Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 27
«ОСНОВЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»
(координатор ак. Ж.И.Алферов)

Раздел Программы: **2. Наноматериалы (координатор: ак. С.М. Алдошин)**

Проект: **Разработка методов синтеза и исследование закономерностей образования (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов переходных металлов в пористых алюмосиликатных матрицах и особенностей их электронного строения и реакционной способности**

Организация Исполнитель: **Институт Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН**

Научный руководитель проекта: **Академик Пармон Валентин Николаевич**
тел. (383) 3308269
факс: (383) 3308056
e-mail: parmon@catalysis.ru

Ответственный исполнитель: Профессор Исмагилов Зинфер Ришатович
тел/факс (383) 3306219
e-mail: zri@catalysis.ru

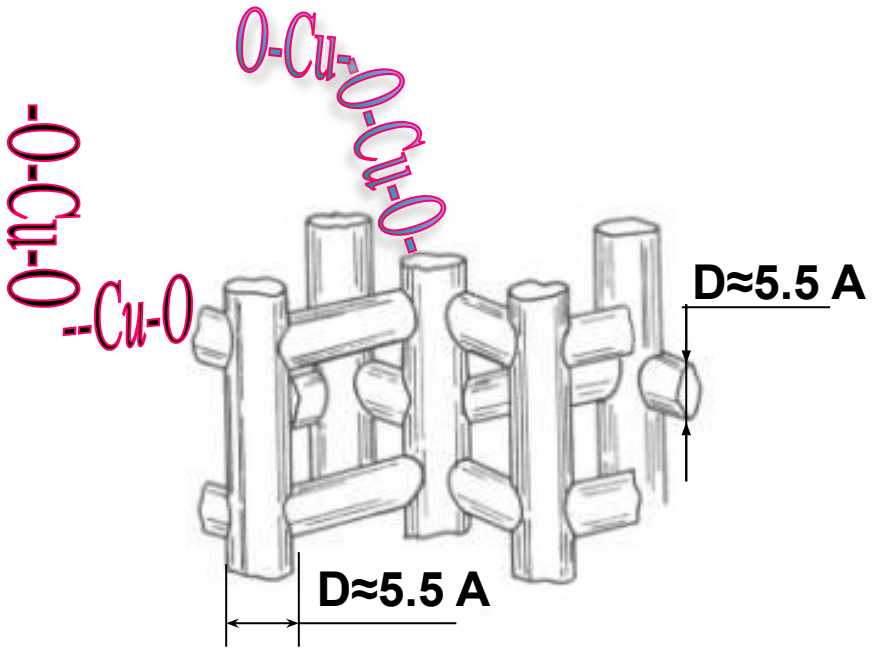
ИК СО РАН

Цель проекта

- Разработка методов синтеза, исследование и выяснение общих закономерностей и особенностей образования, электронного состояния и реакционной способности (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Co) в каналах высококремнистых цеолитов (ZSM-5, MOR, BEA, FER и др.)
- Установление влияния кислотно-основных свойств и размерного эффекта канала цеолитной матрицы и природы катиона переходного металла на стабилизацию низкоразмерных оксидных структур и наноразмерных металлических частиц.

Объекты исследования

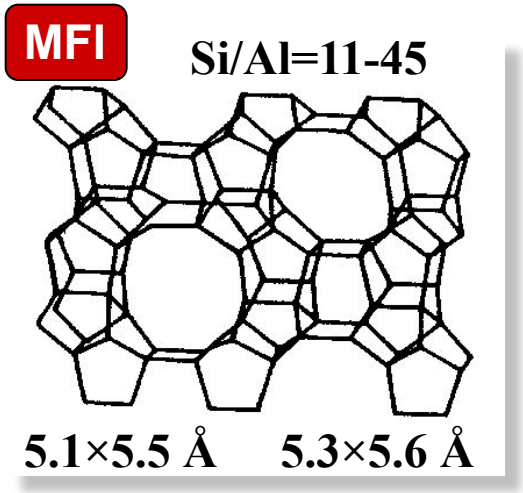
Наночастицы обладают уникальными оптическими, электронными, магнитными, химическими и каталитическими свойства

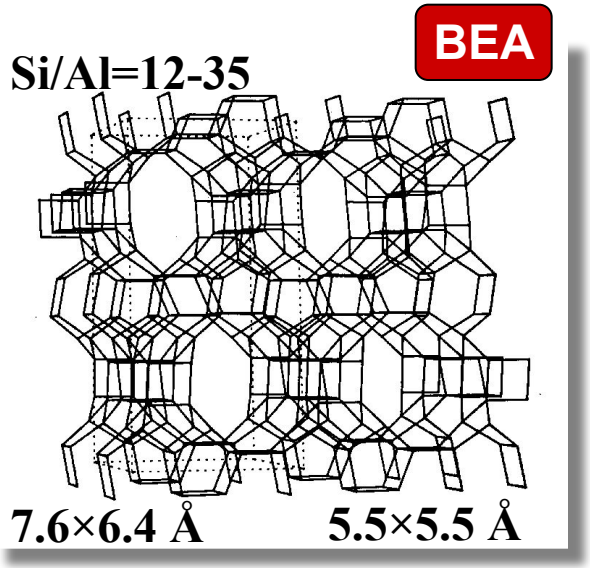


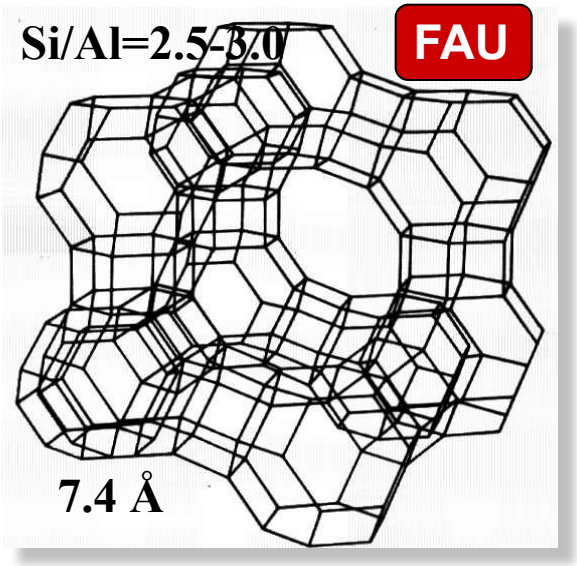
Основной трудностью в получении низкоразмерных частиц является их низкая термодинамическая устойчивость.

Цеолиты, имеющие высокоорганизованную и пространственно-регулярную систему каналов определенных размеров, представляют идеальные матрицы для стабилизации наночастиц требуемого размера и формы.

Объекты исследования







Большое разнообразие структурных типов цеолита, различающихся химическим составом, размером и формой канала, открывает новые возможности для синтеза низкоразмерных (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур переходных металлов и получаемых из них металлических наночастиц.

Этот принцип с 2002 года успешно используется в Институте катализа СО РАН.

Имеющийся задел. Список основных публикаций

1. Ануфриенко В.Ф., Булгаков Н.Н., Васенин Н.Т., Яшник С.А., Цикоза Л.Т., Восель С.В., Исмагилов З.Р., Пармон В. Н. *Обнаружение методом ЭПР анион-радикалов O в Cu-ZSM-5 - цеолитах после термообработки.* // ДАН, 2002, т.386, № 6, С. 770-774.

2. В.Ф.Ануфриенко, С.А.Яшник, Н.Н.Булгаков, Т.В.Ларина, Н.Т.Васенин, З.Р.Исмагилов. *Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО*. // ДАН, 2003, т. 392, № 1, С.67-71.

3. О.П. Криворучко, В.Ф. Ануфриенко, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина, Е.Б. Бургина, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон. *Стабилизация Co^{2+} и Cu^{2+} внекаркасными ионами алюминия в каналах цеолита HZSM-5* //ДАН, 2004, т.398, №3, с.356-360.

4. Z.R.Ismagilov, S.A.Yashnik, V.F.Anufrienko, T.V.Larina, N.T.Vasenin, N.N.Bulgakov, S.V.Vosel, L.T.Tsykoza. *Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts // Applied Surface Science*, 2004. V.226, N1-3, P. 88-93.

5. S.A.Yashnik, Z.R.Ismagilov, V.F.Anufrienko. *Catalytic Properties And Electronic Structure Of Copper Ions In Cu-ZSM-5.* //Catal. Today, 2005, V. 110, P. 310-322.

6. И.И.Захаров, В.Ф.Ануфриенко, О.И.Захарова, С.А.Яшник, З.Р.Исмагилов. *Неэмпирический расчет структуры димера оксида азота и его анион-радикала*. //ЖСХ, 2005, Т.46, № 2, С. 221-227.

7. I.I.Zakharov, Z.R.Ismagilov, S.Ph.Ruzankin, V.F.Anufrienko, S.A.Yashnik and O.I.Zakharova. *A DFT Molecular Cluster Study of Copper Interaction with Nitric Oxide Dimer in Cu-ZSM-5 Catalysts* // J. Phys. Chem., 2007, 111, 3080-3089

8. S.A.Yashnik, V.F. Anufrienko, V. I. Zaikovskii, V. A. Rogov, S. Ph. Ruzankin, Z.R. Ismagilov. *Stabilization of copper nanoparticles in Cu-ZSM-5 II* Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, Proceedings of 4th International FEZA Conference. A. Gedeon, P. Massiani and F. Babboneau (Editors) . 2008 Elsevier B.V. Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 174 A, p.177-181.

Имеющийся задел. Обнаруженные типы наноструктур меди, условия стабилизации и идентификация в ионообменных Cu-ZSM-5

$[Cu_n(OH)_y(H_2O)_x]^{(2n-y)+}$, n= 1-3

Прокаливание
(воздух, 500°C)

pH – 4 -10,
0.01-0.1 М растворы

Изолированные ионы
Cu^{2+} *(Oh)* $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

12500-13400 см$^{-1}$
$g_{||}^1$ = 2.38-2.39, $A_{||}^1$ = 130 Гс,

Дегидратация
вакуум, 25-400°C

Изолированные ионы Cu^{2+}-
(искаженный Oh)

12000-14500 см$^{-1}$
$g_{||}^1$ = 2.30-2.33, $A_{||}^1$ = 145-154 Гс,
$g_{||}^2$ = 2.28, $A_{||}^2$ = 165-170 Гс,

pH – 6 -10,
0.1-0.2 М растворы

(1-D) структуры
Cu-O-Cu-O-Cu-O
(не дают ЭПР)

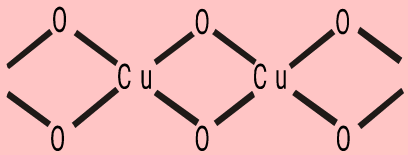
Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2+}-Cu^{2+}
18000-23000 см$^{-1}$
$g_{||} = g_e$

Cu^{+}-O^{-}-Cu^{+}-O^{+}-Cu^{+}
$g_{||}$ = 2.05, $g_{\perp}$ = 2.02
без СТС

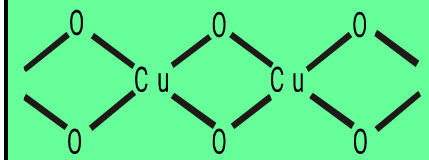
Cu^{2+}-O^{2-} Cu^{+}-O^{+}
15000-17000 см$^{-1}$
22500 см$^{-1}$

pH – 10,
0.1-0.2 М растворы

(2-D) структуры



30000-32000 см$^{-1}$

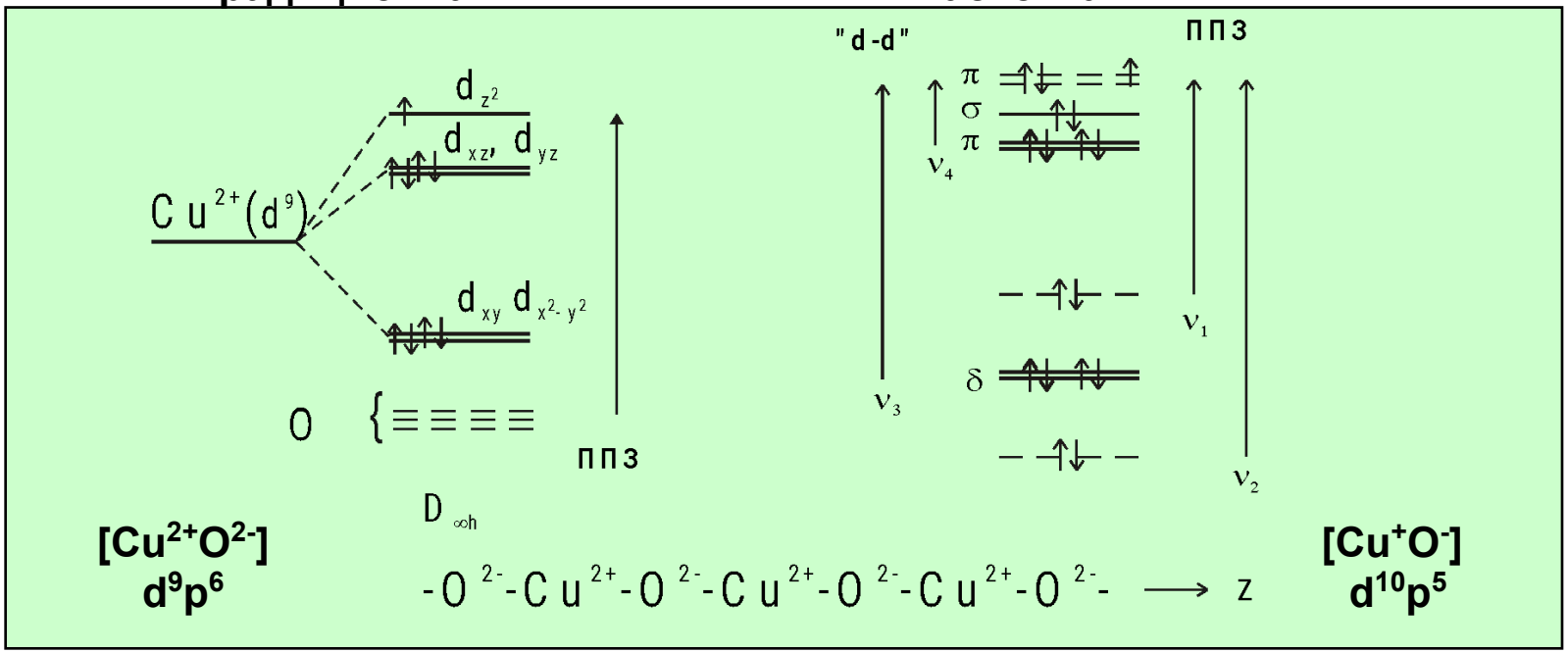


28000-32000 см$^{-1}$

- **Z.R.Ismagilov, S.A.Yashnik, V.F.Anufrienko, et.al. *Applied Surface Science*, 2004. V.226, N1-3, P. 88-93.**
- **S.A.Yashnik, Z.R.Ismagilov, V.F.Anufrienko. *Catal. Today*, 2005, V. 110, P. 310-322.**

Имеющийся задел. Специфические свойства (1-D) структур меди. Диаграмма d-орбиталей иона Cu^{2+} и p-орбиталей кислорода в линейных структурах типа $O^{2-}\cdots Cu^{2+}\cdots O^{2-}\cdots Cu^{2+}\cdots O^{2-}\cdots Cu^{2+}$ (ADF)

Традиционная **Расчетная**



Для систем с небольшим числом атомов меди свойственно:

- **внутреннее восстановление - окисление:**

  $Cu^{2+} + O^{2-}\ (d^n p^6) \Leftrightarrow Cu^{+} + O^{-}\ (d^{n+1} p^5)$,

  $O^{-}\cdots Cu^{+}\cdots O^{-}\cdots Cu^{+}\cdots O^{-}\cdots Cu^{+}$

  (ЭПР O^{-} : $g_{\perp} = 2.05$, $g_{||} = 2.02$)

- **химическое восстановление:**

  $Cu^{2+} \Leftrightarrow Cu^{+}$

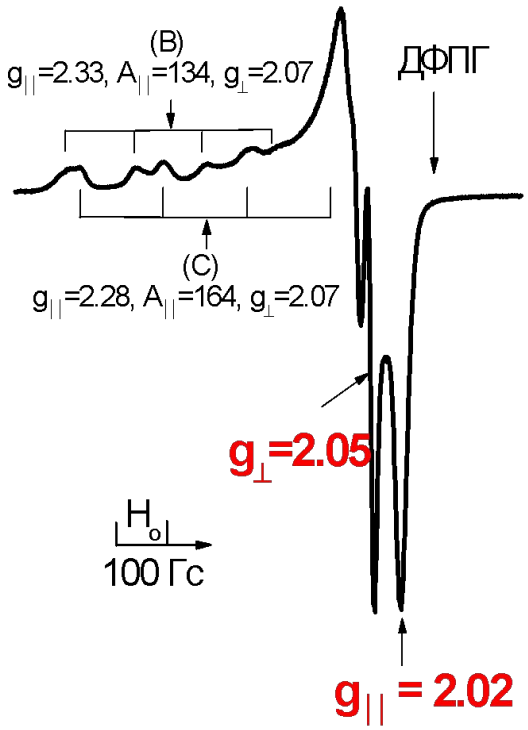
  ЭСДО МВП $Cu^{2+}\ldots Cu^{+}$: 15000-17000 $см^{-1}$, 22500 $см^{-1}$

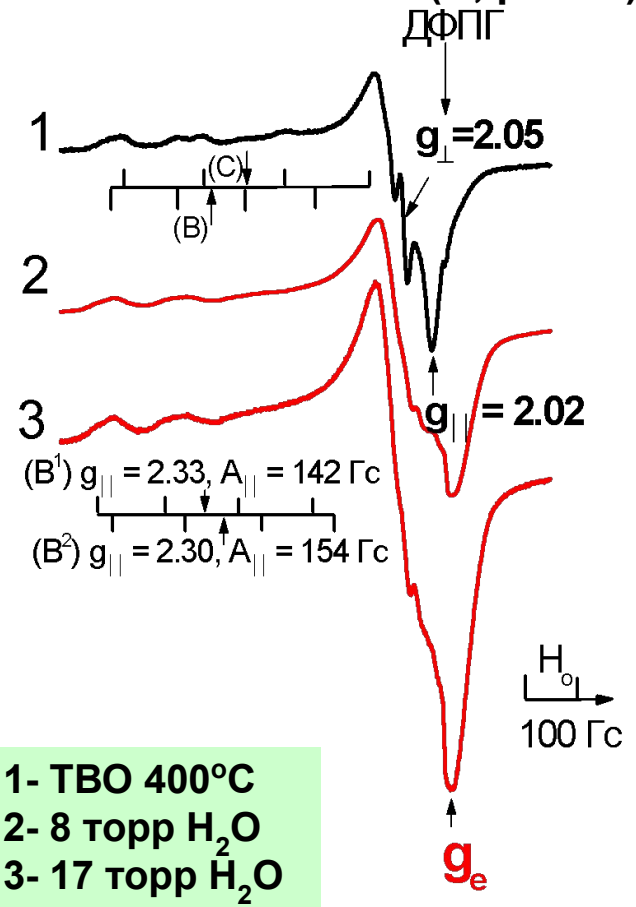
Ануфриенко В.Ф., Булгаков Н.Н., Васенин Н.Т., Яшник С.А., Цикоза Л.Т., Восель С.В., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.. **ДАН, 2002, т.386, № 6, С. 770-774.**

Имеющийся задел. Пример внутреннего восстановления – окисления. Спектры ЭПР CuZSM-5 после термовакуумной обработки при 400°С и адсорбции паров воды

$$-O^{-}—Cu^{+}-O^{-}—Cu^{+}-O^{-}- (p^5d^{10}) \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftarrows}} -O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}- (p^6d^9)$$

2.7%CuZSM-5-17-106 (A, pH=10) → 3.1%CuZSM-5-45-274 (A, pH=10)





1- ТВО 400°С
2- 8 торр H_2O
3- 17 торр H_2O

$g_{\perp}$ = 2.05, $g_{||}$ = 2.02, без СТС,
анизотропия g-фактора,
Δ H не зависит от T°C
⇒ анион-радикалы O^-

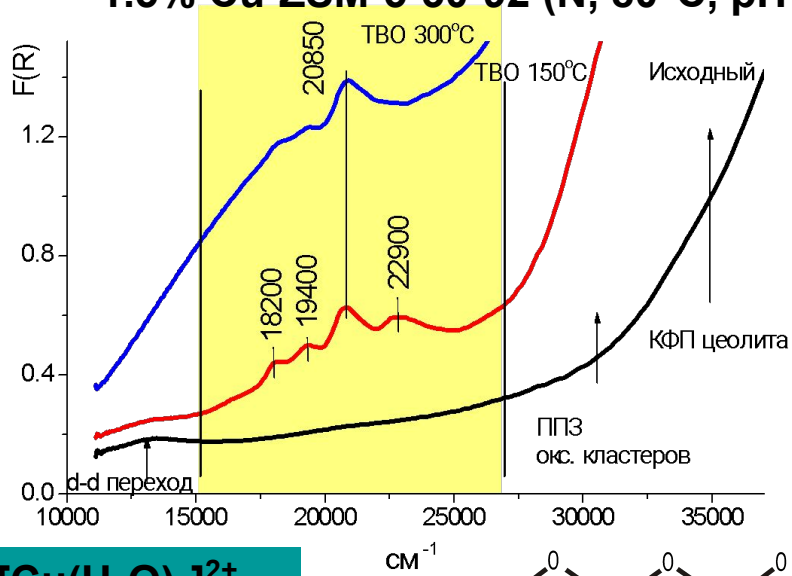
$g = g_e$, без СТС
⇒ d_{z^2} - состояние иона Cu^{2+}

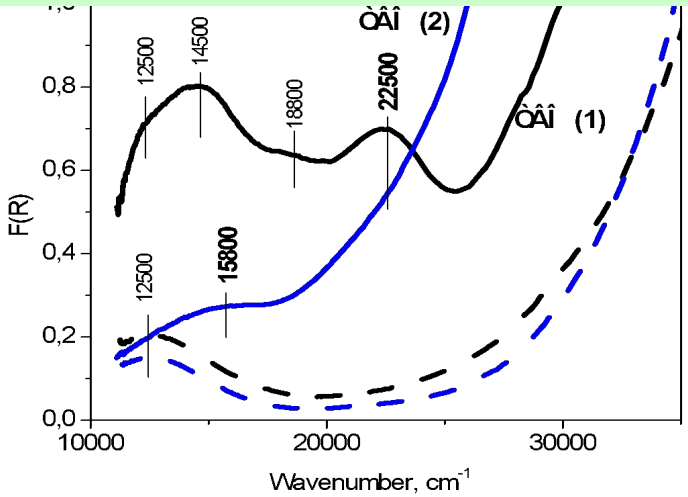
Имеющийся задел. Пример внутреннего восстановления-окисления. ЭСДО Cu-ZSM-5 после термовакуумной обработки при 150°C - 300°C

$$-O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}- \underset{+\,H_2O}{\overset{-\,H_2O}{\rightleftharpoons}} -O^{2-}—Cu^{2+}-O^{-}—Cu^{+}-O^{2-}-$$

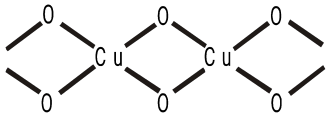
1.5% Cu-ZSM-5-30-92 (N, 80°C, pH=4

(1) - 2.7% Cu-ZSM-5-17-115 (A, pH=10)
(2) - 2.4% Cu-ZSM-5-30-140 (A, pH=10)





$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

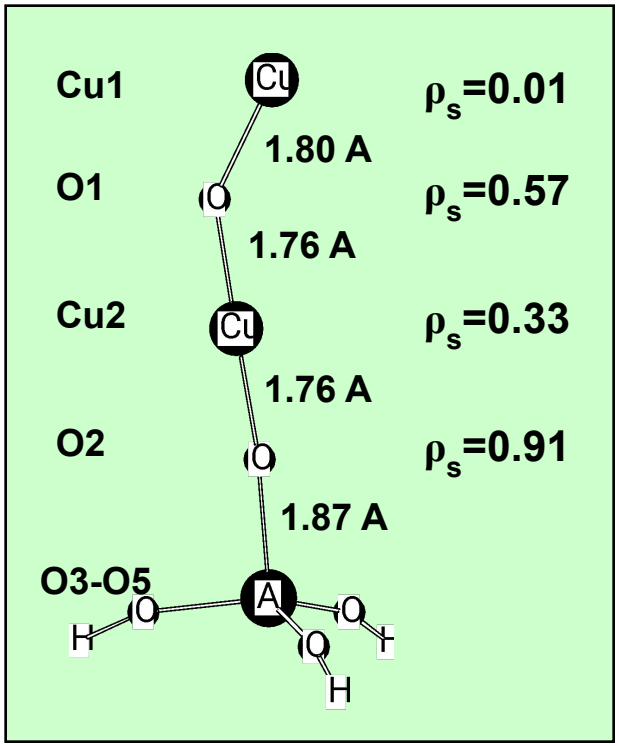


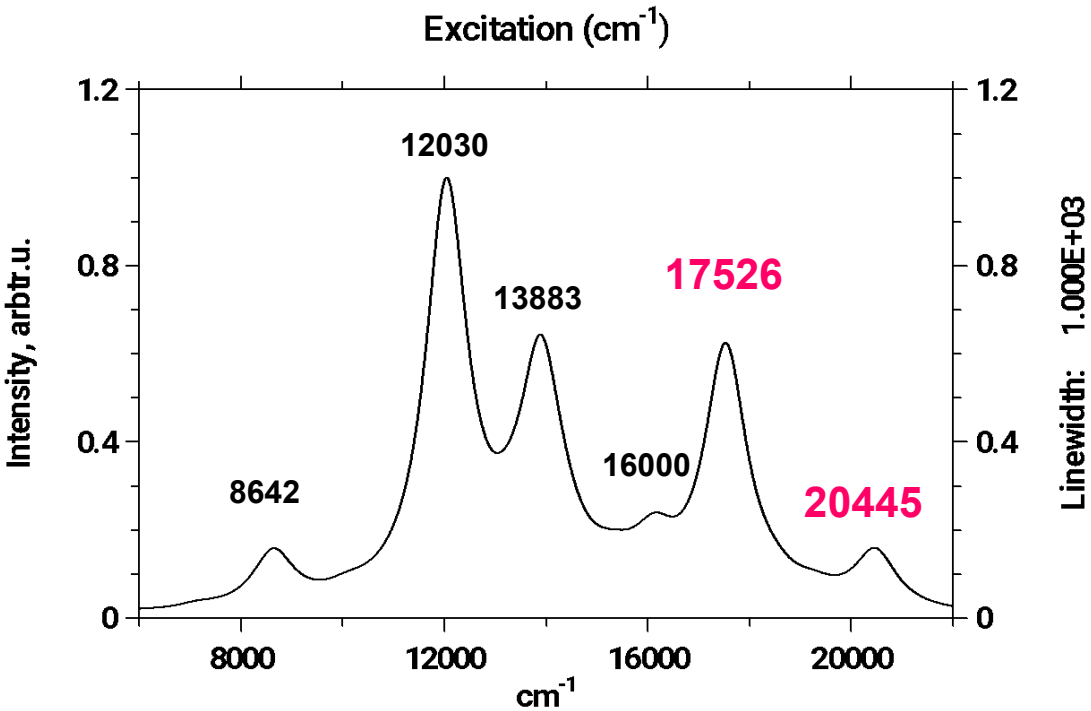
ПП3 L → M 18000-23000 см$^{-1}$
$-O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}—Cu^{2+}-O^{2-}-$

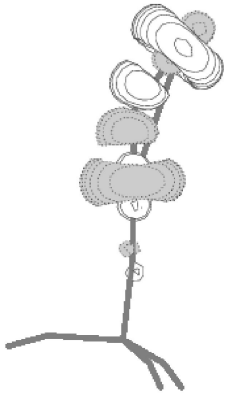
Межвалентный переход $Cu^{2+}\cdots Cu^{+}$ 15000-17000 и 22500 см$^{-1}$

- В.Ф.Ануфриенко, С.А.Яшник, Н.Н.Булгаков, Т.В.Ларина, Н.Т.Васенин,
- З.Р.Исмагилов. **ДАН, 2003, т. 392, № 1, С.67-71.**

Имеющийся задел. Теоретическая модель (1-D) структур $(HO)_3Al$-O-Cu-O-Cu) в Cu-ZSM-5 (DFT)





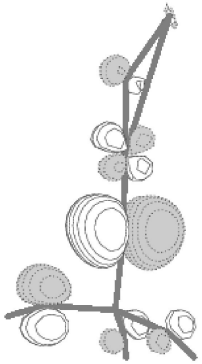


33 β (Cu1O1Cu2)

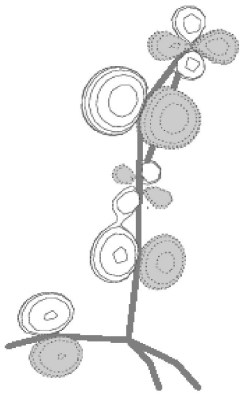
МВП

17526 см$^{-1}$

(0.41)



43 β (Cu2O2)

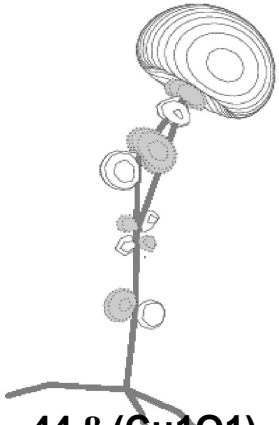


35 β (Cu1O1O2)

ПП3 L-M

20445 см$^{-1}$

(0.41)



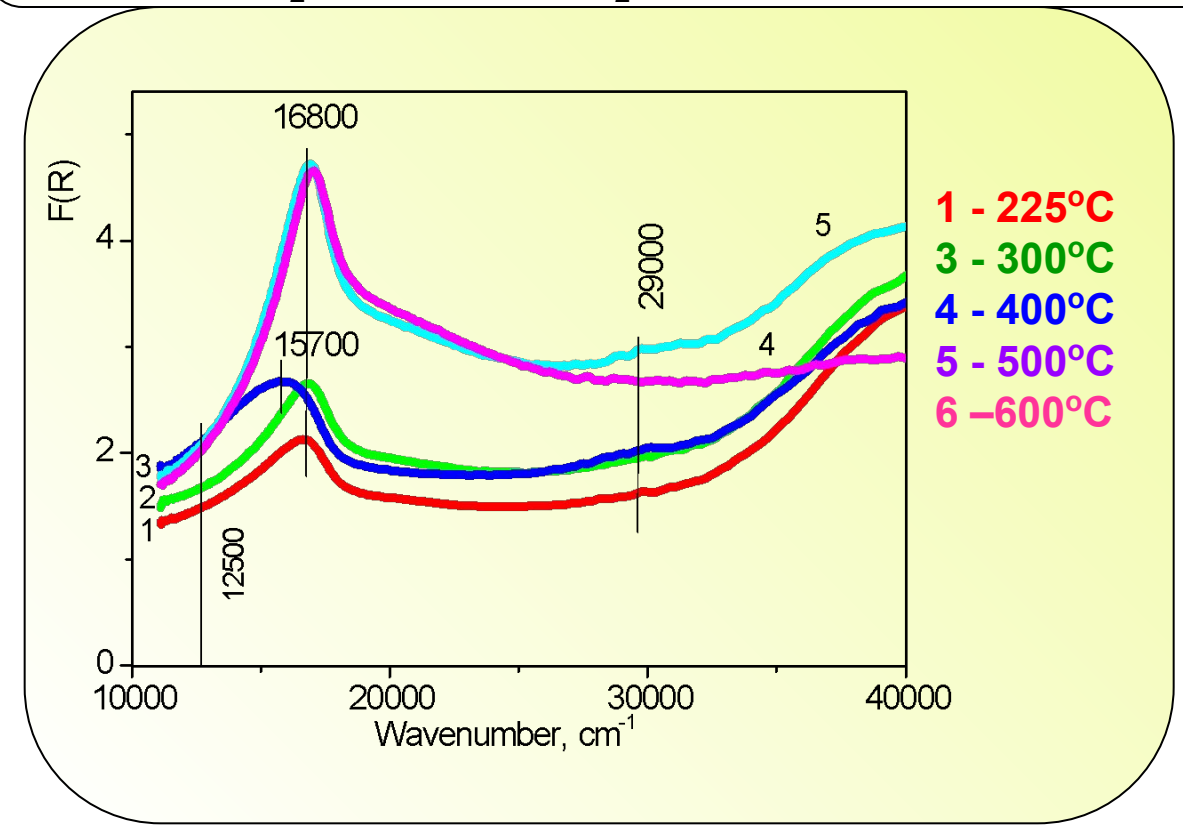
44 β (Cu1O1)

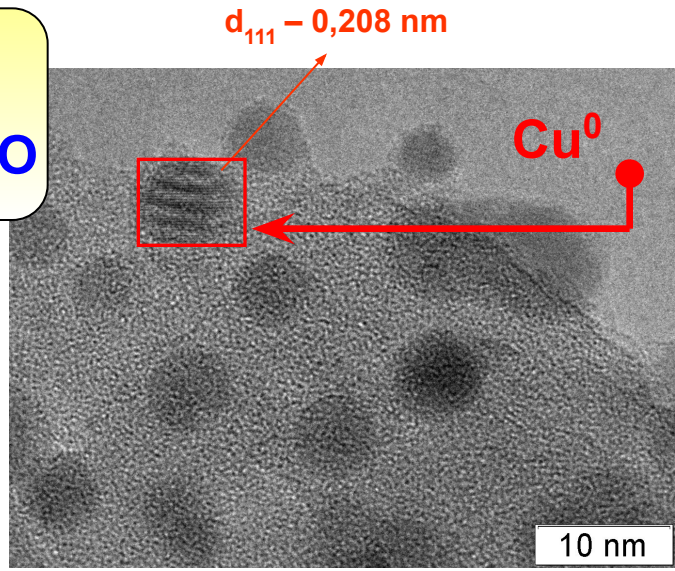
I.I.Zakharov, Z.R.Ismagilov, S.Ph.Ruzankin, et.al. J. Phys. Chem., 2007, 111, 3080-3089

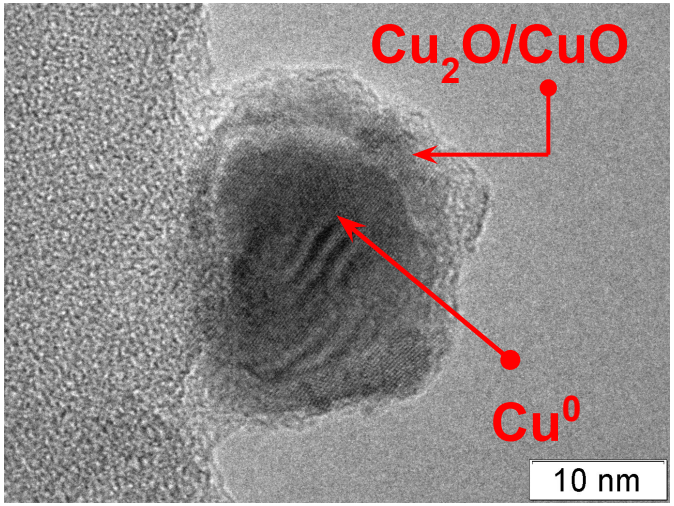
Имеющийся задел. Химическое восстановление водородом и реокисление на воздухе восстановленных образцов Cu-ZSM-5

- **медь-оксидные кластеры**

$$Cu_xO_y \xrightarrow[H_2]{175\text{-}225^oC} Cu^0 \xrightarrow[O_2]{25^oC} Cu_2O/Cu^0 \longrightarrow CuO/Cu_2O$$



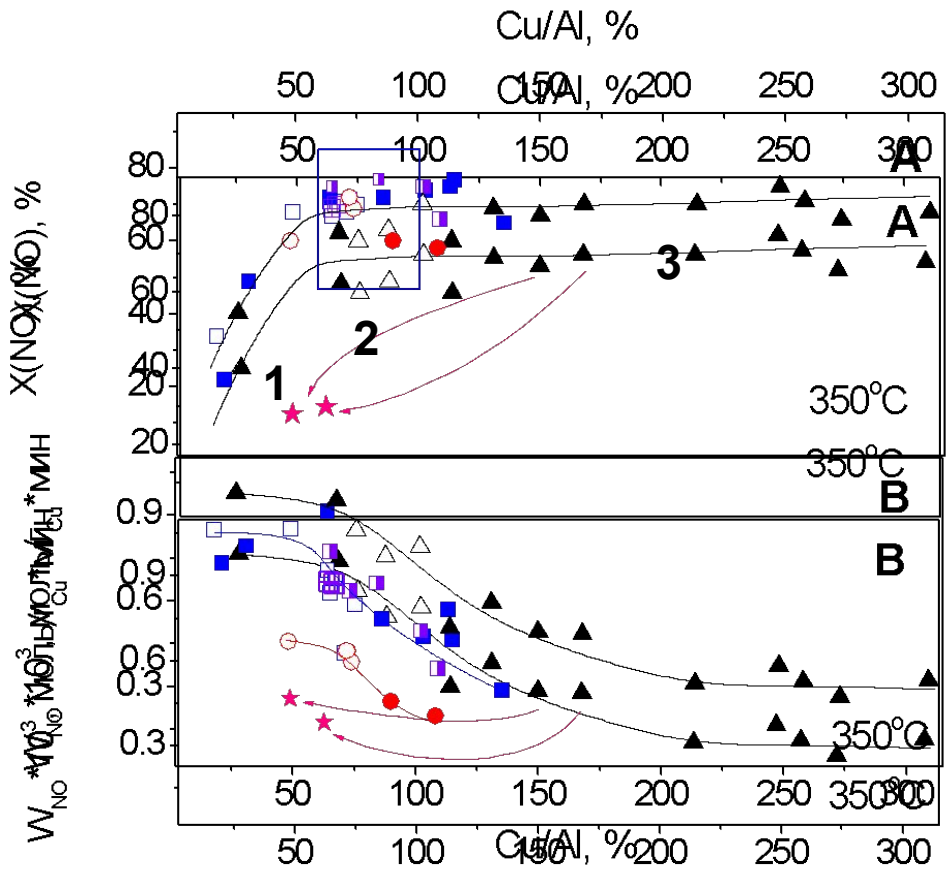




S.A.Yashnik, V.F. Anufrienko, V. I. Zaikovskii, V. A. Rogov, S. Ph. Ruzankin, Z.R. Ismagilov. **Studies in Surface Science and Catalysis, A. Gedeon (Editors) 2008, Volume 174 A, p.177-181.**

Имеющийся задел. Каталитические свойства различных типов структур меди в Cu-ZSM-5 в селективном восстановлении NO пропаном

при 42000 ч$^{-1}$; 400°C; (300 ppm NO, 1500 ppm C_3H_8, 3.5 об.% O_2, N_2)



Si/Al=17: pH-6 и pH-10
Si/Al=30: pH-6 и pH-10
Si/Al=45: pH-6 и pH-10

Cu/Al < 50 %

pH~6, низкие содержание Cu и соотношения Si/Al

1 изолированные ионы Cu^{2+}

Cu/Al ~ 75÷100%

pH~6 и ~10, Si/Al = 30 и 45

2 цепочечных структур

Cu/Al ≥ 150%

pH~10, Si/Al=30 и 45

3 плоскоквадратные оксидные кластеры меди

S.A.Yashnik, Z.R.Ismagilov, V.F.Anufrienko. *Catal. Today*, 2005, V. 110, P. 310-322.

Ожидаемые результаты проекта

Будут разработаны научные основы синтеза (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов $Fe^{+2}(Fe^{3+})$, $Co^{+2}(Co^{3+})$, Ni^{+2} в каналах цеолитов ZSM-5, MOR, BEA и ионов Cu^{2+} в каналах других структурных типов цеолитов (FER, Y и др.).

Будут разработаны подходы для формирования наноразмерных металлических частиц Cu на поверхности и в каналах цеолитов.

Будут выявлены основные закономерности формирования низкоразмерных (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов переходных металлов Fe, Co, Ni в зависимости от условий введения катионов, структурного типа цеолита и последующей температурной обработки. Предложены методы регулирования размерности и размера оксидных структур катионов переходных металлов, стабилизированных в алюмосиликатных матрицах.

Будут изучены размерные эффекты (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов переходных металлов на окислительно-восстановительные и каталитические свойства в ряде окислительно-восстановительных реакций; Выявлены общие закономерности. Предложены методы управления реакционной способностью.

Будут выявлены основные закономерности влияния химического состава, размера и пространственной упорядоченности каналов матрицы цеолита на электронные состояния катионов Cu, Fe, Co, Ni в (1-D) и (2-D) оксидных наноструктурах.

Будут проведен квантовохимический анализ энергий d-d переходов катионов и ПП3 лиганд-металл (1-D) и (2-D) оксидных наносистем на основе современных методов расчета. Предложены методы идентификации указанных систем.