

**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 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

Цель проекта

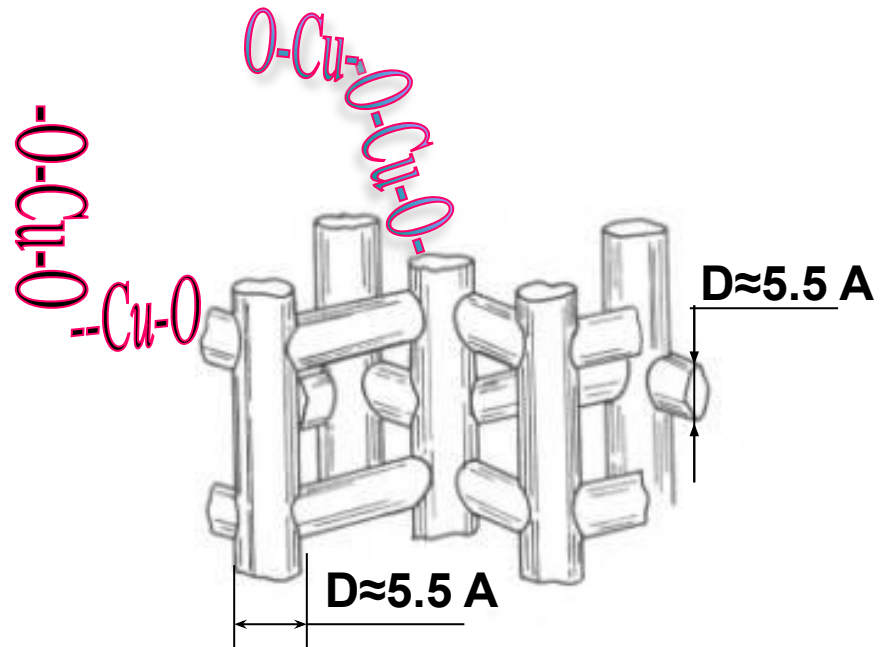
- Разработка методов синтеза, исследование и выяснение общих закономерностей и особенностей образования, электронного состояния и реакционной способности (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Co) в каналах высококремнистых цеолитов (ZSM-5, MOR, BEA, FER и др.)
- Установление 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 свойствами

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

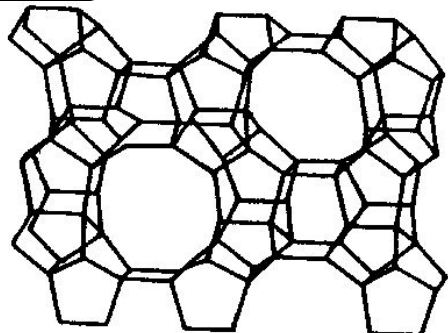
Цеолиты, имеющие высокоорганизованную и пространственно-регулярную систему каналов определенных размеров, представляют идеальные матрицы для стабилизации наночастиц требуемого размера и формы.



Объекты исследования

MFI

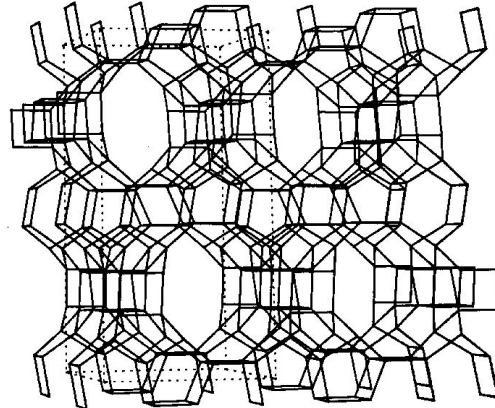
Si/Al=11-45



$5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$

BEA

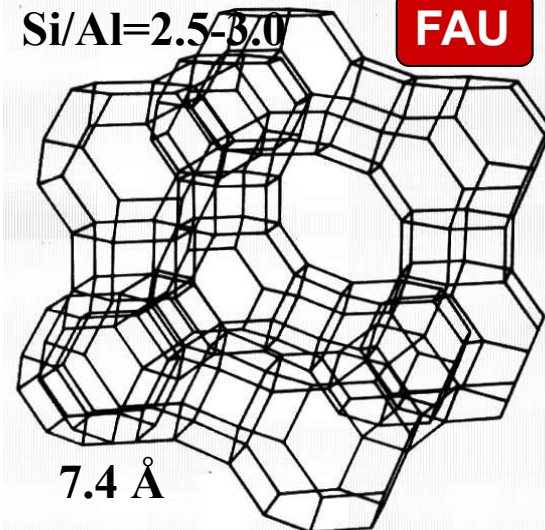
Si/Al=12-35



$7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$ $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$

FAU

Si/Al=2.5-3.0



7.4 \AA

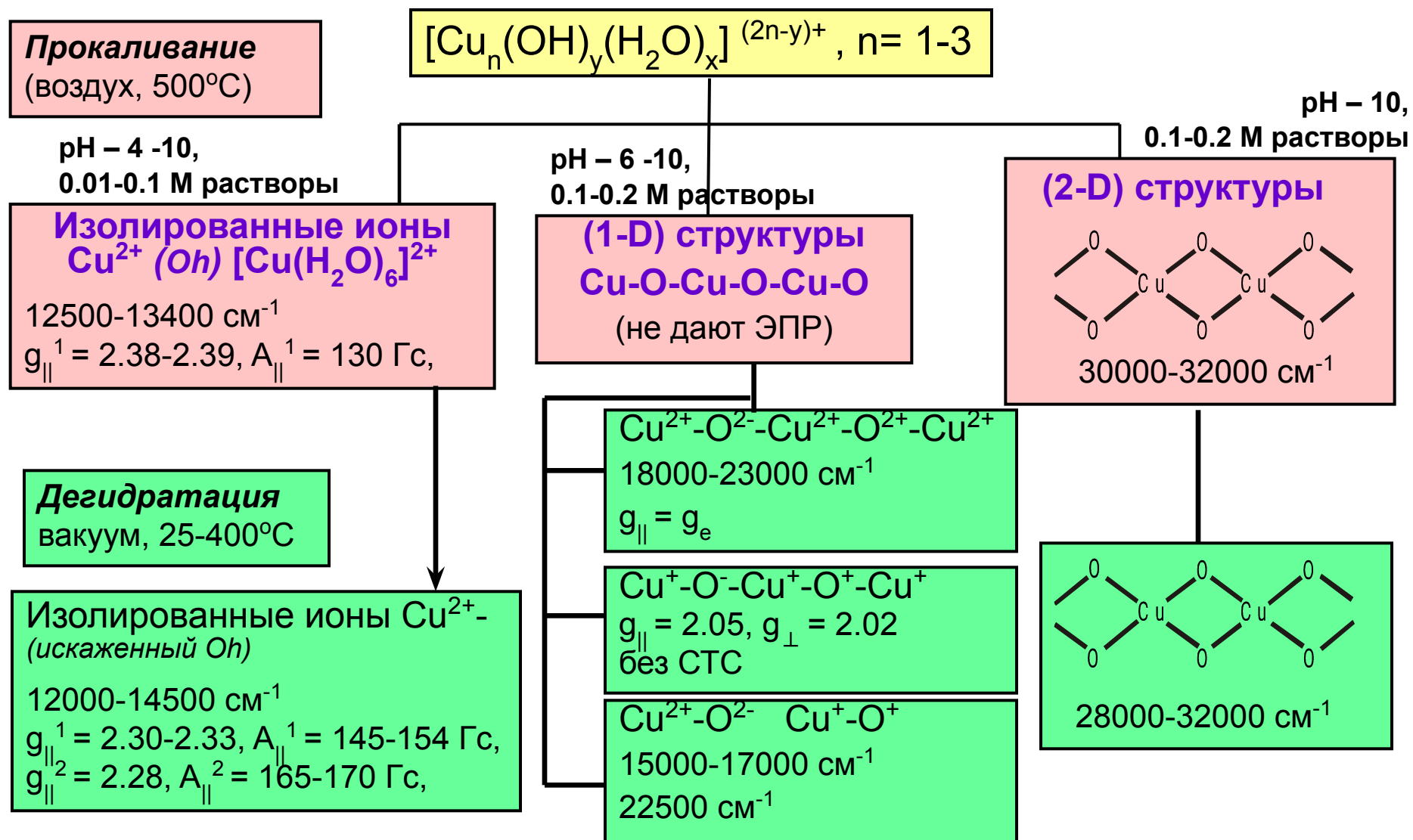
Большое разнообразие структурных типов цеолита, различающихся химическим составом, размером и формой канала, открывает **новые возможности для синтеза низкоразмерных (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур** переходных металлов и получаемых из них металлических наночастиц.

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 О 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* // *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



- 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 $\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}$ (ADF)



Для систем с небольшим числом атомов меди свойственно:



• внутреннее восстановление - окисление:
 $\text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-} (d^n p^6) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{O}^- (d^{n+1} p^5),$

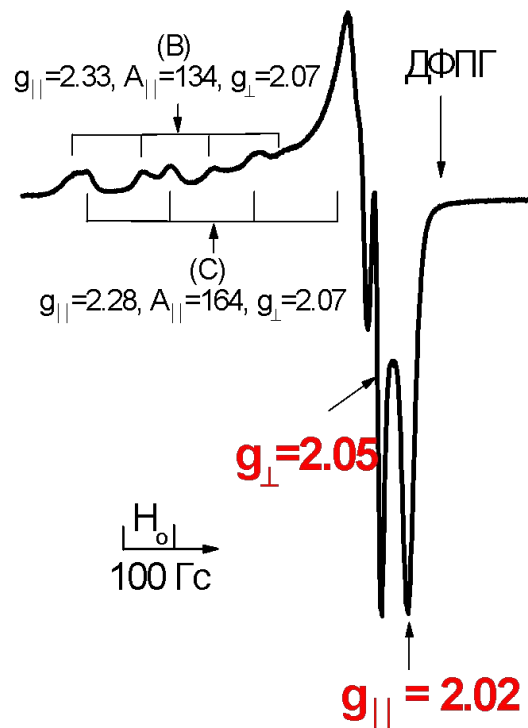
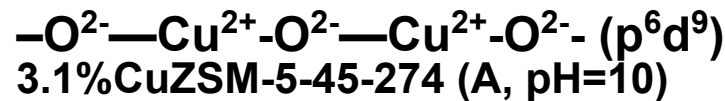
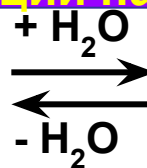
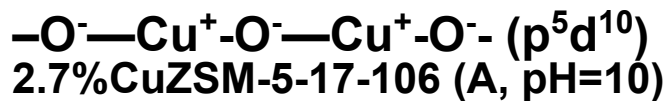
$\text{O}^- \dots \text{Cu}^+ \dots \text{O}^- \dots \text{Cu}^+ \dots \text{O}^- \dots \text{Cu}^+$
 (ЭПР O^- : $g_{\perp} = 2.05, g_{\parallel} = 2.02$)



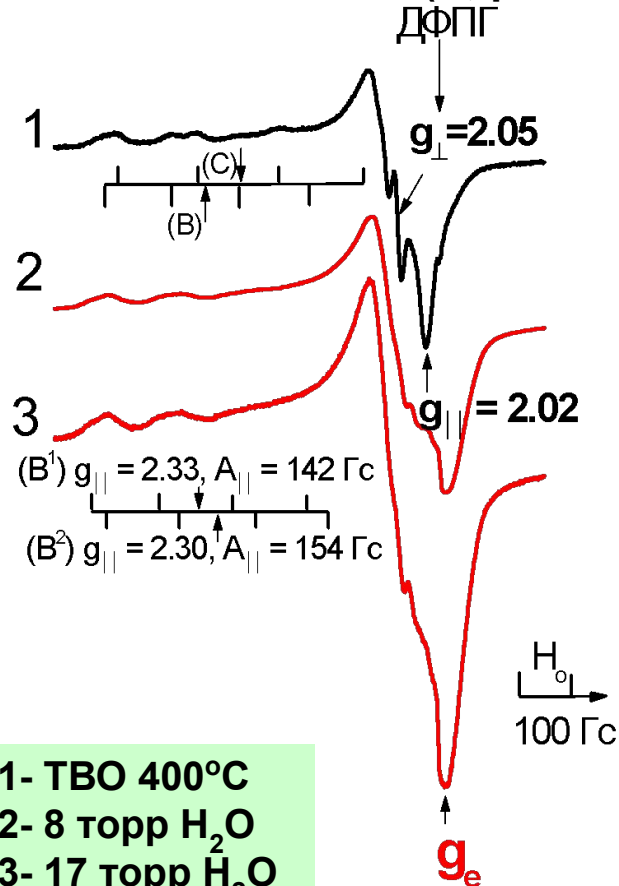
• химическое восстановление:
 $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$

ЭСДО МВП $\text{Cu}^{2+} \dots \text{Cu}^+$:
 15000-17000 cm^{-1} , 22500 cm^{-1}

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



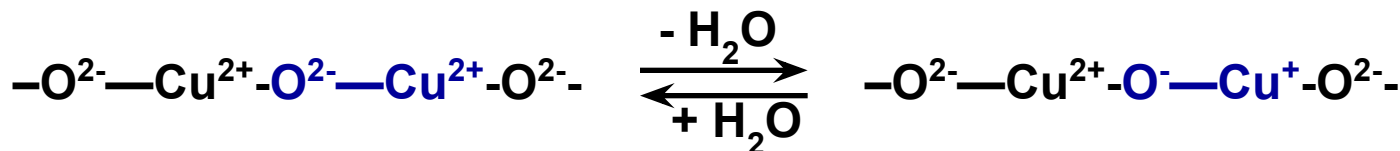
$g_{\perp} = 2.05, g_{\parallel} = 2.02$, без СТС,
анизотропия g-фактора,
 ΔH не зависит от $T^{\circ}\text{C}$
→ анион-радикалы $\text{O}^{\cdot-}$



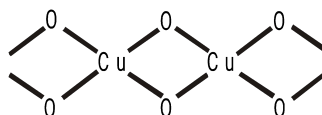
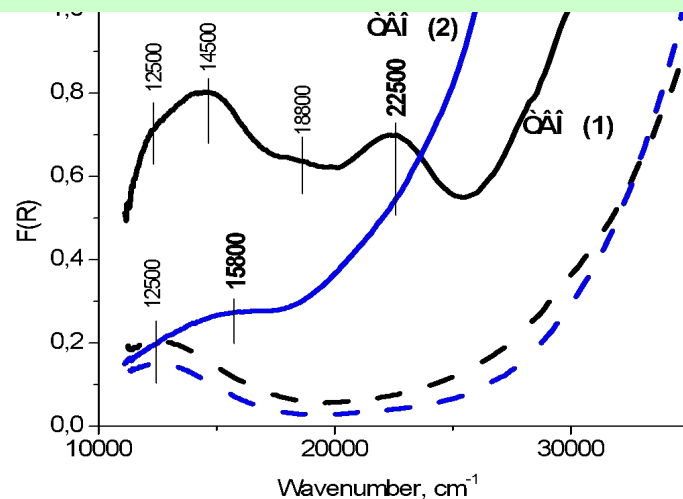
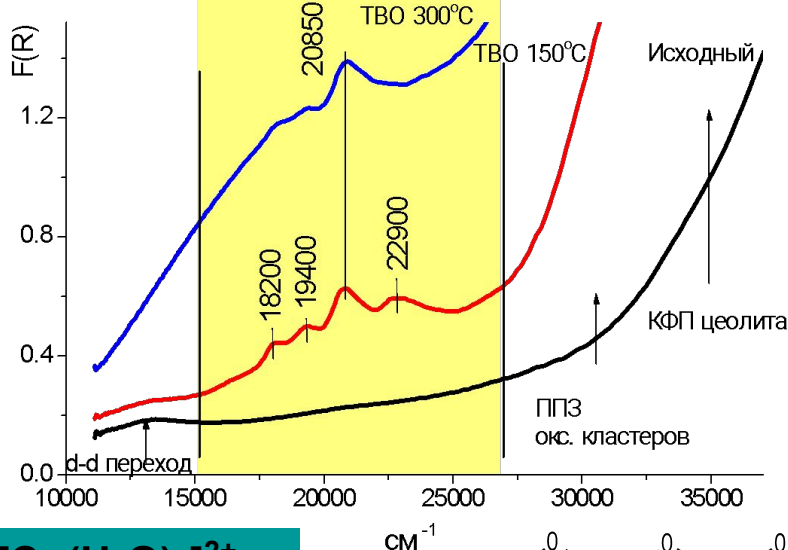
1- ТВО 400°C
2- 8 торр H_2O
3- 17 торр H_2O

$g = g_e$, 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**



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)



ППЗ L → M 18000-23000 см⁻¹

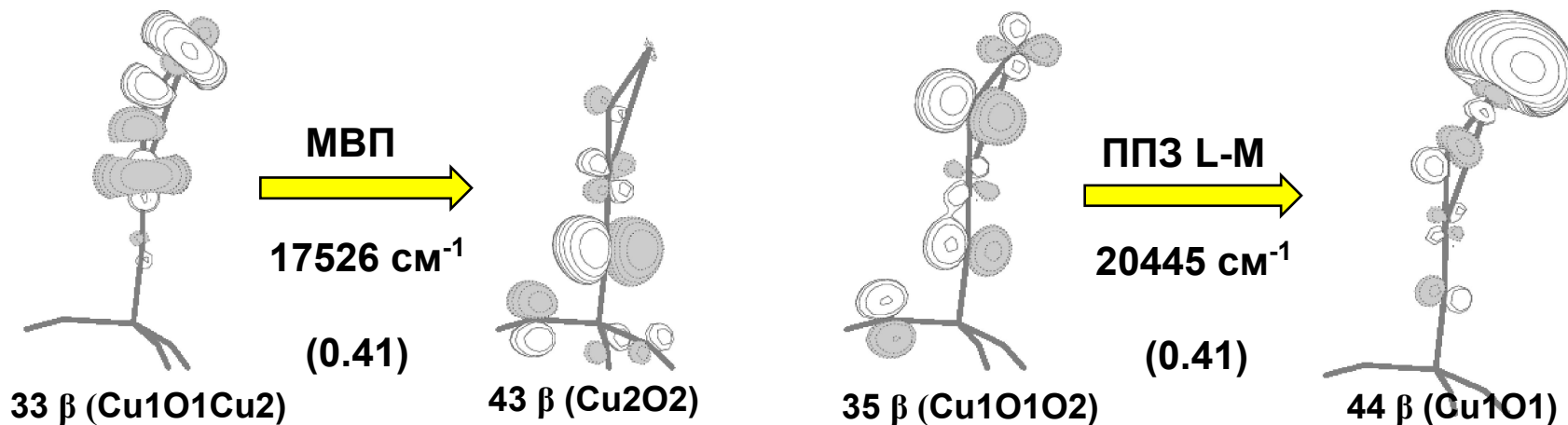
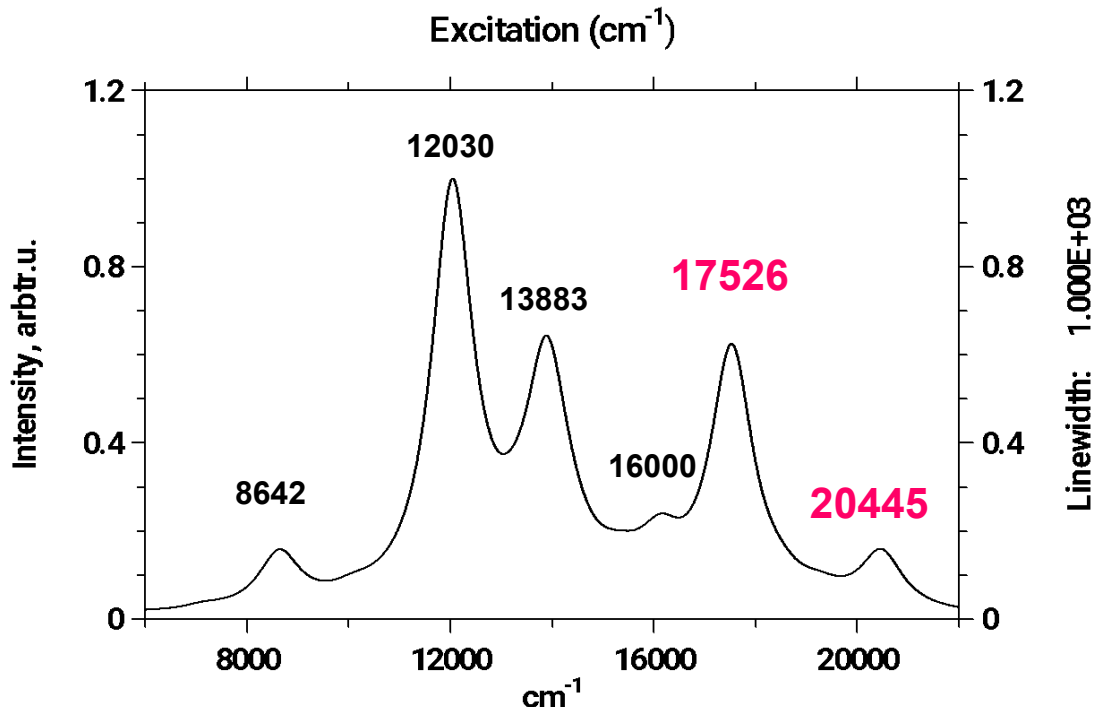
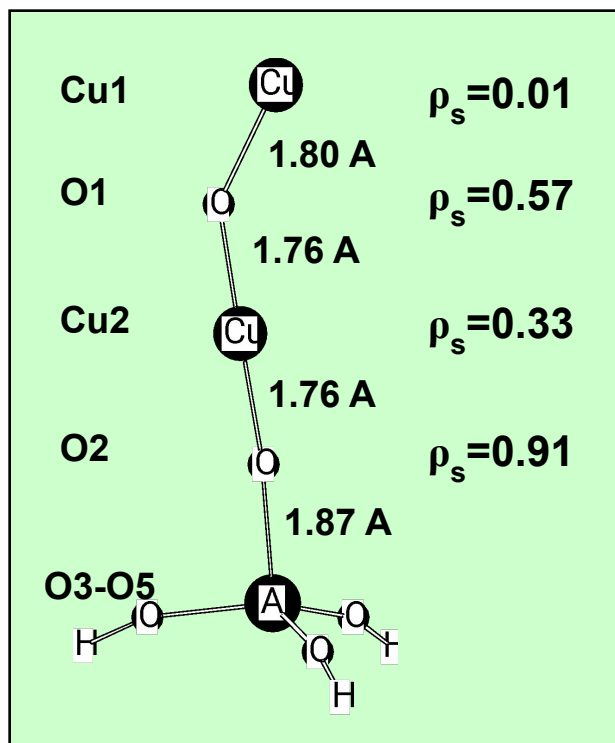


Межвалентный переход

**Cu²⁺...Cu⁺ 15000-17000 и
22500 см⁻¹**

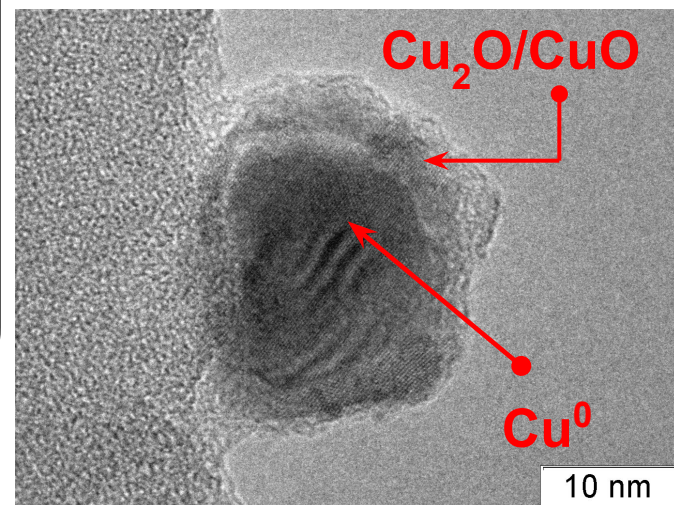
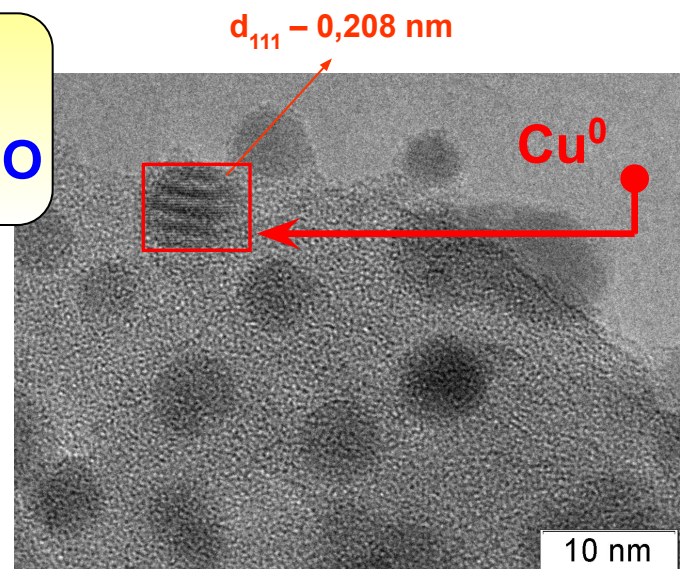
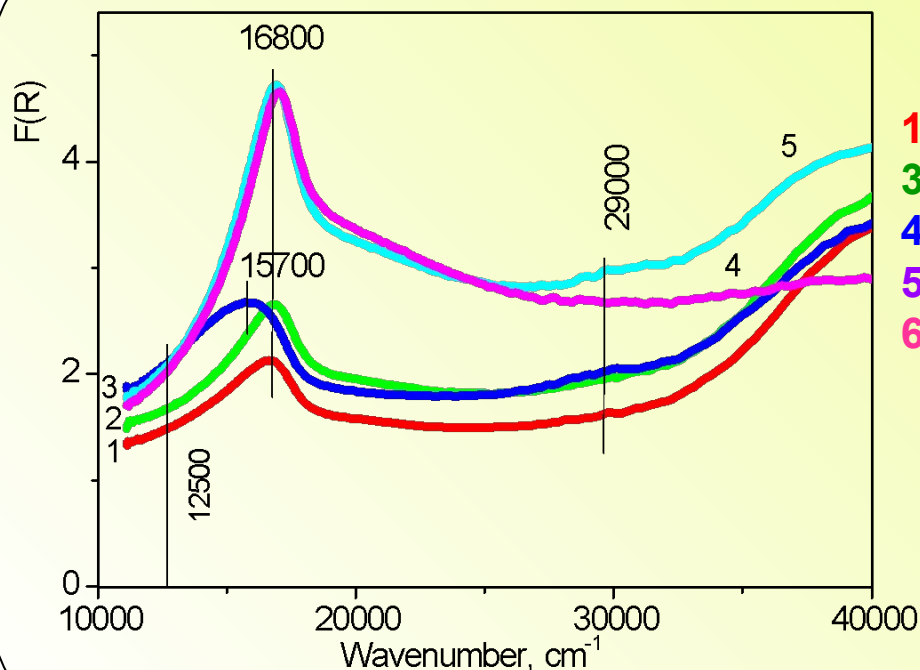
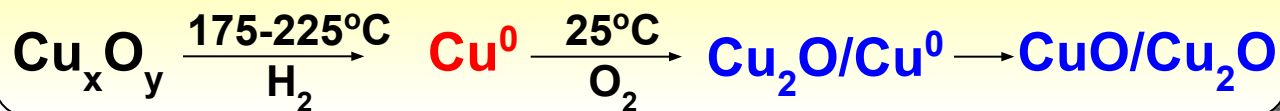
- В.Ф.Ануфриенко, С.А.Яшник, Н.Н.Булгаков, Т.В.Ларина, Н.Т.Васенин,
- З.Р.Исмагилов. ДАН, 2003, т. 392, № 1, С.67-71.

Имеющийся задел. Теоретическая модель (1-D) структур (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu в Cu-ZSM-5 (DFT)



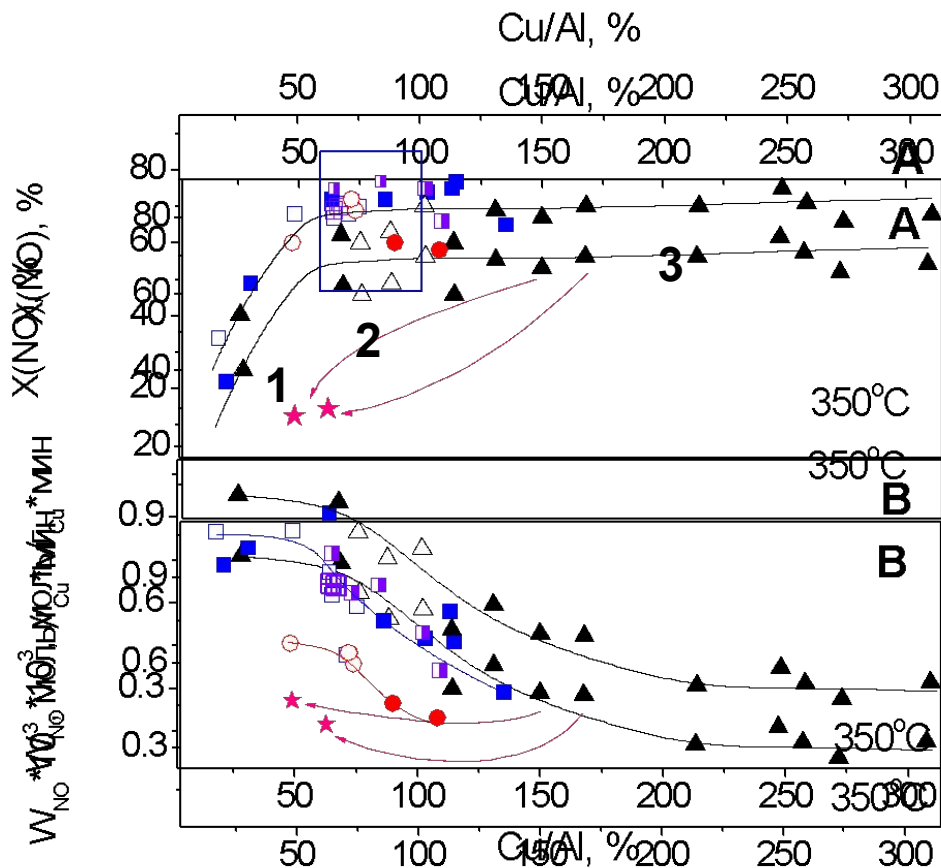
Имеющийся задел. Химическое восстановление водородом и реокисление на воздухе восстановленных образцов Cu-ZSM-5

• медь-оксидные кластеры



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 C₃H₈, 3.5 об.% O₂, N₂)



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 Cu²⁺

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 плоскоквдратные оксидные кластеры меди

Ожидаемые результаты проекта

Будут разработаны научные основы синтеза (1-D) и (2-D) оксидных наноструктур ионов $\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{3+})$, $\text{Co}^{+2}(\text{Co}^{3+})$, 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 ППЗ лиганд-металл (1-D) и (2-D) оксидных наносистем на основе современных методов расчета. Предложены методы идентификации указанных систем.