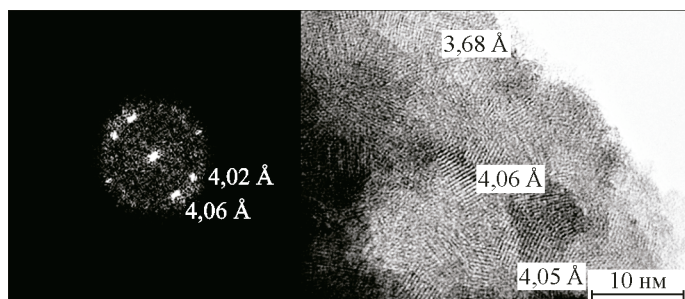


Рис. 4. Микроснимок MoVTeNbO образца, прокаленного при 350 °С

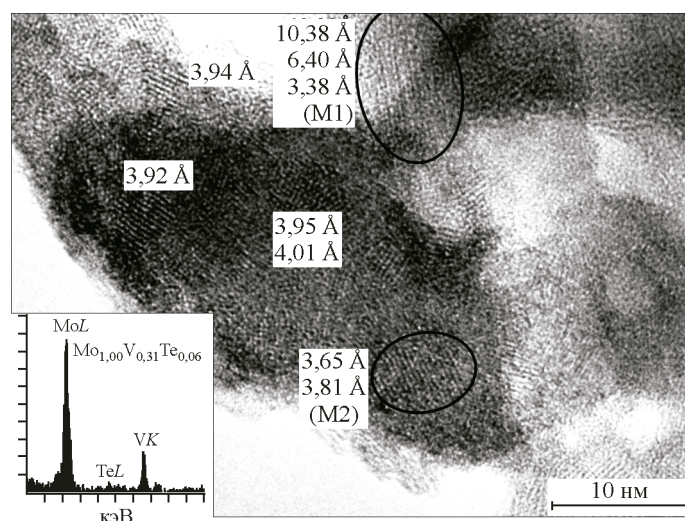


Рис. 5. Микроснимок MoVTeO образца, прокаленного при 400 °С

разца. На Фурье-дифрактограмме 300 °С образца (см. рис. 2, б) гало широкое, без явно выраженных рефлексов, а на Фурье-дифрактограмме образца, прокаленного при 350 °С (см. рис. 4), — гало значительно уже и наблюдаются интенсивные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям в упорядоченных областях частицы. Наблюдаемые межплоскостные расстояния близки к расстояниям для сформированных Mo—V—Te—Nb-содержащих фаз, в частности фаз M1 и M2. Таким образом, именно при температурах вблизи 350 °С начинается формирование кристаллических фаз в четырехкомпонентной системе.

С повышением температуры термообработки до 400 °С в трехкомпонентном MoVTeO образце (рис. 5) сохраняются два основных морфологических типа, в структуре которых наблюдаются 10—15 нм кристаллиты фаз, близких по структуре фазам M1 и M2. Нанокристаллиты хаотично располагаются в аморфизованной матрице микронных агрегатов. Следует отметить, что у кристаллитов с размерами порядка 10 нм наблюдаются межплоскостные расстояния $> 10 \text{ \AA}$, что позволяет отнести их к кристаллитам фазы M1.

Для четырехкомпонентного MoVTeNbO образца, прокаленного при температуре 400 °С, характерна сегрегация разориентированных кристаллитов с размерами от 5 до 15 нм. Как и в образце, прокаленном при 350 °С, наблюдаются кристаллиты в аморфной матрице большего размера (рис. 6). На изображении, обработанном с использованием Фурье-фильтрации, видно, что между аморфной структурой матрицы и кристаллитами нет ярко выраженной границы, т.е. кристаллизация происходит из аморфной фазы. На дифрактограмме наблюдаются рефлексы $4,0 \text{ \AA}$. Так как четких рефлексов фазы M1 ($> 10 \text{ \AA}$) не наблюдается, можно утверждать, что это кристаллиты фазы M2. По данным EDX анализа такие частицы имеют состав $\text{Mo}_1\text{V}_{0,32}\text{Te}_{0,30}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_x$, который соответствует составу фазы M2.

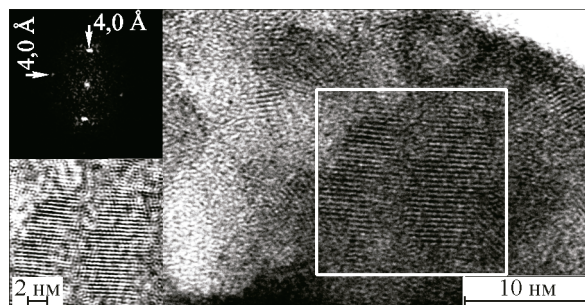


Рис. 6. Микроснимок MoVTeNbO образца, прокаленного при 400 °С

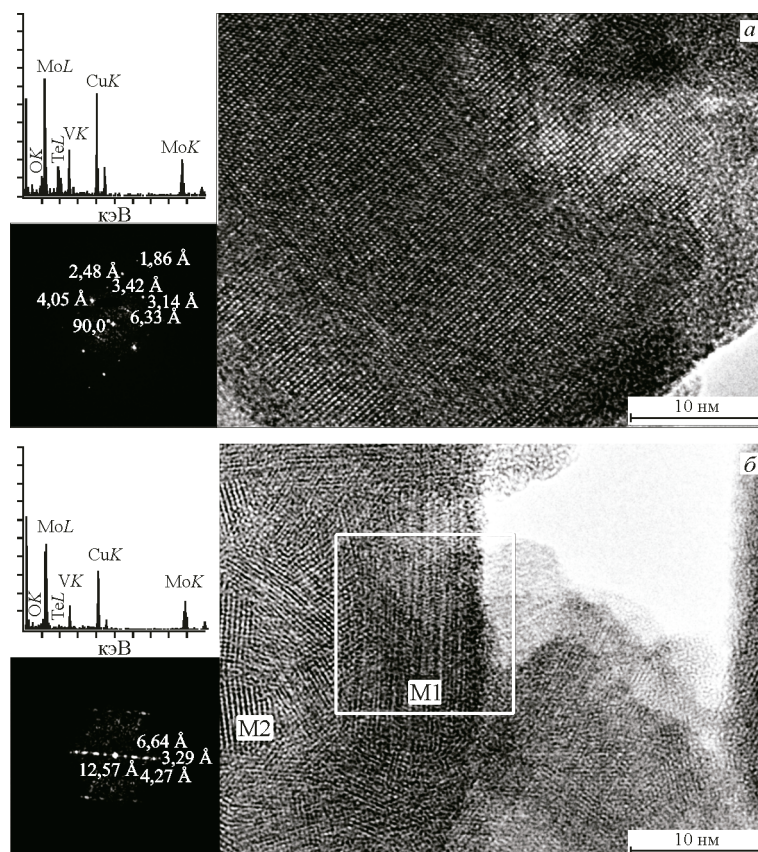


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения, EDX спектры и Фурье-дифрактограммы MoVTeO образца, прокаленного при 450 °C в токе He: крупная хорошо окристаллизованная частица близкая по структуре к фазе M1 (а); нанокристаллы фаз M1 и M2 (б)

В трехкомпонентной системе после прокаливания при 450 °C аморфной матрицы не обнаружено. Присутствует два типа частиц — пластины до 200 нм с хорошо сформированной кристаллической структурой (рис. 7, а) и крупные пористые агрегаты, содержащие нанодомены фаз M1 и M2 (см. рис. 7, б). Рефлексы на Фурье-дифрактограмме этих пластин (см. рис. 7, а) располагаются в положениях, характерных для орторомбической ячейки, при этом наблюдаемые межплоскостные расстояния близки к соответствующим расстояниям фазы M1, однако расстояний > 11 и > 16 Å не наблюдается.

При повышении температуры прокаливания в трех- и четырехкомпонентном образцах протекают существенно разные процессы. В трехкомпонентном катализаторе, прокаленном при 500 °C, в основном обнаружены частицы, близкие по структуре к фазам M1 ($d = 3,63, 6,16$ и $10,32$ Å) и M2 ($d = 1,98, 2,37, 2,53, 3,08$ и $3,99$ Å) [12], а также в незначительном количестве пластинчатые частицы состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,72}\text{O}_x$. Прокаливание выше 550 °C приводит к образованию примесных фаз с повышенным содержанием Mo ($\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,18}\text{Te}_{0,03}\text{O}_x$).

После прокаливания четырехкомпонентного катализатора при температуре 550 °C наблюдаются крупные частицы отдельных фаз. Частицы с приблизительно одинаковым химическим составом $\text{Mo}_1\text{V}_{0,22-0,29}\text{Te}_{0,10-0,17}\text{Nb}_{0,18-0,25}$ (наблюдаемые межплоскостные расстояния $d = 16,66, 8,16, 5,47, 4,12, 3,57$ и $3,54$ Å и т.д.) соответствуют фазе M1 (рис. 8). На электронной микрофотографии наблюдаемые межплоскостные расстояния $d = 4,08, 3,04, 2,39, 1,65$ и $2,47$ Å соответствуют фазе M2 (рис. 9). Частиц с аморфной структурой в этом образце не наблюдается.

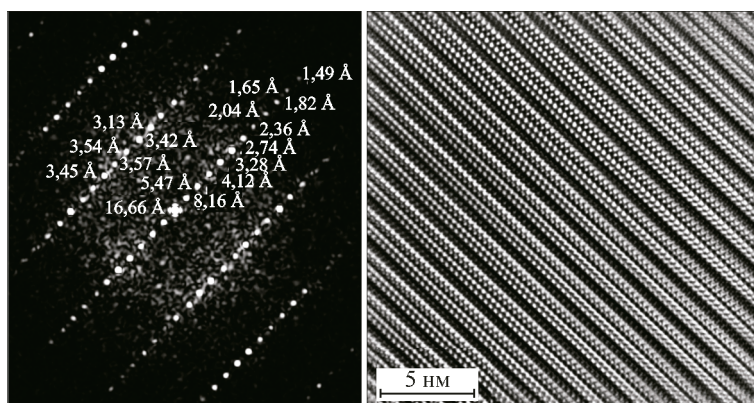


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение фазы M1 в четырехкомпонентном катализаторе, температура прокаливания 550 °С (JEM-2200FS)

Таким образом, при увеличении температуры прокаливания в четырехкомпонентном катализаторе происходит кристаллизация фаз из аморфного состояния с образованием сначала фазы M2, а затем фазы M1. Окончательное разделение фаз происходит при температуре 550 °С.

Трехкомпонентный катализатор при температуре 300 °С, так же как и четырехкомпонентный, состоит из рентгеноаморфных частиц. В отличие от MoVTеNbO катализатора, при 400 °С в MoVTеO образце появляются наноразмерные кристаллиты, структурно родственные фазам M1 и M2. После термообработки в интервале температур 500—550 °С в MoVTеO образце наблюдается присутствие смеси фаз — помимо хорошо окристаллизованных частиц M1 и M2 фаз, в образце обнаруживаются V—Mo—O частицы.

2. Микроструктура катализаторов после проведения реакции. Фаза M1 активна в реакциях селективного превращения пропана в акриловую кислоту и акрилонитрил [1], а поскольку в трехкомпонентных образцах, прокаленных при 350—450 °С, было обнаружено присутствие наноструктурированной фазы M1, данные образцы были исследованы после экспозиции в реакционной смеси. Эксперимент проводили при температуре 420 °С и составе реакционной смеси $C_3H_8/NH_3/воздух = 1/1,2/15$ в течение 5 ч. Такие образцы активны и селективны в реакции окислительного аммонолиза пропана — при конверсии пропана 24 % селективность по сумме полезных продуктов составила 50 %.

Основная масса MoVTеO образца, прокаленного при 350 °С, после каталитических испытаний представлена мелкими частицами (от 10 до 100 нм) двух морфологически разных типов

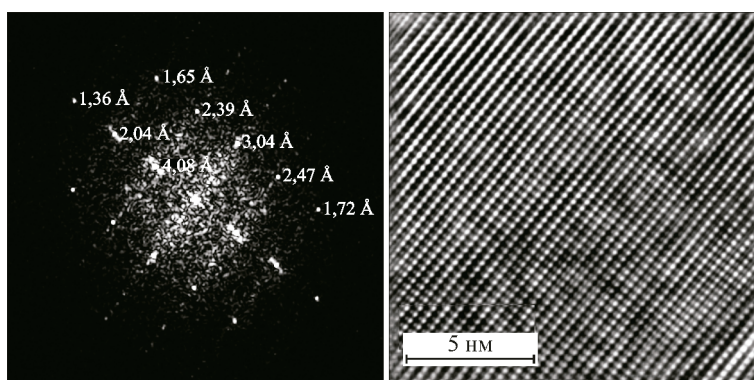


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение фазы M2 в четырехкомпонентном катализаторе, температура прокаливания 550 °С (JEM-2200FS)

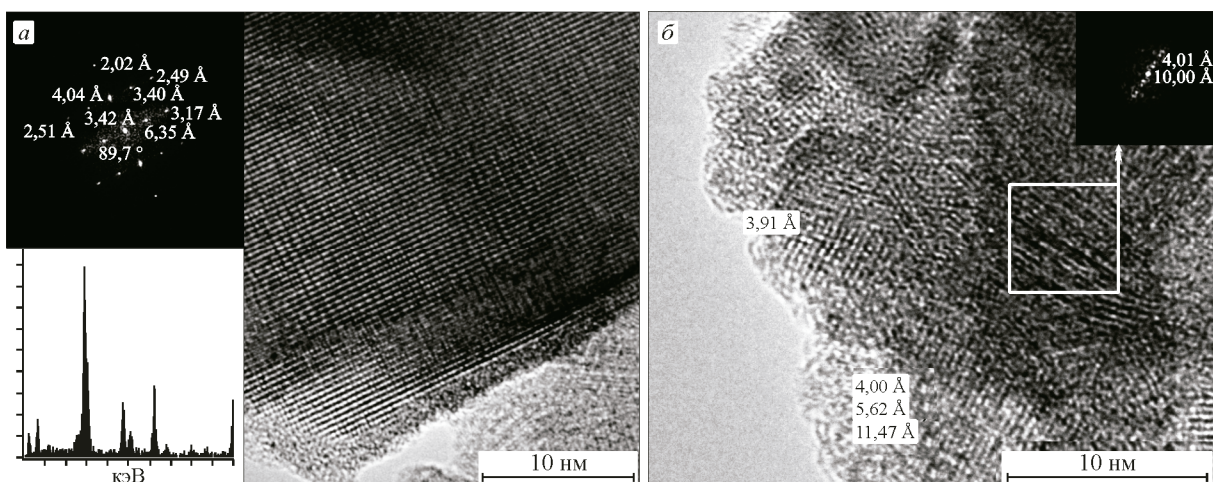


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения, EDX спектр и Фурье-дифрактограммы MoVTeO образца, прокаленного при 350 °С в токе Ne, после экспозиции в реакционной среде

и практически одинакового химического состава. Во-первых, присутствуют крупные пластины с хорошо сформированной кристаллической структурой (рис. 10, а). Во-вторых, наблюдаются агрегаты из сращенных по различным направлениям наноразмерных кристаллитов (см. рис. 10, б). Как примесь наблюдаются крупные (несколько микрометров) хорошо окристаллизованные пластины MoO₃.

Как и в образцах до реакции, прокаленных при 450 °С, для первого случая (см. рис. 10, а) рефлексы на Фурье-дифрактограмме располагаются в положениях орторомбической ячейки, межплоскостные расстояния близки к соответствующим расстояниям четырехкомпонентной фазы M1 (см. рис. 8), и, в отличие от нее, не наблюдается расстояний > 10 Å.

Во втором случае наноразмерные кристаллиты плотно взаимодействуют между собой с образованием множественных межзеренных гетероэпитаксиальных границ (см. рис. 10, б). Основные наблюдаемые межплоскостные расстояния варьируются для отдельно взятых кристаллитов в пределах 3,93—4,02 Å. Метод EDX анализа не позволяет определить элементный состав каждой наночастицы без влияния на спектр ее соседей. Однако проявление межплоскостных расстояний в других направлениях и соотнесение их с соединениями позволяет достаточно точно указать принадлежность исследуемого нанокристаллита к какой-либо определенной фазе. Так, частицы с расстояниями порядка 3,40 и 2,89 Å соответствуют фазе M2, а частицы с расстояниями порядка 10—11 Å следует относить к фазе M1. Более того, границы между кристаллитами разупорядочены до степени смешения фаз, т.е. практически аморфизованы, что вносит еще большую возможность мобильности всей структуры по положению катионов. Таким образом, можно утверждать, что эта наноструктурированная фаза предрасположена изменяться под действием реакционной среды.

Образец, прокаленный при температуре 450 °С в токе Ne, после воздействия реакционной смеси также содержит наноструктурированную фазу (рис. 11). Под воздействием реакционной среды в этом образце происходит увеличение размеров трехкомпонентных частиц (до 100—300 нм), основным отличием 450°-образца является уменьшение количества наноструктурированных агрегатов при увеличении количества V—Mo соединений с соотношением V:Mo ~ 0,7. Характерной особенностью наноразмерных фаз M1 и M2 (область 1 на рис. 11) является их гетероэпитаксиальное взаимодействие с хорошо окристаллизованными крупными частицами (область 2 на рис. 11). EDX анализ и наблюдаемые межплоскостные расстояния в области 2 указывают на хорошо окристаллизованную фазу, близкую по структуре к фазе M1, однако, как и в 350°-образце, без рефлексов > 10 Å. В приповерхностных слоях частицы наблюдаются наноразмерные кристаллиты фаз M1 (межплоскостные расстояния 11,54, 6,74 и 3,80 Å) и M2 (межплоскостные расстояния 3,97, 3,36 и 3,40 Å).

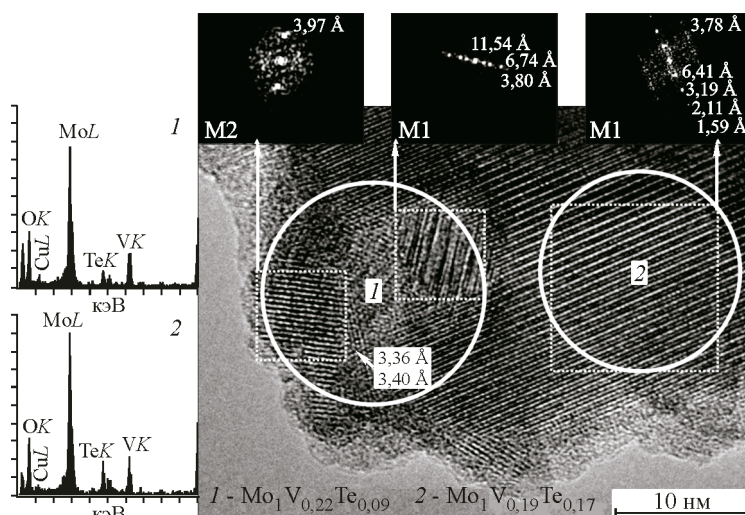


Рис. 11. Электронно-микроскопическое изображение, EDX спектры и Фурье-дифрактограммы MoVTeO образца, прокаленного при 450 °С после испытаний в реакции

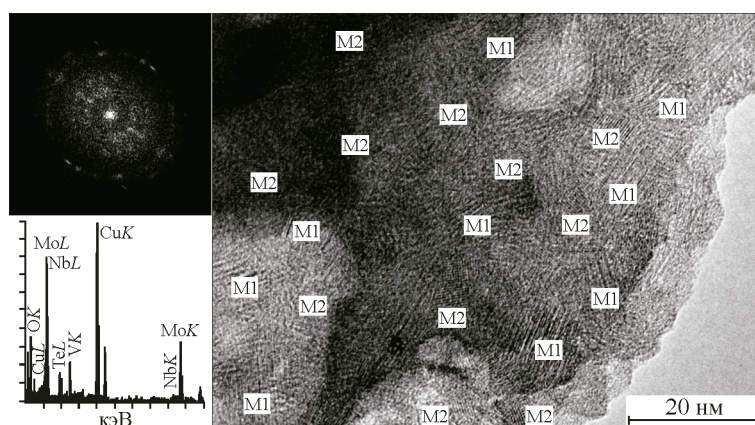


Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображение, EDX спектры и Фурье-дифрактограммы MoVTeNbO образца, прокаленного при 450 °С после испытаний в реакции

На рис. 12 представлен электронно-микроскопический снимок MoVTeNbO катализатора, предварительно прокаленного при температуре 450 °С в токе He, после экспозиции в реакционной смеси при 420 °С. Так же как в MoVTeO катализаторе, в четырехкомпонентном образце наблюдаются крупные агрегаты, состоящие из гетероэпитаксиально сращенных наноразмерных кристаллических доменов фаз M1 и M2 с размерами от 5 до 10 нм. На Фурье-дифрактограмме такое взаимодействие отражается в виде узких колец, из которых можно выделить расстояния, соответствующие фазе M2 (3,4 , 4,0 и 7,2 Å) и фазе M1 (3,4, 4,0 и 10,5 Å).

Таким образом, превращения в MoVTe(Nb)O системе, протекающие при экспозиции в реакционной смеси, определяются предварительной температурой прокаливания. Общей чертой является сохранение наноструктур в условиях реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ПЭМВР позволяет наглядно продемонстрировать фазовые превращения MoVTe(Nb)O аморфных прекурсоров при термообработке в токе He. Кристаллические области с размерами порядка 2—5 нм, локализованные в аморфной матрице, появляются в MoVTeO

образце уже при 300 °С. В MoVTeNbO системе образование разориентированных кристаллитов происходит при более высокой температуре — 350 °С. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания предшественника приводит к существенным различиям по фазовому составу трех- и четырехкомпонентных катализаторов. С повышением температуры термообработки до 400 °С в MoVTeO образце появляются наноструктурированные предшественники фаз M1 и M2. В области температур 400—450 °С наноструктурированная система является основной в MoVTeO системе и сохраняется в условиях реакции при 420 °С. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания приводит к разрушению наноструктурированной фазы M1 с образованием фазы M2. В MoVTeNbO катализаторе при увеличении температуры прокаливания происходит кристаллизация фаз из аморфного состояния с образованием сначала фазы M2, а затем фазы M1. Окончательное разделение фаз происходит при температуре порядка 550 °С. Присутствие Nb в системе позволяет стабилизировать кристаллическое состояние M1 фазы — эта фаза устойчива при 550 °С и сохраняется в условиях реакции окисления пропана.

Авторы приносят глубокую благодарность д.х.н. Л.М. Плясовой и к.х.н. Т.Ю. Кардаш за плодотворную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00584, № 12-03-31475 мол_а и Федеральной целевой программы РФ "Научно-педагогические кадры инновационной России" на 2013—2014 годы № 02.740.11.8429.

Прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0053.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishchenko E.V., Popova G.Ya., Kardash T.Yu., Ishchenko A.V., Plyasova L.M., Andrushkevich T.V.* // *Cat. Sustain. Energy.* – 2013. – **1**. – P. 75 – 81.
2. *Lin M., Desai T.B., Kaiser F.W., Klugherz P.D.* // *Catal. Today.* – 2000. – **61**. – P. 223 – 229.
3. *Asakura K., Nakatani K., Kubota T., Iwasawa Y.* // *J. Catal.* – 2002. – **194**. – P. 309 – 317.
4. *Mazzocchia C., Anouchinsky R., Kaddouri A., Tempesti E.* *New Frontiers in Catalysis.* – Budapest, 1992.
5. *Cavani F., Ballarini N., Cericola A.* // *Catal. Today.* – 2007. – **127**. – P. 113 – 131.
6. *Kung M.C., Kung H.H.* // *J. Catal.* – 1992. – **134**. – P. 668 – 677.
7. *Андрушкевич Т.В., Боресков Г.К., Кузнецова Л.Л., Плясова Л.М., Тюрин Ю.Н., Щекочихин Ю.М.* // *Кинетика и катализ.* – 1974. – **15**. – P. 424 – 429.
8. *Andrushkevich T.* // *Catal. Rev.* – 1993. – **35**. – P. 213 – 259.
9. *Ushikubo T., Oshima K., Kayou A., Hatano M.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – **112**. – P. 473 – 480.
10. *European patent, № 0 608 838 A2.* – 1994.
11. *Hatano M., Kayo A.* *U.S. Patent 318.295.* – 1989.
12. *DeSanto P., Buttrey D., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe Jr A.F., Toby B.H., Vogt T.* // *Z. Kristallogr.* – 2004. – **219**. – S. 152 – 165.
13. *Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Чесалов Ю.А., Плясова Л.М., Ищенко А.В., Кардаш Т.Ю., Довлитова Л.С.* // *Кат. пром.* – 2010. – № 4. – С. 7 – 13.
14. *Ищенко Е.В.* *Формирование MoVTeNb оксидных катализаторов для окислительных превращений пропана. Роль фазового и химического составов.* Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2012.
15. *Lazareva E.V., Aleshina G.I., Van'kova N.E., Plysova L.M., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V.* // *Тез. докл. 3 Российско-китайского семинара по катализу.* – Новосибирск, 2004. – CD ROM. – P. 81.