

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Анион-радикалы в качестве спиновых зондов для изучения активных центров катализаторов на основе Al_2O_3 и TiO_2 »

Кенжин Роман Мугарамович

Введение

Получение информации об активных центрах поверхности катализаторов важно для понимания механизмов каталитических реакций. Концентрация центров во многих случаях может быть невелика, и ЭПР-спектроскопия является одним из немногих физико-химических методов, позволяющих надежно работать с такими концентрациями. Как правило, активные центры оксидных катализаторов непарамагнитны, поэтому для их изучения используют спиновые зонды.

Достаточно хорошо изученными и важными для оксидных катализаторов являются электронодонорные и электроноакцепторные центры на их поверхности, исследуемые при помощи различных методик спиновых зондов. К настоящему времени надежно установлена роль акцепторных центров различной силы на поверхности кислотных катализаторов в каталитических реакциях изомеризации и крекинга алканов [1,2], а также в реакции дегидратации спиртов [3]. Кроме того, были получены данные [4], указывающие на важную роль донорных центров поверхности Al_2O_3 в стабилизации нанесенного Pd и в протекании реакции окисления CO на Pd/ Al_2O_3 катализаторах.

Многие каталитические реакции протекают в достаточно мягких условиях, когда их поверхность в значительной степени может быть покрыта хемосорбированной водой. В таких условиях, заметное влияние на каталитическую реакцию может оказывать гидроксильный покров поверхности оксида. Однако для использования большинства известных на сегодняшний день методик спиновых зондов необходима предварительная высокотемпературная (как правило, 500°C) дегидратация поверхности образцов с целью удаления воды [5]. Очевидно, что при этом будут изменяться свойства поверхности каталитической системы. Сравнительно недавно нами была разработана методика тестирования Pd-содержащих донорных центров на гидратированной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием анион-радикалов 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) в качестве спиновых зондов [4,6]. Развитие этого направления работ, расширение круга изучаемых объектов, оценка возможности использования других акцепторных молекул в качестве спиновых зондов являются основным предметом настоящего поискового проекта.

Цель работы

Получения информации о свойствах активных центров поверхности оксидных носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2) и катализаторов на их основе при помощи метода спиновых

зондов. Развитие методов тестирования активных центров поверхности этих катализаторов, не требующих их предварительной высокотемпературной обработки.

Основные задачи

1. Использование уже разработанной методики спиновых зондов для изучения эволюции состояния нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ палладия в процессе термической обработки образцов, начиная со стадии нанесения его исходного комплекса до формирования реального катализатора в результате его прокаливания при высокой температуре. Установление возможности применения данной методики для исследования систем $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Pd-Rh})/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. Оценка возможности использования другой акцепторной молекулы-зонда анион-радикала тетрацианэтилена для изучения донорных центров поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Сопоставление полученных результатов с данными известной методики с использованием анион-радикалов ТНБ в качестве спиновых зондов.

3. Разработка методики исследования кислотных центров катализаторов TiO_2 , не требующая высокотемпературной дегидратации образцов. Установление природы кислотных центров (Льюисовские, Бренстедовские), отвечающих за образование катион-радикалов антрацена.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Изучение методом спиновых зондов эволюции активных центров катализаторов 0.5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 0.5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 0.5% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокаленных при различных температурах вплоть до 700°C , начиная с просто высушенных образцов после пропитки носителя. Исследование бинарной системы $(\text{Pd-Rh})/\text{Al}_2\text{O}_3$ с целью установления взаимного влияния нанесенных металлов при помощи метода спиновых зондов и электронной спектроскопии.

2. Оценка возможности и разработка методики применения тетрацианэтилена в качестве спинового зонда для получения информации о донорных центрах поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Сопоставление полученных данных с результатами, полученными для этих систем при использовании молекул ТНБ в качестве спиновых зондов.

3. Разработка методики исследования кислотных центров катализаторов TiO_2 , не требующей высокотемпературной дегидратации образцов. Предполагается использовать катион-радикалы антрацена в качестве спиновых зондов. Будет проведено тестирование ряда катализаторов TiO_2 (Hombifine, P-25 "Degussa", нанокристаллический TiO_2). Будет получен ответ на вопрос: какие центры отвечают за образование катион-радикалов антрацена (Льюисовские или Бренстедовские). Для этого будут синтезированы образцы

сульфатированного SiO₂ с различной концентрацией нанесенных сульфатов, обладающие только брэнстедовскими кислотными центрами, и изучены методом спиновых зондов.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

На момент подачи заявки автором отработаны известные на сегодняшний день методики спиновых зондов для исследования активных центров катализаторов. Ранее были разработаны оригинальные спектроскопические и каталитические тесты для исследования состояния нанесенного металла для катализаторов Pd/Al₂O₃ [4,6], содержащих малые (начиная с 0.02% вес) концентрации нанесенных благородных металлов. Получены свидетельства, указывающие на важную роль донорных центров [5] в процессах стабилизации нанесенного палладия и в реакции окисления СО [4,6].

В распоряжении автора имеется все необходимое оборудование и материалы для выполнения поставленных задач. Исследование катализаторов методом спиновых зондов будет проведено на ЭПР-спектрометре “ERS-221” (производство ГДР). Необходимые катализаторы будут синтезированы нашими коллегами из Института неорганической химии в рамках совместной работы.

Литература

- [1] Bedilo A.F., Ivanova A.S., Pakhomov N.A., Volodin A.M. *J.Molec. Catal.A*, 158 (1), (2000), 409-412.
- [2] N.A. Pakhomov, A.S. Ivanova, A.F. Bedilo, E.M. Moroz and A.M. Volodin. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143, (2002), 353-360.
- [3] R.A. Zotov, V.V. Molchanov, A.M. Volodin and A.F. Bedilo *J. Catal.*, 278 (1), (2011), 71-77.
- [4] A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, V.O. Stoyanovskii, I.V. Mishakov, D.A. Medvedev and A.S. Noskov *Appl. Catal. B*, 103 (3-4), (2011), 397-403.
- [5] Medvedev D.A., Rybinskaya A.A., Kenzhin R.M., Volodin A.M., Bedilo A.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, (2012), 2587-2598.
- [6] Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Kenzhin R.M., Slavinskaya E.M., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. *Catalysis Today*, (2014), In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.056>.