hay ПАПУЛОВСКИЙ Евгений Сергеевич

⁹³Nb ЯМР кристаллография как метод исследования строения Nb-центров в оксидных Nb-катализаторах

02.00.04 — физическая химия 02.00.15 — кинетика и катализ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научные руководители:
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Шубин Александр Аркадьевич доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Лапина Ольга Борисовна,
Официальные оппоненты:
Марьясов Александр Георгиевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Зырянов Владимир Васильевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН

Защита состоится 26 октября 2016 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте http://www.catalysis.ru.

Автореферат разослан:

" " 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, д.х.н., профессор РАН

 \mathbb{Z}

О.Н. Мартьянов

Общая характеристика работы

Массивные нанесённые Актуальность темы. И ниобиевые катализаторы представляют большой интерес для процессов зелёной химии в переработки качестве катализаторов биомассы, алкилирования ароматических углеводородов, при производстве фенола, кумола и для процессов. важных химических Целенаправленный синтез других катализаторов с заданными свойствами возможен только при понимании строения на молекулярном уровне активных центров. Детальное строение центров позволяет методами квантовой химии оценить их реакционную способность И, тем самым, сделать шаг управляемому синтезу К катализаторов. ЯМР спектроскопия в твёрдом теле, широко используемая для изучения строения локального окружения ядер, достаточно информативна в приложении к катализу, однако, применительно к ядру ⁹³Nb, метод сталкивается со значительными ограничениями. Для ЯМР ниобия серьёзной проблемой является большая квадрупольная константа и большая величина анизотропии химического сдвига ядра ⁹³Nb, которые доминируют в спектрах и, как правило, не позволяют точно определить все ЯМР-параметры. Кроме того, в нанесённых катализаторах ввиду множественности поверхностных центров существует статистическое распределение параметров взаимодействий ЯМР, вследствие чего в спектрах ⁹³Nb ЯМР часто наблюдаются очень широкие размытые бесструктурные линии.

экспериментальные возможности метода ЯМР Новые (высокие магнитные поля, вплоть до 23 Тл, вращение образцов под магическим углом с частотой до 100 кГц, новые импульсные программы) в сочетании с современными методами квантово-химических расчётов параметров спектров ЯМР из известных структур, позволили выйти на новый, ранее недостижимый уровень ЯМР спектроскопии — создать так называемый метод ЯМР кристаллографии (NMR crystallography). В настоящее время под ЯМР кристаллографией подразумевают комбинацию как экспериментальных, теоретических методов так И исследования,

использующую в качестве основы твердотельную ЯМР спектроскопию. В данной работе проведена апробация сочетания квантово-химических расчётов и ЯМР твёрдого тела применительно к ядру ⁹³Nb.

Целью работы является определение возможностей методики GIPAW (Gauge-Including Projector-Augmented Waves) расчёта параметров ядерного спин-гамильтониана в рамках метода теории функционала электронной плотности для определения ЯМР параметров ядра ⁹³Nb в твёрдом теле и последующее исследование строения нанесённых ниобий-алюминиевых катализаторов комбинацией экспериментальных и теоретических методов твердотельной ⁹³Nb ЯМР спектроскопии.

В данной работе были поставлены следующие основные цели:

• апробировать расчётный метод GIPAW применительно к ядру ниобия на примере простых оксидных соединений;

• вычислить параметры ЯМР ряда структур оксидных ниобиевых соединений с различной степенью координации и дополнить имеющиеся корреляции между параметрами ЯМР ⁹³Nb и типом координации ниобия;

• рассчитать параметры ЯМР для некоторых соединений, важных для катализа: K₈Nb₆O₁₉, VNb₉O₂₅, PNb₉O₂₅, NbOVO₄, NbOPO₄, AlNbO₄;

• применить ЯМР кристаллографический подход для исследования нанесённых Nb/Al катализаторов, найти связь между параметрами ЯМР поверхностных центров и их строением, провести моделирование усреднения параметров ЯМР центров вследствие атомной подвижности.

Научной новизной данной работы является совместное использование методов ЯМР и методов квантовой химии для интерпретации спектров ядерного магнитного резонанса ядра ⁹³Nb, имеющего высокий спин I = 9/2. систематически количественно Впервые И исследована предсказательная способность метода GIPAW применительно к ядру ⁹³Nb. Известные корреляции расширены экспериментальные на основании рассчитанных параметров ЯМР для индивидуальных соединений ниобия. определены параметры ЯМР для соединений, которые могут Были

формироваться на поверхности катализаторов или же сами являются катализаторами.

С использованием экспериментальных методов ЯМР исследовано влияние начального этапа приготовления катализаторов на строение поверхностных ниобиевых центров. Теоретически рассчитаны параметры ЯМР AlNbO₄ — фазы, которая может присутствовать в катализаторе и, на основании этих данных, фаза ниобата алюминия была обнаружена в катализаторе экспериментально, определены условия её формирования.

Проведено теоретическое моделирование строения ниобиевых центров на поверхности оксида алюминия, рассчитаны их параметры ЯМР. Показано, что (110)ниобий предпочтительно на грани является семикоординированным, при больших концентрациях и на грани (100) ниобий имеет координационное число 6 или 5. Были установлены корреляции для параметров ЯМР поверхностных центров, в том числе найдена слабая корреляция между анизотропией химического сдвига и координационным числом ниобия, что нетипично для оксидных ниобиевых соединений. Чтобы продемонстрировать влияние термической подвижности теоретических параметров ЯMP, было на усреднение проведено моделирование решёточной динамики и прыжковой подвижности атомов водорода в катализаторе.

Теоретическое и практическое значение работы. Практическое значение работы заключается в расширении и углублении представлений об использовании квантово-химических методов для исследования строения оксидных ниобиевых систем методом 93 Nb ЯМР в твёрдом теле. Предложен способ использования квантово-химических методов для анализа экспериментальных данных 93 Nb ЯМР, в котором теоретические расчёты решают прямую задачу ЯМР, в то время как анализ экспериментальных спектров решает обратную; их комбинация позволяет более точно интерпретировать спектры и исследовать строение локального окружения ниобия. Кроме того, расчёты позволяют получать параметры ЯМР ядер 93 Nb

даже для тех структур, в которых они на данный момент недоступны для экспериментального определения методом ЯМР, например, из-за значительного уширения линий, подавления одного сигнала другими или же агрессивности (токсичности) соединений, препятствующей проведению ЯМР экспериментов.

Методология и методы. Были рассчитаны параметры более сорока оксидных соединений ниобия и сопоставлены теоретические значения ЯМР параметров С экспериментальными. Для охарактеризованных соединений было получено хорошее соответствие параметров ЯМР, рассчитанных методом GIPAW, и их экспериментальных значений, что использовалось далее при теоретическом моделировании центров ниобия на Центры поверхности оксида алюминия. моделировались путём последовательного нанесения частиц NbO₃H на поверхность сколотой грани у-Al₂O₃, моделируемой исходя из структуры идеальной шпинели, в которой атомы магния были заменены на алюминий. Добавлялись молекулы воды, проводилась оптимизация положений атомов, после чего рассчитывались параметры ЯМР.

Были проведены два типа расчётов — с последовательным нанесением частиц на чистую поверхность и на поверхность с предварительно нанесённой водой. Таким образом на поверхности создавались изолированные и димерные ниобиевые центры.

В случае высокого содержания ниобия моделирование центров проводилось в кластерном приближении. Путём последовательного добавления NbO₃H создавались большие частицы смешанных оксидов ниобия и алюминия, для которых далее рассчитывались параметры ЯМР.

Для исследования усреднения параметров ЯМР использовался метод молекулярной динамики, а также анализировалась водородная подвижность.

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

• Сопоставление расчётных ЯМР параметров оксидных соединений ниобия, полученных методом GIPAW с использованием методов

функционала плотности и псевдопотенциала, с экспериментальными результатами ЯМР;

• Способ определения параметров ЯМР сложных ⁹³Nb ЯМР спектров, использующий в качестве одного из этапов их теоретический расчёт методом GIPAW;

• Новые и дополненные корреляции между ЯМР-параметрами ядра ⁹³Nb и строением его локального окружения в оксидных ниобиевых соединениях;

• Строение NbO_x центров на поверхности Al_2O_3 при разных концентрациях ниобия и на разных гранях оксида алюминия; корреляции ⁹³Nb ЯМР-параметров, найденные при моделировании частиц NbO_x на поверхности Al_2O_3 .

• Оценка влияния термически активированной подвижности окружающих атомов на усреднение параметров спин-гамильтониана ядра ⁹³Nb поверхностных ниобиевых центров.

Достоверность экспериментальных и теоретических данных, анализа и выводов работы обеспечивается современным оборудованием, комплексным подходом к интерпретации полученных результатов, предварительной апробацией методов на известных системах. Полученные теоретические результаты находятся в согласии с экспериментальными данными.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Материалы были представлены в виде устных докладов на следующих конференциях: XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 16-20 апреля 2011), 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 13-19 апреля 2012 (I место)), School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics", Satellite meeting of the VIII Voevodsky Conference (Novosibirsk, 16-21 июля 2012), International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals (ISCSC 2012), (Тлемсен, 2012, пленарная

лекция), Ampere NMR School (Закопане, 23-29 июня, 2013, пленарная лекция), 10th International Symposium and Summer School "NMR in Life Sciences" (NMRCM 2013), (Санкт-Петербург, 8-12 июля, 2013, пленарная лекция), 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», МИССФМ-2013, (Новосибирск, 21-25 октября 2013, пленарная лекция), the 8th International Symposium on Group Five Elements (Малага, 24-27 июня, 2014, приглашённый доклад).

Публикации. По теме диссертации опубликованы четыре работы [1-4] и девять тезисов конференций.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, участвовал в обработке спектров, самостоятельно проводил расчёты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, осуществлял подготовку статей к публикации.

Объём и структура работы. *Первая глава* представляет собой литературный обзор, где кратко описывается использование нанесённых оксидных ниобиевых катализаторов, приводятся основы ЯМР спектроскопии квадрупольных ядер и, конкретно ядра ⁹³Nb, даётся описание метода GIPAW. Проводится исторический экскурс в исследования оксидных ниобиевых соединений методом ЯМР и приводится обзор работ, в которых теоретически рассчитывались структура и свойства ниобиевых соединений.

Во *второй главе* приводятся результаты тестирования метода GIPAW применительно к оксидным ниобиевым соединениям. Рассчитываются оксидные ниобиевые соединения различной координации, а также дополняются и уточняются имеющиеся экспериментальные корреляции между ЯМР параметрами ядра ⁹³Nb и структурой его ближайшего окружения.

Третья глава посвящена описанию исследований ниобата алюминия и ниобий-алюминиевых катализаторов экспериментальными и теоретическими

методами ⁹³Nb ЯМР спектроскопии. Проводится сравнение теоретических результатов с экспериментальными и анализируются найденные теоретически корреляции для частиц NbO_x. Демонстрируется усреднение параметров ЯМР тепловым движением и проводится анализ влияния подвижности атомов водорода на параметры ЯМР.

Расчёты оксидных ниобиевых соединений

Тестирование расчётного метода GIPAW применительно к ядру ниобия

Детали расчётов. Все расчёты параметров ЯМР проводились в программном пакете CASTEP. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовался функционал РВЕ с обобщённо-градиентной аппроксимацией (GGA) вместе использованием С ультрамягких псевдопотенциалов в плосковолновом базисном наборе. Оптимизация геометрии проводилась с типичной пороговой энергией 350 эВ с использованием алгоритма BFGS. Геометрия оптимизировалась до тех пор, пока полная энергия и все компоненты сил изменялись менее, чем 1×10^{-5} эВ и 2×10⁻² эВ/Å, соответственно. Расчёты магнитного отклика выполнялись методом GIPAW с величиной пороговой энергии 600 эВ, использовались GIPAW-ориентированные ультрамягкие псевдопотенциалы, которые каждый раз автоматически генерировались в пакете CASTEP. Количество k-точек, используемых при расчёте индивидуальных соединений, приведено в Таблице 3 диссертации.

Ниобий является тяжёлым ядром, и до недавнего времени вычисления его ЯМР-параметров считались излишне трудоёмкими и неточными. С использованием псевдопотенциалов и развитием вычислительной техники появилась возможность систематического расчёта параметров ⁹³Nb ЯМР спектров. В данной работе метод GIPAW был протестирован на примере простых оксидных соединений — YNbO₄ и α -BiNbO₄. Спектры ЯМР показаны на Рисунке 1, параметры спектров ⁹³Nb ЯМР приведены в Таблице 1.

Как видно из Таблицы 1, теоретические и экспериментальные параметры спектров ⁹³Nb ЯМР в этих двух соединениях очень близки. Сопоставление спектров показало, что различие между экспериментальным спектром и симулированным по теоретическим параметрам невелико (Рис. 1).

Соединение	—δ _{iso} , м.д.	Δδ, м.д.	η_{δ}	С _Q , МГц	η_Q	α,β,γ
YNbO ₄	845	200	0.48	82	0.38	165,16,100
теоретические	901	191	0.52	76.4	0.41	180,21,90
α-BiNbO ₄	977	-150	0.56	20.7	0.51	24,22,78
теоретические	955	-118	0.18	21.8	0.56	0,25,90
т	V					

Таблица 1. Рассчитанные параметры ЯМР ядра ⁹³Nb соединений YNbO₄ и BiNbO₄.

Достигаемая точность была сочтена приемлемой, и далее были рассчитаны оксидные соединения ниобия, в которых ниобий имеет различную координацию.



Рис. 1. Спектры ⁹³Nb ЯМР YNbO₄ (А) и α -BiNbO₄ (Б). Экспериментальный спектр (1), симулированный по данным эксперимента (2) и нижний — симулированный по теоретическим данным (3).

Исходя из наиболее точно охарактеризованных соединений, было уточнено использование в расчётах эталона химического сдвига NbCl₅ в CH₃CN. По формуле $\delta = a(\sigma_{iso}^{ref} - \sigma)$, параметры *a* и σ_{iso}^{ref} были получены из

линейной регрессии между вычисленными значениями σ_{iso} и экспериментальными δ_{iso} . Значения составили a = 0.977 и $\sigma_{iso}^{ref} = -578.09$ (Рис. 2). Эта формула в дальнейшем использовалась в работе для пересчёта теоретической величины магнитного экранирования в химический сдвиг.

Расчёты оксидных соединений ниобия

Было рассчитано более сорока оксидных ниобиевых соединений. Теоретические и экспериментальные параметры ⁹³Nb ЯМР указаны в таблице параметров ЯМР (Таблица 3 диссертации). На основе рассчитанных теоретических и экспериментальных параметров, были предложены корреляции между параметрами ЯМР и локальным окружением ядра ниобия.

Нахождение корреляций параметров ЯМР и локального окружения ядра

Прежде всего, стоит отметить, что тетраэдрическое кислородное окружение не характерно для ниобия, он всегда имеет координационное число больше четырёх. В работе рассчитанный четырёхкоординированный ниобий — это скорее "псевдооктаэдрический", октаэдрический ниобий, с двумя удлинёнными связями. При этом наличие химической связи достаточно условное понятие; нами было принято, что если расстояние превышает 2.4 Å, то связь отсутствует, несмотря на то, что эти атомы кислорода всё равно вносят некоторое искажение в локальное окружение ниобия.

Были рассчитаны параметры ЯМР следующих соединений:

4-х координированные: LaNbO₄, YNbO₄

5-ти координированные: Na₅NbO₅, La₂KnbO₆, KNaLaNbO₅, Ba₂CsNb₃O₁₀

6-ти координированные: Nb₂O₅ (три модификации: *C*121, *C*2/*c*, *I*4/*mmm*), Li₃NbO₄, Na₃NbO₄ (*C*2/*m*, *Fm* $\overline{3}m$), LiNbO₃(I), LiNbO₃(II), KNbO₃, NaNbO₃ (*Pbcm*, *P*2₁*ma*), MgNb₂O₆, CaNb₂O₆, SnNb₂O₆, AlNbO₄, *α*-BiNbO₄, ScNbO₄, La₃NbO₇, Te₃Nb₂O₁₁, Se₄Nb₂O₁₃, PNb₉O₂₅, VNb₉O₂₅, NbOVO₄, NbOPO₄, AsNb₉O₂₅, K₈Nb₆O₁₉

7-ми координированные: LaNb₅O₁₄, LaNb₇O₁₉, Na₂Nb₄O₁₁





Рис. 2. Корреляция между вычисленными изотропными значениями ⁹³Nb магнитного экранирования σ_{iso} и определёнными экспериментально значениями химического сдвига δ_{iso} для серии ниобиевых соединений (слева), корреляции величины изотропного значения химического сдвига ⁹³Nb и координационного числа центров NbO_x (справа).

Четырёхкоординированный ниобий обладает самой узкой областью изотропных значений химического сдвига, от -700 до -900 м. д. (Рис. 2). Эти же центры ⁹³Nb обладают самой большой квадрупольной константой по сравнению с остальными типами центров (~90 МГц). Область изотропных сдвигов пятикоординированного ниобия сдвинута В слабое поле относительно всех остальных координаций, она лежит от -600 до -1000 м. д. обладают сравнительно большой квадрупольной Эти также центры константой, 50-100 МГц. Семикоординированный ниобий имеет большие значения квадрупольной константы, 70-150 МГц, изотропное значение химического сдвига находится от -1100 до -1350 м. д. Изотропное значение химического сдвига восьмикоординированного ниобия находится В диапазоне от -1000 до -1650 м. д., в основном, эти соединения имеют достаточно большую квадрупольную константу 100-140 МГц.

Наибольшее число соединений ниобия имеет координационное число 6, поэтому самая большая область значений изотропного химического сдвига, как и ожидаемо, у шестикоординированного ниобия. Эта область простирается от -850 до -1500 м. д. — почти на весь доступный диапазон для оксидных ниобиевых соединений. Внутри этой области соединения можно также сгруппировать в зависимости от валентности элемента М в ниобате $M_xNb_vO_z$.

Как видно из диаграммы (Рис. 3), с ростом валентности М изотропное значение химического сдвига имеет тенденцию смещаться в сильное поле.



Рис. 3. Изотропное значение химического сдвига для шестикоординированного ниобия $M_xNb_yO_z$ в зависимости от валентности металла M (слева), корреляции анизотропии химического сдвига, в спектрах ⁹³Nb ЯМР и координационного числа NbO_x центров, по экспериментальным и теоретическим данным (справа).

На Рисунке 3 показана корреляция анизотропии химического сдвига в спектрах 93 Nb ЯМР и координационного числа NbO_x центров, однако, она не имеет такого выраженного характера как, например, для ядра 51 V. Наблюдается тенденция к росту анизотропии химического сдвига с увеличением координационного числа (Рис. 3). Самой маленькой анизотропией химического сдвига обладает четырёхкоординированный ниобий, все соединения тетраэдрического ниобия имеют анизотропию

~200 м. д. Самой большой анизотропией обладают пероксониобаты, ~1000 м. д. Пятикоординированный ниобий выбивается из общего ряда, однако, как и в случае ⁵¹V, пирамидальные Nb центры имеют большую анизотропию, чем остальные типы координации.

Применение теоретических расчётов ЯМР параметров для анализа экспериментальных спектров ЯМР

Квантово-химические вычисления позволяют получать параметры, весьма близкие к экспериментальным, что, в свою очередь, позволяет качественный начальный набор параметров ЯМР получать для последующего моделирования спектров И интерпретации ⁹³Nb сигналов ЯMР. Этот экспериментальных подход был продемонстрирован на примере соединений NbOPO₄, VNb₉O₂₅, PNb₉O₂₅ и других.

*VNb*₉*O*₂₅

Изотипные соединения MNb_9O_{25} (M = P, V и As), имеют три типа октаэдров NbO₆ с соотношением 1:4:4 для Nb1, Nb2 и Nb3, соответственно. Вследствие наличия нескольких центров, спектр ⁹³Nb ЯМР для данных соединений достаточно сложен. Экспериментальные статические и 60 кГц MAS ⁹³Nb спектры VNb₉O₂₅ были получены в двух полях 9.4 и 21 Тл (Рис. 4).

С использованием исключительно экспериментальных ланных параметры ⁹³Nb ЯМР, однако, рассчитав оценить возможно ЛИШЬ теоретически структуру соединения и используя эти данные в качестве первого приближения, удалось определить ⁹³Nb ЯМР параметры для каждого из центров. Аналогично были получены данные и для PNb₉O₂₅. Изначально ступенька, шириной 2000 м. д. в спектре ⁹³Nb ЯМР в высоком поле (Рис. 4, Б) была интерпретирована как шум, тем не менее, после расчётов, она была идентифицирована с одной из характеристических особенностей спектра ЯМР центра Nb1.



Рис. 4. ⁹³Nb ЯМР спектры VNb₉O₂₅. (А) 60 кГц MAS спектры в поле 9.4 Тл, (Б) статические спектры в поле 21 Тл. Ехр — экспериментальные спектры, Th — суммарные симулированные спектры: сумма трёх нижних спектров.

Подобный подход был применён и к другим экспериментально изученным ранее соединениям. Для того, чтобы понять причину сдвига в сильное поле сигнала ЯМР центра Nb1 в VNb₉O₂₅ и PNb₉O₂₅, были рассчитаны малликеновские заряды и заселённости связей для атомов ниобия в этих соединениях

В работе также моделировались полиоксонибаты. Эти соединения обладают большим полиоксоанионом, который часто соединён с другими посредством кислородных мостиков, формируя тем самым кристаллическую решётку. В данной работе был рассмотрен полиоксониобат $K_8Nb_6O_{19}$, содержащий анион $Nb_6O_{19}^{8-}$ структуры Линдквиста. По литературным данным, структура $K_8Nb_6O_{19}$ включает молекулы воды, чьи положения точно не определены, поэтому ячейку моделировали, используя литературные данные только в качестве начального приближения. Первоначально был смоделирован анион $Nb_6O_{19}^{8-}$. Кластеры были расположены так, чтобы угол,

образуемый апикальными атомами, совпадал с углом по структурным данным, далее проводилась оптимизация с уже известными параметрами ячейки. Рассчитанные теоретические данные позволили подобрать параметры ⁹³Nb ЯМР для экспериментального спектра. Также был смоделирован и деканиобат-ион.

Исследование ниобий-алюминиевых катализаторов методом твердотельной ⁹³Nb ЯМР-спектроскопии

Исследование AlNbO₄

В соединении AlNbO₄ атомы алюминия преимущественно занимают центры M1, ниобия — центры M2, причём присутствует 20%-ое разупорядочение заселённости в соединении, из-за чего центры M1 и M2, скорее всего, октаэдры Al_{0.8}Nb_{0.2}O₆ и Al_{0.2}Nb_{0.8}O₆. Нами были рассчитаны ЯМР-параметры ряда структур, в которых все атомы одного элемента занимают один из центров (M1 и M2), и когда половина позиций данного типа занимается этим элементом. Полученные параметры использовались в качестве начальных при последующем подборе ЯМР параметров для экспериментальных спектров.

Согласно спектрам ЯМР, степень структурной разупорядоченности отчасти зависит от метода синтеза; в ²⁷Al ЯМР спектрах она проявляется в виде второго октаэдрического центра и дополнительного уширения сигналов. Используя различные магнитные поля, удалось определить с достаточной точностью квадрупольную константу и анизотропию химического сдвига для двух Nb центров, соотнести экспериментальным центрам теоретические, а также найти соотношение между ними.

Знание параметров ЯМР ²⁷Al и ⁹³Nb AlNbO₄ дало дополнительную возможность для исследования реальных каталитических систем. Ожидаемые позиции резонанса и формы линии были использованы для моделирования спектров ЯМР, полученных для катализаторов NbO_x/Al_2O_3 , а также параметры ЯМР, определённые для чистого AlNbO₄, были использованы как начальное приближение при моделировании спектров ЯМР ²⁷Al и ⁹³Nb.

Исследование катализаторов Nb₂O₅/Al₂O₃ методами твердотельной ЯМР спектроскопии

1 H, 27 Al и 93 Nb ЯМР исследования строения NbO_x/Al₂O₃ катализаторов

Исследовались две серии катализаторов, Set A и Set B. Катализаторы Set A получали пропиткой по влагоёмкости раствором оксалата ниобия $(C_2O_4^{2-}/Nb = 3/1)$ с последующей сушкой при 115 °C в течение 12 часов и ступенчатой прокалкой на воздухе при 450 и 850 °C. В серии катализаторов Set B для пропитки использовался избыток раствора оксалата ниобия. Избыток растворителя удаляли с использованием ротационной сушки при 65 °C, последующей сушкой полученного порошка при 115 °C в течение 20 часов и ступенчатой прокалкой на воздухе при 450 и 850 °C.

Сопоставление ²⁷Al MAS спектров катализаторов со спектром исходного оксида алюминия показывает, что в катализаторах на поверхности появляются новые центры пятикоординированного алюминия. Алюминий легко растворяется в кислых растворах, при выпаривании воды он переосаждается на поверхности оксида алюминия в форме аморфной оксидной плёнки.

В обоих катализаторах, A-450 и B-450, в ⁹³Nb ЯМР-спектрах наблюдается линия при -1150 м. д., характерная для октаэдрических NbO₆ В катализаторе В-450 появляется дополнительная центров, линия при -1850 м. д. (Рис. 5). Большой сдвиг в сильное поле указывает на формирование ниобиевых центров с координацией 7 или 8. Был сделан вывод, что в катализаторах серии Set A-450 образуются преимущественно октаэдрические NbO_x частицы, на стыке которых формируются сильные Бренстедовские центры. В катализаторах Set B-450 формируются частицы, содержащие 7- и 8-координированные NbO_x частицы, причём сильные Бренстедовские центры не образуются. В обоих катализаторах А-450 и В-450 формирующиеся NbO_x частицы распределены по островковой модели, причём размер NbO_x островков должен быть несколько больше на катализаторах В-450.



Рис. 5. Стационарные ⁹³Nb ЯМР спектры катализаторов Set A-450 и Set B-450, Set A-850 и Set B-850, содержащих 16 wt.% Nb₂O₅, в поле 9.4 Тл.



Рис. 6. Схематичное представление строения катализаторов Set A и Set B, формирующихся при 450 и 850 °C.



Рис. 7. Ниобиевый центр, использовавшийся в расчётах методом молекулярной динамики (слева), и одна из структур ниобиевого центра, использовавшегося при моделировании термически активированной подвижности атомов водорода (справа).

На рисунке 6 схематично представлено строение катализаторов, формирующихся на первой стадии приготовления. В катализаторе Set A количество пропиточного раствора ограничено, и его хватает только для покрытия поверхности носителя. Поскольку алюминий с поверхности оксида алюминия может растворяться в кислом растворе, то этот процесс будет более ярко выражен при избытке пропиточного раствора в случае Set B, при этом алюминий взаимодействует с ниобием в растворе. В результате быстрой сушки это соединение закрепляется на поверхности носителя, при этом для нового соединения характерны 7-ми и 8-координированные ниобиевые центры. Поскольку значительная часть поверхности Al₂O₃ в катализаторе Set B-450 остаётся свободной, то можно говорить о слабом взаимодействии новых частиц с поверхностью.

После термообработки катализаторов при 850 °C разница между ними в спектрах становится выраженной более ярко, что следует из ¹H MAS, ²⁷Al MAS и ⁹³Nb ЯМР-спектров.

В ²⁷Al MAS ЯМР спектрах катализатора А-850 появляются две дополнительные линии малой интенсивности в области 15-(-5) м. д., характерной для октаэдрического алюминия. Разностный спектр ²⁷Al MAS ЯМР очень близок к спектру I-AlNbO4, что говорит об образовании в AlNbO₄ высокотемпературной обработки. катализаторе после что подтверждается также рентгенофазовым анализом. Содержание AlNbO₄ не превышает 4%. ⁹³Nb ЯМР спектры катализаторов А-850 и В-850 достаточно близки, в обоих преобладают октаэдрические центры (Рис. 5). Резонанс при -1850 м. д., наблюдавшийся в катализаторе В-450 при высокой обработки, Наибольшая температуре исчезает. разница между катализаторами A-850 и B-850 проявляется в спектрах ¹H MAS ЯМР: в термообработки остаётся катализаторе A-850 после только линия, соответствующая Бренстедовским центрам, свободной поверхности оксида алюминия в этом образце не остаётся. Напротив, в катализаторе В-850 Бренстедовские центры практически не образуются, и по-прежнему большая

часть поверхности оксида алюминия остаётся свободной. Ниобиевые частицы, содержавшие высококоординированные ниобиевые центры Nb(7) и Nb(8) в катализаторе B-450, после термообработки перестраиваются с образованием шестикоординированных частиц.

Теоретическое моделирование ниобиевых центров на поверхности оксида алюминия

В работе использовался как периодический, так и кластерный подход к решению задачи моделирования ниобиевых центров на поверхности оксида алюминия. В первом случае рассматривалось образование мономеров и димеров, имитировалось малое содержание ниобия, при котором каждый модельный ниобиевый центр имеет химическую связь с оксидом алюминия. Во втором случае имитировалось высокое содержание ниобия, когда большинство атомов ниобия уже не имеют связи с носителем. Такие центры образуются при содержании ниобия более одного монослоя.

Детали расчётов. Все технические детали те же, что и в расчётах индивидуальных соединений, использовались лишь другие параметры элементарной ячейки. Моделирование поверхности проводилось исходя из идеальной структуры шпинели с параметром ячейки a = 7.877 Å, в которой атомы магния были заменены на алюминий; ячейка транслировалась и обрезалась по соответствующим плоскостям. Расчёты поверхности велись в Г-точке; учитывая большой размер ячейки, такая точность является достаточной. Размер поверхности ячейки (100) был 15.7540×15.7540 Å, 22.2795×15.7540 Å. (110)Вакуумный плоскости промежуток варьировался, в зависимости от ячейки, однако всегда был более 10 Å. В ходе релаксации положений атомов или же молекулярной динамики нижний слой структуры фиксированным. Bce были выбраны атомов оставался электрически нейтральными путём добавления некоторого количества поверхностных гидроксогрупп. Молекулярная динамика проводилась, используя ансамбль NVT. Величина пороговой энергии составляла 300 эВ, использовался термостат Ланжевена с временем релаксации в 100 фс,

временной шаг в молекулярной динамике составил 1 фс. Длина одного прогона в молекулярной динамике составляла 100 пс. Расчёты параметров ЯМР проводились вдоль траектории каждые 500 фс. Расчёты кластеров проводились в ячейке 18х18х18 Å с использованием одной Г-точки.

Моделирование монослойного покрытия

На модельную поверхность оксида алюминия атомы ниобия последовательно помещались в составе частиц NbO₃H. Всего было рассчитано 48 различных ниобиевых центров. Атомы ниобия не стремятся образовывать димеры или тримеры, видимо, вследствие того, что ниобий имеет более прочные связи с поверхностью носителя, чем с атомами того же типа.

Как и ожидалось, атомы ниобия преимущественно 6-координированы (Рисунок 11 А диссертации). Также есть небольшое число 5- и 7-координированных атомов.

Величина анизотропии химического сдвига сильно зависит от координации ниобия (Рисунок 11 Б диссертации). Также были найдены корреляции для различно связанных с поверхностью центров ниобия. Ниобий связан с носителем преимущественно двумя связями (ножками), что ранее было подтверждено экспериментами EXAFS. Второй, наиболее популярный способ связи ниобия с алюминием — связь через три и одну ножку (Рисунок 33 В диссертации). Было найдено отличие в параметрах асимметрии тензоров ХС и ГЭП для ниобиевых атомов с различной координацией (Рисунок 11 Г диссертации).

Молекулярная динамика

В реальной системе на вид спектра ЯМР ⁹³Nb при комнатной температуре может влиять усреднение параметров ЯМР как за счёт тепловых колебаний кристаллической решётки, так и за счёт флуктуаций локального окружения ядра ⁹³Nb, вызванных изменениями их протонного окружения. Чтобы оценить методом молекулярной динамики степень влияния колебаний кристаллической решётки на величины ЯМР параметров, была построена

модель апротонного ниобиевого центра на чистой поверхности; атом ниобия имеет с ней три связи (Рис. 7). Усреднённые по МД траектории ЯМР-параметры приведены на рисунке ниже (Рис. 8).

После 30 пс, усреднённые параметры ⁹³Nb ЯМР уже значительно не изменяются. Для любой отдельно взятой точки траектории величина ядерной квадрупольной константы составляет ~160 МГц, однако вдоль траектории она усредняется до примерно 60 МГц. Вследствие динамики кристаллической решётки анизотропия химического сдвига также уменьшается примерно на 30%.



Рис. 8. Иллюстрация усреднения тепловым движением ЯМР-параметров для ниобиевого центра. Пунктирные линии указывают величину соответствующего параметра в геометрически оптимальной структуре.

Также в работе было рассмотрено влияние воды. Координированная вода слабо влияет на собственные значения тензоров магнитного экранирования и градиента электрического поля, однако она лишь несколько изменяет направления их собственных векторов.

Влияние водородной динамики на спектры ЯМР ⁹³Nb

Было исследовано влияние подвижности атомов водорода на ЯМР параметры 93 Nb, для этого был использован модельный центр 110-S2 (его структура приведена в диссертации). В этом случае координация центра равна шести; у ниобиевого центра имеется связанный с ним двойной связью атом кислорода. Последний представляет собой вакантное место для термически индуцированного переноса на него одного из трёх соседних гидроксильных протонов. Чтобы проанализировать протонную динамику, были рассчитаны все четыре возможных конфигурации ниобиевого центра с различными позициями водородных атомов. Далее использовано следующее правило для обозначения центров: S2-X, где X — номер "свободного от водорода" атома кислорода, соединённого с ниобием.

Усреднённые параметры ЯМР ниобия соответствуют взвешенной с вероятностью по Больцману сумме тензоров ХС и ГЭП каждого центра. Рассчитанные параметры указаны в Таблице 2.

Номер	—δ _{iso} , м. д.	Δδ, м. д.	η_{δ}	С _Q , МГц	η_Q	$E_{i} - E_{average},$ мэ B	p _i
1	973	273	0.28	-77.1	0.62	18.92	0.099
2	937	284	0.13	-70.3	0.61	13.85	0.121
3	894	-620	0.61	-47.6	0.39	-17.71	0.365
4	900	-626	0.60	-50.6	0.66	-18.07	0.415
Усреднение	909	-364	0.86	-31.4	0.55		

Таблица 2. ⁹³Nb ЯМР параметры центров S2-X.

 $E_{average} = -53989.6675682 \ \Im B$

Во всех четырёх случаях величины энергии элементарной ячейки очень близки; атом ниобия имеет почти идентичные ⁹³Nb ЯМР параметры для некоторых пар состояний, однако ориентации собственных векторов тензоров ХС и ГЭП в каждом случае существенно различны. Модельные спектры ⁹³Nb ЯМР приведены на рисунке ниже (Рис. 9).

Прыжки атомов водорода даже в случае их незначительного влияния на собственные значения тензоров ЯКВ и магнитного экранирования, тем не менее, существенно изменяют направления собственных векторов этих тензоров.

Каждая из четырёх рассмотренных конфигураций характеризуется относительно большой квадрупольной константой; однако спектр ЯМР, соответствующий среднему тензору градиента электрического поля, значительно уже (Рис. 9).

Моделирование ниобиевых центров кластерными методами

Всего было смоделировано восемь кластеров, их брутто-формулы



Рис. 9. Симулированные ⁹³Nb ЯМР статические спектры для центров S2-X в поле 9.4 Тл.

приведены в Таблице 14 диссертации, также кластеры изображены на Рисунке 38 диссертации. Данные модельные кластеры были созданы последовательным добавлением частиц NbO₃H к затравочной частице Al_xO_y, подобно тому, как это было уже проделано в периодическом приближении. В систему также дополнительно добавлялись молекулы воды. Таким образом, в итоге генерировались кластеры, моделирующие островок Nb₂O₅ на поверхности оксида алюминия.

Согласно предположениям, ниобий высоко экспериментальным координирован — 6-8, однако, почти все модельные частицы NbO_x октаэдры, лишь несколько из них имеют пирамидальную координацию. Теоретическое изотропное значение химического сдвига для модельных центров несколько сдвинуто в слабое поле относительно изотропного значения, соответствующего эксперименту, однако, этот сдвиг может быть объяснён квадрупольными эффектами второго порядка теории возмущений (Рисунок 39 А диссертации). Теоретически вычисленные квадрупольные константы больше, чем оцененные из эксперимента, однако, в реальном катализаторе ниобиевые частицы имеют большое число гидроксильных групп и координационных молекул воды. В этом случае их подвижность приводит к эффективному усреднению квадрупольной константы для ⁹³Nb.

Между анизотропией химического сдвига и степенью ассоциации частиц ниобиевых прослеживается корреляция (Рисунок 39 Б явная диссертации). Также прослеживается корреляция между анизотропией и асимметрией тензора химического сдвига ⁹³Nb для рассчитанных частиц (Рисунок 39 Г диссертации). Ниобиевые центры не имеют предпочтительного знака анизотропии XC, однако, частица NbO_x, имеющая Nb=O, связь вне зависимости OT того, является ЛИ ниобий 5-координированным или 6-координированным, имеет анизотропию тензора XC около -400 м. д. Почти все частицы со связью Nb=O имеют параметр асимметрии химического сдвига в узком диапазоне 0.6-0.8. Также найдено, что чем длиннее связь Nb=O, тем больше ядерная квадрупольная константа и анизотропия тензора химического сдвига (Рисунок 40 диссертации).

Основные результаты и выводы диссертационной работы

1. Рассчитаны параметры ⁹³Nb ЯМР более сорока оксидных соединений ниобия и проведена интерпретация ⁹³Nb ЯМР спектров. Показано, что использование теоретических результатов позволяет достаточно надёжно определять параметры ЯМР для соединений, имеющих в своём составе неэквивалентные центры, и устанавливать соотношение между центрами.

Показано, что теоретические расчёты ЯМР параметров ядра ниобия для 2. соединений с известной структурой являются достаточно точными для интерпретации экспериментальных данных (погрешность расчёта не превышает 15%), а полученные с их помощью ЯМР параметры могут быть эффективно использованы как качественное начальное приближение для дальнейшего итеративного определения ЯМР параметров ИЗ экспериментальных спектров.

3. Найдены новые и значительно расширены имеющиеся экспериментальные корреляции параметров ⁹³Nb ЯМР: между величиной изотропного значения химического сдвига и координацией ниобиевых центров; между анизотропией химического сдвига и координацией NbO_x; между величиной изотропного химического сдвига и валентностью элемента

М для соединений шестикоординированного ниобия вида MNb_xO_y, где М — одно-, двух, трёх-, четырёх- и пятивалентные элементы.

4. Методом ЯМР установлено влияние начального этапа приготовления строение поверхностных центров катализаторов на нанесённых ниобий-алюминиевых катализаторов. Избыток пропиточного раствора оксалата ниобия на начальной стадии создаёт предпочтительные условия для формирования слабосвязанных высококоординированных ниобиевых частиц на поверхности оксида алюминия, предотвращая, таким образом, образование AlNbO₄. Пропитка по влагоёмкости приводит к формированию прочносвязанных с поверхностью оксида алюминия наночастиц ниобия, имеющих активные Бренстедовские центры.

5. Показано, что применение экспериментальной совместное спектроскопии ⁹³Nb ЯМР и квантово-химических расчётов — ⁹³Nb ЯМР кристаллографический подход, является перспективным методом определения строения нанесённых ниобиевых катализаторов. Теоретическое моделирование центров ниобия на поверхности ниобий-алюминиевых установить корреляции ЯМР катализаторов позволило параметров (химический сдвиг квадрупольная константа) структурными И co особенностями (тип координации, степень ассоциации ниобиевых центров, длина двойной связи Nb=O) и сделать выводы о строении поверхностных центров. Показано, что грань (110) предпочтительна для образования семикоординированных ниобиевых (100) — для центров, a грань шестикоординированных центров.

6. Показано. что величины квадрупольных констант модельных ниобиевых центров на статической поверхности носителя завышены по экспериментальными величинами. Продемонстрировано сравнению С возможное эффективное усреднение квадрупольных констант ⁹³Nb за счёт динамики кристаллической решётки и/или термически активированной подвижности окружающих атомов водорода.

Список публикаций по теме диссертации

1. Papulovskiy E., Shubin A. A., Terskikh V. V., Pickard C., and Lapina O., "Theoretical and experimental insights into applicability of solid-state 93Nb NMR in catalysis" // Physical Chemistry and Chemical Physics, — 2013 — V. 15 — pp. 5115-5131.

2. Papulovskiy E., Khabibulin D. F., Terskikh V., Paukshtis E. A., Bondareva V. M., Shubin A. A., Andreev A. S., and Lapina O. B. "Effect of Impregnation on the Structure of Niobium Oxide/Alumina Catalysts Studied by Multinuclear Solid-State NMR, FTIR and Quantum Chemical Calculations" // Journal of Physical Chemistry C — 2015 — V. 119 (19) — pp 10400-10411

 Папуловский Е.С., Шубин А.А., Лапина О.Б., "Расчет стыковки нанокристаллических блоков по грани (111) в низкотемпературных метастабильных оксидах алюминия" // Журнал структурной химии — 2016 — Т. 57 — стр. 321-327.

4. Лапина О.Б., Хабибулин Д.Ф., Папуловский Е.С., Шубин А.А., Гуляева Ю.К., "Строение цирконий-силикатных стекловолокон и Рt-катализаторов на их основе по данным ЯМР спектроскопии твердого тела" // Журнал структурной химии — 2013 — Т. 54 — стр. 152-166.

ПАПУЛОВСКИЙ Евгений Сергеевич

⁹³Nb ЯМР кристаллография как метод исследования строения Nb-центров в оксидных Nb-катализаторах

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук. Подписано в печать 18.07.2016. Заказ № 34. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН. 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5 http://catalysis.ru