

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений»

*Головин Виктор Александрович, Мальцева Наталья Викторовна,
Овчинников Дмитрий Александрович, Сашкина Ксения Александровна*

Введение

Изучение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) и изотопного состава элементов является одним из мощнейших инструментов во многих областях науки: химии, биологии, геологии, экологии, медицины. Измерения КИЭ позволяют выявить механизмы процессов, например, реакции Фишера-Тропша [1], селективного каталитического окисления спиртов [2], превращения моноэфиров сульфатов и фосфатов, играющих ключевую роль в биохимических реакциях [3]. Наибольшее внимание традиционно уделяется радиоуглеродному датированию различных объектов окружающей среды [4], в том числе в обширных исследованиях климата [5] и эмиссии CO₂ [6]. Бомбовая метка атмосферного углерода, возникшая в результате ядерных испытаний в середине 60-х годов прошлого века, дала еще одну возможность изучения сложных биологических процессов, например, для определения даты рождения клеток организма [7]. Так, было показано, что мышечные клетки сердца человека обновляются в течение жизни на 50% [8], однако нейроны головного мозга формируются только во время внутриутробного развития [9]. Наиболее распространенным методом регистрации радиоактивных меток в биохимических исследованиях была радиография [10], требующая высокой радиоактивности используемых препаратов.

В настоящее время использование метода радиоактивных меток для научных исследований осложнено из-за строгих ограничений на радиационную безопасность. Метод ускорительной масс-спектрометрии (УМС), который благодаря непревзойденной чувствительности (1 изотоп из 10¹²-10¹⁵ частиц элемента против 1 изотопа из 10⁹ частиц элемента для обычной масс-спектрометрии) оперирует с малыми количествами образца для анализа (< 50 мкл или несколько мг), предоставляет уникальную возможность развития исследований с использованием изотопов.[11,12] Достаточная радиоактивность препаратов для анализа методом УМС не превышает естественного фона (<100 нКи), поэтому научные исследования с применением УМС являются доступными и безопасными.

Единственный в России ускорительный масс-спектрометр, созданный усилиями ученых ИЯФ СО РАН, находится в ЦКП СО РАН «Геохронология кайнозоя» в Новосибирском Академгородке (рис. 1).



Рис. 1. Распределение центров УМС в мире [13].

Проблема адаптации метода УМС актуальна для каталитических приложений, в первую очередь для исследования механизмов реакций с участием углеродсодержащих реагентов. В данной работе на примере исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения кинетического изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона будут разработаны методики использования УМС в катализе, а также продемонстрированы возможности этого метода.

Одной из существенных причин ограниченного срока эксплуатации энергоустановок на топливных элементах является коррозия углеродного носителя, входящего в качестве носителя в катализатор Pt/C электровосстановления кислорода. Это связано со скачками потенциала на катоде до 1,5 В отн. ОБЭ, возникающими при совместном присутствии в катодном отделении водорода и кислорода при запуске и остановке двигателя [14]. В связи с этим исследование коррозионной устойчивости углеродных носителей для платиновых катализаторов является важной задачей для разработки новых катализаторов с повышенным сроком службы.

Адаптация метода УМС для исследования кинетического изотопного эффекта на модельных реакциях каталитического окисления органических соединений (меченых метанола и мочевины) пероксидом водорода позволит в дальнейших исследованиях изучать механизмы более сложных реакций.

Цель работы

Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений, и исследование перспектив его использования в катализе на примерах исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения кинетического изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона.

Основные задачи

1. Синтез меченых ^{14}C углеродных носителей методом CVI из ^{14}C содержащих прекурсоров.
2. Исследование влияния модификации поверхности углеродного носителя пироуглеродом на коррозионную стойкость носителя методом УМС.
3. Синтез катализаторов FeZSM-5. Изучение кинетического изотопного эффекта, возникающего при низкотемпературном окислении органических субстратов пероксидом водорода в присутствии катализатора FeZSM-5.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Модификация сажи KetjenBlack DJ-600 ^{14}C пироуглеродом методом CVI из ^{14}C -содержащего прекурсора при 700-800°C.
2. Окисление углеродных носителей будет проводиться путем циклирования потенциала от 1 до 1,5 В в трехэлектродной ячейке с обратимым водородным электродом в качестве электрода сравнения и платиновой фольгой в качестве противоиэлектрода. Путем сравнения содержания меченого ^{14}C углерода в образцах до и после окисления будет сделан вывод об относительной коррозионной стойкости модифицированных и не модифицированных пироуглеродом участков поверхности носителя.
3. Катализатор FeZSM-5 будет получен методом гидротермального синтеза. Текстурные и структурные свойства катализатора будут исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и аргона, электронной спектроскопии диффузного отражения. Определение кинетического изотопного эффекта возникающего при низкотемпературном окислении органических субстратов будет проводиться по понижению содержания ^{14}C в продукте жидкофазного окисления – CO_2 методом УМС. В качестве модельных соединений для окисления будут использованы мочевина и метанол.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

1. Оборудование
 - a. Ускорительный масс-спектрометр.
 - b. Установка для пробоподготовки углеродных мишеней для УМС анализа.
 - c. Трехэлектродная ячейка для окисления углеродных носителей.
 - d. Установка для синтеза и модификации углеродных носителей.
2. Научный задел

- а) Ранее в ИК СО РАН в совместной работе Группы адсорбционно-каталитических процессов для топливных элементов и Группы гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов в рамках контракта с NISSAN MOTOR показано, что осаждение пироуглерода на поверхность сажи методом CVI увеличивает, а дополнительная газовая активация углерод-углеродных композитов семейства Сибунит уменьшает коррозионную стойкость Pt/C катализаторов по сравнению с немодифицированными аналогами. Разработана методика модификации поверхности углеродных носителей пироуглеродом методом CVI.
- б) Разработаны методы синтеза катализаторов FeZSM-5 с требуемыми текстурными характеристиками.[15,16] В предыдущих исследованиях было показано, что Fe-содержащие центры цеолита обладают высокой активностью и стабильностью в пероксидном окислении органических субстратов, кристаллическая решетка цеолита стабилизирует каталитические центры, предотвращая дезактивацию катализатора и смывание активного компонента в реакционной среде.[17] Разработан метод подготовки жидких проб для анализа на УМС. По результатам анализа обнаружено понижение содержания радиоуглерода в образцах, полученных при окислении глюкозы с современным уровнем ^{14}C и биологических проб, взятых через разные промежутки времени после употребления меченого ^{14}C реактива – мочевины.

Использованная литература

1. J.Weі, E. Iglesia. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. Journal of Catalysis 224 (2004) 370–383 (276 ссылок).
2. H.Tsunoyama, H.Sakurai, Y.Negishi, T.Tsukuda. Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9374-9375. (396 ссылок)
3. A.C.Hengge. Isotope Effects in the Study of Phosphoryl and Sulfuryl Transfer Reactions. Acc. Chem. Res., 2002, 35 (2), pp 105–112. (119 ссылок).
4. Stuiver M., Reimer P.J., Bard E., (...), Van Der Plicht J., Spurk M. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. Radiocarbon. 1998, 40 (3), 1041-1083. (3576 ссылок).
5. Crowley T.J. Causes of climate change over the past 1000 years. Science, 2000, 289 (5477) 270-277 (889 ссылок).
6. P.J. Hanson, N.T. Edwards, C.T. Garten, J.A. Andrews. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods and observations Biogeochemistry 48: 115–146, 2000 (815 ссылок).
7. Spalding K.L., Bhardwaj R.D., Buchholz B.A., Druid H., Frisen J. Retrospective birth dating of cells in humans. Cell. Volume 122, Issue 1, 15 July 2005, Pages 133-143. (196 ссылок).
8. Bergmann O., Bhardwaj R.D., Bernard S., (...), Frisén J. Evidence for cardiomyocyte renewal in humans. Science, 2009, 324 (5923), 98-102. (675 ссылок).
9. Bhardwaj D., Curtis M., Spalding K., (...), Eriksson P.S., Frisen J. Neocortical neurogenesis in humans is restricted to development Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, (165 ссылок).
10. Laemmli U.K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. Nature, 1970, 227, 680–685. (103102 ссылки!)
11. Vogel J.S., Turteltaub K.W., Finkel R., D. Nelson E. Analytical Chemistry, 1995, 26, 11, P. 353A–359A.
12. Hellborg R., Faarinen M., Kiisk M., Magnusson C.E., Persson P., Skog G., Stenstrom K. Vacuum, 2003, 70, 365-372.
13. Kutschera W. International journal of mass spectrometry, 2013, 349-350, 1, 203–218.
14. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. Journal of electrochemical society, 2009, 156, 913– 22.
15. Sashkina K.A., Labko V.S., Rudina N.A., Parmon V.N., Parkhomchuk E.V. Journal of Catalysis, 2013, 299, 44-52.
16. Сашкина К.А., Семейкина В.С., Лабко В.С., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. Кинетика и катализ, 2013, 54, 5, 1–7. Английская версия: Kinetics and Catalysis, 2013, 54, 5, 638-643.
17. Sashkina K.A., Parkhomchuk E.V., Rudina N.A., Parmon V.N. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 189, 181–188.