На правах рукописи

Алтынников Александр Александрович

ОСОБЕННОСТИ АССОЦИИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ВАНАДИЯ В НЕКОТОРЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель
Доктор химических наук Ануфриенко Владимир Феодосьевич

Официальные оппоненты
Доктор физико-математических наук, профессор
Пуртов Петр Александрович

Доктор химических наук, профессор
Исупов Виталий Петрович

Ведущая организация
Московский государственный университет,
химический факультет

Защита состоится “ 19 ” января 2011 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.044.01
в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН
по адресу: ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан 19 декабря 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Т.П. Шахтшнейдер

Актуальность темы. Образование кластеров или ассоциатов переходных ионов в матрице оксида является основой многих оксидных катализаторов, и возникает проблема отнесения подобного оксида к твердому раствору. Есть все основания полагать, что важные для практического использования свойства сложных оксидов, например, в катализе, весьма вероятно обусловлены электронной структурой таких ассоциатов или кластеров. Именно такая ситуация характерна для гетерогенных оксидных катализаторов парциального окисления. В этом случае важно знать электронную структуру ассоциата или кластера в матрице твердотельного оксида. Поэтому представляется важным изучение ассоциатов и кластеров для эффективных гетерогенных оксидных катализаторов. Последние 30 лет в Институте катализа СО РАН широко проводятся подобные исследования различных катализаторов: титан-содержащих катализаторов полимеризации, CuO-ZnO и CuO-MgO катализаторов синтеза метанола из синтез-газа, Cu-цеолитных систем утилизации вредных выбросов. Для медь-оксидных катализаторов важным достижением является обнаружение методом электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО) медь-оксидных кластерных структур. Однако особенности взаимодействия ионов меди в таких кластерах оставались далекими от понимания из-за неразработанности деталей физики упорядочения катионов в таких кластерах. Значительный прогресс в области взаимного упорядочения переходных ионов был достигнут после 1980 г., когда усилиями Андерсона, Мотта, Рейнена, Хомского, Кугеля, Берсукера и др. были сформулированы физические принципы возможного упорядочения (ассоциирования) ионов переходной группы в различных матрицах.

Целью настоящей работы является изучение методом ЭПР состояния ионов Cu(II) и V(IV) и особенностей их ассоциирования в различных оксидных твердотельных катализаторах. Объектами исследования были выбраны:

-Медь-титан-оксидные катализаторы на основе носителя-TiO_2(анатаз), эффективные в процессах глубокого окисления и селективного восстановления оксидов азота аммиаком.

-Ванадий-титан-оксидные катализаторы на носителе TiO_2(анатаз)-промышленные катализаторы селективного окисления β-пиколина в никотиновую кислоту и окисления формальдегида в муравьиную кислоту.

-Медь-ванадий-молибден-оксидные катализаторы окисления акролеина в акриловую кислоту.

-Низкотемпературные медь-цинк-оксидные катализаторы синтеза метанола из синтез-газа в окисленном и восстановленном состоянии (ЭПР, ЭСДО и магнитная восприимчивость).

Общим для перечисленных катализаторов является ассоциирование ионов меди и ванадия в оксидных матрицах и на их поверхности, особенности взаимного упорядочения которых оставалось до конца неясным.

Научная новизна

1) Для медь-титан-оксидных катализаторов впервые обнаружены ассоциаты ионов Cu^{2+} двух типов на поверхности TiO_2 различающиеся кооперативным упорядочением Яна-Теллера (КЭЯТ) ионов Cu^{2+}: взаимное упорядочение соседних ионов Cu^{2+} в одном из ассоциатов реализуется с $d_{z^2-y^2}$- и $d_{x^2-z^2}$-основными состояниями, для другого с d_{x^2}- и d_{y^2}-основными состояниями соседних ионов меди. Показано, что остававшиеся долгое время непонятыми параметры спектра ЭПР ($g_\perp$=2,26 и $g_\parallel$=2,08) для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ объясняются упорядочением ионов Cu^{2+} с $d_{x^2-y^2}$ -основным состоянием за счет КЭЯТ.

2) Впервые обнаружены спектры ЭПР ассоциатов узельных ионов V^{4+} ($V(S)^{4+}$ ионы) в TiO_2(анатаз) для ванадий-титанового оксидного катализатора {V_2O_5/TiO_2(анатаз)} на основе анионно-модифицированного носителя TiO_2(анатаз). Обнаружены кластеры $(VO_2)_n$ в TiO_2(анатаз) для ванадий-титанового оксидного катализатора, восстановленного при температуре выше T=275°C.

3) Обнаружен специфический "химический обмен" в ЭПР твердого тела при формировании гетерогенного медь-ванадий-молибденового оксидного катализатора {$(CuO)_x \cdot V_2O_5 \cdot 8MoO_3$}, приводящий к необычному спектру ЭПР с $g_{ср.} \approx g_e$, что обусловлено усреднением g-факторов спектров ионов Cu^{2+} (d^9-ион) и V^{4+}(d^1-ион) по механизму Блоха. Вероятно, быстрый обмен осуществляется между “окисленным” (V^{5+}+Cu^{2+}) и “восстановленным” (V^{4+}+Cu^{1+}) состояниями медь-ванадий-молибденового оксидного катализатора с помощью свободной пары спаренных электронов [↓↑], вероятно биполярона.

4) Методом ЭСДО для медь-цинк-оксидного катализатора, прокаленного при 350°C, впервые обнаружено аномальное растяжение края фундаментального поглощения (КФП) оксида ZnO с 27500 $см^{-1}$ в длинноволновую область до 10000 $см^{-1}$ при увеличении содержания меди в Cu-Zn-O катализаторе от 1 до 8 ат.%. Растяжение КФП описывается законом Франца-Келдыша и обусловлено изменением зонной структуры фазы ZnO за счет модифицирования кластерированными ионами Cu^{2+}.

5) Впервые для восстановленного медь-цинк-оксидного катализатора ($Cu_{0,08}Zn_{0,92}O$) методом ЭСДО обнаружен плазмонный резонанс (ПР) при 16600 $см^{-1}$ за счет колебаний плотности электронного газа сферических наночастиц меди Cu^o размером 3-5 нм, расположенных в нанополостях оксидной матрицы ZnO с диэлектрической проницаемостью ε_m=4,0. Обнаружено смещение ПР до 14500 $см^{-1}$, обусловленное аномальным декорированием нано-частиц меди слоем оксида с ε_m=8,5 анионно-модифицированной ZnO.

Практическая значимость

Для оксидных гетерогенных катализаторов изучение особенностей ассоциирования ионов переходных металлов позволяет использовать методы ЭПР, ЭСДО и метод магнитной восприимчивости для диагностики состояния катализатора при окислении или восстановлении, а также позволяет понять особенности взаимодействия активного компонента с носителем.

На защиту выносится:

1) Обнаружение методом ЭПР ассоциатов ионов Cu^{2+} двух типов на поверхности TiO_2 для медно-титановых оксидных катализаторов. Для ассоциатов характерно различное кооперативное упорядочение ионов Cu^{2+} за счет эффекта Яна-Теллера (КЭЯТ): взаимное упорядочение соседних ионов Cu^{2+} в одном из ассоциатов реализуется с $d_{z^2-y^2}$- и $d_{x^2-z^2}$- основными состояниями, для другого с d_{x^2}- и d_{y^2}-основными состояниями соседних ионов Cu^{2+}.

2) Объяснение хорошо известной ранее “обращенной” форме спектра ЭПР для поликристаллического кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с $g^{ex}_{\perp}$=2,26 и $g^{ex}_{\parallel}$=2,08. Она обусловлена упорядочением ионов Cu^{2+} типа В с $d_{z^2-y^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ - основными состояниями в слабоискаженном октаэдрическом окружении H_2O и $g^{is}_{\parallel}$=2,44 $g^{is}_{\perp}$=2,08, что соответствует параметрам ЭПР для слабоискаженного октаэдрического комплекса молекул H_2O вокруг изолированного иона Cu^{2+}.

3) Обнаружение методом ЭПР при 77 К парамагнитных ассоциатов ионов $V(S)^{4+}$ с g=1,94, стабилизированных в октаэдрических S узельных позициях TiO_2(анатаз) при формировании ванадий-титан-оксидного катализатора при температуре 300-500°С на воздухе. При температуре прокаливания выше 500°С наряду с ассоциатами V^{4+}(S) в узельных позициях TiO_2(анатаз) формируются ассоциированные ионы V^{4+}(S) в узельных позициях TiO_2(рутил), наблюдаемые методом ЭПР при 77 К с g=1,93.

4) Обнаружение методом ЭПР трех типов ассоциатов ионов Cu^{2+} за счет КЭЯТ при формировании массивного медь-ванадий-молибден-оксидного катализатора на воздухе при температуре 150-500°С. Для каждого типа упорядочения является обязательной реализация ионов Cu^{2+} с d_{z^2}-основным состоянием.

5) Обнаружение методом ЭПР специфического быстрого "химического обмена" в твердом теле при формировании медь-ванадий-молибденового оксидного катализатора в инертной атмосфере при 250-350°С. Быстрый обмен приводит к необычному спектру ЭПР с $g_{ср.}=g_e$ при температуре восстановления 300°С, что обусловлено усреднением g-факторов спектров ионов Cu^{2+} (d^9-ион) и V^{4+}(d^1-ион). Предложена гипотеза, что химический обмен осуществляется между “окисленным” (V^{5+}+Cu^{2+}) и “восстановленным” (V^{4+}+Cu^{1+}) состояниями медь-ванадий-молибден-оксидного катализатора с помощью свободной пары спаренных электронов [↓↑], вероятно, биполярона.

6) Обнаружение методом ЭСДО для исходного медь-цинк-оксидного катализатора, прокаленного на воздухе при 350°С аномального растяжения края фундаментального поглощения (КФП) 27500 $см^{-1}$ ZnO в длинноволновую область до 10000 $см^{-1}$ при увеличении содержания меди в медь-цинк-оксидном катализаторе от 1 до 8 ат.%. Растяжение КФП описывается законом Франца-Келдыша и обусловлено модифицирования зонной структуры фазы ZnO планарными оксидными кластерами ионов Cu^{2+}.

7) Методом магнитной восприимчивости для МЦ катализаторов исходного окисленного и после реокисления показано, что медь в планарных оксидных

кластерах находится в двухвалентном состоянии с антиферромагнитным обменным взаимодействием. Магнитная восприимчивость для окисленного МЦ катализатора подчиняется закону Кюри-Вейса с θ=-68К и средним магнитным моментом $\mu=1{,}7\mu_B$. При восстановлении МЦ катализатора при 210°С в водороде практически вся двухвалентная медь восстанавливается до металлической Cu^o. Для реокисленного катализатора θ=-154К в двухвалентном состоянии находится около 80% содержащейся в катализаторе меди и около 20 % меди остается в металлическом состоянии, вероятно, в недоступных водороду нанополостях а.м. (анионно модифицированного) ZnO. Большая величина -θ для окисленного и реокисленного МЦ катализатора однозначно свидетельствует о суперобменном взаимодействии между соседними ионами Cu^{2+} в планарном кластере через анионы кислорода матрицы ZnO.

8) Обнаружение методом ЭСДО для восстановленного и реокисленного медь-цинк-оксидного катализатора плазмонного резонанса (ПР) при 16600 $см^{-1}$ наночастиц металлической меди в матрице ZnO (ε_m=4,0). Металлические наночастицы меди диаметром 3-5 нм находятся в матрице ZnO и образуются при восстановлении антиферромагнитных оксидных кластеров ионов Cu^{2+}. Обнаружено смещение ПР до 14500 $см^{-1}$, обусловленное аномальным декорированием нано-частиц меди слоем оксида с ε_m=8,5 для анионно-модифицированной ZnO.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил эксперименты, обрабатывал результаты, интерпретировал полученные данные, писал и подготавливал к публикации научные статьи, тезисы докладов конференций. Работа проведена совместно с д.х.н. проф. Юрьевой Т.М., д.х.н. Хасиным А.А., д.х.н. Зенковец Г.А., к.х.н. Чумаченко Н. Н., к.х.н. Цикозой Л.Т. и к.х.н. Комовой О.В.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены автором на институтских семинарах ИК СО РАН, III Int. Conf. Catalysis: Fundamentals and Application, 4-8 June 2007, Novosibirsk.

Публикации по работе. Основное содержание работы изложено в 7 научных публикациях в рецензируемых журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов. Каждая глава содержит литературный обзор, описание экспериментальной части работы и анализ результатов. Диссертация изложена на 155 страницах, включая 44 рисунка, 4 таблицы и список литературы (235 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность поставленной задачи, определены

цели работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

Изложены особенности спектров ЭПР изолированных d^9-ионов Cu^{2+} и d^1-ионов V^{4+}. Проанализирована специфика ассоциирования переходных ионов Cu^{2+} и V^{4+} в твердых растворах и оксидных катализаторах, влияние упорядочения ионов на спектры ЭПР и магнитной восприимчивости.

Глава 2. Изучение упорядочения ионов Cu(II) в нанесенных медь-титан-оксидных катализаторах

В настоящей главе приводятся результаты изучения методом ЭПР состояния ионов Cu^{2+} и их взаимное упорядочение в сульфатированных и несульфатированных медь-титан-оксидных катализаторах.

Наиболее устойчивой конфигурацией иона Cu^{2+} (d^9-ион) в октаэдрическом поле лигандов является тетрагонально вытянутый (за счет эффекта Яна-Теллера) октаэдр. Для изолированного иона Cu^{2+} в этом случае единственный неспаренный электрон 3d-оболочки локализован на $d_{x^2-y^2}$-основной орбитали, и для спектров ЭПР выполняется соотношение $g_{\parallel}^{is}>g_{\perp}^{is}$. Для тетрагонально сжатого октаэдра изолированного иона Cu^{2+} основной является d_{z^2}-орбиталь и в этом случае $g_{\perp}^{is}>g_{\parallel}^{is}\approx g_e$. Основное состояние d_{z^2} для ионов Cu^{2+} энергетически невыгодно и может существовать только за счет жесткости окружающей ион матрицы.

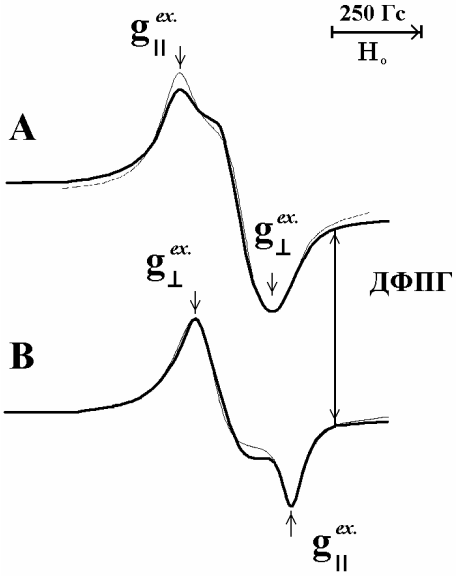

Рисунок 1. Спектры ЭПР ассоциатов ионов Cu^{2+} A и B типов. Моделирование спектров изображено пунктиром.

Носитель TiO_2(анатаз) содержит SO_4^{2-} до 4,9 мас. % и имеет $S_{уд.}$=132 $м^2/г$. После нанесения меди методом пропитки катализатор прокаливали при 500°C в кислороде. Для несульфатированных и слабо сульфатированных Cu-Ti-O катализаторов, содержащих 0,03-0,1 мас. % Cu^{2+}, методом ЭПР обнаружена суперпозиция спектров изолированных ионов Cu^{2+} с основным состоянием-$d_{x^2-y^2}$ с проявлением СТС и различающихся $g_{\parallel}^{is}$ и $A_{\parallel}^{is}$. Из анализа следует, что изменение параметров выделенных спектров ЭПР обусловлено различными тетрагональными искажениями октаэдрических кристаллических полей ближайшего окружения ионов Cu^{2+} от слабо искаженного октаэдра с лигандами H_2O, O^{2-} ($A_{\parallel}$=110 Гс, $g_{\parallel}^{is}$=2,40-2,44) до почти плоскоквадратного окружения, с координацией в экваториальной плоскости, возможно $(OH)^-$ группой ($g_{\parallel}^{is}$=2,32; $A_{\parallel}$=154 Гс). Также обнаружен спектр ЭПР с $g_{\parallel}^{is}$<2,3, что, вероятно, связано с образованием сильно искаженных комплексов $-O^{2-}-Cu(OH)^+$ (ион O^{2-} связан с носителем TiO_2), что аналогично подобным комплексам в Cu-ZSM-5 цеолитах

[1].

Увеличение содержания меди до 1,5 мас.% для сульфатированных и несульфатированных образцов приводит к появлению обменных спектров ЭПР ассоциатов Cu^{2+} типа А со смазанной СТС, $g_{\|}^{ex}$ =2,22-2,3 и $g^{ex}_{\perp}$=2,11-2,15 (соотношение $g_{\|}^{ex}>g^{ex}_{\perp}>g_e$) (рис.1). Методом ЭПР для различных образцов наблюдается от 8 % до 70 % нанесенной меди. Ненаблюдаемая методом ЭПР часть ионов Cu^{2+} образует ассоциаты типа С с сильным обменным взаимодействием между ионами Cu^{2+} и «высвечивается» обработкой пиридином (Ру). Наблюдаемый после обработки Ру спектр ЭПР $g_{\|}^{ex}$ =2,19 $g^{ex}_{\perp}$=2,05 по форме линии аналогичен ассоциату типа А.

Для некоторых сильно сульфатированных образцов, содержащих 4-8 мас. % меди, при 77 и 300 К обнаружен обменносвязанный спектр ЭПР (без СТС) ассоциатов Cu^{2+} типа В с $g^{ex}_{\perp}$=2,25-2,27 и $g_{\|}^{ex}$ =2,08-2,09 ($g^{ex}_{\perp}>g_{\|}^{ex}>g_e$) (рис.1). Спектр ЭПР ассоциата типа В ранее был обнаружен для каталитической системы Cu^{2+} на ZSM-5 целите [2]. Ассоциаты А, В и С типа расположены на поверхности микрокристаллов носителя TiO_2.

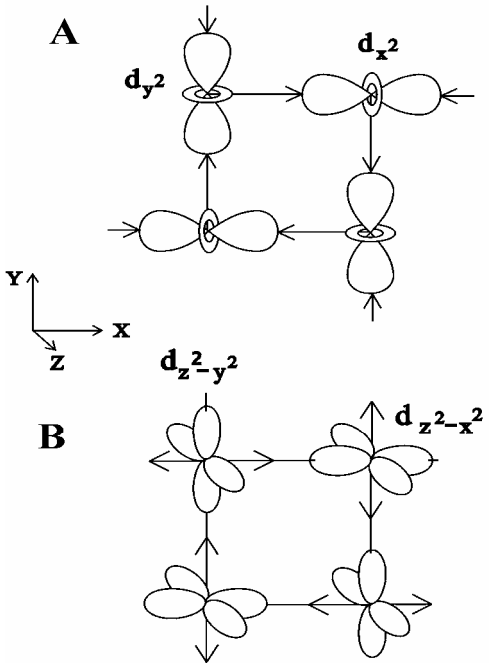

Рисунок 2. Упорядочение ионов Cu^{2+} в ассоциатах А и В типа.

Спектр ассоциатов В типа весьма необычен - имеет “обращенную” форму линии ($g^{ex}_{\perp}>g_{\|}^{ex}>g_e$), и объяснение параметров этого спектра с помощью основного $d_{x^2-y^2}$ состояния ионов Cu^{2+} вызывает обоснованные затруднения. Анализ параметров спектров ЭПР ассоциатов позволяет предположить, что соседние ионы Cu^{2+} на поверхности носителя TiO_2 в ассоциатах А и В упорядочены таким образом, что оси тетрагональных искажений октаэдрического кристаллического поля лигандов ионов Cu^{2+} перпендикулярны друг к другу (рис.2). Для объяснения необычных эффективных g-факторов ($g^{ex}_{\perp}$, $g^{ex}_{\|}$) спектров ЭПР упорядоченных ассоциатов А и В типов согласно [3] может быть использована формула:

$$g^{ex}_{\perp}=(g^{is}_{\|}+g^{is}_{\perp})/2;\ g^{ex}_{\|}=g^{is}_{\perp} \qquad (*)$$

где $g^{is}_{\|}$ и $g^{is}_{\perp}$- значения g-факторов спектров ЭПР изолированных ионов Cu^{2+}, упорядоченных в ассоциате. Из (*) видно, что анизотропия спектров ЭПР ассоциата может быть противоположна (инвертирована) по сравнению с анизотропией спектров изолированных ионов Cu^{2+} с теми же основными состояниями.

Действительно, для реализации спектров ЭПР ассоциатов типа А разумно предположить $g^{is}_{\perp}>g^{is}_{\|}$. Такие значения g-факторов изолированных ионов возможны для сжатого октаэдрического кристаллического поля иона Cu^{2+} с d_{x^2} и d_{y^2} - основными состояниями ионов Cu^{2+}. В таком случае, для ассоциата типа А

(рис. 2), вычисленные по формуле (*) g-факторы вполне соответствуют экспериментальным $g^{ex}_{\parallel}<g^{ex}_{\perp}$.

Для изолированных ионов Cu^{2+} ассоциата типа B окружение иона, вероятно, соответствует тетрагонально вытянутому октаэдру, основные состояния ионов $d_{z^2-y^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ (рис.2). В таком случае $g^{is}_{\parallel}>g^{is}_{\perp}$, что согласно (*) приводит для ассоциата к хорошо известному соотношению $g^{ex}_{\perp}>g^{ex}_{\parallel}$.

Показано, что в ряду ассоциатов B→A→C наиболее гидратированными являются ионы ассоциатов типа B (октаэдрическое окружение ионов Cu^{2+} состоит из молекул H_2O), ассоциаты типа C наиболее дегидратированы (не содержат H_2O, содержат SO_4^{2-} ионы). Дегидратация ассоциатов, вероятно, сопровождается взаимодействием ионов Cu^{2+} с сульфатированным носителем TiO_2.

Установлено, что спектр, аналогичный ассоциату типа A, характерен также для $CuSO_4 \cdot xH_2O$, где 1<x<5. Впервые для поликристаллического кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дано объяснение хорошо известной ранее «обращенной» формы спектра ЭПР с $g^{ex}_{\perp}$=2,26 и $g^{ex}_{\parallel}$=2,08 за счет упорядочения типа B ионов Cu^{2+} с $d_{z^2-y^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ - основными состояниями, в слабоискаженном октаэдрическом окружении H_2O с $g^{is}_{\parallel}\approx2,44$ $g^{is}_{\perp}\approx2,08$.

Глава 3. Изучение ассоциирования ионов V(IV) в V_2O_5/TiO_2(анатаз) катализаторе методом ЭПР

В настоящей главе методом ЭПР изучены особенности ассоциирования ионов V(IV) для ванадий-титан-оксидного (ВТ) катализатора с носителем TiO_2(анатаз) при термообработке в окислительной среде и при восстановлении. Катализаторы с содержанием ванадия 10-20 вес.% V_2O_5 были получены распылительной сушкой суспензии раствора оксалата ванадила и TiO_2 со структурой анатаза, характеризующейся дефектной структурой. Результаты изучения спектров ЭПР катализатора показали, что состояние ионов V(IV) и их ассоциирование определяется температурой прокаливания. При прокаливании до 300°C оксалат практически полностью разлагается, и наблюдаются слабоинтенсивные спектры ЭПР при 77К и 300К от остаточных изолированных комплексов оксалата ванадила $(V{=}O)^{2+}$. Для образцов, прокаленных в интервале температур 300-550°C на воздухе, наблюдается (при 77К и 300К) слабоинтенсивные спектры ЭПР аналогичные комплексам $(V{=}O)^{2+}$. Эти $(V{=}O)^{2+}$ комплексы отнесены к фазе $V_2O_{5-\delta}$ (где $\delta<<1$) на поверхности TiO_2(анатаз). При 77 К, кроме спектров ЭПР $V_2O_{5-\delta}$, дополнительно появляется широкий (ΔH=440 Гс), интенсивный спектр без СТС, с g_0 =1,94 - спектр ассоциатов ионов V^{4+} в узельных позициях (S) кристаллов TiO_2(анатаз) ($V(S)^{4+}$). При 300 К спектров ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) не наблюдается из-за известного короткого времени спин-решеточной релаксации T_1 ионов V^{4+} в октаэдрических узельных позициях S анатаза. По данным электронной микроскопии высокого разрешения [4] в таком образце регистрируется образование межфазной границы, образованной сросшимися между собой кристаллами V_2O_5 и TiO_2(анатаз). После

удаления фазы оксида V_2O_5 отмыванием интегральная интенсивность спектра (при 77 К) ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) не меняется.

Прокаливание катализатора при температуре выше 550°С на воздухе сопровождается необратимым фазовым переходом анатаз→рутил. Для прокаленного при 700°С ВТ катализатора при 77 К и 300 К наблюдается обменносвязанный спектр ЭПР аналогичный ванадильному $(V{=}O)^{2+}$ с $g_{ср.}$=1,97; ΔH=120 Гс, вероятно, обусловленный фазой V_2O_{5-x} (где x<1) на поверхности TiO_2(рутил) (рис. 3.2). При 77 К кроме этого спектра, обнаружен спектр, обусловленный давно известными изолированными ионами $V(S)^{4+}$ на фоне ассоциированных ионов $V(S)^{4+}$ в матрице кристаллического TiO_2(рутил). Спектр ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(рутил) при 77 К имеет параметры g_0 =1,93 ΔH=170-220 Гс (рис.3.1). При 300 К спектры ЭПР изолированных и ассоциированных ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(рутил) не наблюдаются из-за короткого времени T_1.

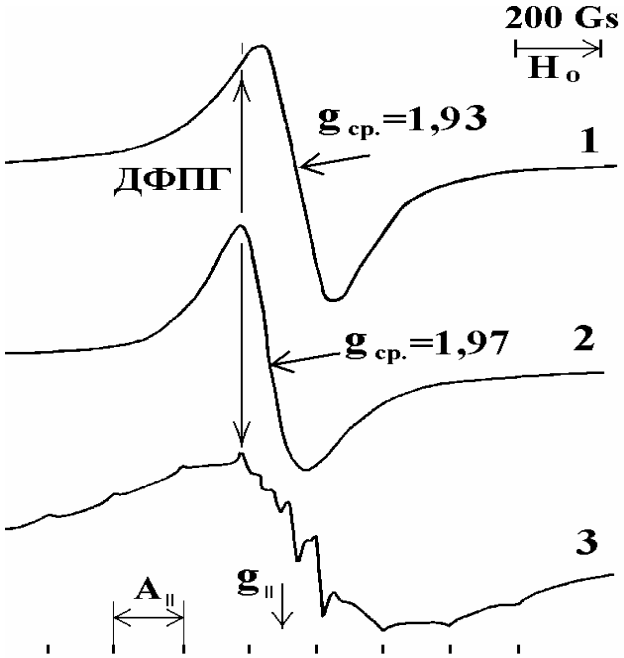

Рисунок 3.
1) Спектр ЭПР при 77 К ассоциата ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(рутил), для катализатора прокаленного при 700°С на воздухе.
2) Спектр ЭПР фазы V_2O_{5-x} (где x<1). Наблюдается при 300 К для катализатора, восстановленного при 250-350°С, двуфазного (не отмытого). Также при 300К для катализатора, прокаленного при 550-700°С на воздухе.
3) На фоне спектра ЭПР ассоциатов ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) при 77К обнаружен спектр изолированных ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(рутил) (для катализатора, восстановленного при 400°С, однофазного, отмытого).

Изучено восстановление катализатора, содержащего 20 вес.% V_2O_5 и 80 вес.% TiO_2 (анатаз). Образец, прокаленный на воздухе при 500°С, восстанавливался при температуре 150-450°С 2 часа в токе H_2. После восстановления ВТ катализатора фазу оксида V_2O_{5-x} удаляли отмывкой.

Показано, что в интервале температур восстановления 150-275 °С для “отмытых” образцов интенсивность спектра ЭПР ассоциатов $V(S)^{4+}$ в матрице TiO_2 (анатаз) при 77 К увеличивается почти в 3 раза с ростом температуры восстановления и превышает интенсивность аналогичного спектра для неотмытых образцов (рис. 4.2 и 4.1). Вероятно, восстановление при 150-275°С, приводит к диффузии ванадия из приповерхностных слоев V_2O_5 вглубь анатаза и увеличивает содержание ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2 (анатаз). В интервале температур восстановления 275-450°С для отмытых образцов интенсивность спектра ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) уменьшается с температурой восстановления и минимальна для образцов при восстановлении Т=400-450°С (рис. 4.2, рис. 3.3).

Вероятно, в оксидной матрице TiO_2(анатаз) при увеличении концентрации $V(S)^{4+}$ ионов происходит объединение ребрами октаэдрических ионов $V(S)^{4+}$ и образование кластеров VO_2(анатаз) изоструктурных анатазу, не наблюдаемых методом ЭПР из-за спаривания d^1 электронов.

При температуре восстановления 400°С и выше для отмытых и неотмытых образцов при 77 К на фоне линии спектра ЭПР ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) наблюдается известный спектр ЭПР изолированных ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(рутил), что указывает на появление зародышей фазы TiO_2(рутил) (рис. 3.3).

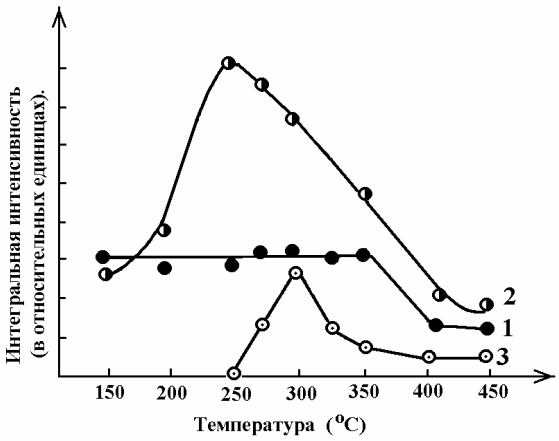

Рисунок 4.
1) Интегральная интенсивность (ИИ) спектра ЭПР при 77К ассоциата ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) (двуфазный катализатор).
2) ИИ спектра ЭПР при 77К ассоциата ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз), (однофазный катализатор).
3) ИИ спектра ЭПР при 300К остаточной фазы V_2O_{5-x} (где x< 1) на поверхности носителя TiO_2(анатаз), (двуфазный катализатор). С учётом закона Кюри.

Разница в интенсивности спектров ассоциатов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) в интервале температур восстановления 150-400°С для отмытых и неотмытых образцов, вероятно, обусловлена частичным уширением спектров ЭПР ассоциатов ионов $V(S)^{4+}$ в TiO_2(анатаз) при 77 К для неотмытых образцов за счет взаимодействия ионов $V(S)^{4+}$ с газом электронов проводимости, образующихся при восстановлении фазы V_2O_{5-x}, сросшейся с микрочастицами TiO_2(анатаз). Для неотмытых образцов в интервале температур восстановления 250-300°С появляется, растет и достигает максимума обменносвязанный спектр ЭПР $(V{=}O)^{2+}$, наблюдаемый при 77 и 300К, обусловленный восстановлением V_2O_{5-x} (рис. 4.3). При температурах восстановления выше 350°С фаза V_2O_{5-x} на поверхности практически исчезает (обменносвязанный спектр $(V{=}O)^{2+}$ слабоинтенсивен) из-за расходования V_2O_{5-x} на образование диамагнитных VO_2(анатаз), не дающих спектра ЭПР.

Глава 4. Особенности состояния Cu^{2+} и V^{4+} в медь-ванадий-молибденовой оксидной системе

Ванадий-молибденовые оксидные катализаторы (ВМ катализаторы) эффективны в реакции парциального окисления акролеина в акриловую кислоту [5]. В ИК СО РАН в работах д.х.н. Андрушкевич Т.В. было обнаружено [6], что модифицирование ВМ катализатора медью приводит к улучшению каталитических свойств ВМ катализаторов (CuВМ катализатор). Для CuВМ катализатора ($x\cdot(CuO)\cdot V_2O_5\cdot 8MoO_3$ x=0,5÷6), методом РФА не обнаружено изменений первоначальной полигоно-сетчатой кристаллической структуры ВМ ($V_2O_5\cdot 9MoO_3$) катализатора в присутствии меди. До настоящей работы для

CuBM катализатора после обработки в реакторе, при 77К и 300К обнаружен спектр ЭПР, представляющий собой широкую ($\Delta H \approx 400$-500 Гс) линию с $g \approx g_e$, природа которого оставалась неясной.

В настоящей главе методом ЭПР изучено формирование образцов CuBM оксидного катализатора при прокаливании композиции солей металлов в токе воздуха и азота при 110-550°С. Образцы состава $x \cdot (CuO) \cdot V_2O_5 \cdot 8MoO_3$ (x=0,5÷6) были получены распылительной сушкой смеси растворов солей молибдена, ванадия и меди. Для катализатора с x=0,5÷6 после прокаливания на воздухе при Т=110-200°С наблюдаются спектры ЭПР (77 и 300 К) обменносвязанных ионов Cu^{2+} с необычными параметрами $g_{\parallel}=2{,}25$, и $g_{\perp}=2{,}13$ ($g_{ср.}=2{,}17$) (рис. 5.1). Аналогичный спектр уже был рассмотрен в главе 1 (спектр типа А) и обусловлен орбитальным упорядочением тетрагонально сжатых октаэдрических ионов Cu^{2+} в кислородном окружении, при котором взаимно упорядочены соседние ионы Cu^{2+} с d_x^2 и d_y^2-основными состояниями (рис. 2).

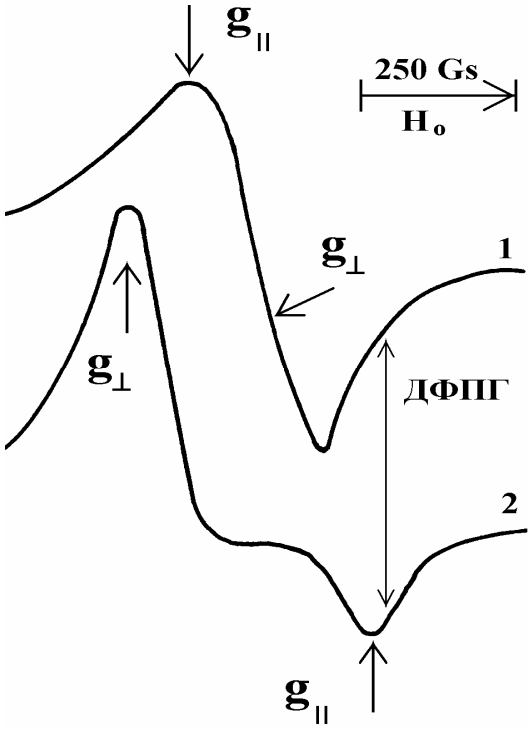

Рис. 5. Спектры ЭПР
1) CuBM катализатор (x=0,5÷6) после прокаливания на воздухе при Т=110-200°С (КЭЯТ упорядочение ионов Cu^{2+} типа А).
2) Для CuBM (x=1÷6) катализаторов после прокаливания при 400-550°С на воздухе (ионы Cu^{2+} в d_z^2-основном состоянии).

Для исходных образцов CuBM катализаторов с x=1÷6 после прокаливания на воздухе при температуре 250-350°С наблюдаются спектры ЭПР (77 и 300 К) в виде уширенных, слабо анизотропных линий без СТС с $g_{ср.} \approx 2{,}15$-2,12 и с недостаточной разрешенностью g-факторов (рис. 6.1). Ширина линии достигает максимума (ΔH=450 Гс) после прокаливания при 300°С на воздухе и несколько сужается после прокаливания при 350°С. Значение $g_{ср.}=2{,}12$ заметно меньше значений $g_{ср.}=2{,}17 \div 2{,}2$ характерных для ионов Cu^{2+} в кислородном октаэдрическом окружении, и попадает в маловероятный для спектров ЭПР ионов Cu^{2+}, V^{4+} и Mo^{5+} интервал значений $1{,}98 < g_{ср.} < 2{,}17$ для кислородной октаэдрической координации. Вероятно, уменьшение значения $g_{ср.}$ для прокаленных на воздухе CuBM катализаторов обусловлено быстрым обменом между d^9-ионами Cu^{2+} и возможными восстановленными парамагнитными d^1 ионами V^{4+} по механизму Блоха.

После прокаливания CuBM (x=1÷6) образцов при 400-550°С на воздухе наблюдаются обменносвязанные спектры ЭПР (77 и 300 К) $g_{\parallel}=g_e$; $g_{\perp}=2{,}33$ (рис. 5.2), характерные для ионов Cu^{2+} в тетрагонально сжатом октаэдрическом окружении с d_z^2-основным состоянием. Вероятно, ионы Cu^{2+} выстроены в

цепочки типа ...-Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{1+}...-O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{1+}..., в которых Cu^{2+} ионы тетрагонально сжаты в одном направлении. Есть все основания полагать, что такие цепочки расположены в каналах структуры $V_2O_5 \cdot 8MoO_3$ катализатора.

Для образцов CuBM катализатора с x=1÷2 после прокаливания в диапазоне температур 110-550°C в токе N_2 наблюдается спектр ЭПР (77 и 300К), представляющий собой широкую (ΔH=400-500 Гс), практически изотропную линию, обладающую удивительной особенностью - ее g-фактор непрерывным образом меняется при увеличении температуры $T_{прок.}$=150-250°C прокаливания от спектра, обусловленного d^9-ионами Cu^{2+} с $g_{ср.}>g_e$ ($g_{ср.}$=2,15-2,12) (рис. 6.1), до обменносвязанного спектра с $g_{ср.}<g_e$, обусловленного d^1 ионами V^{4+} при $T_{прок.}$=400-550°C (рис. 6.4.), проходя через значение $g_{ср.}$ вблизи g_e. Существенно, что значения g-фактора равно g_e при прокаливании образцов T=300°C в N_2 (рис. 6.2). Для образцов, прокаленных при 400-550°C в N_2 наблюдается обменносвязанный спектр с $g_{ср.}$=1,97, аналогичный $(V{=}O)^{2+}$ комплексам (рис. 6.4). Таким образом, в зависимости от того, в какой газовой среде (воздух или азот) образец исходного катализатора прокаливается, наблюдается спектр, обусловленный ионами Cu^{2+} или ионами V^{4+}.

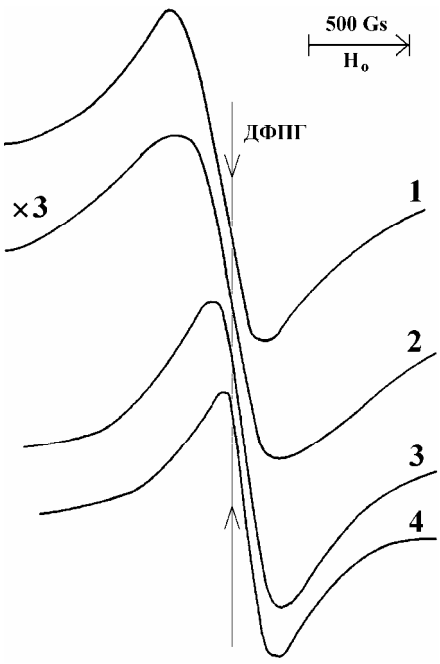

Рис. 6. Спектры ЭПР при 77 и 300 К CuBM катализатора после прокаливания в N_2 при температурах 150-550 °C.
1) Прокаливание при температуре 250 °C .
2) -- 300°C .
3) -- 350 °C .
4) -- 400-550°C

Природа непрерывного изменения значений g-фактора может быть объяснена с помощью усреднения параметров спектров $Cu^{2+}{\rightarrow}{\leftarrow}V^{4+}$ по механизму быстрого “химического” обмена, хорошо известного в ЭПР и ЯМР спектроскопии. Уменьшение соотношения Cu^{2+}/V^{4+} (уменьшение $g_{ср.}$ при быстром «химическом» обмене) должно соответствовать восстановлению при повышении температуры прокаливания в азоте, а увеличение соотношения Cu^{2+}/V^{4+} (рост $g_{ср.}$) - окислению CuBM катализатора. Поэтому можно выделить два состояния: окисленное - O (где соотношение Cu^{2+}/V^{4+} велико) и восстановленное - B (соотношение Cu^{2+}/V^{4+} мало), то есть обмен должен соответствовать схеме O${\rightarrow}{\leftarrow}$B с известным усреднением g-факторов двух состояний (O и B) по механизмку Блоха. Разумно допустить, что состояние B обусловлено парой ионов V^{4+} (d^1) и Cu^{1+}(d^{10}), а состояние O - парой ионов Cu^{2+} (d^9) и V^{5+} (d^0) плюс два спаренных электрона [↓↑]. Зависимое от температуры восстановления значение g-фактора объясняется, если предположить быструю смену O${\rightarrow}{\leftarrow}$B с помощью посредника [↓↑] - пары спаренных электронов. Таким образом можно предположить, что рождение и аннигиляция свободной пары

[↓↑] обуславливает быстрый "химический" обмен O→←B. Природа пары [↓↑] до конца не понятна, возможно это биполяронная пара - свободная пара связанных друг с другом электронов, существование которой известно в физике оксидов переходных металлов типа фаз Магнели [7].

Глава 5. Особенности состояния меди в восстановленном медь-цинковом оксидном катализаторе. Обнаружение плазмонного резонанса наночастиц меди

Низкотемпературные медь-цинк -оксидные катализаторы (МЦ катализаторы) широко применяются для синтеза метанола из синтез-газа (CO_2+H_2) и давно изучаются в Институте катализа СО РАН под руководством проф. Юрьевой Т.М. Повышенное содержание меди (до 8 ат.%) в таком катализаторе связано с формированием двумерных протяженных, обменносвязанных оксидных кластеров меди в анионно модифицированном (а.м.), дефектном оксиде цинка ZnO [8]. Показано, что кластеры ионов Cu^{2+} стабилизированы в искаженно-октаэдрических междоузельных позициях ZnO. Большая часть ионов Cu^{2+} МЦ катализаторов не наблюдается методом ЭПР из-за сильного антиферромагнитного взаимодействия между ионами Cu^{2+} в плоском кластере. Нами, изучено состояние меди в МЦ катализаторе после восстановления.

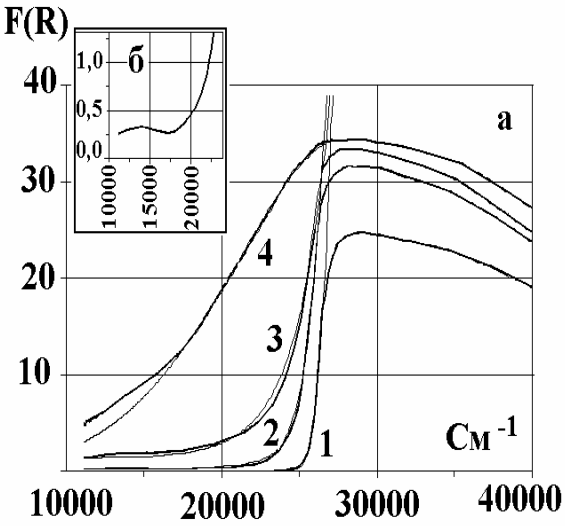

Рис. 7. Спектры ЭСДО МЦ катализаторов, прокаленных на воздухе при 350°С (а). Тонкой линией изображено моделирование по Францу-Келдышу.
1) Спектр ЭСДО ZnO. 2) $Cu_{0,01}Zn_{0,99}O$. 3) $Cu_{0,03}Zn_{0,97}O$. 4) $Cu_{0,08}Zn_{0,92}O$.
На вставке (б) - полоса d-d перехода для $Cu_{0,01}Zn_{0,99}O$.

Для исходных МЦ катализаторов состава $Cu_{0,01}Zn_{0,99}O$, $Cu_{0,03}Zn_{0,97}O$ и $Cu_{0,08}Zn_{0,92}O$ методом ЭСДО наблюдается известная слабая полоса поглощения (п.п.) при 13500-14000см$^{-1}$ d-d переходов ионов Cu^{2+} в тетрагонально искаженном октаэдрическом окружении (рис. 7.б). Положение края фундаментального поглощения (КФП) ZnO (27500 см$^{-1}$) остается неизменным для МЦ катализаторов (рис. 7.а). Для спектров ЭСДО катализаторов не обнаружено полос переноса заряда лиганд-металл (ППЗЛМ) $O^{=}\rightarrow Cu^{2+}$ от оксидных плоских кластеров ионов Cu^{2+} в ZnO. Однако, с увеличением содержания меди от 1 до 8 ат. % в катализаторе обнаружено “вытягивание” КФП в красную область (рис. 7.а). Такие вытянутые КФП описываются моделью Франца-Келдыша (рис.7) и обусловлены фазой ZnO, модифицированной плоскими кластерами ионов Cu^{2+}.

Изучение восстановления и реокисления катализатора состава $Cu_{0,08}Zn_{0,92}O$ методом измерения магнитной восприимчивости от температуры показало, что

большая часть ионов Cu^{2+} планарных оксидных кластеров восстанавливается H_2 уже при 210°С до металлического состояния Cu^o (диамагнитная Cu^o), а затем обратимо реокисляется в планарные кластеры в ZnO (до 80% Cu^{2+} в реокисленных кластерах меди, и для таких образцов магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса, θ≈-154К). После реокисления примерно 20 ат. % меди остается восстановленной (диамагнитной) в виде металлических наночастиц Cu^o. Наночастицы Cu^o диаметром около 3 нм, вероятно, блокированы в полостях дефектной структуры а.м. ZnO и поэтому не реокисляются.

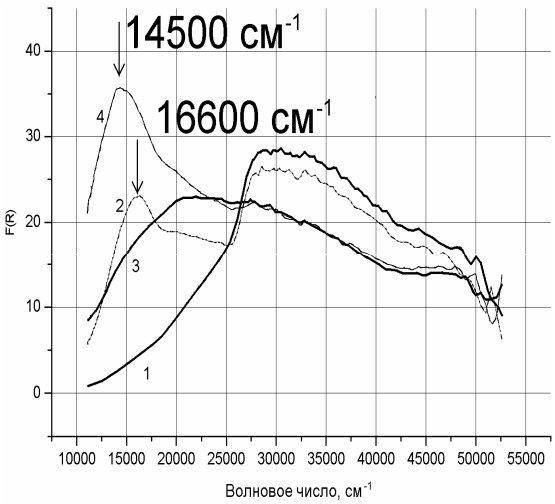

Рисунок 8. Спектры ЭСДО МЦ катализаторов, приготовленных различными способами, прокаленных при 350 °С на воздухе 2 ч (1 и 3), МЦ катализаторов восстановленных при 210°С в H_2 2 ч.(2 и 4).

Восстановление двух образцов катализаторов $Cu_{0.08}Zn_{0.92}O$, приготовленных различными способами, привело к обнаружению в ЭСДО интенсивных полос поглощения с максимумами при 14500 и 16550 $см^{-1}$ (рис. 8.2 и 8.4), которые невозможно отнести к d-d переходам ионов Cu^{2+} или к ППЗЛМ оксидных кластеров меди. Полосы поглощения при 14500 и 16500 $см^{-1}$ полностью исчезают только после прокаливания (окисления) или длительного (недели) хранения образца на воздухе. Анализ показал, что эти полосы поглощения (максимум при ω_{p1}) обусловлены плазмонным резонансом (ПР) сферических наночастиц металлической меди Cu^o в ZnO.

Резонансные плазмонные колебания плотности электронов проводимости для массивных металлов (Au, Ag, Cu) с электронной конфигурацией атомов s^1 хорошо известны, и для массивных образцов Cu^o ω^o_p=7,5 eV (~60000 $см^{-1}$) весьма велика. Природа резкого уменьшения ω_{p1} до ω_{p1}=16000-17000 $см^{-1}$ обусловлена образованием сферических наночастиц s^1-металлов, и физика этого хорошо разработана на примере коллоидов благородных металлов [9]. Однако ПР для наночастиц меди наблюдался редко [10] из-за окисления наночастиц металла и для наночастиц меди практически не проанализирована. Учет поляризуемости наночастиц s^1 металла в диэлектрической матрице приводит к выражению для ПР наночастиц- $\omega_{p1}^2=\omega^o_p{}^2/(1+2\varepsilon_m)$, где ε_m - величина диэлектрической постоянной окружающей оксидной матрицы.

Рузанкин С.Ф. (ИК СО РАН) численно промоделировал ПР сферических наночастиц меди с помощью модифицированной программы В. Маркеля MarCODES (рис. 9). Энергия ПР определена прямым численным вычислением с использованием индекса рефракции меди из графической базы данных. Показано, что изменение размера частиц в диапазоне от 30 до 4 нм, слабо сказывается на положении полос поглощения в области 15000-17000 см$^{-1}$. Повышение диэлектрической проницаемости окружения ε_m от 1 до 4 значительно смещает полосу ω_{p1} в низкочастотную сторону от 17800 см$^{-1}$ до 16630 см$^{-1}$. Положение расчётных полос ПР, полученных для ZnO (ε_m=4), согласуется с положением наблюдаемой полосы поглощения 16550 см$^{-1}$. Положение полосы ПР 14500 см$^{-1}$ для образца катализатора, приготовленного другим способом может быть объяснено аномальным декорированием сферических наночастиц меди слоем оксида с ε_m=8,5 анионно-модифицированной ZnO.

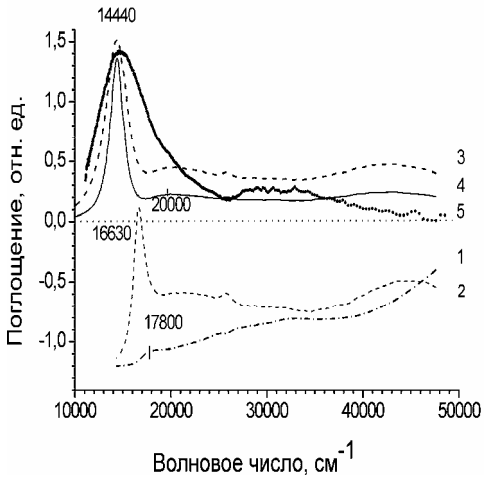

Рисунок 9. Расчетные спектры поглощения частиц Cu^o .
ε_m =1, диаметр 16 нм (кривая 1), ε_m =4 (кр. 2), ε_m =8,5 диаметр 4 нм (кр. 3) и 10 нм (кр. 4). Разностный спектр восстановленного при 210°C и прокаленного МЦ катализатора (кр. 5.).

Выводы

1) Методом ЭПР обнаружены ассоциаты ионов Cu^{2+} двух типов на поверхности TiO_2 для медно-титановых оксидных катализаторов. Для ассоциатов характерно различное кооперативное упорядочение ионов Cu^{2+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера (КЭЯТ): взаимное упорядочение соседних ионов Cu^{2+} в одном из ассоциатов реализуется с $d_{z^2-y^2}$- и $d_{x^2-z^2}$-основными состояниями, для другого с d_{x^2}- и d_{y^2}-основными состояниями соседних ионов Cu^{2+}.

2) Для поликристаллического кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дано объяснение хорошо известной ранее “обращенной” форме спектра ЭПР с $g^{ex}_{\perp}$=2,26 и $g^{ex}_{\parallel}$=2,08. Она обусловлена упорядочением ионов Cu^{2+} типа В с $d_{z^2-y^2}$ и $d_{z^2-x^2}$ - основными состояниями в слабоискаженном октаэдрическом окружении H_2O и $g^{is}_{\parallel}$=2,44 $g^{is}_{\perp}$=2,08, что соответствует параметрам ЭПР для слабоискаженного октаэдрического комплекса молекул H_2O вокруг изолированного иона Cu^{2+}.

3) Обнаружение методом ЭПР при 77 К парамагнитные ассоциаты ионов $V(S)^{4+}$ с g=1,94, стабилизированных в октаэдрических S узельных позициях TiO_2(анатаз) при формировании ванадий-титан-оксидного катализатора при температуре 300-500°С на воздухе. При температуре прокаливания выше 500°С наряду с ассоциатами V^{4+}(S) в узельных позициях TiO_2(анатаз) формируются ассоциированные ионы V^{4+}(S) в узельных позициях TiO_2(рутил), наблюдаемые методом ЭПР при 77 К с g=1,93.

4) Обнаружение методом ЭПР трех типов ассоциатов ионов Cu^{2+}, упорядоченных за счет КЭЯТ, при формировании массивного медь-ванадий-молибден-оксидного катализатора на воздухе при температуре 150-500°С. Для каждого типа упорядочения является обязательной реализация ионов Cu^{2+} с d_{z^2}-основным состоянием.

5) Обнаружение методом ЭПР специфического быстрого "химического обмена" в твердом теле при формировании медь-ванадий-молибденового оксидного катализатора в инертной атмосфере при 250-350°С. Быстрый обмен приводит к необычному спектру ЭПР с $g_{ср.}=g_e$ при температуре восстановления 300°С, что обусловлено усреднением g-факторов спектров ионов Cu^{2+} (d^9-ион) и V^{4+}(d^1-ион). Предложена гипотеза, что химический обмен осуществляется между “окисленным” (V^{5+}+Cu^{2+}) и “восстановленным” (V^{4+}+Cu^{1+}) состояниями медь-ванадий-молибден-оксидного катализатора с помощью свободной пары спаренных электронов [↓↑], вероятно, биполярона.

6) Методом ЭСДО обнаружение для исходного медь-цинк-оксидного катализатора прокаленного на воздухе при 350°С аномального растяжения края фундаментального поглощения (КФП) 27500 $см^{-1}$ ZnO в длинноволновую область до 10000 $см^{-1}$ при увеличении содержания меди в медь-цинк-оксидном катализаторе от 1 до 8 ат.%. Растяжение КФП описывается законом Франца-Келдыша и обусловлено модифицированием зонной структуры фазы ZnO планарными оксидными кластерами ионов Cu^{2+}.

7) Методом магнитной восприимчивости для МЦ катализаторов исходного окисленного и после реокисления показано, что медь в планарных оксидных кластерах находится в двухвалентном состоянии с антиферромагнитным обменным взаимодействием. Магнитная восприимчивость для окисленного МЦ катализатора подчиняется закону Кюри-Вейса с θ=-68К и средним магнитным моментом $\mu=1{,}7\mu_B$. При восстановлении МЦ катализатора при 210°С в водороде практически вся двухвалентная медь восстанавливается до металлической Cu^o. Для реокисленного катализатора θ=-154К в двухвалентном состоянии находится около 80% содержащейся в катализаторе меди и около 20 % меди остается в металлическом состоянии, вероятно, в недоступных водороду нанополостях а.м. ZnO. Большая величина -θ для окисленного и реокисленного МЦ катализатора однозначно свидетельствует о суперобменном взаимодействии между соседними ионами Cu^{2+} в планарном кластере через анионы кислорода матрицы ZnO.

8) Методом ЭСДО для восстановленного и реокисленного медь-цинк-оксидного катализатора обнаружен плазмонный резонанс (ПР) при 16600 $см^{-1}$ наночастиц металлической меди в матрице ZnO (ε_m=4,0). Металлические наночастицы меди диаметром 3-5 нм находятся в матрице ZnO и образуются при восстановлении антиферромагнитных оксидных кластеров ионов Cu^{2+}. Обнаружено смещение ПР до 14500 $см^{-1}$, обусловленное аномальным декорированием нано-частиц меди слоем оксида с ε_m=8,5 для анионно-модифицированной ZnO.

Цитированная литература

1 Kucherov, A.V. Cu^{2+}-cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5: e.s.r.-study / A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat`ev, T.N. Bondarenko, Kh. M. Minachev // Zeolites. - 1985. - V. 5, N 5. - P. 320 - 324.

2 Poluboyarov, V.A. Specifity of states of Cu^{2+} ions in ZSM zeolites due to the cooperative Jahn-Teller effect / V.A. Poluboyrov, V.F. Anufrienko, L.A. Vostrikova, K.G. Ione // React. Kinet. Katal. Lett. – 1984. - V. 25, N 1-2. - P. 39 - 42.

3 Reinen, D. Local and Cooperative Jahn-Teller Interaction in Model Structures. Spectroscopic and Structural Evidense / D. Reinen, C. Friebel // Struct. Bonding. - 1979. - Vol. 37. - P. 1 - 60.

4 Зенковец, Г.А. SO_4^{2-}/TiO_2(анатаз): Некоторые особенности формирования структуры при термообработке / Г.А. Зенковец, С.В. Цыбуля, Е.Б. Бургина, Г.Н. Крюкова // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 4. - С. 623 - 627 .

5 Андрушкевич, Т.В. Об активном компоненте ванадиймолибденовых катализаторов окисления акролеина в акриловую кислоту / Т.В. Андрушкевич, Т.Г. Кузнецова // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27, № 3. - С. 663 - 670.

6 Kuznetsova, T.G. Studies of copper-modified V−Mo oxide catalyst for acrolein oxidation to acrylic acid / T.G. Kuznetsova, T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, V.M. Bondareva, A. A. Davydov, I.P. Olenkova, A.P. Shepelin // React. Kinet. Catal. Letter. - 1984. - V. 26, N 3-4. - P. 399 - 403.

7 Anderson, P. W. Resonating valence bonds: A new kind of insulator? // Mater. Res. Bull. - 1973. - V. 8. - P. 153 -160.

8 Khassin, A. A. Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts / A. A. Khassin, V.V. Pelipenko, T.P Minyukova, V.I. Zaikovskii, D.I. Kochubey, T.M. Yurieva // Catalysis Today. - 2006. - Vol. 112. - P. 143 – 147 .

9 Петров, Ю.И. // Физика малых частиц. - М: Наука, 1982. - 559 с.

10 Savinova, E.R. Copper colloids stabilized by water-soluble polymers: Part I. Preparation and properties / E.R. Savinova, A.L. Chuvilin, V.N. Parmon // J. Molec. Catal. – 1988. – V. 48, N 2-3. – P. 217 - 229.

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. Altynnikov, A.A. State of copper in massive Cu-V-Mo oxide systems. /, A.A. Altynnikov, V.F. Anufrienko, // React. Kinet. Catal. Lett. - 1992. -V. 48, N 2. - P. 583 - 588.
2. Altynnikov, A.A. State of ion V^{4+} and Cu^{2+} in massive Cu-V-Mo oxide systems / A.A. Altynnikov, V.F. Anufrienko, N.N. Chumachenko // React. Kinet. Catal. Lett. - 1992. - V. 48, N 2. - P. 589 - 592.
3. Altynnikov, A.A. Peculiarities of ESR spectra of V-Ti oxide systems / A.A. Altynnikov, G.A. Zenkovets, V.F. Anufrienko // React. Kinet. Catal. Lett. - 1994. - V. 52, N 1. - V. 59 - 63.

4. Altynnikov, A.A. ESR study of reduced vanadium-titanium oxide catalysts / A.A. Altynnikov, G.A. Zenkovets, V.F. Anufrienko, // React. Kinet. Catal. Lett. - 1999. - V.67, N 2. - P. 273 - 279.
5. Altynnikov, A.A. ESR study of the stabilization of V^{4+} ions in TiO_2 / A.A. Altynnikov, G.A. Zenkovets, V.F. Anufrienko // React. Kinet. Catal. Lett. - 1999. - V. 66, N 1. - P. 85 - 88.
6. Алтынников, А.А. Упорядочение ионов Cu(II) в нанесенных медь-титановых оксидных катализаторах / А.А. Алтынников, Л.Т. Цикоза, В.Ф. Ануфриенко // Журнал структурной химии. - 2006. - Т. 47, № 6. - С. 1170 - 1178.
7. Хасин, А.А. Особенности электронных спектров модельных Cu-Zn катализаторов синтеза метанола в окисленном и восстановленном состоянии / А.А. Хасин, С.Ф. Рузанкин, В.Ф. Ануфриенко, А.А. Алтынников, Т.В. Ларина, Й. Ван Ден Хювель, Т.М. Юрьева, В.Н. Пармон // ДАН. - 2006. - Т. 409, № 2. - С. 207-212.