

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

На правах рукопису

Приходько Роман Вікторович

УДК [544.77.022]:544.478.023.57

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ
МЕТАЛООКСИДНИХ НАНОКОМПЗИТИВ**

Спеціальність 02.00.11 – колоїдна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Науковий консультант:
академік НАН України
В.В. Гончарук

Київ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	20
1.1. Колоїдно-хімічні методи модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів.....	20
1.2. Кристалохімічна будова і властивості поверхні Al_2O_3 , SiO_2 та аморфного алюмосилікату.....	25
1.3. Загальні відомості про синтез мезопоруватих структурованих силікатів.....	28
1.4. Кристалохімічна будова та фізико-хімічні властивості поверхні шаруватих металосилікатів.....	35
1.5. Інтеркаляція шаруватих алюмосилікатів.....	38
1.5.1. Поліолігокатіон $(Al_{13})^{7+}$ як продукт гідролізу.....	42
1.5.2. Отримання катіону із структурою Al_{13}	45
1.5.3. Методи піларування в розбавлених та концентрованих дисперсіях	46
1.5.4. Особливості інтеркаляції синтетичних шаруватих глинистих мінералів смектитової групи.....	48
1.6. Кристалохімічна будова та природа активних центрів поверхні каркасних металосилікатів.....	51
1.7. Кристалохімічна будова та природа активних центрів аніонообмінних синтетичних глин.....	57
1.8. Відомості щодо синтезу та модифікування нанорозмірного діоксиду титану.....	61
Висновки до розділу 1.....	66
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	68
2.1. Об'єкти дослідження.....	68
2.1.1. Негідротермальний синтез аморфних алюмосилікатів.....	68
2.1.2. Золь-гель синтез мезопоруватого структурованого кремнезему SBA-15.....	69

	3
2.1.3. Синтез структурованих алюмосилікатів.....	69
2.1.4. Модифікування поверхні носіїв ацетилацетонатними комплексами нікелю та заліза	70
2.1.5. Негідротермальний синтез шаруватих металосилікатів.....	72
2.1.6. Негідротермальний синтез ізоморфнозаміщених в октаедричному шарі Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} сапоніто- та стивенситоподібних матеріалів	72
2.1.7. Негідротермальний синтез ізоморфнозаміщених у тетраедричному шарі Si на Me^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) - вмісних сапонітоподібних матеріалів	73
2.1.8. Синтез поліолігокатионів металів та методики інтеркалювання шаруватих алюмосилікатів.....	74
2.1.9. Гідротермальний синтез Fe-вмісних цеолітів.....	78
2.1.10. Гідротермальний синтез Cu-вмісних цеолітів.....	79
2.1.11. Гідротермальний синтез CuFe-вмісних цеолітів	79
2.1.12. Іонний обмін цеолітів.....	80
2.1.13. Методика іонного обміну цеолітів в середовищі in-situ іонів Fe^{2+}	81
2.1.14. Синтез гідроталькітів в умовах низького перенасичення.....	81
2.1.15. Золь-гель синтез нанорозмірного діоксиду титану.....	82
2.1.16. Методика модифікування діоксиду титану оксидами лантану та церію.....	83
2.1.17. Методика модифікування нанорозмірними частинками металу TiO_2	83
2.2. Методи дослідження	84
2.2.1. Фізико-хімічні методи дослідження синтезованих матеріалів.....	84
2.2.2. Методика іонного обміну смектитів	88
2.2.3. Методика визначення ємності іонного обміну цеолітних матеріалів.....	88
2.2.4. Методика визначення кількості основних центрів при $pK_a = 7,1$ та $pK_a = 9,3$	88

	4
2.2.5. Методика визначення дисперсності фази NiO.....	89
2.2.6. Визначення природи та сили активних центрів поверхні зразків....	90
РОЗДІЛ 3. НЕОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ, МОДИФІКУВАННЯ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ ТА МЕТАЛО-СИЛКАТІВ РІЗНОЇ МОРФОЛОГІЇ	
	96
3.1. Фізико-хімічні властивості модифікованих ацетилацетонатними комплексами металів аморфних та каркасних алюмосилікатів.....	97
3.1.1. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу, модифікування та фізико-хімічними властивостями аморфних алюмосилікатів	98
3.1.2. Дослідження закономірностей золь-гель синтезу аморфних та мезоструктурованих кремнеземів.....	101
3.1.3. Дослідження закономірностей модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатними комплексами нікелю.....	105
3.1.4. Дослідження закономірностей модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатними комплексами заліза.....	125
3.2. Синтез, модифікування та фізико-хімічні властивості синтетичних смектитів	131
3.2.1. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу та фізико-хімічними властивостями ізоморфнозаміщених в октаедричному шарі сапонітоподібних матеріалів	132
3.2.2. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу і фізико-хімічними властивостями ізоморфно заміщених в тетраедричному шарі сапоніто подібних матеріалів.....	149
3.2.3. Кислотно-основні властивості синтетичних сапонітів з ізоморфним заміщенням в октаедричному і тетраедричному шарі	153
3.3. Фізико-хімічна характеристика модифікованих поліолігокатіонами смектитів.....	158
3.3.1. Фізико-хімічні характеристики Al-, Ga- та AlGa - інтеркальованого природного сапоніту.....	159
3.3.2. Фізико-хімічні властивості Al, Ti та PILC стивенситу	178

	5
3.3.3	Фізико-хімічні властивості Al PILC монтморилоніту..... 182
	Висновки до розділу 3..... 185
РОЗДІЛ 4.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ 189
4.1.	Фізико-хімічні властивості залізовмісних цеолітів із структурною топологією типу MFI та FAU 190
4.2.	Фізико-хімічні властивості мідьвмісних цеолітів структурного типу MFI..... 200
4.2.1.	Вплив методу синтезу на електронний стан міді в мідьзаміщених цеолітах..... 200
4.2.2.	Вплив структурного типу цеоліту на електронний стан міді..... 215
4.3.	Фізико-хімічні властивості змішаних мідь- та залізовмісних цеолітів структурного типу MFI..... 225
4.4.	Окисно-відновні властивості мідь- та залізовмісних цеолітів 230
	Висновки до розділу 4..... 235
РОЗДІЛ 5.	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ..... 237
5.1.	Вплив хімічної природи Me (III) на синтез та фізико-хімічні властивості шаруватих подвійних гідроксидів..... 238
5.2.	Кислотно-основні властивості синтезованих гідроталькітів..... 244
5.2.1.	Mg-Al шаруваті подвійні гідроксиди..... 244
5.2.2.	Mg-Ga шаруваті подвійні гідроксиди 246
5.2.3.	Застосування шаруватих подвійних гідроксидів в реакції гідролізу нітрилу до амідю за участі пероксиду водню 249
	Висновки до розділу 5..... 256
РОЗДІЛ 6.	ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ МОДИФІКУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ 258
6.1.	Фізико-хімічні властивості нанокристалічного TiO ₂ 259
6.2.	Фізико-хімічні властивості нанокристалічного TiO ₂

	6
модифікованого оксидами лантану та церію.....	264
6.3. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного La-TiO ₂ та Ce-TiO ₂ , допованого металами (Cu, Ag, Au, Pd, Pt)....	268
6.4. Дослідження впливу умов проведення синтезу на фотокаталітичну активність діоксиду титану, допованого лантаном і церієм та модифікованого металами, стосовно каталітичної деструкції нітрат-іонів у воді.....	276
Висновки до розділу 6.....	282
ВИСНОВКИ	284
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	288

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РСА	–	рентгеноструктурний аналіз
ІЧ	–	інфрачервона спектроскопія
УФ- <i>vis</i>	–	ультрафіолетова спектроскопія
БІЧ	–	спектроскопія ближньої інфрачервоної області
ААС	–	аморфний алюмосилікат
САС	–	структурований алюмосилікат
ПЕГ	–	поліетиленгліколь
ПАР	–	поверхнево-активна речовина
ЯМР	–	ядерний магнітний резонанс
ЕПР	–	електронний парамагнітний резонанс
ЕСДВ	–	електронна спектроскопія дифузного відбивання
F(R)	–	функція Кубелки-Мунка
g	–	фактор (фактор спектроскопічного розщеплення)
g	–	вісь обертання електрону збігається з єдиною віссю симетрії вищого порядку
g _⊥	–	вісь обертання електрону, перпендикулярна до осі симетрії вищого порядку
H ₀	–	прикладене зовнішнє магнітне поле
НТС	–	надтонка структура
T _{2g}	–	тричі вироджений стан набору нижніх, стабілізованих орбіталей (символ g означає, що всі d-орбіталі є центросиметричними в октаедричному оточенні)
E _g	–	двічі вироджений стан набору верхніх дестабілізованих орбіталей
ЄО	–	ємність обміну
КОЄ	–	катионообмінна ємність
ЕО	–	оксид етилену
РО	–	оксид пропілену
БКЦ	–	кислотний центр Бренстеда

ЛКЦ	–	кислотний центр Льюїса
мг-екв	–	концентрація обмінних катіонів
Me(асас) _x	–	ацетилацетонат металу
ДМФА	–	диметилформаїд
ДМП	–	диметилпіридин
T	–	тетраедри
O	–	октаедри
Me ⁿ⁺	–	катіон металу з зарядом n+
Al (тет.)	–	тетраедрично координований Al ³⁺
Al (пент.)	–	п'ятикоординований (пента) Al ³⁺
Al (окт.)	–	октаедрично координований Al ³⁺
к.н.ц.	–	координаційно-ненасичений центр
P/P ₀	–	відносний тиск пару адсорбату
S _{БЕТ}	–	питома поверхня, розрахована за методом БЕТ
S _{Ленгмюр}	–	питома поверхня, розрахована за методом моношару Ленгмюра
V _{мікро}	–	об'єм мікропор
V _{мезо}	–	об'єм мезопор
T:P	–	співвідношення твердої фази до рідкої
с. п.	–	смуга поглинання
T _{max}	–	температура максимуму піку поглинання водню
TEOS	–	тетраетилортосилікат
TMOS	–	тетраметилортосилікат
ТРАОН	–	тетрапропіламонійгідроксид
ТРАBr	–	тетрапропіламонійбромід
ЕДА	–	етилендіамін
R6G	–	барвник Родамін 6G
ТПВ	–	термопрограмоване відновлення
A ^{δ+}	–	центр Льюїса
:B	–	основний центр
:Bs	–	сильний основний центр

H^+	–	центр Бренстеда (протон)
Me	–	метал
MeO_x	–	оксид металу
Z^+	–	ступінь окиснення катіону металу
N	–	координаційне число
стм.	–	парова термічна обробка (стимінг)
МПС	–	мезопоруваті силікати - FSM-16, MCM-41, SBA-15, MCM-50, MCM-48, SBA-1
СТ	–	структурний тип цеолітів - P, Q, A, X
ZSM-5	–	марка цеоліту структурного типу MFI
PILC	–	піларована глина
MBuOH	–	2-метил-3-бутин-2-ол (C_5H_8O)
iPrHO	–	2-пропанол (C_3H_8O)
MBYNE	–	3-метил-3-бутен-1-ін (C_5H_6)
PRENAL	–	3-метил-2-бутен-1-ал (C_5H_8O)
$(Al_{13})^{7+}$	–	полікатіон, Кеганівський катіон Al_{13}
SEM	–	сканувальна електронна мікроскопія
ШПГ	–	шаруваті подвійні гідроксиди
ГПЦ	–	гідроксипропілцелюлоза
ППЗ L-M	–	полоса переносу заряду ліганд – метал
T_p	–	температура реакції

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка принципів керування властивостями матеріалів за допомогою їх структурної організації на нанорівні є актуальним завданням сучасної колоїдної хімії. Серед існуючих методів отримання наноархітектур темплатний синтез у поєднанні із «золь-гель» технологією має багато переваг перед іншими, що дозволяє методами «м'якої» хімії створювати мікро- та мезоструктуровані гібридні матеріали. Широке застосування «золь-гель» синтезу в науці та техніці обумовлено низкою переваг у порівнянні з традиційним отриманням матеріалів з порошків та плівок. Це, в першу чергу, легкість очищення вихідних компонентів, проведення синтезу при низьких температурах і атмосферному тиску, високому ступені гомогенності в мультикомпонентних системах а також можливість отримання як кристалічних, так і аморфних систем, синтез яких традиційним методом приводить до поділу фаз.

В останні роки інтенсивно розвивається новий науковий напрямок, пов'язаний з отриманням і вивченням наноматеріалів. Серед дисперсних систем перспективними є матеріали, отримані на основі простих і складних оксидів, шаруватих та каркасних матеріалів. [1]. Особливо успішно ці матеріали застосовуються в каталізі, напівпровідниковій техніці, медицині, світлотехнічній промисловості та будівельній індустрії [2].

Властивості тонкопліткових і дисперсних наносистем відрізняються від властивостей матеріалів у масивному стані. Це пов'язано з тим, що в таких системах істотний вплив на загальні властивості створюють фактори дисперсності (відношення площі питомої поверхні до об'єму твердого тіла) і багатофазність. У зв'язку з цим вивчення особливостей поведінки, фізико-хімічних закономірностей отримання нанорозмірних матеріалів, дослідження процесів формування частинок, а також аналіз їх складу, структури та властивостей представляє значний науковий та практичний інтерес [3-6].

Методи отримання дисперсних наноматеріалів можна поділити на дві групи - одержання конденсатів (з парів і осадження з розчинів) та диспергація (вихідним тілам підводять механічну енергію, достатню для їх дезагрегації на наночастинки) [7]. На даний час, особливо при отриманні гібридних нанокомпозитів, цими методами важко досягти рівномірного розподілу вихідних компонентів, що призводить до неоднорідності властивостей синтезованих матеріалів. Застосування «золь-гель» методу для вирішення даних проблем дозволяє синтезувати нові наносистеми, що, в свою чергу, істотно знижує температуру їх формування. Отримані матеріали характеризуються високою хімічною однорідністю за рахунок рівномірного розподілу компонентів у вихідному розчині. Запропонованим методом можна керувати фізико-хімічними властивостями одержуваних матеріалів у процесі синтезу.

Досліджень, в т.ч. систематичних, присвячених визначенню хімічних особливостей формування дисперсних систем при «золь-гель» синтезі проводилось недостатньо. Саме тому дана робота розглядає питання з розробки наукових засад прогнозування фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів в залежності від умов і методів їх синтезу.

Особливості структури, електронної будови гібридні та мезопористі матеріали на основі діоксиду титану мають високу фотокаталітичну активність, що робить їх перспективними у використанні в каталізі й оптоелектроніці. Для розробки теоретичних основ керування властивостями фотоактивних гібридних і мезопористих наноматеріалів на сьогодні дослідження зосереджені на виявленні впливу різних факторів, які збільшують фотокаталітичну активність напівпровідникових систем в області видимого світла. У зв'язку з цим розробка нових високоефективних фотоактивних матеріалів видимої частини світла на основі модифікованого діоксиду титану із заданими властивостями є актуальним завданням сьогодення. Цей напрям став основним шляхом удосконалення фізико-

хімічних характеристик різноманітних оксидних матеріалів (покриття, порошки та тонкошарові мембрани).

Отримані результати та встановлені закономірності дають нові, більш глибокі уявлення про синтез і природу фізико-хімічних процесів, які перебігають на різних стадіях «золь-гель» процесів отримання дисперсних оксидних систем, а також про властивості наноматеріалів. Ці закономірності можна використовувати при розробці теоретичних засад цілеспрямованого синтезу речовин і матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася у відповідності до планів науково-дослідних робіт Національного Технічного Університету України (КПІ) за конкурсними темами – «Розробка фундаментальних основ створення кислотно-основних та окисно-відновних гетерогенних каталізаторів» (2002–2003 рр., № державної реєстрації 0102U002191, виконавець), «Розробка фундаментальних основ створення кислотних і основних каталізаторів газофазних та рідкофазних реакцій» (2001–2006 рр., № державної реєстрації 0101U007568, виконавець), «Розробка фундаментальних основ створення нового класу окисно-відновних гетерогенних каталізаторів на основі синтетичних цеолітів та шаруватих металосилікатів» (2004–2006 рр., № державної реєстрації 0104U000999, виконавець); робіт, виконаних у Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за конкурсними темами: цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» «Розробка основ створення гетерогенних каталізаторів синтезу біодизеля та перетворення побічних продуктів» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0107U007339; відп. виконавець), спільних конкурсів НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень за темами: «Роль електронного стану наноструктурованих оксидних кластерів катіонів металів перехідної групи в окисно-відновних реакціях у газовому та водному середовищах» (2008–2009 рр., № держреєстрації 0108U003252; відп. виконавець), «Розробка фундаментальних основ технології окисної

каталітичної очистки стічних вод від органічних екотоксикантів» (2012–2013 рр., № держреєстрації 0112U003416; відп. виконавець), «Розробка фундаментальних засад створення композитних (вуглецеві наноматеріали /пориста матриця) каталізаторів-сорбентів для очищення вод від органічних екотоксикантів методом окисної деструкції пероксидом водню» (2014–2015 рр., № держреєстрації 0114U001967; відп. виконавець), цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» за темою «Генерація і акумуляція водню в багатофункціональних системах водообробки» (2006–2010 рр., № держреєстрації 0106U010487; відп. виконавець), цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» за темою «Розвиток фундаментальних основ розробки нових нанофотокаталізаторів та вивчення впливу кластерно-структурних особливостей середовищ у процесах очищення води» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U003799; відп. виконавець) та науково-технічного інноваційного проекту «Розробка технології очистки води від нітратів та нових методів контролю питних вод з використанням нових цитогенетичних підходів» (2010 р., № держреєстрації 0110U003294; відп. виконавець). Відомчими тематиками «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000148; виконавець), «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000149; виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води України» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець), «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у т.ч. її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000038; виконавець).

Мета і завдання дослідження. *Мета даної роботи* полягає у вирішенні наукової проблеми з колоїдної хімії ~ розробки підходів до керування фізико-хімічними властивостями та створення засад прогнозування поведінки нанорозмірних матеріалів у залежності від методів їх формування та взаємодії матриць носіїв з утвореними частинками.

Для досягнення вказаної мети необхідно було вирішити основні наукові та практичні завдання:

- визначити роль активних центрів поверхні оксидних систем та експериментальних факторів, які впливають на процес модифікування ацетилацетонатними комплексами металів;
- дослідити негідротермальний процес утворення нанорозмірних частинок на основі синтезу шаруватих силікатів із структурою сапоніту та стивенситу, визначити особливості процесу модифікування їх структури поліолігокатионами металів;
- провести дослідження впливу методів утворення реакційної фази на активність при синтезі та модифікуванні структури цеолітів різної морфології;
- визначити вплив хімічного складу та методів обробки на кислотно-основні характеристики поверхні шаруватих подвійних гідроксидів;
- вивчити закономірності зародження та росту нанокристалів діоксиду титану, особливості процесу утворення фотоініційованого відновлення та стабілізації наночастинок металів, визначити вплив факторів, які впливають на їх розподіл за розмірами.

- *Об'єкт дослідження* – механізм взаємодії ацетилацетонатних комплексів металів з поверхнею оксидних матеріалів, хімізм синтезу шаруватих металосилікатів, «золь-гель» синтез поліолігокатионів та особливості їх взаємодії з глинистими суспензіями, особливості утворення окисно-відновних активних центрів у цеолітній матриці різної морфології,

дослідження впливу хімічного складу та структури на властивості отриманих наноматеріалів.

Предмет дослідження – аморфні алюмосилікати, SiO_2 , Al_2O_3 , мезопоруватий каркасний SBA-15, синтетичні шаруваті глинисті мінерали – сапоніт та стивенсит піларовані (Al, Cr, Ti, Ga та AlGa), природний сапоніт (Баларат) і монтморилоніт (Пижевський, Огланлинський), синтетичні шаруваті гідроталькити, ізоморфно заміщений синтетичний FeZSM-5, CuFeZSM-5, Cu-MFI, Cu-, Fe-іонні форми ZSM-5, допований металами (Cu, Ag, Au, Pd, Pt), модифікований оксидами лантану та церію TiO_2 .

Методи дослідження – основні результати роботи одержані з використанням сучасних фізико-хімічних та фізичних методів дослідження: синтетичний, хіміко-аналітичний, рентгенографічний, сорбційний, хроматографічний, термопрограмовідновний, кінетичний; ядерний магнітний резонанс, ІЧ- та УФ-спектроскопія, мас-спектрометрія, атомна спектроскопія, електронографія, фотоколориметрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Створено наукові засад прогнозування властивостей мікро- та нанооксидних матеріалів у системах «модифікатор–матриця» природного та синтетичного походження (аморфні та кристалічні оксиди, глинисті шаруваті мінерали аніонного та катіонного типів, каркасні металосилікати, які є основою для створення сучасних матеріалів з унікальними властивостями.

Уперше науково обґрунтована роль поверхневих центрів оксидних матеріалів різної природи на процес модифікування їх поверхні ацетилацетонатними комплексами металів.

Синтезовано шаруваті матеріали біфункціональної дії та модифіковано їх поліолігокатіонами металів. Запропоновано новий метод інтеркаляції шаруватих мінералів з концентрованих дисперсій. Вперше обґрунтована роль частинок заліза і міді в цеолітних матрицях.

Обґрунтовано роль триблоксополімеру при стабілізації наночастинок металів, які знаходяться на поверхні модифікованого діоксиду титану.

Результати досліджень використані для розробки нових окисно-відновних та кислотно-основних каталізаторів, сорбентів, засобів транспортування субстанцій ліків, а також для проведення керованих хімічних реакцій.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- і Fe-заміщених цеолітах дозволило вирішити фундаментальні питання, щодо механізмів реакцій та встановлення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів на поверхні та в каналах цеолітів.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди відкривають нову «лінійку» матеріалів з властивостями твердих лугів, з одного боку, і аніонообмінних глин - з іншого. Встановлено, що основними факторами, які впливають на кислотно-основні властивості шаруватих подвійних гідроксидів, є хімічний склад одержаних матеріалів, методи синтезу і характер їх термічної обробки.

Проведена оцінка ефективності дії активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного та окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлена природа, сила та загальна кількість активних центрів поверхні синтезованих зразків. Виявлено фактори, які впливають на зміну природи каталітичних центрів у процесі хімічних реакцій (кислотно-основного типу) за наявності (або відсутності) в реакційному середовищі води.

Хімічна природа отриманих матеріалів та їх фізико-хімічні характеристики визначили вибір методів синтезу та умови модифікування поверхні синтезованих матеріалів. Проведено оцінку ефективності активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного і окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлено залежність характеру активних центрів поверхні від їх хімічної природи, вплив матриці носія та локалізації наночастинок (поверхня, канали, міжшаровий простір) на властивості отриманих матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень, присвячених створенню нанокompозитних матеріалів із заданими фізико-

хімічними властивостями, що використані для розробки нових окисно-відновних і кислотно-основних каталізаторів, сорбентів для систем транспортування ліків, а також у хімічній індустрії для здійснення керованих хімічних реакцій.

Спосіб нанесення активної нанорозмірної оксидної фази на поверхню носія дозволяє ефективно використовувати перехідні метали при синтезі модифікованих каталізаторів.

Реалізація ідеї створення багатфункціональних каталізаторів з кислотно-основними та окисно-відновними функціональними групами надало можливість керувати їх властивостями на стадії синтезу.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах надали зрозуміння механізму реакцій та встановити роль нанодисперсних оксидних структур перехідних металів що розташовані на поверхні та в каналах цеолітних матриць.

Для синтезованих шаруватих подвійних гідроксидів характерні властивості твердих лугів та аніонообмінних глин. Наведено приклади застосування цих матеріалів в якості каталізаторів гідролізу нітрилів в аміді за участі пероксиду водню.

Унікальні властивості діоксиду титану, особливо частинок нанометрового рівня, використовують для вирішення важливих енергетичних та екологічних проблем. Новий метод стабілізації наночастинок дорогоцінних металів дозволив збільшити фотонну ефективність каталізаторів на їх основі.

Особистий внесок здобувача

На всіх етапах автор брав безпосередню участь у постановці задач, виборі об'єктів дослідження та методів аналізу і розробці методик дослідження, аналізі та узагальненні отриманих результатів, визначенні напрямків подальших досліджень, проводив експерименти або керував їх організацією, формулював положення та висновки дисертації, які виносяться на захист. Частина результатів отримана аспірантами ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України Леденьовим І.О., Лозовським О.В.,

Черепівською М.К. та Ковбанем І.Б. під науковим супроводом автора. На окремих етапах у роботі брали участь співробітники ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України – Сичов М.В., Столярова І.В., Дацкевич О.В., Соболева Н.М., Носонович О.А., Топкін Ю.В., Кушко А.О.

Загальну постановку окремих задач досліджень (трактування результатів щодо природи механізму сорбції адсорбційних центрів мінералів, їх модифікуванні) здійснено спільно з акад. НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком та чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Ю.І. Тарасевичем.

Трактування окремих результатів здійснено спільно з д.т.н., проф. Астреліним І.М – Національний Технічний університет України (КПІ); Shubina T.E., Zorin V.E., Koryabkina A.N., Hensen E.J.M., Stobbelaar P.J., prof. van Santen R.A., prof. van Veen J.A.R. – Технічний університет (Голландія, м. Ейндховен) Department of Chemical Engineering and Chemistry; Dr Erdmann K. – Університет ім. М. Коперніка (Польща, м. Торунь) Department of Fundamentals of Chemistry, Dr. Kolomitsyn I.V. – University of Minnesota (USA, Dulut); Dr. Dukkanci M., Dr Gunduz G. – Department of Chemistry and Biochemistry, Ege University, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey, Izmir Institute of Technology, Dr. Yilmaz S. – Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey; Dr. Vicente M.A. – Departamento de Quimica Inorganica, Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad de Salamanca, Spain; Dr. Belver C. – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Spain; Dr. Gil J.A. – Departamento de Quimica Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Publica de Navarra, Pamplona, Spain; співробітниками Інституту каталізу ім. Г.К. Борескова СО РАН – Таран О.П., Яшник С.А., Аюшеев А.Б., акад. Пармон В.Н.

Весь обсяг експериментальних та наукових результатів був отриманий, оброблений та проаналізований здобувачем особисто чи з його безпосередньою участю. Автор висловлює щирю вдячність всім співавторам публікацій за допомогу і співпрацю.

Особливу вдячність автор висловлює науковому наставнику кандидату хімічних наук Сичову М.В., який ініціював виконання деяких робіт і брав

безпосередню участь в їх плануванні, підтримку та всебічну допомогу при виконанні цієї роботи.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на: IV Українській науково-технічній конференції по каталізу (Україна, Северодонецьк-2004); XX Українська конференція з органічної хімії (Україна, Одеса-2004); 3rd International Conference of Ecological Chemistry (Moldova, Chisinau-2005); NATO Advanced Research Workshop «Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications» (Ukraine, Kiev-2005); Конференция Российского фонда фундаментальных исследований «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий» (Россия, Владимир-2005); VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (Россия, Новосибирск-2006); VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций VII» (Россия, Санкт-Петербург-2006.); V Международная научно-техническая конференция «Укркатализ-V» (Україна, Київ-2006); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Россия, Москва-2007); 2-я Всероссийская Школа-конференция молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Россия, Екатеринбург-2009); XXIII Українська конференція з органічної хімії (Україна, Чернівці-2013); VI International Conference «Modern problems of physical chemistry» (Ukraine, Donetsk-2013); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Україна, Дніпропетровськ-2013); 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI (France, Lyon -2013); IV Russian-Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering (Russia, St. Petersburg-2013); 6th Asia-Pacific Congress of Catalysis (Taiwan, Taipei-2013); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Україна, Дніпропетровськ-2014).

Публікації. . За темою дисертації опубліковано 52 робіт, у тому числі 31 статей у наукових журналах (з них 29 статті – у фахових виданнях), 2 патенти України на винахід та тези 21 доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

«Золь-гель» хімія відкриває нові підходи в синтезі оксидних матеріалів [8]. Виходячи з розчинів кристалічна ґратка твердих речовин поступово формується шляхом неорганічних реакцій полімеризації. Термін «золь-гель» хімії використовують в сенсі опису синтезу неорганічних оксидів хімічними такими методами, як осадження та співосадження, гідротермальний синтез. В даний час використовуються два підходи, які залежать від природи молекулярного прекурсор. У першому з них використовується водний розчин солей металів, тоді як другий побудований на застосуванні органометалічних сполук. В обох випадках реакція ініціюється шляхом гідролізу з метою утворення активних М-ОН груп. Ця реакція може бути легко здійснена введенням води до алкоксиду металу або зміною рН водного розчину [9]. Потім перебігає конденсація, яка веде до утворення зв'язків метал-кисень-метал, які формуються в рідкому розчині, частинки поступово конденсуються з утворенням олігомерів, оксополімерів, колоїдів, гелів і осадів. Оксополімери і колоїдні частинки утворюють золі, які можна формувати, желатинувати, сушити і ущільнювати з метою отримання порошків, плівок, волокон і монолітних стекол [10].

1.1. Колоїдно-хімічні методи модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів

Різноманітність матеріалів та методів модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів можна представити в таких виразах: композиція, форма та структура (рис. 1.1).

Композиції матеріалів поширюються з SiO_2 або $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ до металосилікатів або несилікатних оксидів перехідних металів: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 , HfO_2 та ін. [11]. Синтез мезопоруватих матеріалів з

органічно-неорганічно гібридизованою або тільки органічною структурою також має величезне значення у використанні газових сорбентів та накопичувачів.

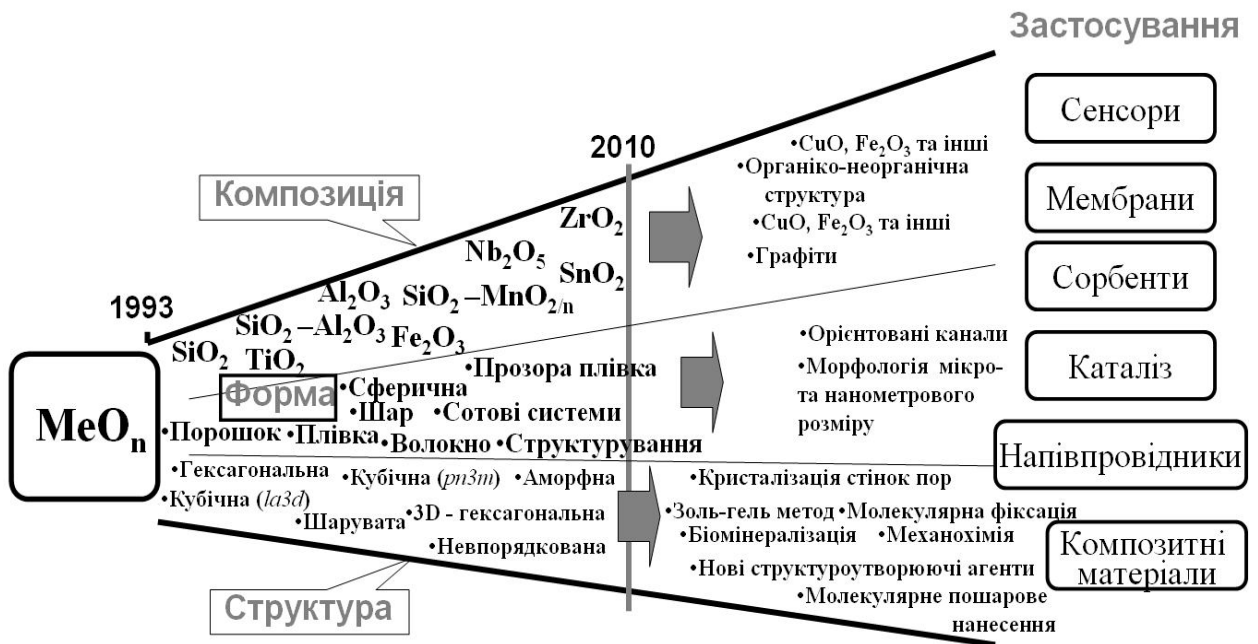


Рисунок 1.1. - Напрямки розвитку модифікування оксидних систем.

Однак ці мезопоруваті оксиди перехідних металів не мають високої термічної стабільності та постійної структури. Тому основним напрямком досліджень є визначення методів одержання термічно-стабільних та високовпорядкованих мезопоруватих матеріалів, з оксидами перехідних металів для використання їх у різноманітних технологічних процесах. В останній час стали розробляти плівки (нанесені, фіксовані, прозорі, орієнтовані), які для мембранного розділення рідин та як носіїв пам'яті. Сферичні мезопоруваті матеріали застосовуються у хроматографічному розділенні речовин. Розвиток нових, відмінних до поверхнево-активних, структуроутворюючих агентів, відкриває нові можливості використання мезопоруватих матеріалів [11].

Недоліком мезоструктурованих кремнеземів, з точки зору практичного застосування, є інертність їх поверхні, тобто відсутність активних центрів. Це обумовлює необхідність функціоналізації поверхні цих матеріалів шляхом її

модифікування, наприклад, нанесенням комплексів металів. Модифікування поверхні носіїв широко використовується в світовій практиці. Основними методами модифікування поверхні металами є катіонний обмін та імпрегнування зразків, однак ці методи мають суттєві недоліки:

- катіонним обміном неможливо нанести декілька елементів із визначеним співвідношенням;
- необхідна наявність катіонообмінних центрів на поверхні носія.

При використанні методу імпрегнування неможливо уникнути утворення великих кластерів металу, що погіршує властивості самого матеріалу.

Нещодавно було показано, що застосування ацетилацетонатних комплексів деяких перехідних металів, наприклад ванадію, який адсорбують на поверхні носія, а потім розкладають при підвищених температурах у кисеньвмісній атмосфері, дозволяє одержати високодисперсну каталітично-активну оксидну фазу, рівномірно розподілену по поверхні носія [12]. Це дає можливість запобігти утворенню великих кластерів активного компоненту, що звичайно спостерігається при застосуванні методу імпрегнування для приготування нанесених каталізаторів.

Хемосорбція зазначеного комплексу на поверхні оксидів може відбуватися за двома різними механізмами:

- шляхом утворення водневого зв'язку між ацетилацетонатними лігандами і гідроксильними групами поверхні;
- шляхом заміщення лігандів з утворенням ковалентних зв'язків метал-кисень поверхні носія та виділенням ацетилацетону [13].

З цієї причини хемосорбція нейтрального ацетилацетонатного комплексу може відбуватися кількома різними шляхами, внаслідок чого розподіл сформованої активної модифікуючої фази по поверхні носія може бути більш неоднорідним. Однак це питання вивчено недостатньо. У зв'язку з чим визначення головних закономірностей процесу хемосорбції ацетилацетонату металів на поверхні ряду оксидних носіїв є одним з

найбільш перспективних шляхів для одержання модифікованих нанесених оксидних систем.

Провідні позиції в розробці колоїдно-хімічних аспектів створення новітніх оксидних матеріалів багатофункціональної дії належать науковим осередкам США, Нідерландів, Німеччини та Росії. Незважаючи на велику зацікавленість світової науки до окреслених проблем, їх важливість та актуальність для вітчизняної промисловості, роботи в цьому напрямку в Україні проводяться в недостатньому обсязі. В той же час аналіз наукової літератури однозначно свідчить про те, що колоїдно-хімічні фактори, які визначають властивості каталізаторів зазначених процесів, закономірності утворення їх активних центрів, дотепер досліджені недостатньо. Проведений аналіз літературних джерел дозволив сформулювати мету та задачі дослідження, викладені у вступі.

Оксиди перехідних металів, у тому числі нікелю, закріплені на поверхні неорганічних носіїв, таких як $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 і алюмосилікати, є ефективними каталізаторами цілого ряду промислових процесів: гідрообробки нафтових фракцій, селективного відновлення оксидів азоту, низькотемпературного окислення монооксиду вуглецю, часткового окислення метану і т.д. [14-17]. Термічна стійкість носіїв, їх значна питома поверхня, специфічна взаємодія оксиду з підложкою сприяють підвищенню активності і стабільності каталізаторів на їх основі [12]. При цьому на каталітичні властивості істотно впливають дисперсність активної фази і рівномірність її розподілу на поверхні. Тому розробка нових способів регулювання зазначених параметрів є важливим напрямком розвитку технології приготування каталізаторів даного класу.

Одним з найбільш перспективних можна вважати метод атомно-пошарового осадження [18], який дозволяє формувати високодисперсну, рівномірно розподілену фазу активного компонента. Суть цього методу полягає в хемосорбції ацетилацетонатного комплексу металу на поверхні носія з наступною термічною деструкцією в кисневому середовищі. Таке

модифікування може бути здійснено або в середовищі органічного розчинника, або за допомогою сублімації ацетилацетонату металу в тоці інертного газу [19]. Просторова конфігурація, а також координаційний стан комплексу суттєво впливають на ефективність його взаємодії з поверхнею носія [13]. Наприклад, пірамідальні (комплекси $VO(acac)_2$) або планарні ($Cu(acac)_2$) сполуки хемосорбуються легше, ніж просторово блоковані, координаційно-насичені комплекси, зокрема $Cr(acac)_3$ [19].

Згідно з існуючими уявленнями [12, 13, 19], їх хемосорбція проходить через утворення водневого зв'язку між ацетилацетонатним лігандом та поверхневою гідроксильною групою або через заміщення ліганда з формуванням ковалентного зв'язку між атомом металу і киснем поверхні [19]. Гетерогенна природа активних центрів носія може ускладнити перебіг цього процесу і, в кінцевому рахунку, позначитися на дисперсності фази оксиду металу. Це насамперед належить до оксиду алюмінію або алюмосилікату, оскільки на їх поверхні присутні кислотні, нейтральні та основні гідроксильні групи і координаційно-ненасичені центри, утворені катіонами Al^{3+} [12]. Проте, до цього часу це питання було вивчено недостатньо.

Одним з найбільш ефективних способів модифікування поверхні оксидних фаз є метод атомно-пошарового осадження [18], який дозволяє формувати високодисперсну і рівномірно розподілену фазу модифікатора [18, 20]. Його суть полягає в хемосорбції ацетилацетонату металу на поверхні носія і подальшої термічної деструкції комплексу в кисеньвмісній атмосфері. Неоднорідність активних центрів поверхні носія може істотно вплинути на механізм хемосорбції ацетилацетонатного комплексу і тим самим позначитися на дисперсності сформованої каталітично-активної фази. Ця ситуація є досить складною для алюмосилікатів, оскільки на їх поверхні присутні кислотні, нейтральні, основні гідроксильні групи і координаційно-ненасичені центри, утворені катіонами Al^{3+} [21]. Незважаючи на значну перспективність методу атомно-пошарового осадження для приготування Fe-

вмісних каталізаторів, що становлять особливий інтерес для каталізу [22-25] можливість його використання з цією метою вивчена недостатньо.

Тому метою даного дослідження стало з'ясування впливу природи активних центрів на процес модифікування ацетилацетонату нікелю та заліза, оксиду алюмінію і алюмосилікатів, а також мезоструктурованого кремнезему.

1.2. Кристалохімічна будова і властивості поверхні Al_2O_3 , SiO_2 та аморфного алюмосилікату

Оксид алюмінію, особливо його γ - та η -форми, широко застосовуються як каталізатор та носій [26]. Хімія поверхні Al_2O_3 достатньо добре вивчена. Пері показав [27], що при поступовому видаленні води повністю гідроксильованої поверхні утворюються п'ять різних типів ОН-груп, які відрізняються своїм оточенням. Цим ОН- групам приписано [27] п'ять різних смуг у ІЧ-спектрі: 3800 см^{-1} – групи, оточені чотирма іонами O^{2-} , 3780 см^{-1} – трьома, 3744 см^{-1} – двома та 3733 см^{-1} – групи з одним близьким іоном O^{2-} , тобто ізольовані. У відповідності з моделлю Пері на поверхні Al_2O_3 мають знаходитись кислотні центри Люїса (координаційно ненасичені іони Al^{3+}) та кислотні центри Бренстеда (донори протонів), які в залежності від оточення мають різну кислотну силу.

Структура діоксиду кремнію існує в декількох поліморфних модифікаціях (α -, β -кварц, α -, β -кристобаліт, α -, β -тридиміт, кетіт, коксит, стишовит, волокнистий та скловидний кремнезем). Поліморфні перетворення кварцу супроводжуються зміною структури в кристалічній комірці оксиду.

Властивості різних типів діоксиду кремнію та аморфного кремнезему з високим значенням питомої поверхні, починаючи від найдрібніших колоїдних частинок і до макроскопічних силікагелей, залежать від хімії поверхні твердої фази. Це практично важливо в технології каталізаторів крекінгу, при обробці мінеральної сировини, використанні керамічних

виробів і адсорбентів. Впродовж останніх десятиліть утворена достатньо ясна картина природи кремнеземних поверхонь і на основі їх хімічного модифікування отримані нові матеріали [28].

В даний час для дослідження складу та структури поверхонь твердих тіл застосовуються різноманітні хімічні і фізичні методи. Багато з цих методів більш придатні для дослідження макроскопічних поверхонь, ніж порошків і колоїдів, але серед них є й такі, які ще не були використані при вивченні кремнезему.

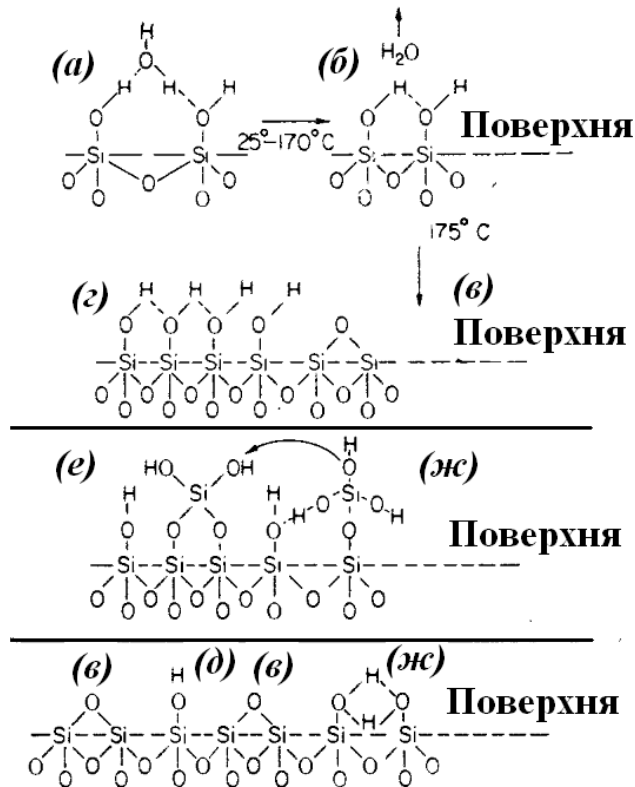
Структура поверхні кремнезему не однаково адсорбує воду [29], було б дивним, якби Si-OH-групи на поверхнях всіляких кристалічних і аморфних форм поведилися в точності однаково. Так як атоми кремнію на поверхні аморфного кремнезему знаходяться за визначенням не точно в регулярному геометричному порядку, то очевидно, що гідроксильні групи, приєднані до відповідних атомів кремнію, не будуть в точності на рівній відстані один від одного (рис. 1.2).

Крім того, можна уявити, що у водному розчині додаткові молекули монокремневої кислоти можуть конденсуватися на поверхні, причому до атомів кремнію могли б приєднатися дві або навіть три гідроксильні групи.

Отже, не всі гідроксильні групи еквівалентні за своєю поведінкою відносно адсорбційних явищ або хімічних реакцій.

Структуру аморфних алюмосилікатів детально вивчили Фріпіат і Утерховен [30]. На підставі досліджень адсорбції, рентгенівської флуоресценції і ІЧ-спектроскопії вони запропонували модель, показану на рис. 1.3.

При дегідратації при низьких температурах (близько 400 К) та вмісті Al_2O_3 нижче 33 % переважає структура *a* (активні центри утворені в місці з'єднання тетраедрично координованого алюмінію та кремнію або алюмінію, розташованих в обмінному положенні), а при вмісті Al_2O_3 вище 33 % співіснують структури *a* і *c*.



a – суміжне розташування, гідратовані; *б* - суміжні безводні; *в* – силоксанові групи, зневоднені; *г* – гідроксильована поверхня; *д* - одиночна (вільна) гідроксильна група; *е* - парні та потроєні гідроксильні групи; *ж* - суміжні, взаємопов'язані водневими зв'язками.

Рисунок 1.2. - Схема розташування можливих типів гідроксильних груп на поверхні аморфного кремнезему [29]:

При нагріванні структура *a* переходить в структуру *б*. Відщеплення води призводить до оборотного перетворення центрів Бренстеда в центри Льюїса, локалізовані на алюмінії (*д*, *е*). Зразки з малим вмістом Al_2O_3 ($< 30\%$) містять тетраедрично координований алюміній типу *a*, незалежно від рівня гідратації.

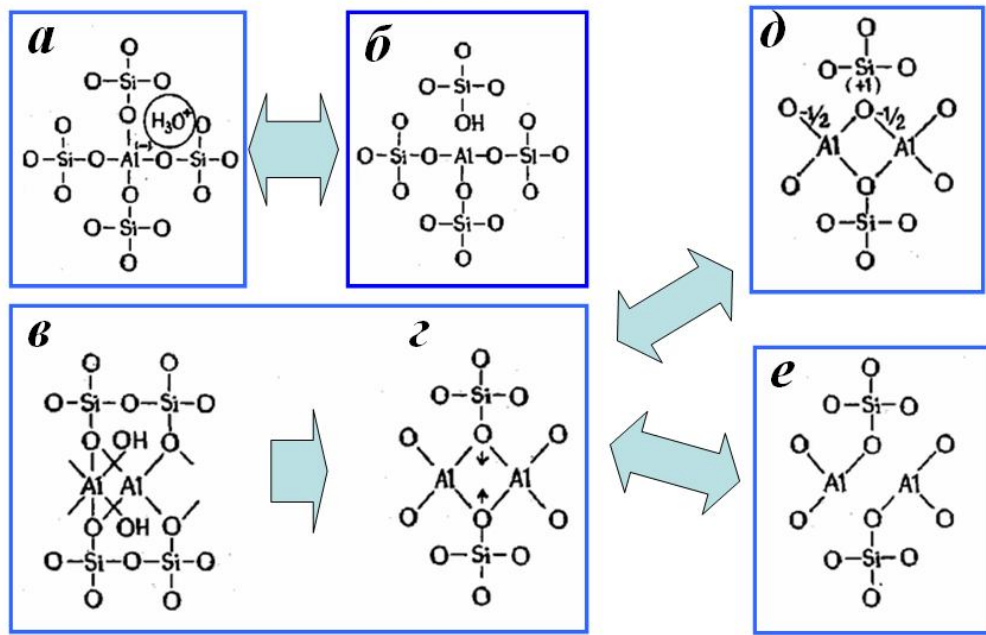


Рисунок 1.3. - Схема структурних особливостей поверхні аморфних алюмосилікатів [30].

1.3. Загальні відомості про синтез мезопоруватих структурованих силікатів

Відкриття у 1992-1993 роках кристалічних мезопоруватих силікатів MCM-41 і FSM-16, з впорядкованим трубчастими каналами діаметром до 3 нм дало змогу прокласти міст між мікропоруватими молекулярними ситами (цеолітами) та аморфними мезо- і макропористими оксидами, і тим самим поклало початок нової епохи у області адсорбції та каталізу [31].

Як було зазначено вище, ці матеріали отримують гідротермальною конденсацією силікатного гелю у присутності поверхнево активних речовин (ПАР), яка відіграє роль структуроутворюючого агенту. При цьому зміна умов проведення синтезу (рН середовища, температура, час і природа ПАР) дозволяє отримати молекулярні сита з різноманітною просторовою орієнтацією каналів, наприклад гексагональною (MCM-41, SBA-15), шаруватою (MCM-50) і кубічною (MCM-48, SBA-1) [32]. Висока термічна стабільність гексагональних і кубічних силікатних систем та наявність мезопор відкриває можливість їх використання як каталізаторів і селективних

адсорбентів, що пояснює підвищений інтерес до даного типу матеріалів [33-34]. Кристалічна ґратка силікатів, як і діоксиду кремнію, якщо не розглядати волокнистий SiO_2 із структурою SiS_2 , а також коесіт та стишовіт із структурою рутилу, складається із з'єднаних вершинами тетраєдрів SiO_4 [26]. Така структура характерна й для силікагелю, отриманого осадженням. На поверхні силікатів можуть знаходитися групи двох типів: силіоксанові та силанольні. Валентний кут Si-O-Si силіоксанової групи, що дорівнює 140° , визначається участю у зв'язках $d_{\pi}p_{\pi}$ -орбіталей. Цим же пояснюється низька реакційна здатність та основність кисню силіоксанової групи. Вказані кінцеві групи проявляють дуже слабку здатність до утворення сполук з водневими містками та гідратації. Прогрітий при високій температурі (дегідроксильований) діоксид кремнію є гідрофобним. Різноманітність силанольних груп полягає в існуванні поряд з ізольованими ще й ОН-груп, з'єднаних водневими містками. Концентрація ОН-груп на діоксиді кремнію складає 2,5-4,5 груп·нм⁻². Таким чином, поверхня структурованих мезопоруватих кремнеземів практично нейтральна, що обумовлює необхідність її функціоналізації шляхом формування активних центрів.

У випадку гетерогенних оксидних систем наявність поверхні говорить про граничне порушення кристалічної ґратки, особливо різке для іонних й ковалентних просторових сітчастих структур. Атоми та іони, які знаходяться на поверхні, є або координаційно-ненасиченими, як наприклад, в іонній ґратці, або мають вільні валентності у атомній ґратці. Таким чином, природа поверхневих груп металосилікатів може значною мірою визначати їх фізико-хімічні і каталітичні властивості.

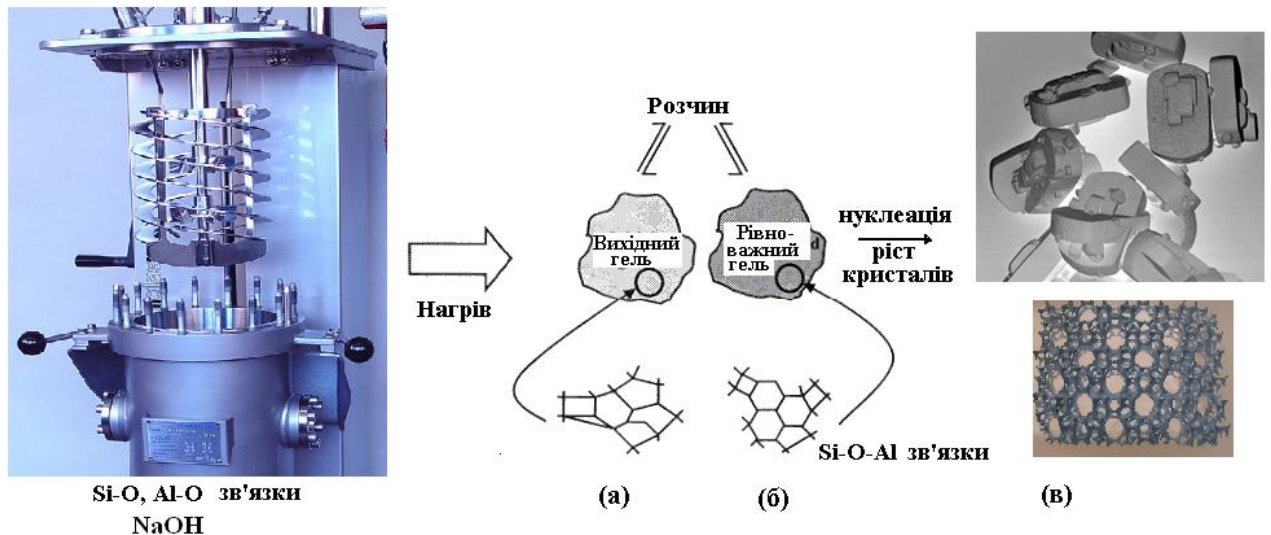
В природі силікати зазвичай утворюються у гідротермальних умовах. Термін використовується у широкому значенні і включає кристалізацію силікатів із водних систем, які містять хімічні компоненти. Шафтоле у 1845 р. вперше здійснив синтез силікатів у гідротермальних умовах. Нагріваючи у автоклаві гель кремнезему у воді так був отриманий кварц. Надалі у 1862 р. описали синтез «левинита», а у 1882 Шультен опублікував синтез

«анальцима» [35]. Надалі в повідомленнях з'явилися ще кілька методів синтезу «цеолітів», проте в них були відсутні дані по ідентифікації отриманих сполук. Загальні уявлення про синтез цеолітів отримані при вивченні колоїдно-хімічних аспектів міцелоутворення, реакції конденсації, «золь-гель» перетворень та кристалізації. Використовуючи ці уявлення класичної колоїдної хімії Р. Бартер наприкінці 1940-х років минулого сторіччя описав гідротермальний метод перетворення мінералів «анальциму або лейцити», а також різноманітних алюмосилікатних гелів у цеоліти типів Р та Q шляхом високотемпературної обробки (443-543 К) концентрованими розчинами хлористого або йодистого барію та інших подібних солей. Надалі Р. Мільтон запропонував новий підхід до синтезу цеолітів, який базується на щойно осадженому алюмосилікатному гелі, який в свою чергу, більш реакційноздатний вихідний матеріал, і у відносно м'яких умовах йому вдалося отримати цеоліти А та Х. В подальшому за його методикою у 1950-х роках синтезували ще 20 цеолітів [36]. На основі цих досліджень зроблено багато значних відкриттів. В перших роботах по синтезу цеолітів використовували лише неорганічні реакційні компоненти, проте у 1961 р. до ряду реагентів включили органічний четвертинний катіон амонію [37,38]. Використання органічних компонентів, таких як ПАР, структуроутворюючого агенту, стало ключовим моментом у розвитку синтезу силікатних каркасних матеріалів. Так, у 1967 вперше була створена висококремнеземна фаза (цеоліт Бета) [39] та у 1972 році цеоліт ZSM-5 [40]. Надалі цей підхід був поширений на інші, немікропоруваті, силікатні системи. Початком створення мезопоруватих структурованих матеріалів є відкриття MCM-41 у 1992 році [31], синтезованого також з використанням органічного темплату – цетилтриметиламонійхлориду (високомолекулярного ПАР катіонного типу).

Зазвичай синтез цеолітів проводять при підвищеному тиску і температурі, тобто у гідротермальних умовах, основними стадіями якого є [36]:

- змішування аморфних реагентів у лужному середовищі, що містять кремній та алюміній у катіонному вигляді;
- нагрівання желеподібної реакційної суміші до температури вище 373 К у автоклаві;
- старіння аморфного гелю;
- після „процесу старіння” на нанорівні можливо виявити зародки кристалічного цеолітного продукту;
- в процесі гідротермального синтезу аморфний матеріал перетворюється у кристалічний цеоліт.

Цей процес схематично можна представити наступним чином (рис. 1.4). Структуроутворюючі елементи кремнію та алюмінію, які будуть приймати участь у формуванні цеолітного каркасу, вводять у формі гідрогелю. Ці гелі - зазвичай аморфні попередники, містять Si-O та Al-O зв'язки. Під час гідротермальної реакції у присутності „мінералізуючого” агенту (головним чином гідроксиди лужних металів) утворюються переважно кристалічні, а також аморфні продукти, з фрагментами Si-O-Al зв'язків. Оскільки тип зв'язку у продукті подібний до зв'язків у оксидних попередниках, тому їх утворення не призводить до значної зміни ентальпії. Загальна її зміна в реакції синтезу цеолітів звичайно незначна, що дає змогу контролювати її кінетику [41-45]. Контролювання кінетики під час синтезу є необхідною дією, оскільки бажані продукти зазвичай метастабільні. Багато ноу-хау у синтезі каркасних силікатів спрямовано на оптимізацію умов, при яких досягається висока ступінь відтворення характеристик отриманих продуктів гідротермального методу їх отримання. З цієї точки зору також важливим є вибір вихідних реагентів (TEOS, TMOS, силікат натрію, колоїдний SiO₂, аеросил та ін.). Контролювання процесу синтезу також важливо для досягнення нуклеації бажаної фази із суміші, з різними зародками кристалів.



(а) – первинна аморфна фаза гідрогелю; (б) – вторинна аморфна нерозчинна фаза кремнійалюмогелю; (в) – кристалічна фаза цеоліту.

Рисунок 1.4. - Схематичне зображення гідротермального синтезу цеолітів [36].

Враховуючи всі механізми синтезу цеолітів, які постійно вдосконалювались, на сьогодні основними узагальнюючими стадіями утворення силікатних каркасів є індукційний період, нуклеація (формування зародків) та ріст кристалів [46-49].

Індукційним періодом вважається час від досягнення робочої температури та моментом зародження кристалітів. Цей період можна розкласти на три основні етапи [36]:

- час стабілізації, необхідний проміжок для досягнення квазістабільного розподілення молекулярних угруповань;
- час формування стабільних центрів кристалізації;
- час формування зародків кристалів.

Зрозуміло, що час стабілізації є дуже важливим у формуванні силікатів, оскільки під час нього зароджуються частинки майбутнього матеріалу. Після змішування вихідних розчинів суміш складається головним чином з нерівноважної комбінації компонентів, яку називають первинною нестабільною аморфною фазою. Проте, по закінченні часу стабілізації і

особливо під час початкового підйому температури, відбувається реакція силікатоутворення, яка призводить до перерозподілу реакційних компонентів між твердою та рідинною фазами до стану рівноваги. Темплати (структуроутворюючі агенти) відіграють структуроформуючу роль при організації твердої фази, яка генерується як новий матеріал, з подібним до цеолітів хімічним складом, але без каркасу та періодичності організації структури.

Ключовим моментом вдалого синтезу є те, що в період стадії росту кристалів в реакційному середовищі не має бути стабільної впорядкованої вторинної фази, яка може виникнути при високій температурі. Цей ефект «послідовної кінетики» є важливим фактором, який залежить від природи прекурсорів реагентів та порядку і способу їх додавання [50]. Подальший процес нуклеації можна описати зворотніми реакціями конденсації, що каталізуються гідроксил іоном, внаслідок яких руйнуються та відтворюються тетракоординовані (Т) зв'язки Si-O-Si, Al-O-Si (Т-О-Т).

При цьому акумулювання Т-комірок (тобто $T(OH)_3O^-$) з розчину відбувається за допомогою асоційованих катіонів, які забезпечують структурну організацію для формування каркасної архітектури цеоліту. Ріст кристалів може відбуватися за двома механізмами: шляхом приєднання до комірок, що зростають, та при агрегації [41,42].



Оскільки останнє є специфічним випадком першого, коли відбувається поєднання однакових за розміром частинок і при агрегації та коалесценції макрокристалів цеоліту під час їх росту домінуючим є механізм, який включає поступове додавання менших за розміром структурних комірок [50]. Кожен з цих етапів може вплинути на процес утворення цеоліту, оскільки цей процес є багатостадійним. Це зумовлює складність приготування синтетичних цеолітів, якмі і дотепер базується на емпіричній інформації

[36]. Приймаючи до уваги, що на сьогодні відомо понад 100 різних структур цеолітів, кожен метод синтезу має свій унікальний підхід.

Першим кроком у приготуванні мезопоруватих каркасних кремнеземів є формування гібридних сполук з періодичною структурою, в яких міцели ПАР оточені матрицею сконденсованого оксиду кремнію [51]. Механізм синтезу включає організацію гідрофобних та гідрофільних утворень у гомогенізованій двофазній суміші. З точки зору просторового розділення органічно-неорганічних фаз у продукті можна виділити три типи взаємодії: неорганічно-неорганічна, органічно-органічна та неорганічно-органічна. З цієї причини кінетика формування структури відбувається за рахунок: (1) взаємодії між неорганічними одиницями, (2) організації органічної матриці, (3) формування поверхні неорганічно-органічної фази, включаючи полімеризацію та утворення водневих зв'язків, та (4) впливу хімічного потенціалу оточуючої фази розчину під час синтезу [52].

Таким чином, цей підхід, який базується на попередній організації органічної матриці і подальшому неорганічному рості на її поверхні, свідчить про важливий внесок вільної енергії та кінетики у формування двофазної суміші, яка впорядковується в органічну матрицю. Зміна вільної енергії, пов'язаної з міжфазною взаємодією неорганічної та органічної фаз та організацією або конденсацією неорганічної фази.

При невисокій температурі, «темплатного» синтезу, спочатку необхідна електростатична міжфазна взаємодія між розчиненою аніонною неорганічною молекулою та катіонною одноланцюговою молекулою ПАР, потім структурування органічної матриці та неорганічної полімеризації (рис. 1.5). Згідно цим моделям процес формування структурованих кремнеземів залежить від природи неорганічно-органічної взаємодії, температури та концентрації (тобто ліотропних параметрів).

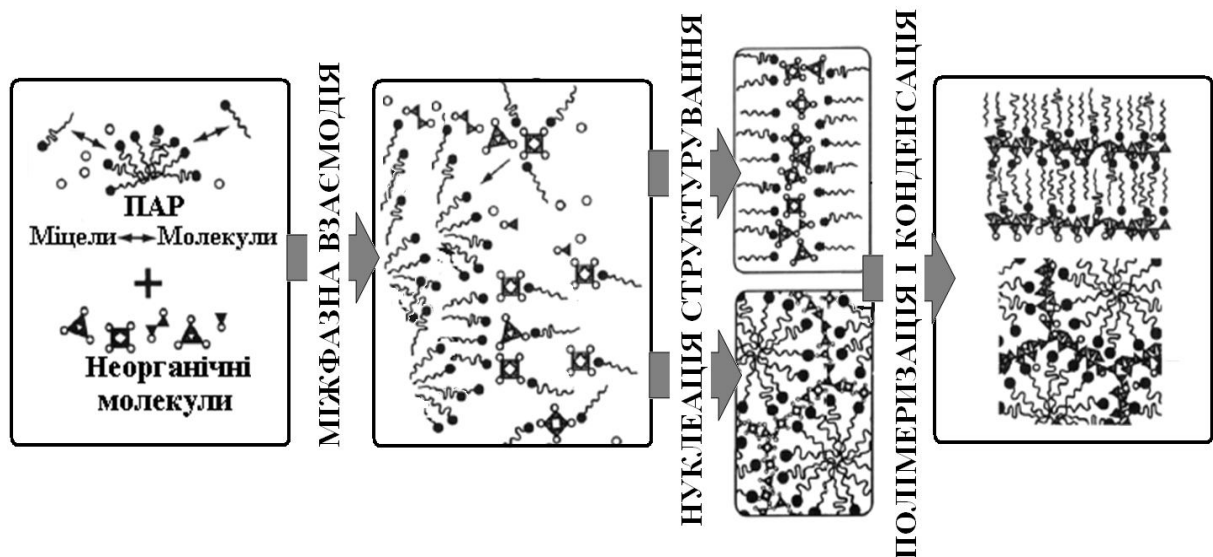


Рисунок 1.5. - Схематичне зображення темплатної моделі синтезу мезоструктурованих силікатів [52].

Таким чином, механізм формування мезоструктурованих кремнеземів складається з трьох основних стадій: покриття міцели ПАР силікатом та зниження дзета-потенціалу, формування «рідинних частинок» мікронного розміру шляхом агрегації та коалесценції утворених органо-силікатних колоїдів, кристалізація «рідинних частинок» та трансформація у кінцеві частинки мезопоруватого каркасного кремнезему [53,54].

1.4. Кристалохімічна будова та фізико-хімічні властивості поверхні шаруватих металосилікатів

Нещодавно було показано [55-57], що на відміну від цеолітів шаруваті смектиноподібні синтетичні глини можна готувати у негідротермальних умовах шляхом контрольованого гідролізу золю [58-62], який містить катіони кремнію та металів при 350...363 К та атмосферному тиску. Регулювання рН реакційного середовища здійснюється термоініційованим розкладом карбаміду, а також використанням розчинів певної концентрації та порядку їх внесення до реакційної суміші [57]. Синтез цих матеріалів ґрунтується на уявленнях «золь-гель» хімії, згідно з якими утворення кристалічних

матеріалів із аморфних відбувається шляхом реакцій неорганічної полімеризації внаслідок гідролізу вихідного реагенту, що призводить до утворення первинних зародків, які далі поступово конденсуються з утворенням олігомерів, оксополімерів, колоїдів, гелів та осадів [63,64]. Ступінь гідролізу залежить, головним чином, від рН розчину, ступеню окиснення катіону металу (z^+) та координаційного числа (N) молекулярного попередника. Тому при синтезі глин необхідно визначити межі значень рН, в яких утворення гідроксо- і оксокомплексів, які формують смектитову структуру, є найбільш вірогідним [65,66].

Кристалічна будова шаруватих алюмосилікатів також значною мірою визначає їх фізико-хімічні і каталітичні властивості. Глинисті мінерали, які входять у групу природних алюмосилікатів, сформовані головним чином з двох структурних фрагментів (рис. 1.6): сітки кремнійкисневих тетраедрів SiO_4 (*T*-сітка) та сітки металокисневих октаедрів $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ (*O*-сітка) [67-70]. Ізоморфні заміщення, наприклад, $\text{Al}(\text{III}) \rightarrow \text{Si}(\text{IV})$, у *T*-сітках призводять до виникнення надлишкового заряду, який компенсується або позитивними зарядами, локалізованими у *O*-сітках, або зарядами обмінних катіонів, які знаходяться у міжшаровому просторі [71]. На відміну від сапоніту катіонообмінні властивості стивенситу, в якому відсутні іони алюмінію, обумовлені наявністю вакансій у октаедричній сітці [72-74].

Окрім кислотних центрів, шаруваті металосилікати мають також основні центри, що утворені структурними фрагментами $=\text{Al}-\text{OH}$, $=\text{Cu}-\text{OH}$, $-\text{Mg}-\text{OH}$. У водному середовищі при рН, наближеному до нейтрального, ці групи дисоціюють з відщепленням гідроксилу [69-70]. Основні центри термічно стійкі до 673 К і вступають в реакції аніонного обміну та сорбують органічні аніони.

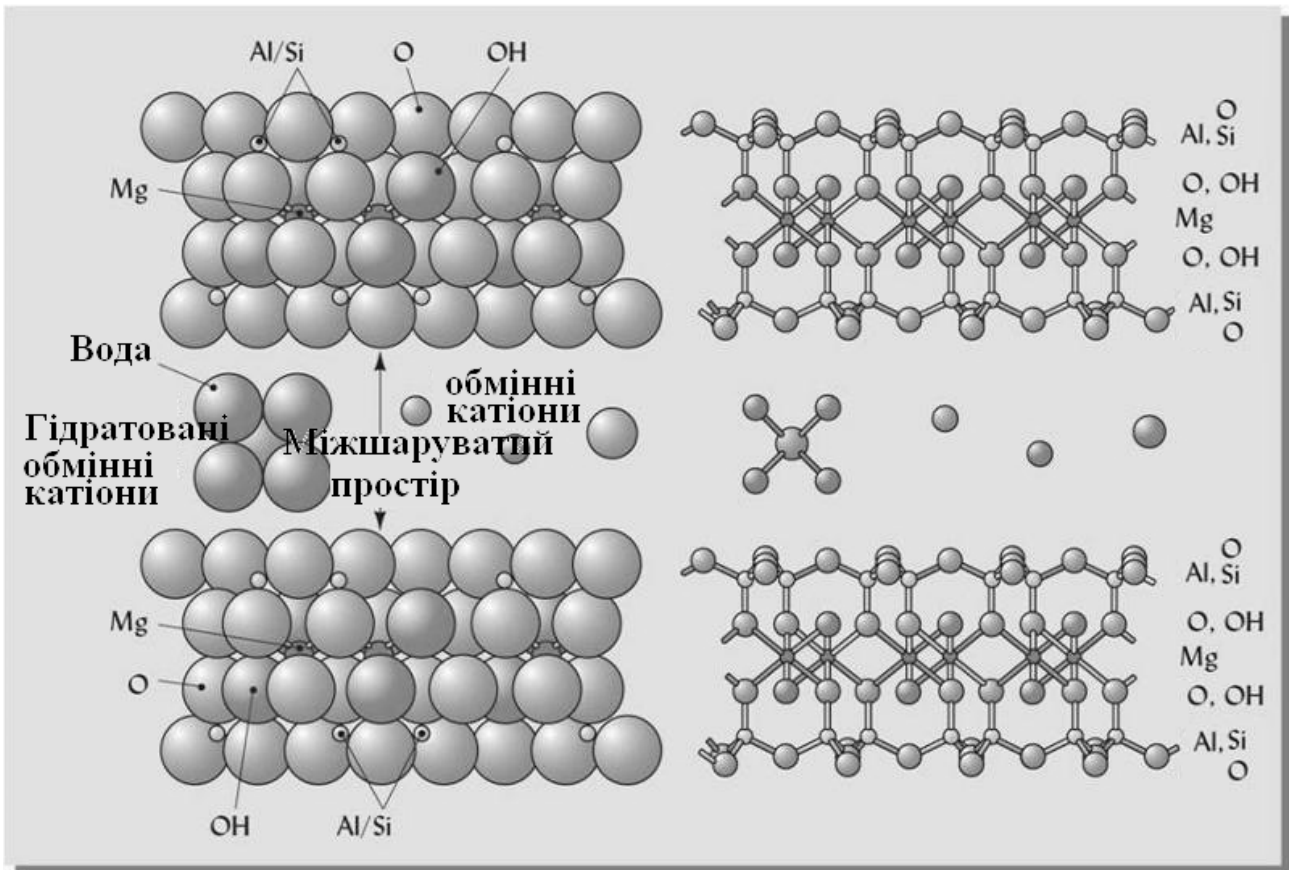


Рисунок 1.6. - Схематичне зображення структури шаруватих металосилікатів (сметитів) [69].

Отже, наявність активних центрів різної природи і сили відкриває можливість використання синтетичних металосилікатів в широкому колі каталітичних процесів. Поряд з цим відмінності в хімічному складі та хімії поверхні дозволяють цілеспрямовано змінювати селективність каталізаторів на основі вказаних сметитів. До того ж впровадження перехідних металів у структурні положення може генерувати активні центри окисно-відновного характеру.

1.5. Інтеркаляція шаруватих алюмосилікатів

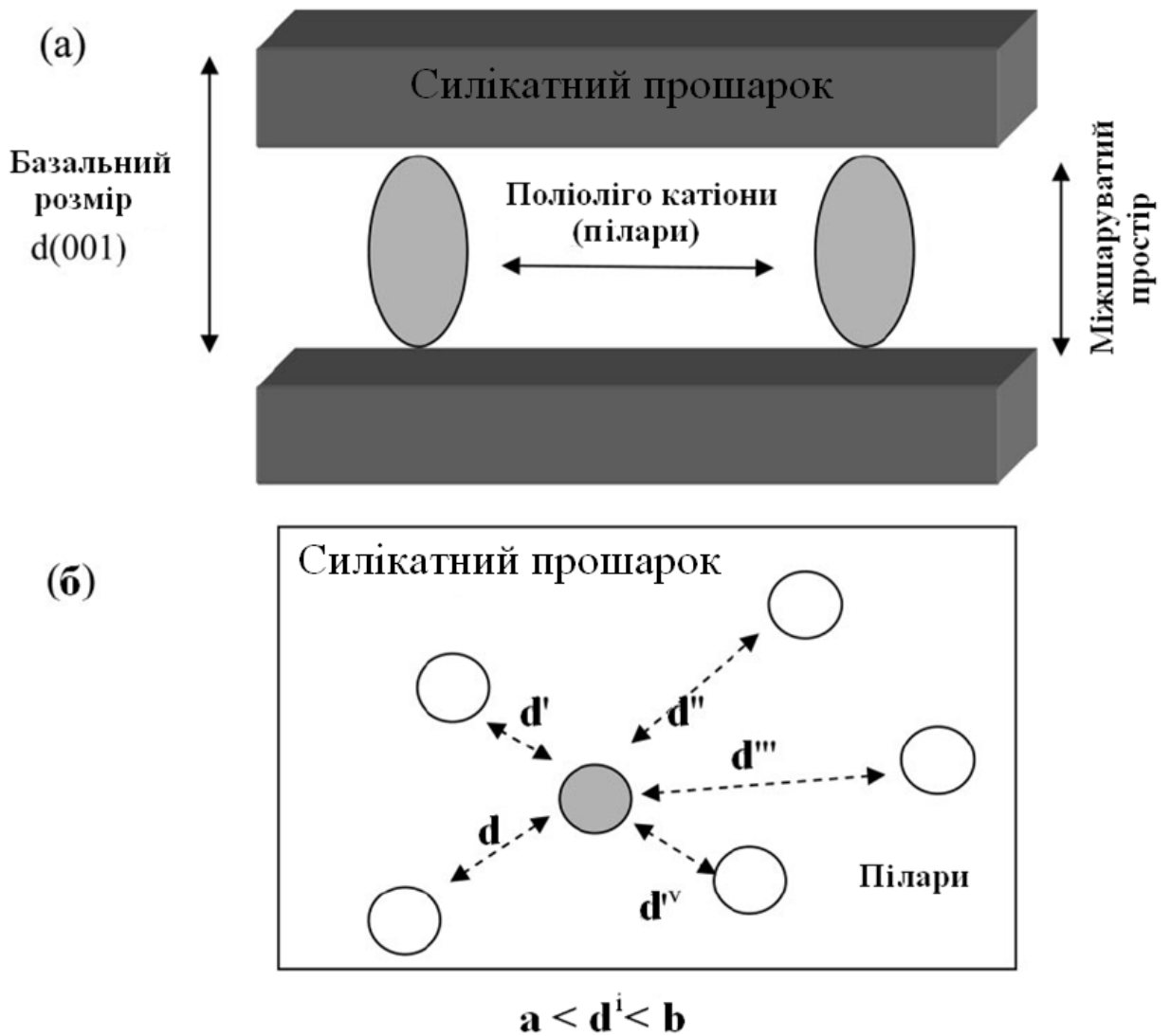
Упродовж останніх десятиліть на стовбчасті пілар-глини (PILC) вчені звертають увагу для їх використання як ефективних катализаторів та сорбентів [75-77]. Катализатори та сорбенти на основі пілар («pillaring») систем використовуються в процесах гідратації, дегідратації, етерифікації, полімеризації та ін. [76]. Термін «pillaring» часто пов'язують з синтезом шаруватих силікатних матеріалів з іммобілізованими поліолігокатіонами в їх міжшаровому просторі. Концепція пілар-матеріалів розповсюджена і на інші шаруваті матеріали, такі як аніонні глинисті матеріали або подвійні шаруваті гідроксиди та оксиди марганцю. Процес побудовано на отриманні мікро- або мезопористих термічностабільних матеріалів зі збереженням структури шарів [75].

Технологічне оформлення процесу отримання цих перспективних мікропористих матеріалів ускладнюється через дві обставини. По-перше, лабораторні способи синтезу стовпчастих глин розроблені на основі природних натрієвих бентонітів або спеціально приготовлених Na-форм монтморилоніту – породоформуєчого мінералу бентонітових глин [78,79]. На жаль, у світі є дуже мало родовищ натрієвих бентонітів. Переважна кількість промислових родовищ бентонітів, в тому числі і всі родовища в Україні, є кальцієвими утвореннями. Отримання на їх основі чистих натрієвих форм - це енергоємний процес, який вимагає застосування високошвидкісних центрифуг для багаторазового відмивання високодисперсного Na-монтморилоніту від надлишку електроліту. Крім того, в лабораторних умовах дослідники, як правило, оперували з малокоцентрованими водними дисперсіями натрієвого монтморилоніту (наприклад, 5 г·дм⁻³ [78]) і розведеними розчинами основних солей багатовалентних металів. Низьке відношення тверда:рідка фаза (Т:Р) ускладнює отримання стовпчастих глин. Тому перед дослідниками стоїть завдання розробити метод отримання

стовпчастих мікропористих сорбентів на основі кальцієвих бентонітів із застосуванням більш концентрованих розчинів і дисперсій реагентів.

Синтез модифікованих глин Al-PILC найбільш описаний в світовій науковій практиці. Олігомер, який складається з тринадцяти атомів алюмінію $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (полікатион Al_{13}) використовують в інтеркалюванні шаруватих мінералів. Отримані частинки в міжшаровому просторі можна розглядати як ультрадисперсну гідроксоалюмінієву фазу, яка представляє собою цікаву модель оксиду Al_2O_3 . В науковій літературі приводяться приклади отримання пілар-систем із солей Ti(IV), Zr(IV), Cr(III), Fe(III) або Ga(III). Що стосується глинистих матеріалів, то часто вивчаються PILC на основі смектитів (сапоніт [80], стивенсит [81], гекторит [82] і т.д.), але в меншій мірі, ніж монтморилоніт [83-86].

Хімічні властивості катіонів Ga^{3+} схожі на катіони Al^{3+} . У результаті формування поліолігокатион галію має подібну структуру до алюмінію $[Ga_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [87,88]. Цікаво, що його базальне відбивання (рис. 1.7) рівне 0,96 нм, трохи більше, ніж його аналог алюмінію. Формування поліолігокатиону Ga всесторонє описано [89,90]. Катіон галію, розташований в центральній тетраедричній позиції в оточенні 12 октаедричних атомів Al^{3+} . Таким чином, полікатиони повинні бути сформульовані у вигляді $[GaO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Використання змішаних золів Al-Ga для інтеркалювання було описано авторами, в основному, для інтеркаляції монтморилоніту [91-100] та бейделіту [101-103]. Зазначено, що процес піларування пройшов вдало так само, як і для алюмінієвого полікатиону. Проте, Ga-PILC має більш високу термічну стабільність в порівнянні з їх аналогами Al-PILC.



(а) вид збоку і (б) базальний вигляд.

Рисунок 1.7. - Схематичне зображення мікроструктури прошарків глини з піларами (PILC), із зазначенням деяких характерних параметрів.

Використання AlGa PILC в якості каталізаторів було описано для таких процесів, як ізомеризація н-гептану, [94,95] дегідрування пропану в пропен, [97] і алкілування бензолу етиленом [98]. Ці матеріали також застосовувались як носії для приготування металвмісних каталізаторів; Pt/AlGa-PILC інтеркальованого монтморилоніту, в реакції ізомеризації н-гептану [95]. Каталітичні випробування отриманого матеріалу вказують на те, що селективність змінювалась внаслідок кислотності підложки, яка залежить від вмісту AlGa-PILC.

Pt/AlGa пілари монтморилоніту і бейделіту випробувані в ізомеризаційному гідрокрекінгу декана [102]. Виявлено, що каталітична активність залежить від ступеня ізоморфного заміщення Si^{4+} на Al^{3+} в піларованих глинах.

Для вивчення кислотно-основних властивостей можна застосовувати різноманітні методи характеристикації поверхні оксидних систем, серед яких широко застосовуються тестові реакції. Серед цих процесів конверсія 2-метил-3-бутин-2-олу (MBuOH) та 2-пропанолу (iPrOH). Дегідратація MBuOH веде до утворення 3-метил-3-бутен-1-ину (MBYNE) і 3-метил-2-бутен-1-алу (пренал PRENAL) на кислотних центрах, тоді як дегідрування відбувається на основних активних центрах і утворює ацетон і ацетилен [103]. Ізопропіламін (ІПА) розкладається на пропен, диізопропіловий ефір, і ацетон. Пропен утворюється на кислотних центрах Льюїса і Бренстеда при дегідратації, формування ефіру відбувається при міжмолекулярній взаємодії. Ацетон формується в присутності основних або окисно-відновних центрів в результаті окисного дегідрування [104]. Зневоднення спиртів не вимагає сильних кислотних центрів. Перетворення кумолу перебігає через каталітичний крекінг (на сильних центрах кислот Бренстеда) і дегідрування (більше на кислотах Льюїса) з отриманням бензолу, пропілену і α -метил-стіролу, відповідно [105,106].

Характер глинистого мінералу, або вихідного матеріалу, є дуже важливим у процесі піларування, так як він визначає склад та заряд шару глинистого мінералу, а також рівень ізоморфних заміщень в октаедричних або тетраедричних сітках. Розмір і форма шарів глинистого мінералу і розміщення частинок агрегатів також впливає на цей процес. Ці механізми пов'язані з вихідною концентрацією водної суспензії глинистого мінералу. Одиночні шари і частинки можуть спостерігатися в дуже розбавлених суспензіях, в той час як агрегати утворюються в концентрованих дисперсіях. Природні набрякаючі глинисті мінерали, використовувалися як матриці-носії,

оскільки перший крок у піларуванні є інтеркаляція пілар-агенту до катіонообмінної ємності глинистого мінералу.

Інтерес до вивчення сапоніту та стивенситу (в основному синтетичного) збільшився в останні кілька років [107-113] у зв'язку з локалізацією заряду у його тетраедричних сітках, що призводить до підвищення кислотності поверхні глинистого мінералу, а також дозволяє досліджувати механізм процесу піларування.

Природа обмінного катіону початкової форми глинистого мінералу є ще одним важливим фактором у процесі піларування. У більшості випадків для синтезу застосовують Na-обмінну форму смектиту. Це пов'язано з тим, що вона гарно диспергується у воді. У деяких випадках глинисті мінерали перед застосуванням очищають кислотною активацією. Оскільки домішки, призводять до формування неоднорідного розподілу частинок за розмірами, цей процес трудомісткий і займає багато часу, перевагою до цього є використання синтетичних глинистих мінералів, які зазвичай після синтезу однорідні за хімічним складом та вдало застосовуються як матриці носіїв пілар-агентів [114-117].

1.5.1. Поліолігокатіон $(Al_{13})^{7+}$, як продукт гідролізу

Склад Al-пілар-агенту залежить від умов приготування, ступеню гідролізу або основності (відношення OH/Al). Контролюючи рН розчину можна змінювати характер та вид катіону Al. Контрольований гідроліз солей алюмінію призводить до утворення ряду частинок, таких як $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ мономерів і декількох полімерів.

Катіон $[Al^{IV} Al^{VI}_{12} O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ позначається як Al_{13} (рис. 1.8). Його псевдосферична структура була встановлена за допомогою рентгенівської кристалографії, використовуючи добре окристалізований сульфат Al_{13} [118]. Геометрична структура вперше була виведена з рентгенограм Ж.Ф. Кеггіном у 1934 р. [119], ім'ям якого названо цю структуру.

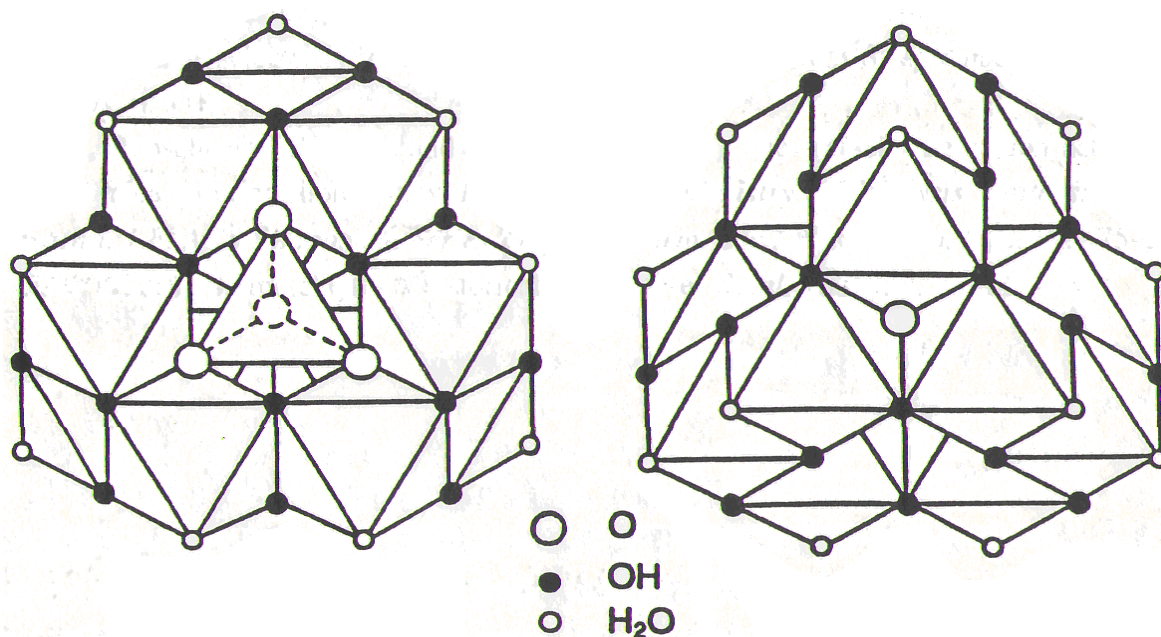


Рисунок 1.8. - Схематичне зображення структури Кегенівського катіону Al_{13} (тридекамерний комплекс) [119].

Структуру катіону Al_{13} також аналізували за допомогою інших методів, в тому числі рентгенівських променів малих кутів розсіювання, спектроскопії комбінаційного розсіювання світла і розсіювання світла. За допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) показано, що зображення кристалів Al_{13} мають чотиригранну симетричну структуру [120].

Найбільш вивчений полікатіон алюмінію ($[Al^{IV} Al^{VI}_{12} O_4 (OH)_{24} (H_2O)_{12}]^{7+}$). На ряду з цим були зареєстровані і інші олігомерні структури [121]. Кінетика розпаду катіонів Al_{13} вказує на утворення дефектних димерів Al_{13} ($Al_{24}O_{72}$), які утворюються після тривалого процесу теплового старіння. При певних умовах (NH_3), може стабілізувати катіони Al_{13} і вони в подальшому самоконденсуютьчись утворюють катіони Al_{26} [122]. Широке розмаїття олігомерних сполук утворено з Al_{13} , нещодавно були отримані подібні сполуки і для іонів Ga та In. [123].

Золі інших елементів, наприклад, Zr, Cr і Fe, які потенційно здатні формувати олігомерні сполуки, розглянуті у спеціальному виданні журналу «Catalysis Today» під редакцією Burch [124]. Посилання, пов'язані з іншими

елементами, такими як Be, Mg, Ti, Nb, Ta, Mo, Ni, Cu, B, Si, і Bi поліолігокатіонів, були згадані в огляді Bergaya [125].

Інтеркаляція (піларування) глинистих мінералів розчинами, які містять два поліолігокатіони, досліджена в 1980 роках. Один із олігомерних катіонів, як правило, Al. З метою поліпшення термічної стабільності, адсорбційних та каталітичних властивостей до поліолігокатіону додають другий неорганічний катіон у різних молярних співвідношеннях [126].

Включення перехідних металів, таких як Zr, Ga, Cr, Fe, Cu, Mo, Ru і лантаноїдів, в олігомерний катіон Al_{13} змінює фізико-хімічні властивості синтезованих піларованих глин (PILC).

В 1991 р. [127] синтезовані та вивчені змішані олігомерні катіони Al_{13} не тільки з La, Ce, Pr і Nd. На відміну від La та Ce, два останніх лантаноїди не утворюють олігомерних катіонів.

Швидке зростання у використанні змішаних олігомерних катіонів пов'язано з попитом на поліпшення властивостей утворених PILC. Зокрема, термостабільність AlMe-PILC більша, ніж у класичних Al-PILC глинистих мінералів.

Багато робіт присвячено змішаним пілар-агентам без вмісту алюмінію, таких як Fe-CrPILC [128], Fe-ZrPILC [129] і CrPILC [130].

У літературі наведені приклади використання комплексів металів, як пілар-агентів. Багато із цих комплексів включали в себе хлориди перехідних металів, таких як ніобій, тантал, молібден [131] та олово [132].

Описані піларовані глинисті мінерали, отримані з неорганічно-органічних пілар-агентів. Координаційні сполуки, металоорганічні комплекси, поверхнево-активні речовини та полімери були джерелом органічного вуглецю в олігомерному агенті [126].

В ранніх роботах Лопперта та ін. [133] та в роботах Пінавая [134] наводяться приклади синтезу PILC з металоорганічними комплексами, їх термічна стабільність не є високою, оскільки C-C зв'язок руйнується при

температурі близько 673 К. Піларовані глини можуть набухати у водному середовищі і інтеркальовані комплекси схильні до вторинного іонного обміну.

Інтеркальовані змішані металоорганічні комплекси були трансформовані в оксидні частинки золю при прожаренні [135]. Це призвело до утворення пілар-агенту, сформованого скупченням частинок SiO_2 і TiO_2 , охоплених на їх поверхні. Разом з тим, інтеркалюючі золі з двома поліолігокатіонами із органічним структуроформуючими агентами надали можливість отримати змішані SiO_2 і TiO_2 пілар-агенти.

1.5.2. Отримання катіону із структурою Al_{13}

Прекурсор Al_{13} можна отримати трьома основними методами:

1. Широко застосованим методом є гідроліз водних розчинів солей алюмінію $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ розчином NaOH або твердим Na_2CO_3 . Домінуючим катіоном при цьому процесі, є Al_{13} , при концентраціях реагентів від 10^{-1} до $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ та співвідношенні $\text{Al}/\text{OH} = 2,0-2,2$ [136,137]. Для отримання Al_{13} використовуються солі з іншими аніонами, крім хлориду.
2. Другий спосіб включає розчинення металевого алюмінію [138] в HCl або у водному розчині AlCl_3 , рН якого є кислим через дисоціацію молекул води, викликану високою поляризацією катіону Al^{3+} .
3. Третій спосіб включає електроліз розчину AlCl_3 , отримуючи чистий Al_{13} з відношенням $\text{OH}/\text{Al} = 2,4$ [139].

Цей спосіб отримання явно має першорядне значення. На формування чистого монодисперсного Al_{13} в розчині впливають багато інших факторів, такі як природа і початкова концентрація реагентів, ступінь гідролізу (співвідношення OH/Al), швидкість додавання реагентів, температура і час старіння гідролізованих розчинів.

1.5.3. Методи піларування в розбавлених та концентрованих дисперсіях

Класичний метод піларування включає два послідовних етапи. По-перше, це інтеркаляція пілар-агенту. Це робиться шляхом повільного додавання розведеного золю попередника до вже підготовленої розведеної суспензії глинистого мінералу (рис. 1.9). Властивості інтеркальованого глинистого мінералу залежать від природи катіону металу, умов гідролізу і типу глинистого мінералу. Важливими параметрами цього процесу є тривалість старіння, температура, режим відмивання (фільтрація або діаліз), сушка (при кімнатній температурі або сублімаційне сушіння). [140]. Другий етап полягає в нагріванні інтеркальованого глинистого мінералу. Температура нагріву в повітрі або в закритому реакторі з потоком газу, а також тривалість і швидкість нагріву сильно впливають на властивості отриманого матеріалу.

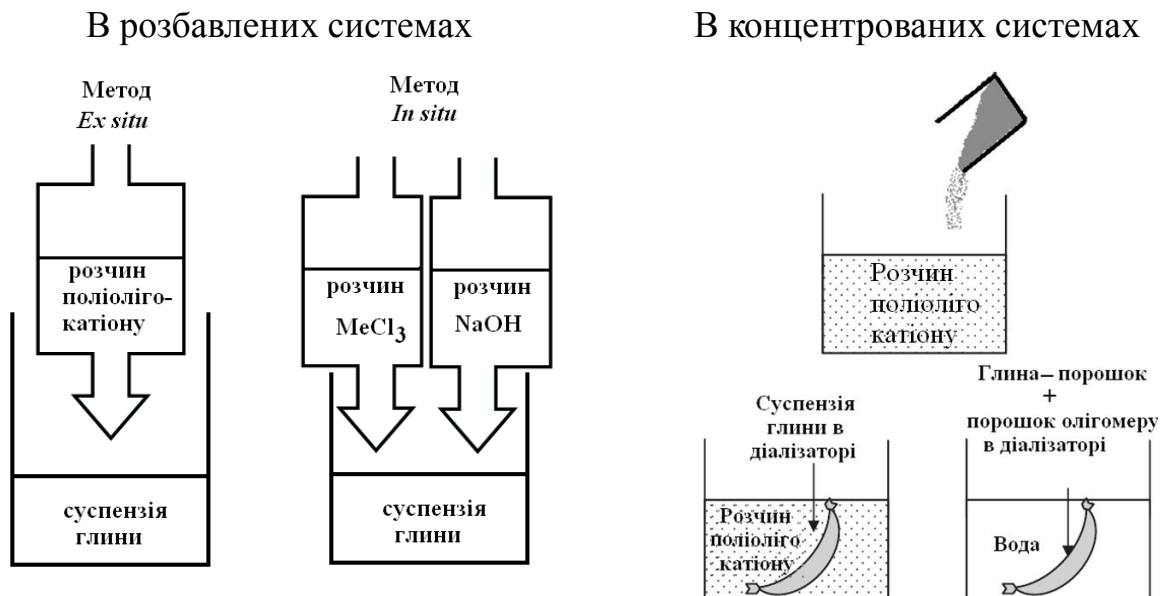


Рисунок 1.9. - Схематичне порівняння методів піларування [140].

Заряд ($7+$) катіона Кеггена Al_{13} в розчині змінюється шляхом гідролізу і після інтеркаляції та прожарення. Остаточний заряд піларів є змінною величиною, але близький до величини ($4+$). Оскільки кожен із зазначених параметрів робить деякий вплив, порівняння даних, отриманих різними

методами є складним. Різні піларовані глини (PILC) зазвичай характеризуються їх міжшаровим простором (вимірний методом PCA) та питомою поверхнею і поруватістю. Варіанти класичного методу були описані багаторазово, але всі ці процедури споживають велику кількість рідини. Одна процедура бере участь в *in situ* гідролізі обмінних катіонів у міжшароватому просторі і, отже, потребує попереднього обміну глинистого мінералу з відповідним катіоном, але це не дає можливості отримати задовільні матеріали [86, 141,142]. Інший варіант включає додавання розведеного розчину солі металу та гідролізного агенту одночасно до розведеної суспензії глинистого мінералу (рис. 1.10). При цьому золь металу, як передбачається, утворюється безпосередньо в суспензії міжшарового простору глинистого мінералу. Швидкість додавання цих розчинів необхідно ретельно контролювати таким чином, щоб кінцева величина рН середовища не змінювалася швидко з додаванням кожної краплі двох компонентів. Це досягається інтенсивним перемішуванням з дисперсією глинистого мінералу, яка повинна залишатися прозорою впродовж всього часу синтезу. Крім того, не показуючи жодних ознак осадів, цей метод займає менше часу, ніж попередні, оскільки інтеркаляції не потрібно готувати окремо та він не потребує ніякого попереднього обміну вихідного глинистого мінералу.

Процес інтеркаляції при температурі навколишнього середовища та ультразвуковій обробці Са-форми монтморилоніту з золем алюмінію надав можливість отримати PILC з поліпшеними текстурними властивостями і матеріал при цьому набув високої термічної стабільності [143,144].

Мікрохвильове опромінення можна використовувати як технологічно виправданий швидкий метод скорочення часу інтеркаляції по відношенню до традиційних методів [145].

1.5.4. Особливості інтеркаляції синтетичних шаруватих глинистих мінералів смектитової групи

Стивенсит є одним з глинистих мінералів смектитової групи, що використовується для приготування гетерогенних каталізаторів [146]. Хороша здатність до розбухання та висока катіонообмінна ємність дозволяють приготувати каталітично активні форми цього мінералу. Природний стивенсит, один із мінералів смектитової групи, який має формулу $\{N_{x/z}^{z+}(M^{2+}_{6-x} \cdot x)[Si_8]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O\}$. Кристалічна будова стивенситу визначає його фізико-хімічні і каталітичні властивості (рис.1.10).

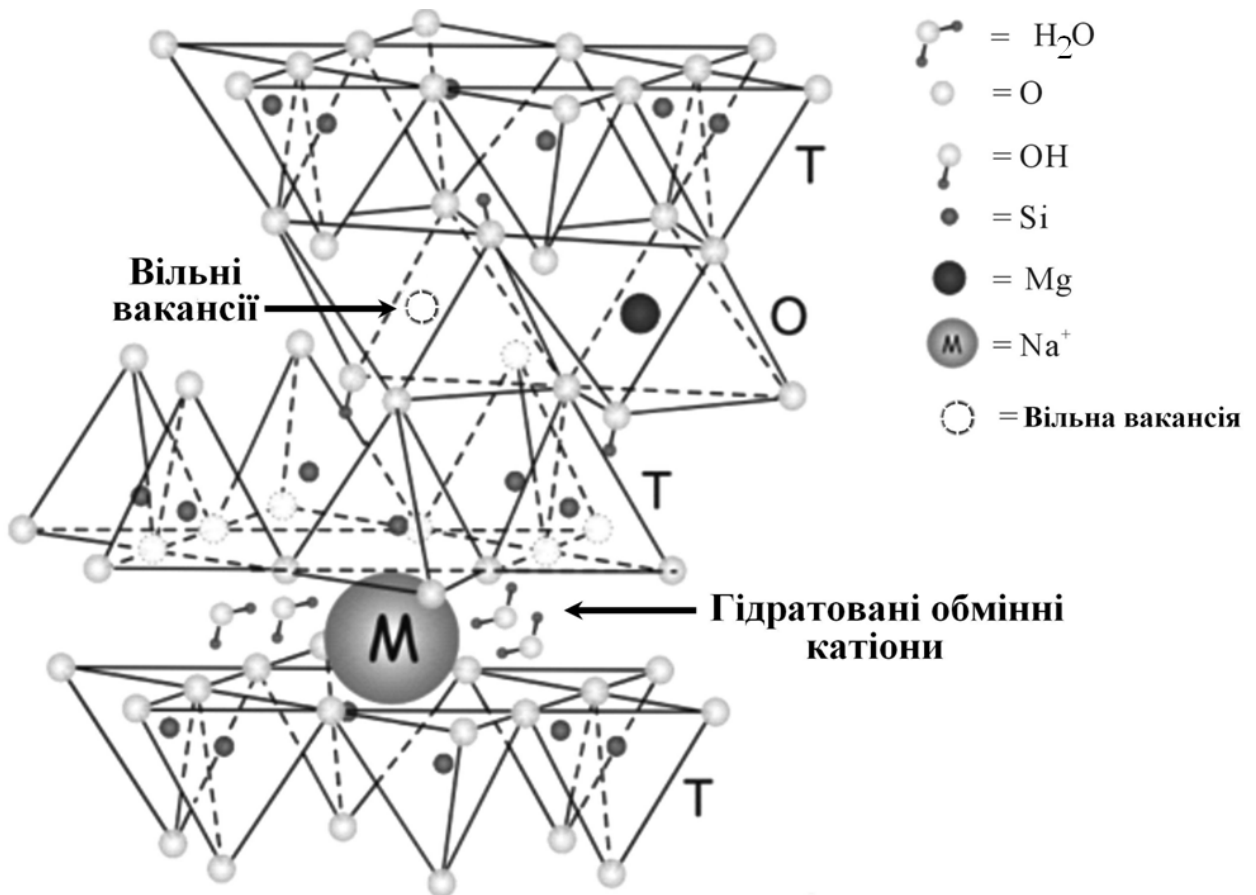


Рисунок 1.10. - Схематичне зображення структури стивенситу [146].

Нескомпенсований негативний заряд елементарної комірки виникає внаслідок присутності вакантних позицій у октадричних сітках [72,73].

Таким чином, головна відмінність стивенситу від інших мінералів смектитової групи полягає в різній локалізації нескомпенсованого заряду. В

свою чергу це впливає на катіонообмінні властивості та силу кислотних центрів поверхні мінералу.

Присутність кислотних центрів на поверхні стивенситу відкриває можливість використання цього матеріалу у кислотно-основних каталітичних процесах. Поряд з цим відмінності в хімічному складі та хімії поверхні дозволяють цілеспрямовано змінювати селективність каталізаторів на основі вказаного смектиту. Наявність активних центрів різної природи і сили відкриває великі можливості використання синтетичних глин в широкому колі хімічних процесів.

Хоча PILC матеріали привертають багато уваги протягом останніх 50 років, зокрема в галузі комерційних каталізаторів, вони ще не були використані. Однією з причин є те, що процес синтезу, розроблений в лабораторних умовах, важко масштабується до промислових масштабів. Процес займає багато часу і потребує великих обсягів рідких і повітряних розділень величезних кількостей глинистих мінеральних суспензій шляхом центрифугування або фільтрації. Для отримання пілар-глинистих систем в промислових масштабах вищезгадана методика синтезу повинна бути спрощена. Зокрема, обсяги усіх реагентів повинні бути значно зменшені.

В 1988 р. Vaughan D.E.W. першим запропонував проводити процес піларування глинистих мінералів, додаючи мінерал у вигляді порошку в розчин поліолігокатіону металу з отриманням 40 %-ної суспензії корисного продукту [122]. При такій високій концентрації глинистий мінерал або гель не розшаровується. Інтеркалювання також може бути досягнуто шляхом розміщення концентрованої суспензії глини та розчину інтеркаляту, приготовлених *ex-situ* в діалізаторі [147-149]. Використання концентрованих суспензій глини [150] надало можливість знайти інші неописані раніше форми поліолігокатіонів алюмінію, крім іону Кеггена.

Ферині та інш. [148] порівняли результати, отримані класичним методом розведеної суспензії з використанням методів порошкових глин, концентрованих суспензій глинистих мінералів в діалізаторах. Після

неодноразових процесів відмивки і центрифугування з інтеркалятом та суспензією глинистого мінералу і нагріву осаду було виявлено, що PILC, приготовлені останніми двома методами, легше подрібнювати, ніж продукт, отриманий шляхом використання класичного методу.

Промивання концентрованих суспензій або паст шляхом діалізу полегшує відновлення інтеркальованих глинистих мінералів [151-153] і кількість циклів промивки зменшується. Тим не менш, всі ці процедури досі використовують розбавлений метод піларування з великою кількістю рідини.

Виготовлено кілька дослідно-промислових партій з збільшеними концентраціями синтезованих PILC. Al-PILC і Al/Fe-PILC отримано в невеликій пілотній установці в Національному технічному університеті Афінів (NTUA), використовуючи 2 % дисперсію глинистого мінералу і відносно розбавлені розчини олігокатіонів Al(Fe) [154]. Синтезували Ti-PILC в експериментальних кількостях, використовуючи співвідношення:

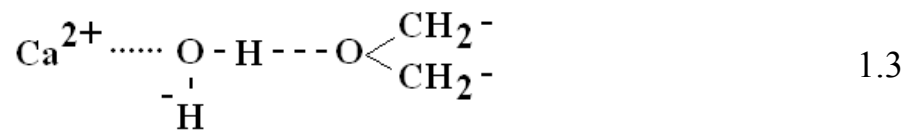
$\text{HCl/Ti} = 2,5$ моль/моль, $\text{Ti/глина} = 15$ ммоль/г, $\text{H}_2\text{O/глина} = 0,75$ кг/г [155].

Вісенте і Ламберт [156] запропонували новий метод синтезу інтеркалятів шляхом розміщення глини у вигляді порошку в діалізній трубці з концентрованим розчином. Ця сполука була отримана при взаємодії оксиду алюмінію з хлоридом алюмінію, але причина утворення поліолігокатіону не було з'ясовано.

В останні роки, запропоновано нові підходи, до інтеркалювання в концентрованих середовищах, такі як синтез катіонів Кеггіна з концентрованого металсолевого розчину [157-160] та отримання твердого прекурсора із сульфатних осадів [161]. Використання концентрованих дисперсій та мікрохвильових печей або ультразвукової обробки під час стадії інтеркаляції надало можливість отримати позитивний результат під час синтезу [162-165], хоча цей метод споживає додаткову кількість енергії [166]. Це важливий висновок, враховуючи, що використання високо концентрованих розчинів солей металів вимагає більш низьких

співвідношень ОН/метал при гідролізі, для запобігання осадження гідроксидів металів.

В основі розробленого методу отримання стовпчастих глин на основі іонообмінної Са-форми монтморилоніту лежить його попередня обробка водним розчином поліетиленгліколю (ПЕГ). Макромолекули цього неіоногенного полімеру проникають в міжшарові проміжки мінералу, утворюючи з обмінними катіонами комплекси типу [167]:



Міжшаровий проміжок в результаті адсорбції ПЕГ на внутрішній поверхні Са-монтморилоніту стає $\Delta d = 2,04 - 0,94 = 1,10$ нм, де 2,04 нм - базальне відбивання на дифрактограмі відповідає площині d_{001} , яке відповідає сумі товщин першого шару і сполуки включення (Са-монтморилоніт + ПЕГ) [167,168], 0,94 нм - товщина алюмосилікатного шару монтморилоніту.

1.6. Кристалохімічна будова та природа активних центрів поверхні каркасних металосилікатів

В останні роки цеоліти займають велике значення як каталізатори та носії каталізаторів різноманітних процесів. Велика питома поверхня (400-800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) та структура пор визначають їх особливу придатність у якості селективних адсорбентів [26]. Порівняно з аморфними алюмосилікатами цеоліти мають високу термостабільність і легко модифікуються.

Цеоліти алюмосилікатами із загальною формулою:



де Me^{n+} – катіон з зарядом n ; M – модуль, що дорівнює мольному відношенню $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Зазвичай цеоліти (молекулярні сита) синтезують гідротермальним методом виходячи з водних розчинів [169]. Цей підхід відомий тривалий час і

використовується в промисловості для синтезу каталізаторів і керамічних порошків. У літературі наведено численні приклади, що описують гідроліз катіонів металів у розведених розчинах [170], але значно більше зустрічається інформації щодо утворення поліядерних частинок при концентрації розчинів вищій ніж $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, хоча в цілому ці умови є найбільш придатними для синтезу твердих фаз. При цьому одна з головних проблем синтез полягає в тому, що вода виступає в ролі ліганда і розчинника. Велике число олігомерних частинок утворюється при синтезі одночасно. Вони знаходяться в стані швидкої зміни рівноваги, і складно передбачити хід процесу нуклеації твердої фази при синтезі. Зазвичай при цьому ключовим параметром є рН реакційного середовища, однак для того щоб отримати бажаний результат, зазвичай додають у реакційне середовище аніон, катіон та структуроутворюючий агент [169,171]. Всі синтези протікають у водному середовищі, в яких вода проявляє дуже специфічні властивості реагента та розчинника.

Молекула води має великий дипольний момент (1,84 Дебая), і у рідкому стані вона володіє значною діелектричною сталою ($\epsilon = 80$). Отже вода є гарним розчинником для більшості іонних сполук. Вона розриває полярні зв'язки (іонна дисоціація), а дипольні молекули води сольватують катіони і аніони. Молекула води - це кислота Льюїса, яка діє через її молекулярну орбіталь. Вона реагує з катіонами металів M^+ (кислоти Льюїса) за кислотно-основною реакцією, утворюючи OH_2 , OH^- або O^{2-} ліганди. Рівновага гідролізу відповідальна за поведінку катіонів у напрямку конденсації. Отже, важливо знати хімічну природу гідратованих частинок в залежності від таких параметрів як рН, температура або концентрація.

Кристалічна будова цеолітів значною мірою визначає їх фізико-хімічні і каталітичні властивості. Основними елементами структури цеолітів є тетраедричні групи SiO_4 і AlO_4 , які з'єднані між собою спільними іонами кисню. За правилом Льовенштейна зв'язок між двома групами $(\text{AlO}_4)^-$ нестійкий. Заміщення груп SiO_4 групами $(\text{AlO}_4)^-$ обумовлює від'ємний заряд

каркасу, який компенсується обмінними катіонами. Цеоліти можна розглядати як солі висококонденсованих твердих кислот, аніонний каркас яких визначає кристалографічний характер цеоліту. Алюмосилікатний каркас має порожнини та канали визначеної величини та форми. В них знаходяться катіони і молекули води, які у деякому ступені рухливі, що робить можливим іонний обмін на глибоку зворотну дегідратацію. Вхідні вікна порожнин ($0,3\div 1$ нм) обумовлюють молекулярно-ситові властивості цеолітів. Цеоліти досить поширені в природі та велика їх кількість отримана синтетично. Особливий інтерес для каталітичних процесів мають цеоліти ZSM-5 (структура типу MFI), морденіт (MOR), Beta (BEA) та Y (FAU). Наприклад, характеристичним елементом структури фожазиту (Y) є содалітова комірка, яка являє собою кубооктаедр, який складається з 24 іонів Al^{3+} і Si^{4+} та 36 іонів O^{2-} . Іони алюмінію і кремнію знаходяться у вершинах кубооктаедру (рис. 1.6), а іони кисню на ребрах. Содалітові комірки можуть бути зв'язанні одна з одною різними способами. Структура типу Y отримується при з'єднанні комірок гексагональними гранями [рис.1.11, FAU]. При такому з'єднанні кубооктаедрів утворюються великі за розміром порожнини ($7,4 \text{ \AA}$). Цеоліти структурних топологій MFI і MOR, утворених однаковими вторинними структурними одиницями (відкрито-розгалужене п'ятичленне ізольоване кільце), відрізняються розміром каналів. У цеоліті MFI вони сформовані 10-членними кільцями з діаметром $5,3\times 5,6$ та $5,1\times 5,5 \text{ \AA}$, в той час як морденіт має великі вікна (12-членне кільце, $6,5\times 7,0 \text{ \AA}$), та вузькі еліптичні канали, що обмежені 8-членними кільцями з розміром $2,6\times 5,7 \text{ \AA}$. Основними структурними одиницями цеоліту BEA є 5-3 циклічно-розгалужені п'ятичленні ізольовані кільця, з'єднані між собою двома квадратними гранями, утворюючи при цьому канали з розміром $7,6\times 6,4$ та $5,5\times 5,5 \text{ \AA}$.

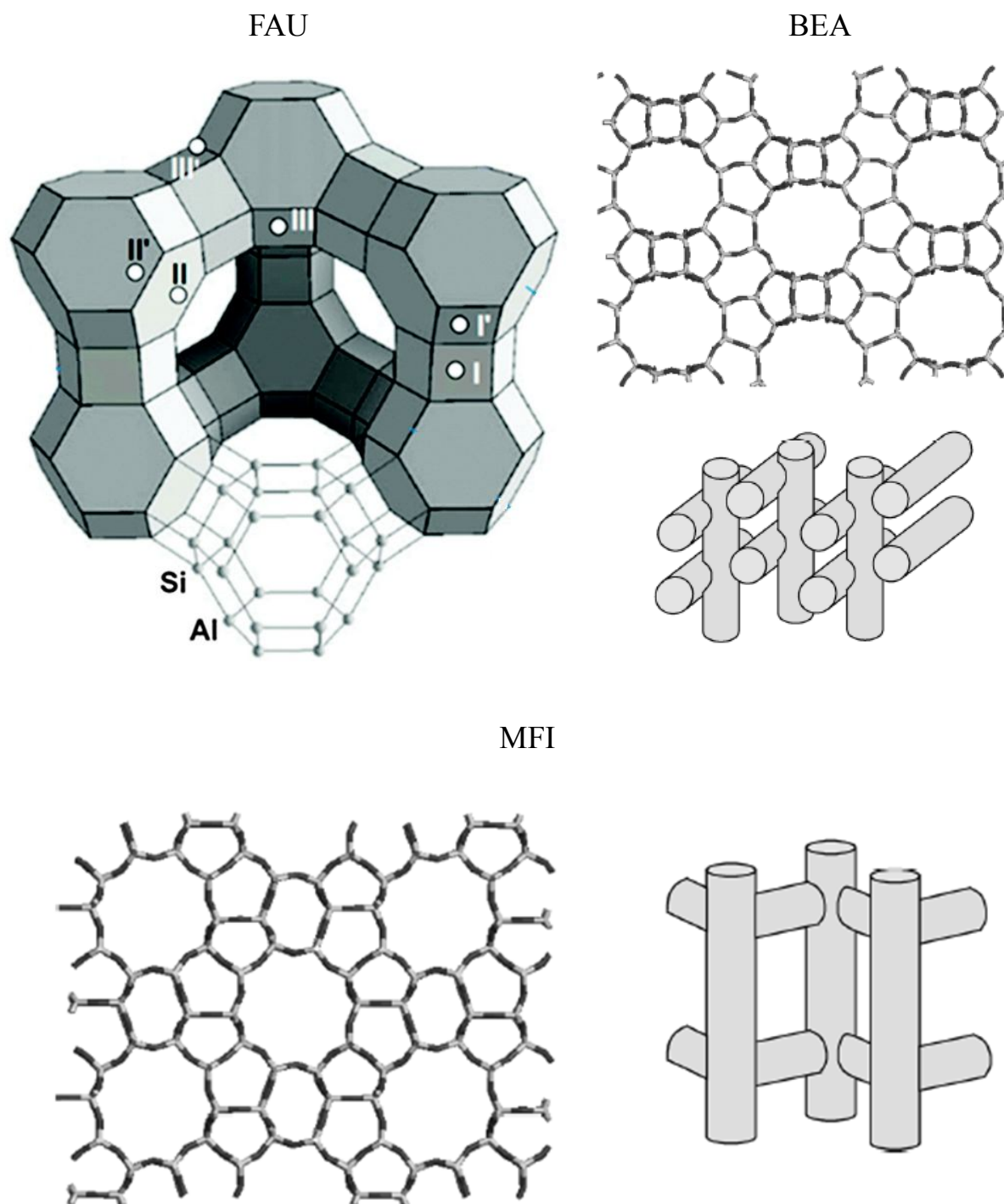


Рисунок 1.11. - Структури цеолітів [171].

Вперше синтез цеоліту ZSM-5, кристалічну будову якого відносять до $R\bar{3}m$ орторомбичної просторової групи, був описаний у 1978. Просторові значення сталих його кристалічної ґратки становлять: $a = 20,1$, $b = 19,9$ та $c = 13,4$ А [172]. На рис 1.3 представлено схематичне зображення поруватої будови цього цеоліту у кристалографічному напрямку (d_{100}), вздовж якого 10-

членні кільця перетинаються з синусоїдальними каналами. Систему каналів утворюють прямі канали, розташовані паралельно осі (010) з 10-членними вікнами з розміром $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, та синусоїдальні канали, орієнтовані вздовж осі (100) з 10-членними вікнами розміром $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$. Кут зв'язку між атомами кисню та тетраедрами (зв'язок O-T-O) змінюється в межах 105° і 113° , середнє значення становить $109 \pm 2^\circ$. Серед кутів зв'язку тетраедр-кисень-тетраедр (T-O-T), двома найбільш лінійними є при $176,2^\circ$ та 178° . Молекули тетрапропіламоній гідроксиду (TPA), що є найбільш поширеним структурокеруючим агентом (темплатом), локалізуються переважно в місцях перетинання обох типів каналів [173]. У випадку іншого агента - тетрапропіламоній броміду (TPABr) локалізація темплату відрізняється [174]. Повністю силікатна форма ZSM-5, яка носить назву силікаліт, є гідрофобним матеріалом, і за допомогою цього цеоліту можна екстрагувати органічні молекули з води. Дефектні гідроксильні групи є причиною слабкої гідрофобності силікаліту, проте їх заміщення іонами фтору дозволяє отримати матеріал з виключно високою гідрофобністю [173]. Окрім можливості зміни хімічного складу в широких межах, цеоліти типу MFI можуть бути отримані у вигляді нанокристалів, монокристалів, мембран або тонких плівок.

Цеоліти, як і шаруваті металосилікати, мають протонодонорні (центри Бренстеда, БКЦ) та електроноакцепторні (апротонні центри Льюїса) поверхневі кислотні центри. Протонодонорні центри (БКЦ), утворені поверхневими силанольними групами та молекулами води, які координовані обмінними катіонами [67,70]. Льюїсовськими кислотними центрами (ЛКЦ) є трьохкоординовані катіони алюмінію, утворені внаслідок розривів у тетраедричних сітках, які містять катіони Al^{3+} (рис. 1.12) [72]. Поверхневі силанольні групи розташовані головним чином на бокових гранях кристалітів і мають різну кислотну силу. Si-OH групи (рис. 1.12, схема II) проявляють слабку кислотність [74]. Нестехіометричні заміщення в тетраедрах або в октаедрах, сусідніх з цими групами, суттєво впливають на електронну

хмаринку іонів кремнію, що викликає поляризацію гідроксильних груп і тим самим сприяє підвищенню їх кислотної сили (рис. 1.12, схема III) [74].

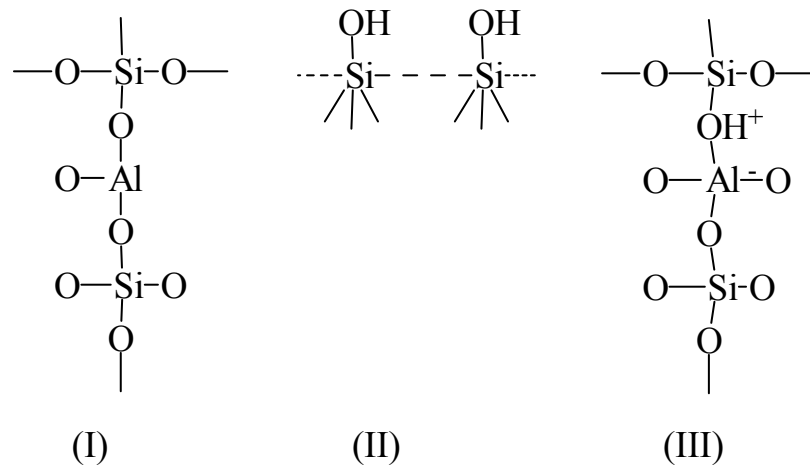


Рисунок 1.12. - Схематичне зображення активних центрів поверхні металосилікатів [74].

Координаційно-ненасичені трьохвалентні катіони, передусім Al^{3+} , розташовані на бокових гранях кристалів, є сильними кислотними центрами Льюїсовського типу і можуть викликати протолітичну дисоціацію сорбованих молекул води (рис. 1.13), внаслідок чого вони трансформуються в центри Бренстеда:

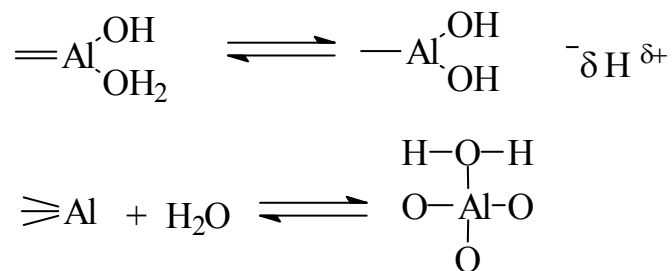
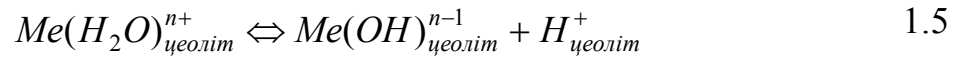


Рисунок 1.13. - Механізм трансформування активних центрів поверхні алюмосилікатів [69].

Як було вже відмічено, БКЦ також утворюються в результаті дисоціації молекул води, координованих обмінними катіонами, які в дегідратованому стані формують ЛКЦ.

Рівновага дисоціації:



залежить від поляризуючої сили катіону Me^{n+} та від сили електростатичного поля аніонної ґратки матриці. Внаслідок дегідратації алюмосилікатів при їх термічній обробці протонодонорні центри трансформуються в ЛКЦ [69]. Тому при підвищених температурах, коли утворюються дегідратовані фрагменти, на поверхні співіснують обидва типи кислотних центрів - БКЦ і ЛКЦ. Співвідношення кількості цих центрів залежить від ступеню упорядкованості кристалічної ґратки, локалізації ізоморфних заміщень, природи обмінного катіону та ступеню гідратованості поверхні [72].

Під час синтезу цеоліти здебільшого отримують у лужній формі. Центри Бренстеда можна створити шляхом іонного обміну іонів лужних металів на протони при обробці цеоліту кислотою. Необхідно тільки слідкувати щоб під дією кислоти не руйнувалась кристалічна ґратка. Щоб зменшити видалення алюмінію з каркасу цеоліту (деалюмінівання) або можливого руйнування ґратки, водневу форму цеоліту отримують термічним розкладанням амонійної форми, яка утворюється при обміні іонів лужних металів на іони NH_4^+ . Центри Бренстеда можуть утворюватись також при дисоціації води на введених шляхом іонного обміну багатозарядних катіонах.

1.7. Кристалохімічна будова та природа активних центрів аніонообмінних синтетичних глин

Оскільки жива матерія складається із біологічних наномашин і наноструктур, біологія і медицина може бути гарним полем для застосування нанотехнологій [176]. Зокрема, поєднання двовимірної шаруватої структури і техніки інтеркаляції пропонує нову область для розробки наногібридів з необхідною функціональністю. Наногібриди мають функції композитів і більшість біомолекул (нуклеозидні монофосфати), які негативно заряджені, можуть бути включені в міжшаровий простір, як зарядкомпенсуючі аніони.

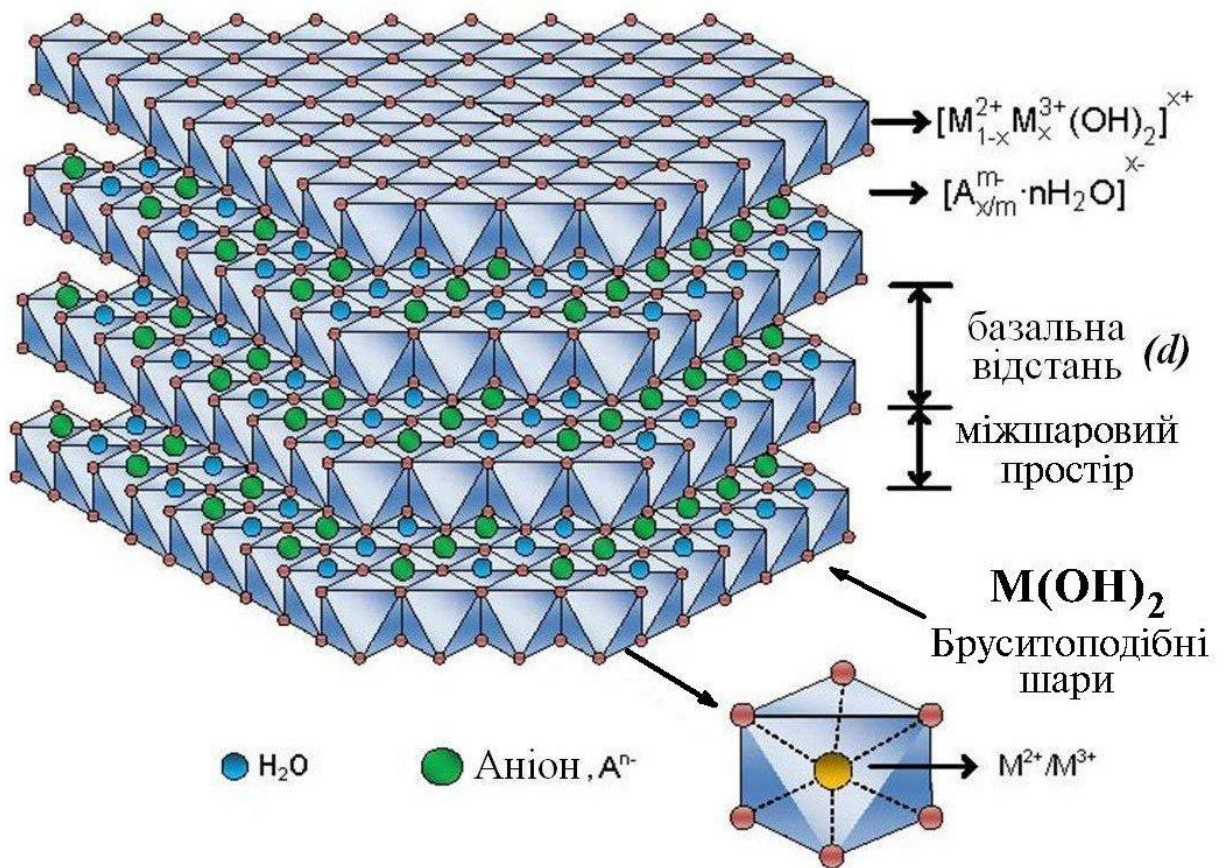
Аніонообмінні глини (природний мінерал гідроталькіт), синтетичний аналог в науковій літературі має назву – шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ). Основоположний мінерал цього сімейства є гідроталькіт (Hydrotalcite) з хімічною формулою $Mg-Al-CO_3$. ШПГ мають технологічне значення в каталізі [177-181], технології поділу, оптиці, медицині та нанокompозитному матеріалознавстві [182].

Шаруваті подвійні гідроксиди - широкий клас неорганічних шаруватих сполук основного характеру з високою іонообмінною аніонною здатністю. ШПГ також відомий як гідроталькіт за рахунок структурної подібності з природним мінералом з формулою $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Гідроталькіт в своїй структурі має укладені один на одного бруситові шари $[Mg(OH)_2]$, які з позитивним залишковим зарядом, який виникає від часткового ізоморфного заміщення катіонів Mg^{2+} на катіони Al^{3+} . Цей позитивний надлишковий заряд врівноважується карбонатними аніонами, які розташовані в міжшаровому просторі (рис. 1.14) [183,184]. Природний гідроталькіт було вперше описано Hochstetter [185] в 1842 р. і синтезовано 100 років по тому Feitknecht [186]. В останні роки численні публікації пов'язані з синтезом та застосуванням ШПГ [187-198]. Вони представлені загальною формулою $[M^{z+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{b+} [A^{n-}_{b/n}] \cdot nH_2O$, де M – двовалентний чи трьохвалентний катіон металу, A - міжшаровий аніон, $b = x$ або $2x-1$ відповідно для $z = 2$ або 1 . Міжшаровий аніон може мати будь-який заряд компенсації та за своєю природою органічний або неорганічний [199]. Особливий випадок, коли міжшаровий аніон є гідроксид-іоном (OH). Цей клас сполук називаються сполуки Мейкснера (Meixner), $Mg^{2+}_6Al^{3+}_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [200].

ШПГ синтезують за допомогою таких прямих методів як: спільне осадження [199], «золь-гель» синтез [201], реакції у твердому стані [202], реакції перетворення солі в оксид [192], гідротермальний [203] і електрохімічний синтез [204]. Непрямі методи включають в себе всі синтези, щоб використовувати ШПГ, як попередника. Прикладами цього є аніонообмінні методи, такі як прямий обмін аніону [205], аніонообмінні за

впливом кислот з видаленням «гостей» із прошарку [206] і аніона обміну ПАР [207], аніонні методи включають розшарування (трансформацію будови) [208] і метод реконструкції ШПГ [209, 210].

В даний час зростає інтерес до ШПГ, завдяки їх унікальним властивостям як каталізаторів та носіїв каталізаторів [211], речовин, що знижують кислотність [212, 213], аніонних пасток [214, 215], антипіренів [216], стабілізаторів полімерів [217], молекулярних сит [218], іонітів та адсорбентів [219]. Нові галузі застосування: медицина [220], тонкі плівки [221], провідні матеріали [222], електроди [223,224], протектори корозії [225-227].



Де $0 < x < 1$

Рисунок 1.14. - Схематичне зображення кристалічної будови гідроталькиту [191].

Однією з переваг ШПГ серед шаруватих матеріалів є велика кількість можливих композицій і поєднань метал-аніон, які можна синтезувати.

Гідроталькітоподібні матеріали (ГТ) мають високу аніонообмінну ємність, 2,4 - 4,1 мк-екв• г⁻¹, яка залежить від їх хімічного складу [191].

Практично немає обмежень для аніонів, які можуть компенсувати позитивний заряд в бруситовому прошарку. Єдина проблема може бути пов'язана з отриманням чистих або добре окристалізованих матеріалів. Наприклад, при синтезі ШПГ з аніонами, відмінними від карбонату, дуже важко уникнути забруднення від присутності в навколишньому середовищі і в водному розчині CO₂.

Шаруваті подвійні гідроксиди містять наступні відомі аніони в міжшаровому просторі:

- неорганічні:

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, ClO₃⁻, IO₃⁻, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, WO₄²⁻, CrO₄²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [SiO(OH)₃]⁻;

- гетерополікислоти: (PMo₁₂O₄₀)³⁻, (PW₁₂O₄₀)³⁻ та інші;

- органічні: адипінова, щавлева, бурштинова, малінова, себацінова, 1,12-додекандікарбонова кислоти, ацил і арилсульфонати, хлоркорична кислота [187, 228, 229], і метал-органічні комплекси: (Ru (4,7-дифеніл, 10-фенантроліндисульфонат) [230];

- шаруваті сполуки, такі як у мінеральному хлориті: (Mg₂Al(OH)₆) + [Mg₃(OH)₂Si₃AlO₁₀]⁻ [231].

Розмір, орієнтація і міцність зв'язків між аніонами і гідроксильними групами в бруситовому шарі визначають товщину прошарку гідроталькіту.

Термічна обробка цих матеріалів при 673-773 К призводить до утворення високодисперсних змішаних оксидів металів із значною питомою та розвиненою поверхнею [232]. Більшість досліджень присвячено вивченню структури і властивостей ГТ, які містять один двоховалентний катіон (Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) і один трьохвалентний (Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ і т.д.). Проте, останнім часом було опубліковано декілька робіт, у яких показана можливість

приготування матеріалів, утворених трьома і більше різними катіонами [233,234].

1.8. Відомості щодо синтезу та модифікування нанорозмірного діоксиду титану

Створення матеріалів з принципово новими характеристиками нерозривно пов'язане з отриманням нанорозмірних систем. Це стало можливим завдяки розробці цілого ряду нових методів, що дозволяють синтезувати структури з властивостями, регульованими на атомно-молекулярному рівні і не досяжні для структурно-однорідних матеріалів.

Відомо, що властивості твердих тіл визначаються не тільки хімічним складом, але й особливостями їх структури. Тому нові твердофазні матеріали, в принципі, можна створювати як шляхом використання нових хімічних композицій, так і розробляючи нові процеси отримання, що дозволяють в широких межах варіювати структурно-чутливі властивості, які залежать від недосконалоостей електронної та кристалічної структури [235].

Останнім часом ведуться інтенсивні дослідження по створенню таких твердофазних матеріалів, зокрема, оксидів перехідних металів, які характеризуються широким спектром фізико-хімічних властивостей, завдяки чому знаходять застосування в багатьох технологічних процесах. Проте, чисті оксидні матеріали характеризуються порівняно низьким рівнем деяких властивостей і важко регульованою мікроструктурою. Для активування вихідних реагентів та досягнення необхідних характеристик (щільності, прозорості, міцності, термостійкості) при синтезі таких матеріалів широко використовується введення в них мікродобавок. Як такі найбільш широко використовується діоксид титану, який володіє хімічною стійкістю, оптичними властивостями, що призводить до високої білизни композиційних матеріалів і покриттів. В даний час діоксид титану широко використовується

в області фотокаталізу, зокрема, при фотолізі води, як економічно вигідного способу отримання водню.

Зазвичай нанорозмірний діоксид титану отримують такими методами як:

- «золь-гель»;
- методи утворення міцел і їх деструкції;
- сольовий;
- гідротермальний;
- сольвотермальний;
- метод прямого окислення;
- хімічного осадження парів;
- фізичного осадження з парової фази;
- електроосадження;
- ультразвуковий;
- мікрохвильовий;
- аерозольний;
- TiO_2 опали і фотонні матеріали;
- отримання наноплівки;
- мезопористі та нанопоруваті матеріали.

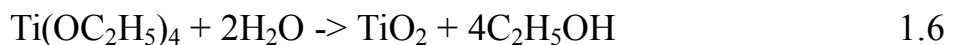
За допомогою цих методів TiO_2 отримують у вигляді порошку, кристалів або тонких плівок. «Золь-гель» синтез є одним з найбільш зручних і поширених методів синтезу. Цей метод має такі переваги, як:

- високий контроль стехіометрії;
- можливість отримання однорідних за структурою матеріалів;
- можливе формування складних форм;
- синтез композитних матеріалів.

Тим не менш, є деякі недоліки, такі як дороговизна прекурсорів, тривалий час отримання і присутність вуглецю як домішки. Для порівняння фізичні методи отримання TiO_2 обмежені в отриманні частинок за розміром.

TiO₂ продовжує викликати значний інтерес, як і його додавання в фотокаталітичні, фотоелектричні, фотохромові пристрої та хімічні сенсори [236]. Фізичні властивості TiO₂ залежать від конкретної кристалографічної структури, яка як відомо, проявляє три різних кристалографічних форми, а саме - анатаз, рутил, і брукит. Сонячні пристрої перетворення енергії та хімічні сенсори застосовують у вигляді анатазу. Поверхневі каталітичні реакції відіграють ключову роль у визначенні ефективності цих пристроїв, використання частинок TiO₂ з високою питомою поверхнею, підвищує ефективність роботи цих пристроїв.

Один зі стандартних методів для отримання дрібних частинок TiO₂ є гідроліз алкоксиду титану [237]. Типовий гідроліз тетраетилату титану, Ti(OC₂H₅)₄, можна представити наступною реакцією :



Водний золь TiO₂ формується в процесі гідролізу, конденсується у вигляді аморфного гелю, що складається з великих частинок. Різні модифікації цього процесу були запропоновані, для запобігання агломерації дрібних ядер при утворенні великих частинок. Для істотного впливу на процес нуклеації частинок використовують оптимізацію у співвідношенні вода-спирт [238].

Форма частинок TiO₂ при відносно низьких концентраціях води була чітко визначена, близька до сферичної з відносно вузьким розподілом розміру. Крім того, додавання різних органічних високомолекулярних сполук, таких як гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), поліядерні спирти [238], триблоксополімери [238] та інші, в процесі гідролізу також сприяло цьому процесу [239-241]. Довголанцюгові полімери адсорбуються на поверхні частинок TiO₂ через водневий зв'язок, створюючи просторовий бар'єр.

Гідротермальний метод синтезу в реакторах з високим тиском і надзвичайно вузьким діапазоном умов синтезу є складною частиною застосування цього підходу до отримання нанокристалічного TiO₂. Проте, існує більш простий, рентабельний процес негідротермального

низькотемпературного одержання діоксиду титану [242-244], який утворює TiO_2 в ізоморфній модифікації анатаз при 358 K із розміром частинок в діапазоні від 5 до 50 нм.

Як було зазначено раніше TiO_2 – добре відомий напівпровідниковий фотокаталізатор, який широко застосовується в різних фотокаталітичних областях [245-247].

На сьогоднішній день існує багато методів модифікації поверхні діоксиду титану для зміни його напівпровідникових властивостей, а саме розширення діапазону збудження при опроміненні. Для досягнення цієї мети є кілька способів.

По-перше, легування (допінг) TiO_2 з іншими напівпровідниковими елементами для звуження зони провідності і, таким чином, змінювати оптичні властивості діоксиду титану.

По-друге, поєднання TiO_2 з іншими забарвленими неорганічними або органічними сполуками може поліпшити оптичну активність у видимій області спектра.

По-третє, поєднання колективних коливань електронів в зоні провідності наночастинок металу на поверхні оксиду з електронами зони провідності TiO_2 . Крім того, модифікація поверхні напівпровідника металами може змінювати властивості останнього, з переносом заряду від TiO_2 до навколишнього середовища.

Із літературних джерел відомі такі підходи в модифікуванні поверхні діоксиду титану:

- композити з напівпровідниками, які мають низьку енергію забороненої зони (SnO_2 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , Fe_3O_4 , CeO_2 , Cu_2O , Bi_2S_3 , PbS , CdSe , WO_3 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 , CdS і SrTiO_3) [248-261];
- імплантування оксидами Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [262];

- іонами металів в т.ч. перехідних: Li, Na, K, Cs, Ca, Al, Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au та складні композиції $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) [263-266];
 - іонами неметалів: N, S, C, B, P, I, F, Cl, As, Se, Br, Sb [267-312];
 - сенсibilізація поверхні TiO_2 барвниками наприклад тiоніном [313];
 - легування агентами, які збільшують ефект люмінесценції [314, 315];
 - відновлення поверхні діоксиду титану в низькотемпературній плазмі [316, 317];
 - імплантування на поверхні відновлених форм металів, в т.ч. благородних Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh і Cu [318-322];
 - піларування поверхні поліолігокатіонами [323].

Легування металами і неметалами є традиційним методом модифікування поверхні діоксиду титану [324]. Одним із перспективних методів зміни напівпровідникових властивостей є допування TiO_2 рідкоземельними металами (РЗМ), які показали величезний потенціал, як легуючі добавки не тільки в ефекті зсуву поглинання в ділянку видимого опромінення, а й у поліпшенні фотокаталітичної активності TiO_2 та в збільшенні температури перетворення анатазу в рутил [325-335]. Крім того, діоксид титану, модифікований іонами РЗЕ зазвичай володіє люмінесцентними властивостями. Таким чином, у класичному УФ випромінюванні ці матеріали можуть також утворювати люмінесценцію. Цей процес може привести до трансформації світла від ближньої інфрачервоної і видимої областей спектра в ультрафіолетову [336].

Додавання благородних металів, інший підхід до модифікування в фотохімії. Благородні метали, включаючи Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh і Cu дуже ефективні при підвищенні напівпровідникових властивостей у TiO_2 [337, 338], оскільки рівень Фермі цих металів нижчий, ніж у TiO_2 .

Фотозбуджені електрони можуть бути переведені із зони провідності діоксиду титану в металеві частинки, які осіли на поверхні TiO_2 , в той час як фотогенеруємі отвори у валентній зоні залишаються на TiO_2 . Це значно знижує можливість рекомбінації електронів і дірок в результаті ефективного поділу і високої фотокаталітичної активності. Численні дослідження показали, що властивості цих видів композитів залежать від розміру частинки металу, дисперсії і композиції. Коли розмір частинок металу становить менше 2,0 нм, композити відображають виняткову каталітичну поведінку [339]. Було висловлено припущення, що високий вміст металевих частинок зменшує поглинання фотонів TiO_2 і це призводить до утворення додаткових центрів рекомбінації електронів і дірок, і відповідно веде до зниження фотокаталітичної ефективності [340].

Висновки по розділу 1

Аналіз методів модифікування оксидних композитних матеріалів показав, що в цьому напрямку спостерігається великий прогрес, особливо за останнє десятиліття. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що оксидні системи являють собою невичерпне джерело для створення нових матеріалів, композицій, які дозволяють залучати до сфери техніки різні класи речовин; при цьому з'являється можливість в широких межах і в різних комбінаціях варіювати комплексом їх фізико-хімічних і цільових властивостей. Функціональні можливості для використання композиційних матеріалів розширюються, якщо їх композиційна структура являє або включає дисперсну композицію. Варіюючи хімічним складом, композиційною структурою цих сполук можна створювати термодинамічно стабільні матеріали.

Найважливішим завданням неорганічної хімії та хімічного матеріалознавства є синтез неорганічних речовин і розробка нових багатофункціональних матеріалів. Отримання матеріалів з комплексом

заданих фізико-хімічних властивостей є складним завданням. Це спонукає до необхідності глибокого теоретичного осмислення зв'язку особливостей структури та складу, поєднання з ними фізичних, хімічних та інших властивостей, а також залучення до цього процесу експериментальних даних. Паралельно необхідно проводити детальне дослідження процесів, які протікають при синтезі і формуванні структури зразків. Незважаючи на те, що в даний час накопичений значний матеріал з цієї проблеми, сувора теорія прогнозу властивостей твердофазних систем на основі оксидних, шаруватих та каркасних алюмосилікатів, модифікованих нанорозмірними включеннями різної природи, знаходиться на початку свого розвитку.

Не розкрито в повному обсязі вплив термодинамічних і кінетичних параметрів твердо- і рідкофазних систем на структурні та фазові перетворення, що протікають в процесі синтезу композитного матеріалу. Без розуміння колоїдно-хімічних принципів створення металооксидних нанокompозитів неможливо прогнозувати механізми реакцій і вплив умов синтезу на формування структури неорганічних речовин та матеріалів. Саме цим питанням і присвячена дана дисертаційна робота.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження: реакції золь- та гель- утворення аморфних, шаруватих та каркасних нанорозмірних матеріалів, дисперсні системи на їх основі та вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів.

Вибір об'єктів обумовлено широким застосуванням їх у практиці.

Аморфні алюмосилікати, структуровані аморфні алюмосилікати, мезопоруватий силікат SBA-15, інтеркальований сапоніт, монтморилоніт та стивенсит, цеоліти структурного типу FAU, BEA, MOR, MFI, ШПГ – шаруваті подвійні гідроксиди та модифікований TiO_2 .

2.1.1. Негідротермальний синтез аморфних алюмосилікатів

Як носії були використані аморфні алюмосилікати з атомним відношенням $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}=6,0$ і $7,6$, синтезовані шляхом співосадження або золь-гель методом, близьким до описаного в роботі [341]. У першому випадку $10,75$ г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 60 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 400 см³ H_2O , додавали 35 см³ льодяної CH_3COOH , а потім при інтенсивному перемішуванні вносили по краплях 25 % NH_4OH в кількості, необхідній для підтримки $\text{pH}=7,1$. Утворений гель перемішували 1 годину, після чого фільтрували, промивали 5 разів гарячим (363 К) $0,25$ М розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, сушили 24 години при 343 К. Отриманий таким чином попередник аморфного алюмосилікату (ААС) прожарювали в потоці повітря 7 год при 923 К. Частково деалюмінований аморфний алюмосилікат (ААС (Д)), отримували обробкою ААС $0,5$ М розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ упродовж 12 год при 295 К з наступним відмиванням деіонізованою водою. Для видалення можливої домішки аморфного SiO_2 , повітряно-сухий попередник ААС обробляли 20 хв. $0,5$ М розчином Na_2CO_3

при 378 К, а потім прожарювали 5 год при 923 К амонійну форму отриманого зразка (ААС (С)).

2.1.2. Золь-гель синтез мезопоруватого структурованого кремнезему SBA-15

Зразки мезоструктурованого кремнезему SBA-15 були приготовлені за методикою запропонованою Ямада та ін. [342]. Триблоксополімер ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, EO - оксид етилену, PO - оксид пропілену; BASF, Pluronic P123) та тетраетилортосилікат ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, (TEOS)) відігравали роль, відповідно, структуроутворюючих агентів та джерела кремнію. При синтезі використовували реакційну суміш з мольним складом: 1:0,017:5,7:193=TEOS/P123/HCl/H₂O. Спочатку $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ розчиняли у соляній кислоті, а потім до цього розчину при інтенсивному перемішуванні поступово добавляли TEOS. Отриману суміш витримували при 353 К без перемішування впродовж 24 год. Утворений попередник SBA-15 відфільтровували, промивали 3 рази дистильованою водою, 2 рази етанолом та сушили 18 год у тоці повітря при 373 К. Сополімер видаляли прожарюванням попередника в тоці повітря впродовж 5 год при 823 К та швидкості нагріву зразка $1 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$.

2.1.3. Синтез структурованих алюмосилікатів

При золь-гель синтезі структурованих алюмосилікатів (САС) як джерела кремнію і алюмінію, відповідно, були використані тетраетилортосилікат $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 4400 виконував функцію реагенту, формуючого пористу структуру САС, а HNO_3 - каталізатора гідролізу і поліконденсації $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [341]. Для синтезу САС до розчину, який містить HNO_3 , ПЕГ і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ поступово додавали $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ при інтенсивному перемішуванні

(молярний склад суміші: 1/0,132/0,01/0,41/14,27 =

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{ПЕГ}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$). Цю суміш витримували 20 годин у закритому автоклаві при 323 К без перемішування. Надалі утворений гель сушили при цій же температурі 170 год, після чого видаляли ПЕГ прожарюванням отриманого матеріалу впродовж 3 год при 873 К і швидкості нагріву $5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$. NH_4^+ -форму САС готували його триразовою обробкою 1,0 М розчином NH_4Cl при 298 К (відношення тверда фаза:рідина=1:20, час контакту 12 год) з подальшим відмиванням деіонізованою водою до негативної реакції на іони Cl^- і сушили 18 год при 383 К. H^+ -форму даного алюмосилікату отримували прожарюванням приготовленої NH_4^+ -форми в тонкому шарі впродовж 5 год при 773 К та швидкості нагріву $5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$. Ці матеріали позначені відповідно як NH_4^+ -САС і H^+ -САС. Перед проведенням модифікування носіїв ацетилацетонатом заліза, $\text{Fe}(\text{асас})_3$, їх вакуумували (1,2 кПа) при 423 К упродовж 2 год. Після чого температуру реакційного середовища знижували до 298 К, заповнювали його висушеним аргоном, додавали розчин $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в толуолі і отриману суміш витримували при перемішуванні 3 год. Потім тверду фазу відокремлювали центрифугуванням, в ряді випадків промивали свіжим розчинником і сушили у вакуумі при 373 К. Подібним чином зразки обробляли ацетилацетоном.

Як носій був також використаний промисловий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CR 300, Ketjen) та SiO_2 (Aerosil 200, Degussa).

2.1.4. Модифікування поверхні носіїв ацетилацетонатними комплексами нікелю та заліза

Модифікування у рідкій фазі. Перед проведенням модифікування носіїв ацетилацетонатними комплексами перехідних металів у рідкому середовищі їх вакуумували (1,2 кПа) при 423 К упродовж 2 год. Після чого температуру реакційного середовища знижували до 298 К, заповнювали сухим аргоном,

додавали розчин $\text{Ni}(\text{acac})_2$ або $\text{Fe}(\text{acac})_3$ у толуолі або диметилформаміді (ДМФА) та одержану суміш витримували при перемішуванні 3 год. Потім тверду фазу виділяли центрифугуванням, в ряді випадків промивали свіжим розчинником та сушили у вакуумі при 373 К. Подібним чином зразки оброблювали ацетилацетоном. Концентрацію адсорбованого комплексу визначали фотометрично з використанням калібрувальних графіків (спектрофотометр Specord UV-VIS M 40, Carl Zeiss Jena) [343-344]. Одержані таким чином Fe-вмісні каталізatori на основі цеолітів позначали індексом (A). Частину зразків Fe-MFI(A) піддавали термічній обробці в атмосфері водяної пари (стимінг) при 973 К, 10 % H_2O / 90 % Ar упродовж 3 год.

Модифікування у газовій фазі. Модифікування поверхні носіїв у газовій фазі ацетилацетонатними комплексами нікелю або заліза та FeCl_3 проводили методом сублімації при атмосферному тиску в тоці осушеного азоту ($25 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$) з використанням установки проточного типу (рис. 2.1) [345].

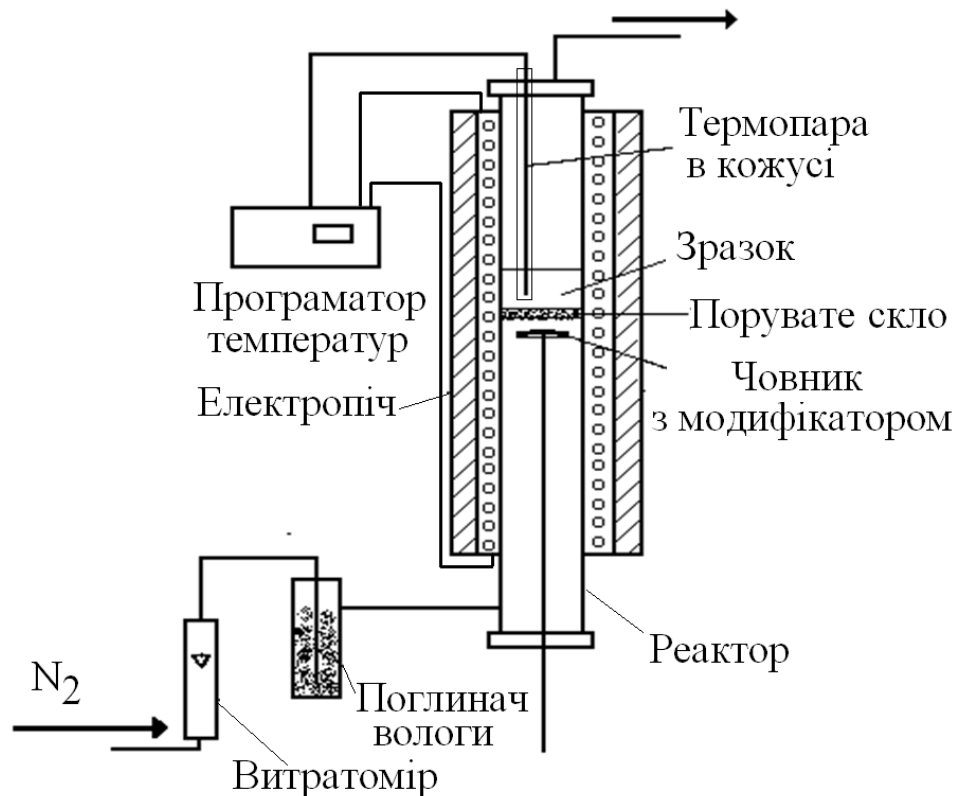


Рисунок 2.1. - Схематичне зображення експериментальної установки модифікування носіїв ацетилацетонатними комплексами металів.

Для цього 0,5 г носія вміщували у скляну ємність, що має дно із поруватого скла, та, з метою усунення фізично-сорбованої води, прожарювали в потоці N_2 при 523 К упродовж 2 год. Після цього температуру реактора знижували до 493 К і ємність з модифікатором переносили з холодної до гарячої зони реактора. Появу конденсованого $Ni(acac)_2$ або $Fe(acac)_3$ на виході з реактора приймали за закінчення процесу модифікування, після чого ємність з модифікатором повертали у вихідне положення. З метою усунення фізично сорбованого комплексу модифікований носій витримували при 493 К в потоці N_2 упродовж 2 год. Нанесені ацетилацетонатні сполуки розкладали при 773 К температурах у кисеньвмісній атмосфері.

2.1.5. Негідротермальний синтез шаруватих металосилікатів

Сапонітоподібні матеріали, які містять катіони Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} та Co^{2+} у октаедричних положеннях та мають структурну формулу



де N - міжшаровий катіон та Me^{2+} - Zn, Mg, Ni, Co, $x = 1,2$, були синтезовані з використанням в якості джерела кремнію і алюмінію та двохвалентних катіонів відповідно $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (ГОСТ 4214-78, 27 % ваг. SiO_2), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ або $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Складні методики синтезу були описані в роботах [347-351].

2.1.6. Негідротермальний синтез ізоморфнозаміщених в октаедричному шарі Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} сапоніто- та стивенситоподібних матеріалів

Синтез зразка з атомним відношенням $Si/Al=12$ проводили наступним чином. Золь алюмінію, одержаний розчиненням 11,25 ммоль $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ у 30 см^3 2М NaOH поступово додавали при інтенсивному перемішуванні до розчину Na_2SiO_3 (27% SiO_2) 30,0 г у 75 см^3 демінералізованої води. Утворений

гель старів при кімнатній температурі 1 год без перемішування, надалі гель суспендували в $600 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ і нагрівали до 363 K в реакторі з сорочкою та зворотним холодильником. Після чого до нього вносили 300 см^3 водного розчину, який містив $0,109$ моль Me^{2+} і $0,15$ сечовини ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Цю суміш витримували при 363 K упродовж 32 год при постійному перемішуванні. Утворену тверду фазу відокремлювали фільтруванням, промивали 5 разів дистильованою водою і сушили 12 год при 383 K . Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} -вмісні сапоніти позначені відповідно як Zn-СП, Mg-СП, Ni-СП, Co-СП.

Стивенситоподібні матеріали були одержані за подібною методикою з використанням як джерела кремнію аеросилу. У випадку використання аеросилу 83 ммоль аеросилу (380 V , Degussa) диспергували у 600 см^3 нагрітої до 363 K дистильованої води. До утвореної дисперсії додавали 300 см^3 розчину, який містив 70 ммоль Me^{2+} (або їх суміші з загальною сумою не більше 70 ммоль) та $0,3$ моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Отриману суміш витримували впродовж 24 год при інтенсивному перемішуванні та 363 K . Тверду фазу відфільтровували, промивали кілька разів дистильованою водою та сушили при 403 K упродовж 12 год. Приготовлені зразки стивенситу позначені відповідно як Mg-СТ, Ni-СТ, Mg-Ni-СТ.

2.1.7. Негідротермальний синтез ізоморфнозаміщених у тетраедричному шарі Si на Me^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) - вмісних сапонітоподібних матеріалів

Сапонітоподібні матеріали були синтезовані при 363 K і атмосферному тиску. Вихідний гель, який містить Si і M^{3+} (Al, Cr або Fe) (отримували шляхом змішування силікату натрію (Merck, 27 мас. % SiO_2) з розчином NaOH і відповідного нітрату Me^{3+} при енергійному перемішуванні впродовж 1 год. Відношення Si/M^{3+} варіювалося в межах 3,0 і 12. Надалі, розчин, який містив нітрат октаедричного іону (M^{2+}) і сечовину, додавали до диспергованого вихідного гелю. Суміш витримували при перемішуванні та

363 К упродовж 24 год. Після завершення синтезу продукт відокремлювали та промивали деякою кількістю дистильованої води. Надалі зразки сушили при температурі 383 К упродовж 12 год. Сапоніт з відношенням $Si/Al=8,0$ і октаедричними катіонами цинку, отримували в тих же умовах, і використовували як зразок порівняння.

Зразки з ізоморфним заміщенням в тетраедричних сітках Al, Cr або Fe і Zn в октаедричних прошарках були позначені відповідно як AlZnСП, CrZnСП і FeZnСП, CrMgСП. Матеріали з Zn-Cu і Mg-Cu в октаедричних і Cr, Fe в тетраедричних позиціях були позначені відповідно як FeZn/CuСП, CrZn/CuСП, CrMg/CuСП.

2.1.8. Синтез поліолігокатіонів металів та методики інтеркалювання шаруватих алюмосилікатів

При отриманні AlGa-інтеркальованих (PILC) сапонітів використовували сапоніт (Ballarat) як вихідну сировину. Використання сапоніту може збільшити кислотність пілар-частинок через його високий ізоморфізм в тетраедричному шарі [352]. Велика Бренстедовська кислотність пілар-глин зазвичай досягається прожаренням інтеркальованих прекурсорів при температурі, близькій до 573 К. [353-354]. Піларовані глини дуже часто прожарюють при 773 К для отримання стабільних частинок, ми розглянемо як при 573 так і при 773 К, як температур випалу для того, щоб дослідити вплив термічної обробки на силу і склад кислотно-основних центрів поверхні PILC.

Синтез Al, Ga та AlGa-інтеркальованого сапоніту. Сапоніт з родовища Балларат, Каліфорнія, було надано лабораторією Clay Minerals Repository (Університет Міссурі). Отримані зразки мінералів очищали шляхом ретельної водної диспергації та методом декантації розділяли їх за фракціями. Фракцію з розміром частинок менше 2 мкм відокремлювали і використовували для інтеркалювання. Ленгмюрівська питома площа поверхні складає $S = 37 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ і КОЕ - $0,90 \text{ мекв г}^{-1}$, відповідно.

Як зазначено вище, Al-, Ga- і дві змішані композиції розглянуті при підготовці інтеркалятів. Al₁₃-поліолігокатіонний розчин [136] отримували шляхом повільного гідролізу розчину AlCl₃ (AlCl₃·6H₂O Panreac, PA) з розчином NaOH при інтенсивному перемішуванні з використанням мольного співвідношення між компонентами гідролізу OH⁻/Al³⁺, рівного 2,2, і старінням золю при кімнатній температурі впродовж 12 год з кінцевим рН 4,2. Надалі золь додавали до попередньо отриманої суспензії в співвідношенні глина/вода/ацетон (1/60/40), та з співвідношенням Al до глини 5 ммоль на один грам глини. Отриману суспензію витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. Надалі отримані зразки відокремлювали центрифугуванням і промивали за допомогою діалізу до негативної реакції на іони хлору. Частина отриманих інтеркальованих зразків відокремлена для отримання характеристик після сушіння на повітрі при 323 К, у той час як іншу частину прожарювали впродовж 4 год на повітрі при 573 і 773 К, відповідно, з контрольованою швидкістю нагріву 1 К хв.⁻¹ Отримані таким чином тверді частинки позначені як БА-Al-573 і БА-Al-773, після температурної обробки зразки набули деякого жовтого кольору, як вихідний сапоніт.

Ga-інтеркальований сапоніт був отриманий за подібною методикою. Металевий галій (Aldrich, 99,99 %) використовували як джерело цього елемента, розчиняли в HCl з початковим рН 0,1. Потім цей розчин піддавали гідролізу за допомогою 1 М NaOH до рН 4,2. Вище співвідношення OH⁻/Ga³⁺, ніж використовуване у випадку Al³⁺, було необхідне для того, щоб нейтралізувати раніше додану кислоту (HCl). Після того, як рН досягає величини 4,2, отриманий прозорий розчин старів впродовж 12 год, і надалі його додавали до глино/водно/ацетонової суспензії згідно з процедурою, описаною вище. Таким чином були отримані піларовані галієм сапоніти, які мають наступну назву (БА-Ga) і (БА-Ga-573 К і БА-Ga-773 К).

Змішані тверді розчини Al-Ga отримані шляхом гідролізу, з необхідними кількостями обох катіонів та мольним співвідношенням Al/Ga

12:1 і 1:1. Розраховану необхідну кількість розчину AlCl_3 і Ga/HCl гідролізували за допомогою розчину NaOH до рН 4,2. Отриманий золь додавали до водно-ацетонової суспензії глини. Таким чином, були отримані інтеркальовані (БА- $\text{Al}_{12}\text{Ga}_1$ і БА- Al_1Ga_1) і пілар-глини (БА- $\text{Al}_{12}\text{Ga}_1$ -573, БА- $\text{Al}_{12}\text{Ga}_1$ -500, БА- Al_1Ga_1 -573, і БА- Al_1Ga_1 -500).

Синтез поліолігокатіонів Al, Ti, Cr та піларування синтетичного стивенситу. На першому етапі приготували золь-гель синтезом поліолігокатіони металів Al, Ti та Cr. Фіксуєчий агент, який містить олігомерні гідроксокатіони алюмінію, був приготовлений розчиненням $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) в деіонізованій воді. Потім розчиняли NaOH (Merck) в деіонізованій воді в атмосфері азоту при умові 0,2 М вихідного лужного розчину. Кількість кислоти, яка необхідна для забезпечення бажаного молярного відношення OH/Al , лежить в межах 2,56 [84].

Фіксуєчий агент, який містив олігомерні гідроксокатіони хрому, отримали гідролізом нітрату хрому за методикою [85]. Для цього до інтенсивно перемішаного розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (2,0 моль дм^{-3}) додавали невеликими порціями карбонат натрію таким чином, щоб рН не перевищувало 4,0, а молярне відношення OH/Cr^{3+} дорівнювало 2. Потім розчин витримували при 368 К упродовж 36 год в умовах постійного інтенсивного перемішування. Повноту гідролізу контролювали методом електронної спектроскопії і за зміною рН розчину.

Золь, який містив олігомерні гідроксокатіони титану, отримували гідролізом ізопропілату титану ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$) в присутності соляної кислоти [86]. Для цього $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ додавали по краплям до інтенсивно перемішаного розчину HCl в кількості, яка дорівнює молярному відношенню $\text{HCl}/\text{TiO}_2=4,0$, та витримували при 293 К упродовж 3 год. Цю операцію проводили в атмосфері аргону. Утворені золі потім добавляли по краплям до водно-ацетонової суспензії Na-форми стивенситу (1,0 мас. %) в кількості, яка буде забезпечувати 40-кратне перевищення величини катіонообмінної ємності (в перерахунку на кількість молей оксиду металу). Отриману суміш витримували при тій же температурі та інтенсивно

перемішували впродовж 3 год, після чого тверду фазу відділяли центрифугуванням та відмивали деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору (частіше всього 5 разів) та сушили на повітрі при 298 К впродовж 12 год і прожарювали впродовж 6 год при 573 К (швидкість нагрівання 1 К/хв). Зразки, які містять в іонообмінних положеннях поліолігокатіони Al, Cr і Ti, позначені відповідно як AlPILC, CrPILC і TiPILC.

Приготування зразків монтморилоніту, піларованих катіонами Al_{13} .

Для дослідження отримана спеціально приготовлена Са-форма Пижевського монтморилоніту з ємністю катіонного обміну $E=1,05$ мг-екв. $г^{-1}$ і ПЕГ фірми Мерк (Німеччина) з молекулярною масою $M=4,0 \div 104$. При перемішуванні до 2%-ного розчину ПЕГ додавали Са-форму у кількості, яка забезпечує відношення твердої і рідкої фази (Т:Р), рівне 1:20. Час контакту глина - розчин ПЕГ при періодичному перемішуванні становив 24 год. Цей час забезпечував досягнення адсорбційної рівноваги [167]. Після відстоювання суспензії та відокремлення осадової частини розчин декантували і короткочасно центрифугували, концентрація твердої фази в осаді становила $14 \div 17$ %.

Модифікуючі розчини з катіонами $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_8]^{+3}$ (Al_{13} -катіони) готували додаванням NaOH до 0,2 – 0,5 М розчину $Al(NO)_3 \cdot 6H_2O$ при кімнатній температурі і інтенсивному перемішуванні до рН 4,72 та співвідношенні між OH^-/Al^{3+} , рівному 2,56. Отриману суміш витримували впродовж 3 год при 323 К. Потім модифікуючий розчин по краплях додавали до глинистої дисперсії при інтенсивному перемішуванні до відношення Al/глина, рівного 2,5 ммоль $г^{-1}$. Отриману суміш витримували впродовж 3 год при 353 К. Синтезований продукт відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, відмивали деіонізованою водою і сушили при кімнатній температурі.

Останньою стадією отримання стовпчастого монтморилоніту був його випал при 773 К із швидкістю підйому температури печі від кімнатної до заданої 1 К за хв. Після досягнення 423 К випал проводили в тоці кисню для

видалення ПЕГ з отриманого сорбенту. Тривалість випалу сорбенту при 773 К становила 5 год, з них в першу годину випал проводили в тоці кисню.

2.1.9. Гідротермальний синтез Fe-вмісних цеолітів

Зразки FeZSM-5 були приготовлені впровадженням Fe^{3+} в кристалічну ґратку в процесі синтезу [355], а також іонним обміном в середовищі *in-situ* генеруються іонів Fe^{2+} [47,356], звичайним способом [357] або твердофазним іонним обміном [358]. Як приклад синтезу цеолітних каталізаторів, які містили структурні іони Fe^{3+} , наведено опис приготування зразка з атомним відношенням (Si/Fe=40). Зразки, які містили структурні іони Fe^{3+} (Si/Fe=130), синтезували за методиками [355, 359], використовуючи реакційну суміш: TEOS/ТРАОН/ Fe_2O_3 / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ =1,0/0,312/0,00385/0,0254. Спочатку 10,24 г тетраетилортосилікату (TEOS) ГОСТ 26371-84 добавили до 15,0 г структуроформуючого агента (тетрапропіламоній гідроксид, ТРАОН, 20 % водний розчин Sigma-Aldrich) і перемішували 20 год. Надалі в цей розчин вносили при перемішуванні по краплям 5,0 см³ водного розчину, який містив 0,147 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Ч, ТУ 6-09-02-553-96) і 0,152 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 22180-76, х.ч.). Утворений гель переносили в сталевий автоклав з тефлоновою вставкою і витримували 5 діб при 443 К. Кристалічну фазу відмивали водою і сушили при 383 К. ТРОН, сорбований в порах цеоліту, видаляли прожаренням в тоці N_2 протягом 8 год при 823 К і швидкості нагріву 1,0 К хв⁻¹, а потім прожарювали 4 год в тоці сухого повітря при цій же температурі. Приготовлений зразок позначений як FeZSM-5(HT). Зразок [Fe,Al]ZSM-5(HT), який містив у структурі катіони заліза і алюмінію (Si/Fe=130, Si/Al=40), синтезували аналогічним способом з використанням реакційної суміші: 10,24 г TEOS, 15 г ТРАОН, 0,147 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,444 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 0,644 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Частину зразків FeZSM-5(HT) і [Fe,Al]ZSM-5(HT) піддавали термічній обробці в атмосфері водяної пари (стимінг) при 973 К, 10 % H_2O / 90 % Ar упродовж 3 год.

2.1.10. Гідротермальний синтез Cu-вмісних цеолітів

Зразки Cu-SST, що містили іони міді в цеолітному каркасі, були синтезовані з використанням канеміта ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) як прекурсор, отриманого гідратацією $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (1 г у 15 cm^3) [360]. 1 г цього силікату змішували з 10 cm^3 тетрапропіламоній гідроксиду (темплат), який містив $30 \div 215$ ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Реакційну суміш із початковим значенням рН, рівним 13, при постійному перемішуванні нагрівали 3 год при температурі 343 К. Після охолодження до кімнатної температури рН змінювали до значення 8,5, тверду фазу, що утворилася, виділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою і сушили при 298 К. Рекристалізацію отриманого матеріалу проводили в запаяній скляній ампулі об'ємом 5 cm^3 упродовж 72 год при 403 К. Із приготовлених зразків темплат видаляли прожарюванням при 823 К 8 год у тоці N_2 , а потім 4 год у тоці осушеного повітря зі швидкістю нагрівання $1,0 \text{ K хв}^{-1}$. Канеміт синтезували з використанням 1,0 г рідкого скла (Merk) та 0,768 NaOH, які змішували до однорідного стану (1 год). Утворену суміш прогрівали при 453 К 16 год. Після чого отриманий піновидний порошок прожарювали 6 год при 973 К. Гідратацію отриманого попередника проводили дворазовою обробкою водою (Т/Ж=1/25, 30 хв), тверду фазу відокремлювали центрифугуванням. рН суспензії при першій обробці дорівнювало 12,9, при другій 12,75. Утворений гідратований порошок сушили при кімнатній температурі.

2.1.11. Гідротермальний синтез FeCu-вмісних цеолітів

Синтез зразків, які містять мідь і залізо, гідротермальним методом (CuFeZSM-5(HT)) проводили подібно методиці, запропонованій Szostak та ін. [355]. Для цього 1,872 г солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, Sigma) розчиняли в 22,5 г H_2O . Розчин підкислювали 3,75 г H_2SO_4 (95÷98%, Merck). Далі готували 2 розчини: перший містив 50 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Sigma) в 50 г H_2O і другий,

який містив 0,28 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, розчиненого в 2,5 г води. Перший розчин додавали у другий. Спостерігалось проміжне формування світложовтого гелю. В гель додавали розчин з 6 г тетрапропіламоній броміду (TPABr) ($\geq 98\%$, Fluka) в 12,5 г H_2O . Отриману суміш підкислювали до pH 9,4. Гель витримували в автоклаві при 443 К упродовж 7 днів. Утворений білий осад відфільтрували, промили, висушили і прожарили при 873 К зі швидкістю нагріву 3 К/хв. Синтезований каталізатор позначений як CuFeZSM-5(HT) .

2.1.12. Іонний обмін цеолітів

Cu -вмісні каталізатори приготовлені на основі цеолітів Y (FAU, атомне відношення $\text{Si}/\text{Al}=2,7$; Akzo-Nobel), Бета (BEA, $\text{Si}/\text{Al}=14$; 38; PQ Zeolite), морденіту (MOR, $\text{Si}/\text{Al}=7$; 14; Akzo-Nobel) та ZSM-5 (MFI, $\text{Si}/\text{Al}=15$; 20; 40; Akzo-Nobel) шляхом іонного обміну [361]. Na -форми цеолітів (методика 1) тричі обробляли 0,01 М розчином ацетату міді впродовж доби при кімнатній температурі. Співвідношення Т:Р варіювали в залежності від модуля цеолітів щоб отримати відношення $\text{Cu}/\text{Al}=0,5$. Перед кожною заміною розчину ацетату міді зразки відмивали дистильованою водою з урахуванням співвідношення на 1 г цеоліту 2 дм^3 води. Друга серія зразків готувалася аналогічно методу 1 за винятком використання H^+ -форми цеолітів та однократною обробкою розчином $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (методика 2). По закінченні обміну отримані матеріали відділяли фільтруванням, промивали та сушили при 383 К.

При звичайному іонному обміні [357] $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ($\text{Si}/\text{Al}=40$) тричі обробляли 1,0 М розчином $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (відношення Т:Р=1:50), 6 год при 353 К, потім відмивали дистильованою водою до негативної реакції на іони NO_3^- , відокремлювали фільтруванням і сушили 16 год при 383 К. Цей матеріал позначений індексом (SE). При застосуванні твердофазного іонного обміну ($\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{ZSM-5} \rightarrow \text{FeZSM-5} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \uparrow$ [358]), зразок FeZSM-5(SE) , готували за методикою [358]. Імпрегнування $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ($\text{Si}/\text{Al}=40$)

проводили розчином $\text{FeCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з концентрацією, рівною відношенню $\text{Fe}/\text{Al}=0,26$.

2.1.13. Методика іонного обміну цеолітів в середовищі in-situ іонів Fe^{2+}

При іонному обміні в середовищі in-situ генеруємих іонів Fe^{2+} [362,356], 2,0 г цеолітів Y (FAU, атомне відношення $\text{Si}/\text{Al} = 2,7$; Akzo-Nobel), Бета (BEA, $\text{Si}/\text{Al} = 38$; PQ Zeolite), ZSM-5 (MFI, $\text{Si}/\text{Al} = 40$; Akzo-Nobel) суспендували при 298 К у 200 см^3 0,06 М розчину HCl , який містив 0,73 г порошку металевого заліза (Fluka, 99,99) [47]. Цю суспензію витримували при барботажі аргоном без додаткового перемішування 72÷80 год при 298 К у атмосфері аргону ($20 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$), після чого тверду фазу відфільтровували, промивали етанолом і сушили у вакуумі при 373 К.

Отриманий зразок позначений як FeZSM-5(IE). Іншу частину FeZSM-5 сушили при 398 К 30 хв. Після цього був проведений додатковий іонний обмін з міддю. Для цього в плоскодонній колбі змішували 2,72 г висушеного зразка з $72,5 \text{ см}^3$ 11 мМ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{Cu}(\text{Ac})_2$) (Merck). При цьому рН отриманого розчину складало 5,1. Для збільшення рН розчину (до 8) до нього додавали водний розчин аміаку (25 %, Merck) і залишали на 14 год при перемішуванні. Після цього матеріал відфільтрували, промивали і висушували при 398 К упродовж 2 год. Отриманий зразок позначений як CuFeZSM-5 (IE).

2.1.14. Синтез гідроталькітів в умовах низького перенасичення

Спільне осадження гідроксидів є найбільш поширеним методом синтезу цих матеріалів [74]. Для співосадження двох або більше гідроксидів, цей процес необхідно проводити в умовах перенасичення, що звичайно досягається шляхом зміни рН. При $\text{pH}=8\div 10$ практично всі гідроксиди використаних у роботі металів випадають в осад. Застосування

співосадження при низькому перенасиченні і постійному рН сприяє утворенню більш кристалічних матеріалів, ніж при високому перенасиченні [74].

До скляного реактора з обігрівом і магнітним перемішуванням ємністю $0,5 \text{ дм}^3$ вміщували $0,2 \text{ дм}^3$ дистильованої води, до якої при 295 К додавали із швидкістю $40 \div 70 \text{ дм}^3 \text{ год}^{-1}$ $0,1 \text{ дм}^3$ водного розчину, з $10,24 \div 35,89 \text{ г}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $7,5 \text{ г}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Одночасно до цього ж реактора додавали із швидкістю $40 \div 70 \text{ дм}^3 \text{ год}^{-1}$ $0,1 \text{ дм}^3$ водного розчину, який містив $4,8 \div 12,8 \text{ г}$ NaOH і $2,12 \text{ г}$ безводного Na_2CO_3 . Упродовж додавання цих розчинів рН підтримували у межах $9 \div 10$, а реакційну суміш інтенсивно перемішували. Потім реактор нагрівали до $343 \div 353 \text{ К}$, і реакційну суміш витримували при цій температурі та постійному перемішуванні впродовж $0,5 \div 1 \text{ год}$. Твердий осад, який утворився, відфільтровували, промивали водою до $\text{pH} = 6,5 \div 7,0$ і висушували при 373 К упродовж 16 год . Частину повітряно-сухих ГТ прожарювали впродовж 16 год в тоці азоту при $673 \div 873 \text{ К}$ та швидкості підвищення температури 180 К год^{-1} . Отримані каталізатори позначені як Mg_2Al , Mg_3Al , Mg_5Al , Mg_3Ga , Mg_5Ga та Mg_3AlGa , де число відповідає атомному відношенню Mg/Me^{3+} .

2.1.15. Золь-гель синтез нанорозмірного діоксиду титану

Синтез TiO_2 проводили в негідротермальних умовах. Діоксид титану у формі анатазу отримували за методикою [242,243,244,363] наступним чином: приблизно 18 см^3 ізопропоксиду титану (99,9%, Aldrich) додавали до 300 см^3 абсолютного 2-пропанолу (приблизно $0,2 \text{ М}$ ізопропоксиду титану в 2-пропанол). Отриманий прозорий розчин при 293 К повільно гідролізували додаванням по краплям розчину 10 см^3 води в 90 см^3 2-пропанолі зі швидкістю $1 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$ за умов постійного інтенсивного перемішування, для забезпечення повного гідролізу ізопропоксиду титану (розрахована кількість води необхідна для стехіометричного, гідролізу вища кількості ізопропоксиду

титану і становить близько $4,5 \text{ см}^3$). Суспензію золю TiO_2 поступово нагрівали до 358 K упродовж приблизно 4 год при постійному перемішуванні. Близько 100 см^3 води додавали через рівні проміжки часу (30 хв), щоб поповнення втрат 2-пропанолу в результаті випаровування. Весь експеримент проводили на повітрі у витяжній шафі.

2.1.16. Методика модифікування діоксиду титану оксидами лантану та церію

Зразки діоксиду титану, модифікованого оксидом лантану та церію, були синтезовані за методом, близьким до описаного Залас та ін. [262,364-366]. Як джерело TiO_2 використовували тетраізопропілотитанат ($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$) в суміші з абсолютним ізопропанолом. До цього розчину по краплях при інтенсивному перемішуванні в реактор з сорочкою додавали нітрат лантану у кількості, необхідній для отримання $0,5 \text{ мас. \%}$ в кінцевому продукті у суміші води і ізопропілового спирту з співвідношенням $1/20$. Після повного змішування температуру у реакторі піднімали до 358 K з постійним додаванням 15 см^3 води на кожні 15 K . Після досягнення заданої температури до реактору додавали розчин NH_4OH до рН 9. Через одну годину процес нагріву і перемішування зупинили. Одержану суміш фільтрували і промивали дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод. Надалі синтезований зразок $\text{La}(\text{Ce})\text{TiO}_2$ сушили 18 год в тоці повітря при 373 K .

2.1.17. Методика модифікування нанорозмірними частинками металу TiO_2

Наночастинки металів (Cu, Ag, Au, Pd та Pt) наносили двома способами: хімічною депозицією та фотодепозицією [367-369]. У випадку хімічної депозиції використовували ацетат міді, AgNO_3 , $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 . Після того як до носія було додано розчин солі необхідного

металу, зразок висушували в печі при 353 К, після чого прожарювали при 773 К упродовж 4-х год та активували каталізатор в тоці водню при 773 К упродовж 4 год. При фотодепозиції використовували аміачні комплекси металів, які отримували наступним чином: 0,24 г солі розчиняли в 2 см³ дистильованої води, після чого додавали 0,18 см³ NH₄OH, після чого випадав осад, який через деякий час розчинявся, і доводили об'єм розчину до 10 см³.

Модифікування проводили в звичайному стакані на 100 см³, в який вносили 1 г діоксиду титану, 40 см³ етилового спирту та 40 мг триблоксополімеру Pluronic P123; після гомогенізації суміші по краплям вносили 0,25÷2 см³ аміаку міді або срібла. Фотодепозицію проводили під світлом 100 Вт лампи Philips упродовж 1÷2 год. Після чого осад відфільтровували та висушували в сушильній шафі при 383 К упродовж доби.

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Фізико-хімічні методи дослідження синтезованих матеріалів

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгенівські дифрактограми були одержані на дифрактометрах ДРОН 3М, Rigaku RINT-2000, HZG-4C с графічним монохроматором на дифракційному пучці, Siemens D-500, Philips X'Pert Pro, та Philips 1120 (CuK_α- та CoK_α-випромінювання). Для зразків з малою кристалічністю будову вивчали, використовуючи орієнтовані зразки [370].

Інфрачервона спектроскопія. Інфрачервоні дослідження в області коливань кристалічної ґратки синтезованих матеріалів (1500÷200 см⁻¹) проводили з використанням таблетованих зразків (3 мг досліджуваного матеріалу і 300 мг ретельно осушеного KBr) на ІЧ-спектрометрах Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина), Nicolet Avatar 360 FT-IR, Perkin–Elmer 2000.

Електронна спектроскопія дифузійного відбивання. Цей метод був використаний для визначення ступеню окислення та координаційного стану

Fe, Cu, Ni, локалізованих в кристалічній ґратці каркасних силікатів. Дослідження проводили на спектрофотометрі Shimadzu 2401 (Японія), Shimadzu UV-2501PC, стандарт - BaSO₄.

Ядерний магнітний резонанс. Спектри ЯМР на ядрах ²⁷Al, ⁷¹Ga та ²⁹Si були отримані при обертанні під магічним кутом за допомогою спектрометра Bruker AMX 300 WB (Німеччина) (стандартний ZrO₂ - ротор, робоча частота 78,20 МГц). Хімічне зміщення резонансів відповідно визначали щодо сигналів алюмінію, галію і кремнію у розчинах хлориду алюмінію та галію в воді [Al(H₂O)₆]³⁺, [Ga(H₂O)₆]³⁺ та тетраметилсилану [Si(CH₃)₄] у хлороформі.

Спектри ЯМР високої роздільної здатності з обертанням під магічним кутом (MAS) і спектри двовірного мультиквантового ЯМР з обертанням під магічним кутом (MQ MAS) на ядрах ²⁷Al були отримані на спектрометрі Bruker Avance 500 при робочій частоті 130 МГц і обертанні під магічним кутом зі швидкістю 28 кГц. Для придушення артефактів базової лінії в одновимірних спектрах ЯМР була використана двохімпульсна послідовність спінового відлуння. Потужність радіочастотного поля відповідала 50 кГц, довжина першого і другого імпульсів дорівнювала 2 і 4 мкс, відповідно. Затримка генерації спінового відбивання становила 10 мкс. Кожен спектр містив від 256 до 1024 накопичень. Релаксаційна затримка дорівнювала 1 с. Хімічний зсув ²⁷Al визначали відносно насиченого розчину Al(NO₃)₃ як зовнішнього еталона. При обробці спектрів MQ MAS застосовували процедуру Ширінга (shearing) для отримання ізотропного хімічного зсуву в другому вимірі двовірного спектра. Для обробки спектрів ЯМР використовували програму Xwin-NMR (Bruker).

Електронний парамагнітний резонанс. Спектри ЕПР синтезованих зразків були отримані за допомогою спектрометра Bruker ER 200D з мікрохвильовим нагрівачем, високочастотною модуляцією 100 кГц магнітного поля до 5000 G при 77 і 300 K в кварцовій ампулі. Параметри спектрів ЕПР були визначені шляхом порівняння їх з спектрами дифенілпікрілгідразилу (ДФПГ, g=2,0037±0,0002).

Адсорбційні дослідження. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту були отримані при 77 К з використанням вакуумної установки Micromeritics ASAP 2010, (США). Перед проведенням експериментів зразки прожарювали у вакуумі при 573 К, 10 Па, 5 год).

Адсорбційні дослідження сорбції амінів. Поверхнева кислотність була виміряна відповідно до методики, описаної Campelo і співавт. [371], за допомогою газофазної адсорбції піридину (ПІ) і 2,6-диметилпіридину (ДМПІ) із застосуванням методики хроматографічного імпульсу (детектора FID і скляної колонки 2 м, заповненої фазою - сорбентом FFAP, та програми підйому температури від 323 до 473 К). Перед вимірюванням зразок (40 мг), попередньо нагрівали до 673 К упродовж 1 год. Кількість необоротно адсорбованого аміну (ммоль на г) визначали при 473 і 623 К. Ці температури були обрані, оскільки вони є температурами реакції дегідрування та дегідратації 2-пропанолу. Імпульси по 2 мкдм³ розчину 1,0 М аміну в циклогексані вводили в потік N₂ при швидкості 20 см³ хв.⁻¹, поки зразок не був насичений. Кількість хемосорбованого аміну (C_p) розраховували за його загальною кількістю доданого подальшими імпульсами і виявлених областей послідовних піків [371]:

$$C_p = \left(\sum_{i=0}^n (C_{in} - C_{out}) \right) / m \quad (2.1)$$

де n - число імпульсів; C_{in} - в ммольах молекул-зондів, введеного в кожному імпульсі; C_{out} - в ммольах аміну, що залишився в кожному імпульсі після адсорбції; m – наважка зразка.

Сканувальна електронна мікроскопія. Повітряно-сухі орієнтовані зразки були приготовлені у вигляді тонких плівок шляхом осадження з 1 % водної суспензії при 313 К на вуглецеву монолітну підложку. Електронномікроскопічні знімки були одержані за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL 840, з'єданого з рентгенівським спектрометром Tracor Northen (Японія). Перед вимірюваннями зразки

декорували вуглецем або золотом для досягнення необхідної електропровідності.

Термогравіметричний аналіз. Дослідження зразків проводили в діапазоні температур від 273 до 1073 К, у повітряній атмосфері на дериватографі Q-1500-D та STA-1500H з самописцем фірми «МОМ» виробництва Угорщини. Швидкість нагрівання становила 5 К за хвилину. Записували криві T (зміна температури), TG (зміна маси), DTA (диференційована крива зміни теплових факторів), DTG (диференційована крива зміни маси).

Термопрограмоване відновлення. Спектри термопрограмованого відновлення (ТПВ) зразків, які містили катіони перехідних металів, були одержані з використанням установки проточного типу, поєднаної із детектором по теплопровідності та прецизійним регулюванням температури. Процес відновлення проводили в газовій суміші 66/34 H₂/Ar, швидкість пропускання газової суміші 20 см³ хв⁻¹, діапазон температур 298÷1073 К при швидкості нагріву 5 К хв⁻¹.

Хімічний склад. Хімічний аналіз отриманих зразків фільтратів після реакції (до і після їх випробувань) був здійснений за допомогою атомно-абсорційної спектроскопії (спектрометр Selmi 115-C1) і методом ICP-OES з спектрофотометром Optima 4300 DV-3300 (PerkinElmer Inc, США), ICP-OES Instrument та ICP-MS Agilent 7000 ce.

Весь лабораторний посуд, використаний при дослідженнях, відповідав стандартним вимогам (ГОСТ 25336-82, ГОСТ 23932-90, ГОСТ 1770-74, ГОСТ 29169-91).

2.2.2. Методика іонного обміну смектитів

Синтезовані смектити, заміщені обмінними катіонами Na^+ і NH_4^+ , були приготовлені трьохкратною обробкою водної суспензії глини (5 мас. %) 1 моль·дм⁻³ розчином відповідних хлоридів упродовж 12 год [347,348]. Іонний обмін з двохвалентними катіонами здійснювали подібним чином із використанням 0,5 моль·дм⁻³ розчинів хлоридів цих металів та трьохкратною обробкою впродовж 20 хв. Після цього катіонзаміщені форми відмивали деіонізованою водою до негативної реакції на іони Cl^- (реакція з AgNO_3) та сушили впродовж 16 год при 353 К. Зразки відповідно мають назву Na^+ - або NH_4^+ -іонна форма смектиту. Термічно оброблена NH_4^+ - форма відповідно має назву H_{NH_4} -форма смектиту.

2.2.3 Методика визначення ємності іонного обміну цеолітних матеріалів

Ємність обміну синтезованих матеріалів визначали при рН 7,0 з використанням їх Na -форми за методикою, описаною в роботі [372]. Час контакту зразків з комплексом $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3^{2+}$ (етилендіамін (ЕДА)) становив 30 хв, після чого їх виділяли з розчину за допомогою центрифугування. Концентрацію комплексу в рідкій фазі визначали шляхом йодометричного титрування. Потім величину ємності обміну визначали відніманням знайденого значення зі вмісту комплексу в його вихідному розчині.

2.2.4. Методика визначення кількості основних центрів, при $pK_a = 7,1$ та $pK_a = 9,3$

Кількість основних центрів із середньою силою ($pK_a=7\div 10$) була отримана за допомогою методу титрування бензойною кислотою відповідно

до методики описаної van Laar із співр. У зв'язку з тим, що pK_a пероксиду водню рівно 10,98 при 323 К [373,198] то для максимальної ефективності перетворення H_2O_2 необхідні каталітично активні центри з середньою силою. Експерименти проводились в такий спосіб: 0,05 г щойно прожареного або частково гідратованого синтезованого зразка ГТ змішували з 2 см³ розчину індикатора (0,1 мг бромметиловий синій або фенолфталеїн в 1 см³ сухого толуолу). Суспензію титрували 0,01 М розчином бензойної кислоти в сухому толуолі в атмосфері Ar. Проводили три серії експериментів для забезпечення відтворюваності результатів.

2.2.5. Методика визначення дисперсності фази NiO

Визначення дисперсності оксидної фази. Дисперсність фази NiO визначали за хемосорбцією H_2 в об'ємній адсорбційній установці з детектором тиску MKS Baratron [344,345]. Перед проведенням вимірів зразки прогрівали 1 год безпосередньо у вимірювальному осередку при 453 К в атмосфері азоту. Витрата N_2 становила 40 см³ хв⁻¹, швидкість нагріву 5 К хв⁻¹. Надалі зразки відновлювали впродовж 1,5 год в азотно-водневій суміші (50 % H_2) при 673 К, після чого їх вакуумували, одночасно знижуючи температуру до 473 К. При цій температурі адсорбували H_2 упродовж 0,7 год. Після охолодження вимірювального осередку до 295 К реєстрували ізотерму десорбції водню в діапазоні парціальних тисків 133÷1,33 кПа. Відношення H_2/Ni , яка характеризує дисперсність металвмісної фази [18,374], знаходили екстраполяцією ізотерми до нульового парціального тиску H_2 .

Розрахунки дисперсності металу і розмір частинок були проведені аналогічно роботі Bartholomew із співавт. [375-377]. Ці розрахунки засновані на припущенні, що металеві частинки присутні у вигляді сфер однакового розміру, і невідновлений метал присутній в окремому дисперсному шарі, поглинання H_2 металом збільшується із збільшенням температури. При розрахунку дисперсності металу (чи частинок атомів металу, які

відновилися), використані значення поглинання H_2 при зміні температури адсорбції. Відсоток дисперсії (D) розраховували відповідно до рівнянням:

$$D = 1,179X/(Wf), \% \quad (2.2)$$

де X - загальне поглинання H_2 в мікромолях на грам носія металу, виміряне при температурі максимальної адсорбції, W - масовий відсоток металу і f - частинка металу, відновленого до нульової валентності, визначеної титруванням O_2 .

Середній діаметр кристалітів (в нанометрах) розрахований з D припускаючи, що сферичні металеві кристаліти єдиної форми та мають однакові діаметри із щільністю приблизно 14,6 атомів на nm^2 (на прикладі для кобальтових кристалітів, розташованих на носії [378-380] та 11,2 атомів на nm^2 для кобальтових кристалітів, не розташованих на носії. Таким чином

$$d = 6,59 S / D \quad (2.3)$$

де S - щільність центрів на атомів на nm^2 і D - дисперсність у відсотках.

2.2.6. Визначення природи та сили активних центрів поверхні зразків

Конверсія спиртів. Для визначення природи та сили активних центрів поверхні синтезованих матеріалів були використані тестові реакції конверсії спиртів: 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН) і 2-пропанолу, які широко використовуються з цією метою у світовій практиці [80,381,382].

Перший із спиртів був вибраний як молекула-зонд, оскільки його дегідрування до ацетону і ацетилену відбувається у присутності основних або окисно-відновних центрів (рис. 2.3), тоді як дегідратація потребує участі кислотних центрів [382, 383]. Подібним чином перебігає і конверсія 2-пропанолу, проте цей процес проходить на більш сильних активних центрах. Реакцію конверсії спиртів проводили з використанням імпульсного мікрореактора та каталітичної установки КЛ-2 (завод експериментального обладнання, Чорноголовка, Росія) із газохроматографічним аналізом (Цвет

500 М, колонка Porapak-Q) при 423 і 573 К відповідно для МБОН та 2-пропанолу.

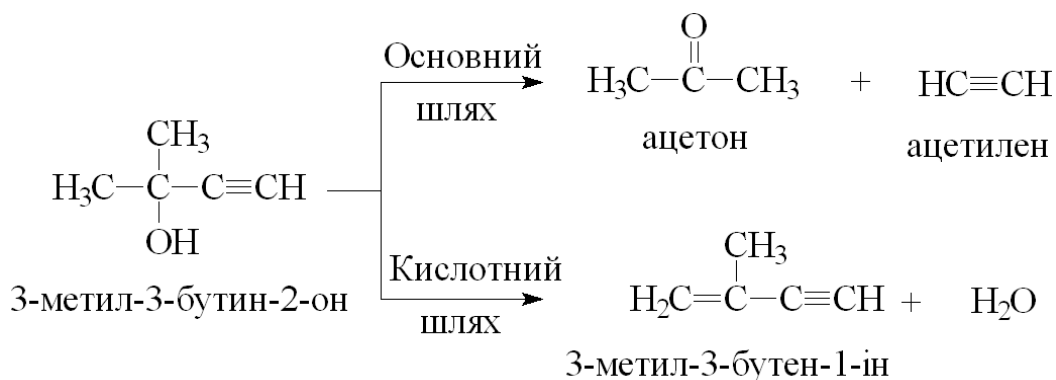


Рисунок 2.2. - Механізм реакції конверсії 2-метил-3-бутин-2-олу.

В разі деалкілування кумолу температура реакції становила 623 К і дослідження проводили з використанням цього ж самого обладнання. Маса каталізатора становила $0,02 \div 0,05$ г, швидкість газу-носія (Аг) - $30 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$, об'єм імпульсу реактанту - 0,5 мкл, тиск газу-носія 0,4 МПа. Константу швидкості реакцій (K) розраховували за рівнянням Хебгуда-Бассета [384]:

$$K = \frac{F}{273mR} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (2.4)$$

де F - витрата газу-носія, $\text{дм}^3 \text{ с}^{-1}$; m - наважка каталізатора, г;

$R=0,082057$ - універсальна газова стала; X - ступінь конверсії.

Тестові реакції крекінгу кумолу. Деалкілування кумолу потребує участі ще більш сильних кислотних центрів, а у присутності основних центрів відбувається дегідрування цієї сполуки із утворенням α -метилстиролу [385]. Визначення селективності щодо кожного з продуктів дає змогу окреслити природу активних центрів та внесок кожного із типів центрів, а порівняння каталітичної активності дозволяє окреслити їх силу.

Тестову реакцію проводили в трубчатому реакторі імпульсним методом при атмосферному тиску [80]. Перед кожним експериментом 20 мг зразка прогрівали в реакторі в потоці гелію $35 \text{ см}^3 \text{ хв}^{-1}$ упродовж 2 год при 773 К.

Реакцію проводили при температурі 673 К. Імпульси 1 мкл кумолу проводили з інтервалом в 30 хв. Онлайн аналіз потоку продуктів крекінгу здійснювали методом газової хроматографії (Цвет-500 М).

Спирти (Acros) і кумол (Fluka) використані після перегонки і очищення в колонці з молекулярним ситом 13X і оксидом алюмінію попередньо прожарених при 573 К, для видалення води і пероксиду з кумолу. Відсутність води було підтверджено за допомогою газової хроматографії.

Перегрупування α -пінену в камфен. 50 мг досліджуваного зразка вносили до герметичного скляного реактора і сушили впродовж 2 год в атмосфері сухого N_2 (99,9 %) при 423 К для видалення фізично адсорбованої води. Надалі реактор охолоджували до кімнатної температури. Після цього 60 ммоль α -пінену (Merck, > 98 %) додавали за допомогою шприця до реактору. Після цього його негайно переносили у водяну баню, попередньо нагріту до 353 К. Реакцію проводили при інтенсивному перемішуванні впродовж 2 год. Потім розчин відокремлювали від каталізатора за допомогою фільтру з насадкою і зберігали у сухому флаконі. Аналіз продуктів реакції проводили за допомогою газового хроматографу (Shimadzu GC-MS17A).

Приєднання метанолу до дигідропірану. Реакцію проводили з використанням 50 мг каталізатора, активованого, як описано вище. Після активації до реактора вводили при температурі 273 К суміш, 0,01 моль 3,4-дигідропірану (Merck, > 98%) і 0,3 моль метанолу (Merck, > 98%). Реакцію проводили при інтенсивному перемішуванні. Розчин відділяли від каталізатора за допомогою шприц-фільтру і аналізували після часу контакту 30 хв за допомогою газової хроматографії (Цвет 500 М).

Каталітичний гідроліз бензонітрилу до бензоаміду. Гідроліз нітрилів проводили при 313÷353 К. До суміші, яка містила нітрил (4,8 ммоль), 30% пероксиду водню (1.0÷5.5 мл) при молярному співвідношенні H_2O_2 /нітрилу в межах від 2,0 до 6,0 і метанолу (3,5 мл) додавали каталізатор. Метанол використовувався як розчинник через обмежену розчинність ароматичних амідів у воді. Суспензію перемішували магнітною мішалкою протягом 2 год.

Каталізатор відділяли від розчину центрифугуванням (6000 оборотів за хвилину). Для вилучення аміду, який осів на поверхні каталізатору, тверду фазу промивали двічі 2,0 мл метанолу з подальшим центрифугуванням. Екстракт додавали до маткового розчину. Отриманий розчин розбавляли 10 мл води і екстрагували чотири рази дихлорметаном (3,0 мл). Надалі екстракт обробляли насиченим розчином NH_4Cl і сушили над Na_2SO_4 . Синтезовані аміди кількісно визначали за допомогою газової хроматографії (GC-17A, Shimadzu) та ІЧ-спектроскопії. Початкові швидкості реакції визначали за допомогою експериментальних значень в діапазоні 0÷20% конверсії, оскільки в цьому діапазоні спостерігалася лінійна залежність ступеню конверсії від часу перебігу реакції.

Рідкофазне фотокаталітичне окислення Родаміну 6G. Окисну деструкцію R6G проводили в реакторі з сорочкою, обладнаному рН-електродами і магнітною мішалкою [386]. Процес проводили в такий спосіб: 150 см³ водного розчину барвника (0,1 г дм⁻³) вносили до реактора та нагрівали його до 323 К. При досягненні температури розчину до 323 К вимірювали його рН і при постійному перемішуванні додавали зразок (1 г л⁻³). Після стабілізації температури реакційної суміші (323 К) знову вимірювали рН розчину. Після цього в реакційну суміш додавали 0,267 М розчину H_2O_2 (35 % розчин). Момент додавання H_2O_2 прийнято за початок реакції. Для підкислення реакційної суміші до рН 3÷4 використовували розчин H_2SO_4 . Відбір проб здійснювали через рівні інтервали часу, зразки відділяли на центрифугу. Зміна інтенсивності поглинання у видимій області при 523 нм свідчить про ступень знебарвлення розчину.

Ступінь мінералізації R6G визначали за вмістом загального органічного вуглецю за допомогою ТОС Shimadzu. Показник ЗОВ розраховано як різниця між вмістом загального та неорганічного вуглецю в рідкій пробі.

Фотокаталітичне відновлення нітратів. На рис. 2.3 представлено схематично механізм фотокаталітичної деструкції нітрат іонів у водному середовищі за участі мурашиної кислоти. Мурашина кислота діє як

жертвний агент, видаляючи швидко й безповоротно фотогенеруєму дірку та окислювачі (наприклад, $\cdot\text{OH}$ і кисень) [263].

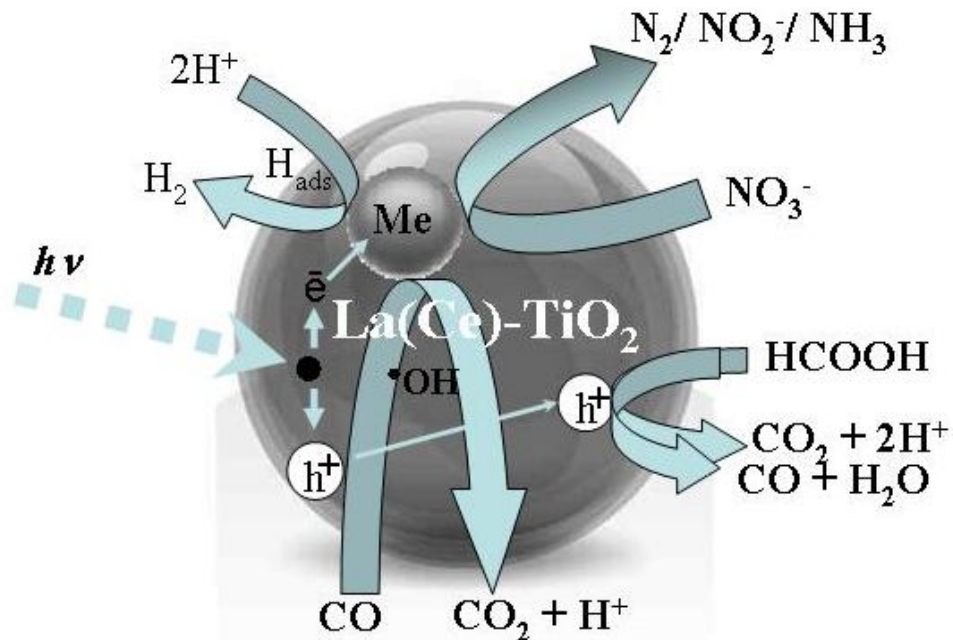


Рисунок 2.3. - Механізм реакції фотокаталітичного гідрування нітрит іонів у воді за участі каталізатору і мурашиної кислоти

Це приводить до зменшення швидкості рекомбінації електрон - дірка і веде до уповільнення зворотної реакції взаємодії кисню з воднем, тобто процесів, які зменшують ефективність перетворення світла у водень. Коли жертвний агент повністю окислюється до CO_2 , швидкість утворення водню зменшується до стійкого стану до значень порівнянних отриманих у відсутності мурашиної кислоти.

Процес фото каталітичного відновлення нітратів проводили в реакторі об'ємом $0,45 \text{ дм}^3$ з водяною сорочкою при постійному перемішуванні ($1200 \text{ об.} \cdot \text{хв.}^{-1}$) і продувці аргоном в ізотермічних умовах ($T=298 \text{ К}$). Початкова концентрація нітрат іонів по азоту становила $100 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, концентрація каталізатора 1 г/дм^3 та кислоти $0,04 \text{ М}$. В якості джерела ультрафіолетового опромінення використовували лампу низького тиску потужністю 20 Вт з основною довжиною хвилі 254 нм .

Дослідження активності і селективності каталізаторів в гідруванні нітрит іонів проводили в термостатованому реакторі періодичної дії з системою охолодження ємністю 0,45 дм³, обладнаному магнітною мішалкою. Каталізатор масою 450 мг поміщали в реактор, з 0,4 дм³ бідистильованої води ($R = 18 \text{ МОм}$). До початку реакції з суміші видаляли повітря багаторазовою продувкою N_2 . Попередньо в реактор додавали розчин солі нітрату натрію (NaNO_3 , Merck) і мурашину кислоту для досягнення концентрації 100 мг дм⁻³. Азот безперервно барботували через розчин. Реакцію проводили при атмосферному тиску, температурі 295 К і швидкості перемішування 550 об. хв.⁻¹ Час реакції становило 40 хв. рН контролювали *in situ* за допомогою іонселективного електроду, утворення нітрит іону та аміаку вимірювали через рівні проміжки часу, використовуючи колориметричний тест (Merck). Колориметричні тести були виконані на UV-vis спектрофотометрі Shimadzu. Залишкові концентрації іонів амонію, нітрату та нітриту в розчині були визначені іонною хроматографією. Мурашина кислота і нітрат-іони були змішані в темряві або при опроміненні ($> 280 \text{ нм}$), відновлення нітрат іонів без фотокаталізатору не відбувалося. Це вказує на те, що мурашина кислота не є відновником в даних експериментальних умовах, а діє лише як поглинач дірок. При цьому нітрит іон є проміжною ланкою, а амоній іон - побічним продуктом; амоній не утворюються, поки не сформується певна кількість нітрит іонів, що підтверджує те, що відновлення нітрат іонів - ступінчастий процес.

Після підготовки каталізаторів відновлення відповідного комплексу металу при дії світла в розчині Pluronic P123 в етанолі призвело до формування нанокластерів металів (середній розмір 2÷6 нм) на поверхні модифікованого діоксиду титану.

РОЗДІЛ 3

НЕОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ, МОДИФІКУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ ТА МЕТАЛОСИЛКАТІВ РІЗНОЇ МОРФОЛОГІЇ

Хімічне модифікування поверхні дисперсних каркасних та структурованих оксидів, синтетичних та природних шаруватих мінералів дозволяє синтезувати широкий круг гібридних матеріалів [83, 343, 344], фізичні властивості яких визначає матеріал-носіє, а хімічні - природа ковалентно-закріплених на поверхні та введених в структуру сполук. Спектр практичного використання модифікованих оксидних матеріалів надзвичайно широкий.

Інтерес до модифікування поверхні оксидів промислово важливих металів (в першу чергу, заліза, алюмінію, міді, титану) викликаний необхідністю захищати від корозії порошки цих металів та їх сплави. Крім цього, модифікування поверхні дозволяє підвищувати їх сумісність в різних композитах, а модифікування самих оксидів - полегшить створення композитних матеріалів.

Різні модифікації оксидів згаданих металів використовуються в каталізі [80, 348, 350, 351], високоефективній рідинній хроматографії, створенні селективних газороздільних і каталітичних мембран. На основі щеплених неорганічних полімерів створені селективні сорбенти для концентрування мікрокількостей іонів металів, органічних та природних сполук.

Хімія і технологія золь-гель процесів - один із найперспективніших напрямів у сучасній колоїдній хімії, що бурхливо розвивається в останні роки. З розробками та дослідженнями золь-гель методу відкрилися нові, унікальні можливості створення матеріалів та виробів із наперед заданими властивостями. Базуючись на цьому методі виникли нові напрямки синтезу метало-силікатів різної морфології. Силікатні мікро- та мезопористі матеріали в продовж останніх десятиліть набули широкого інтересу завдяки їх потенційно можливому застосуванню в якості носіїв-каталізаторів, селективних

адсорбентів, нових функціональних матеріалів, кераміки та неорганічних мембран, склокераміки, волокон, хемо- і біосенсорів, у зв'язку з їх унікальними властивостями, які поєднують в собі високу питому поверхню та великі єдині за розміром пори.

Приймаючи до уваги світовий науковий дослід в цій галузі нами запропоновано свій підхід до синтезу силікатів, метало-силікатів - аморфної, шаруватої та каркасної структури. Створено фізико-хімічні основи золь-гель технології одержання багатокомпонентних композиційних силікатних і гібридних мікро- та мезопоруватих наноматеріалів, опрацьовано нові методи модифікування їх поверхні, включаючи розробку способів отримання і способів діагностики їх фізико-хімічних властивостей.

3.1. Фізико-хімічні властивості модифікованих ацетилацетонатними комплексами металів аморфних та каркасних алюмосилікатів

В останні роки в літературі з'явилися гіпотеза про можливість застосування для модифікування поверхні оксидів ацетилацетонатних комплексів металів [13, 19, 343].

Розробка нових підходів, які дозволяють регулювати параметри дисперсності активної фази і рівномірність її розподілу, є важливим напрямком розвитку технології приготування нових оксидних матеріалів. Одним з найбільш перспективних в цьому аспекті є метод атомно-пошарового осадження, який дає можливість формувати високодисперсну, рівномірно розподілену фазу активного компонента на поверхні носія.

Дотепер до кінця не з'ясована сила взаємодії між молекулами модифікатора та активними центрами носія, як вона впливає на ступінь дисперсності оксидної фази. Ацетилацетонатні комплекси алюмінію, утворені в процесі модифікування алюмосилікатів, практично не впливають на дисперсність цієї фази. Модифікування в газовому середовищі дозволяє досягти більш високої дисперсності частинок, ніж при використанні рідкофазного

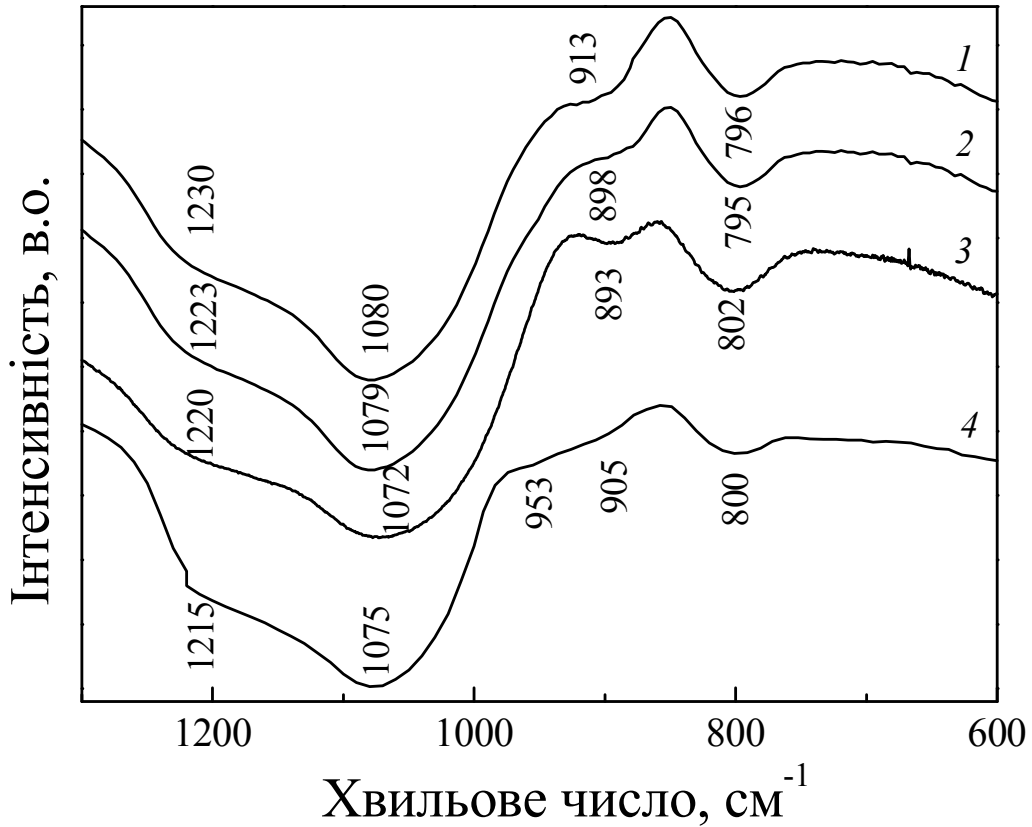
процесу.

Викладене вище змусило нас провести детальне дослідження ролі природи активних центрів в процесі хемосорбції ацетилацетонату нікелю та заліза на поверхні ряду носіїв.

3.1.1. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу, модифікування та фізико-хімічними властивостями аморфних алюмосилікатів

З результатів хімічного аналізу випливає, що обробка аморфного алюмосилікату (ААС) розчинами $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або Na_2CO_3 приводить відповідно до часткового вилучення іонів Al^{3+} і Si^{4+} (табл. 3.1). При цьому, однак, параметри пористої структури цього матеріалу (табл. 3.1), який, як і структурований алюмосилікат (САС), є переважно мезопоруватим, змінюються незначно. Це впливає з вигляду ізотерм адсорбції N_2 (тип IV за класифікацією ІЮПАК [387]), а також розподілу розміру пор, знайденого на їх основі (табл. 3.1). ІЧ-спектр ААС (рис. 3.1) містить смуги поглинання (п.п.) при 1215 , 1070 , 890 cm^{-1} , 800 і 454 cm^{-1} , які відповідають коливанням зв'язків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-O-}$, $\equiv\text{Si-O-Al=}$, $\equiv\text{Si-OH}$ і $\equiv\text{Si-O-}$), характерних для алюмосилікатів [388]. Обробка цього матеріалу розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ викликає зменшення інтенсивності п.п. коливань структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al=}$ (890 cm^{-1}), що вказує на руйнування частини з них.

З порівняння ІЧ-спектрів вихідного ААС і зразка, обробленого розчином Na_2CO_3 , (рис. 3.1) випливає, що в останньому випадку істотно знижується інтенсивність плеча при 1210 - 1230 cm^{-1} та п.п. при 800 cm^{-1} . Це вказує на присутність у даному зразку неструктурованого SiO_2 , який значною мірою може бути видалений при обробці ААС розчином соди. Однак не виключено, що одночасно перебігає також вилуговування деякої кількості структуроутворюючих іонів Si^{4+} , внаслідок чого можуть утворитися додаткові активні центри, сформовані координаційно-ненасиченим алюмінієм.



1 – ААС, 2 – ААС(Д), 3 – ААС(С), 4 – САС.

Рисунок 3.1. - ІЧ-спектри синтезованих алюмосилікатів.

ІЧ-спектри структурованого і аморфного алюмосилікатів (САС), (ААС) (рис. 3.1) також містять смуги поглинання, характерні для алюмосилікатів [388]. Однак на відміну від ААС, в випадку САС інтенсивність п.п. структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}=\text{}$ близько 890 см^{-1} слабкіша. Це можна пояснити тим, що лише частина атомів кисню, координованих алюмінієм [341], утворює хімічний зв'язок з Si^{4+} . Спектр ^{27}Al ЯМР $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить резонанси тетраедрично і октаедрично координованого Al^{3+} [389] з хімічним зсувом відповідно близько 70,0 і 5,0 м.д. (рис. 3.2).

Для ААС поряд з цими сигналами, спостерігається також смуга з 5 м.д. та близько 30 м.д., яку можна віднести до резонансу пентакоординованого алюмінію [390].

Таблиця 3.1 - Атомне відношення $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, питома поверхня і розмір пор синтезованих матеріалів

Зразок	$\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$
ААС	6,0	411	3,6-4,2
ААС(Д)	6,3	420	3,6-4,6
ААС(С)	5,6	425	3,4-4,8
САС	7,6	429	2,6

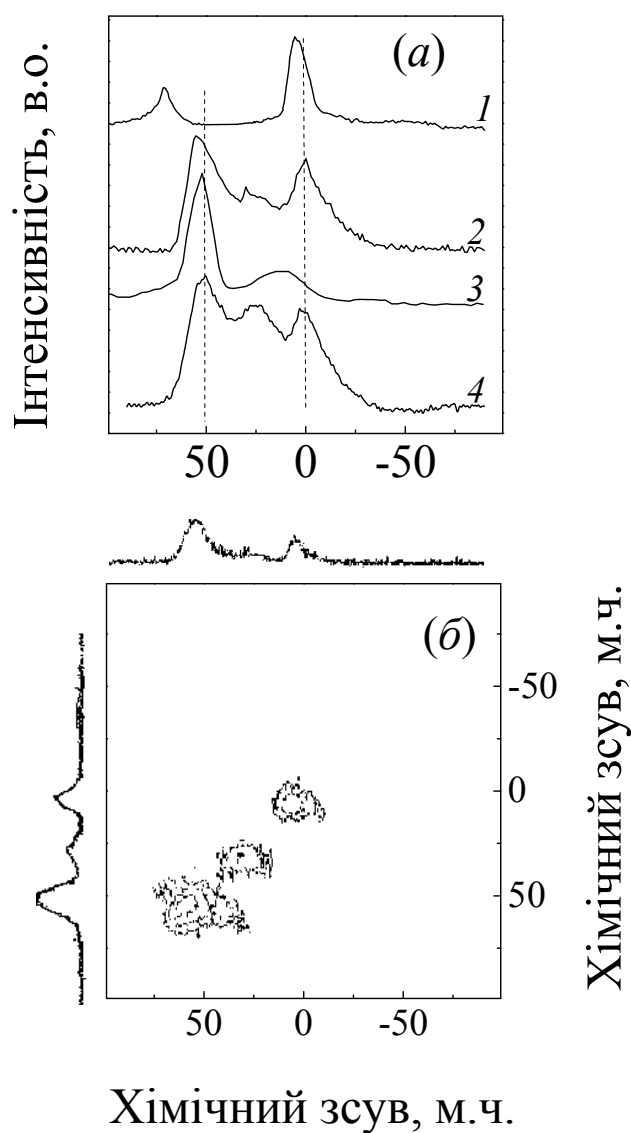


Рис. 3.2. Спектри ^{27}Al ЯМР (а) MAS та (б) MQMAS досліджених матеріалів: 1 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – ААС; 3 – САС; 4 – ААС(С).

Це припущення було перевірено методом двовимірного мультіплетно-квантового ядерного магнітного резонансу (MQMAS ЯМР), що дозволяє виключити помилкові сигнали, які виникають наприклад, при накладенні сателітних частотних смуг [391]. У MQMAS спектрі зразка ААС (рис. 3.2) спостерігається виразний резонанс з хімічним зсувом близько 31 м.д., відсутній у спектрах САС або $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [388]. Отже, цей сигнал дійсно відображає наявність фракції пентакоординованих іонів Al^{3+} у цьому матеріалі. У спектрі ^{27}Al ЯМР ААС резонанс тетракоординованого алюмінію зміщений у бік більш слабого поля, в порівнянні з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.2). Це можна пояснити впливом іонів Si^{4+} , які утворюють фрагменти $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$, присутність яких у структурі ААС була показана за допомогою ІЧ-спектроскопії. Обробка цього матеріалу розчином Na_2CO_3 ймовірно призводить до руйнування частини з них, на що вказує деяка зміна відношень інтенсивності сигналів у спектрі ^{27}Al ЯМР.

3.1.2. Дослідження закономірностей золь-гель синтезу аморфних та мезоструктурованих кремнеземів

На рентгенівських дифрактограмах попередника SBA-15 (рис. 3.3а) присутні базальні відбиття (100), (110) і (200) в діапазоні $2\Theta = 1\text{-}4^\circ$, які характерні для цього мезоструктурованого кремнезему [342], який належить до гексагональної системи $P6mm$ [53]. В його ІЧ-спектрі (рис. 3.3 б) є смуги поглинання при 1240, 1070, 970, 800, 575 і 455 cm^{-1} , відповідні коливанням зв'язків структурних фрагментів Si-O-Si, Si-O, Si-OH, Si-O [392], а також смуги СН- зв'язків структуроформуючого агенту в області 2800-3000 cm^{-1} .

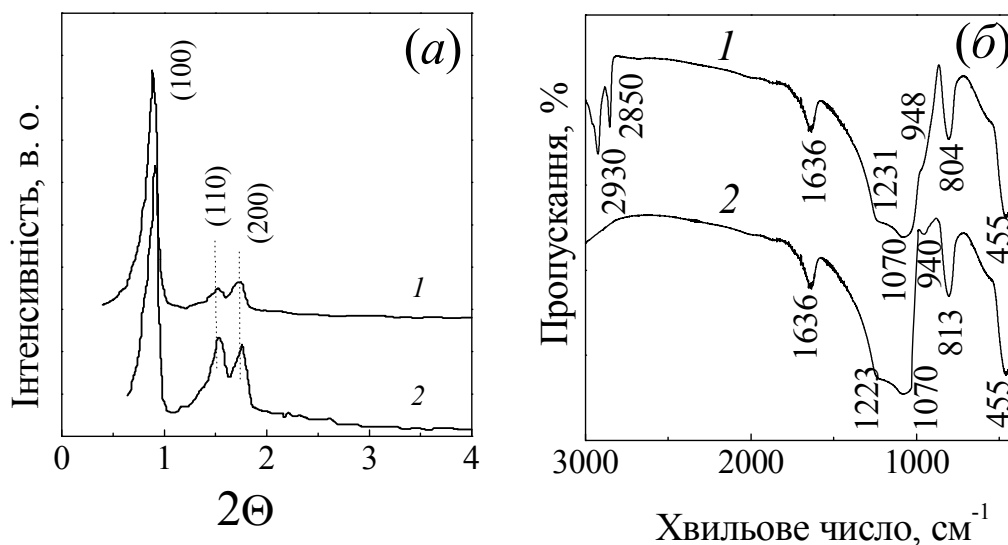


Рисунок 3.3 - Рентгенівські дифрактограми (а) та ІЧ-спектри (б) зразків:
1 - попередник SBA-15; 2 - прожарений SBA-15.

Після прожарювання цього матеріалу в тоці повітря останні зникали, що вказує на повне видалення органічної фази. При цьому спостерігалось незначне зміщення решти смуг, проте їх інтенсивність практично не змінювалася. Така обробка не викликала також помітного зменшення інтенсивності або розширення рентгенівських піків (рис. 3.3 а). Отримані результати показують, що впорядкованість структури синтезованого SBA-15 в результаті видалення структуроформуючого агента не порушується.

Ізотерму адсорбції N_2 на прожареному SBA-15 (рис. 3.4 а) можна віднести до типу IV за класифікацією ІЮПАК [387], що характеризує його текстуру як мезопорувату. Однак частина поруватої структури цього матеріалу сформована мікропорами, що впливає з виду t-графіка (рис. 3.4 б), отриманого з ізотерми адсорбції. Згідно з даними [342] мікропори можуть бути розташовані в стінках трубчастих каналів і їх внесок у сумарну питому поверхню становить 30 % (табл. 3.2). Проте, основна частина пористої структури цього матеріалу

припадає на пори з діаметром 7,5 нм, причому їх розподіл є однорідним (рис. 3.4, в).

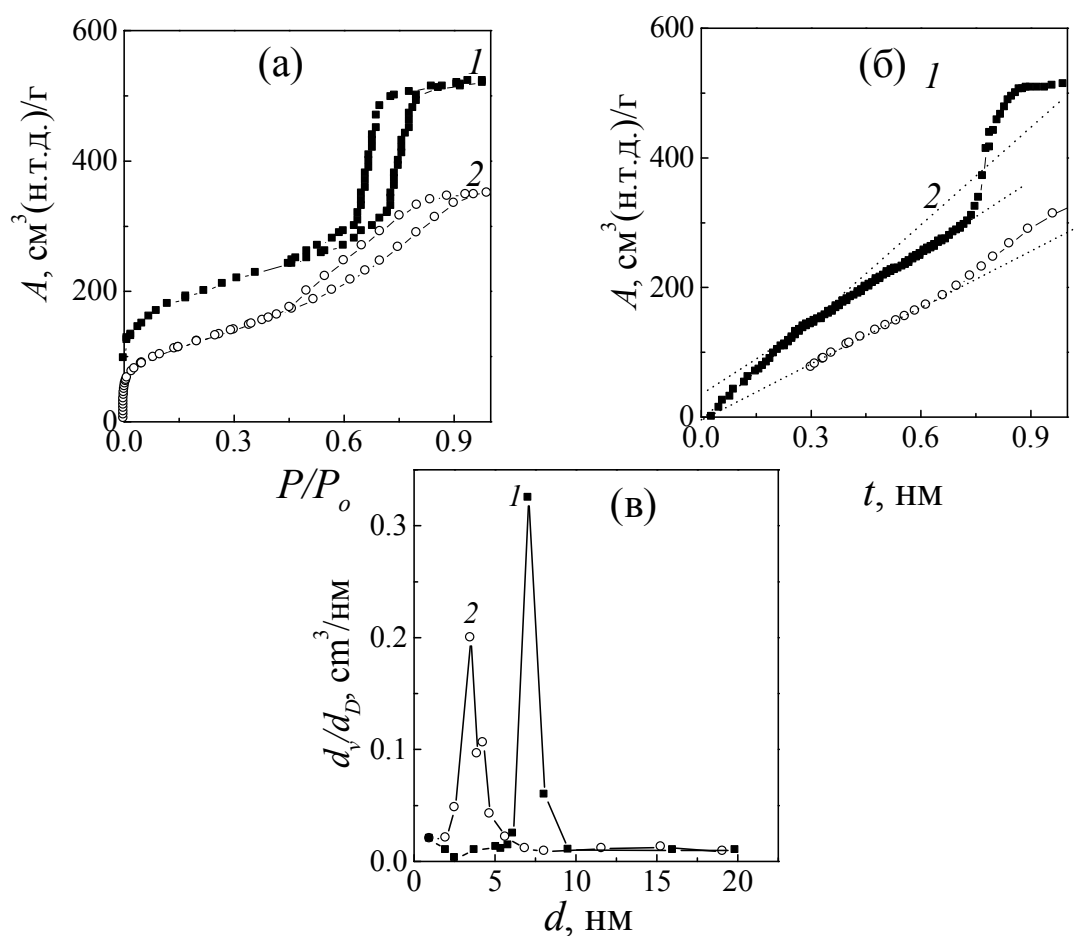


Рисунок 3.4 - Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а), t -графіки (б) та розподіл пор за розмірами (в) в зразках SBA-15 (1) і AAC (2).

Наведені результати узгоджуються з літературними даними [342] і дозволяють зробити висновок, що синтезований матеріал являє собою добре впорядкований мезоструктурований кремнезем SBA-15. Використаний в даній роботі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ теж має мезопорувату структуру (табл. 3.2).

Синтезований аморфний алюмосилікат також є мезопоруватим матеріалом (ізотерма адсорбції азоту відноситься до сптвореного IV типу, рис. 3.4, а).

Таблиця 3.2 - Параметри поруваної структури носіїв

Зразок	$S_{БЕТ}, \text{м}^2 \cdot \text{г}$	$S_{мезо}, \text{м}^2 \cdot \text{г}$	$S_{мікро}, \text{м}^2 \cdot \text{г}$	$V_{гр}, \text{см}^3 \cdot \text{г}$
SBA-15	770	550	220	0,81
AAC	400	400	-	0,54
SiO ₂	170	170	-	0,07
Al ₂ O ₃	190	180	10	0,66

Примітка. $S_{БЕТ}$ - питома поверхня зразків за методом БЕТ;

$S_{мезо}$ і $S_{мікро}$ - питомі поверхні мезо- та мікропор відповідно, знайдені з t -графіка; $V_{гр}$ - граничний сорбційний об'єм пор.

При цьому основну частину його структури формують пори розміром 3,4 – 4,2 нм (рис. 3.4, в). В ІЧ-спектрі AAC спостерігаються смуги поглинання при 1215, 1070, 797 і 452 см^{-1} , відповідні коливанням зв'язків Si-O-Si, Si-O, Si-OH, Si-O [388], а також смуга при 890 см^{-1} , яка вказує на присутність структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$.

Спектр ЯМР ²⁷Al зразка γ -Al₂O₃ (який в даному випадку зразок порівняння) містить резонанси тетраедрично та октаедрично координованого Al³⁺ [389] з хімічними зсувом δ близько 70,0 і близько 5,0 м.ч. відповідно (рис. 3.3). У спектрі AAC поряд з цим спостерігається також смуга середньої інтенсивності з δ близько 30 м.ч., яку можна віднести до резонансу пентакоординованого алюмінію [390]. Обґрунтованість такої інтерпретації була перевірена методом двомірного мультіквантового ЯМР [391], який дозволяє істотно поліпшити роздільну здатність спектрів ЯМР квадрупольних ядер з напівцілим спіном в твердому тілі за рахунок пригнічення вторинного квадрупольного розширення в другому вимірі двомірного спектра. Крім того, розподіл спектральних ліній у двох вимірах сприяє більш надійної інтерпретації спектрів. У спектрі MQ MAS зразка AAC (рис. 3.3) спостерігається виразний сигнал з центром близько $\delta=31$ м.ч., який відсутній в спектрі γ -Al₂O₃. Отже, ця смуга не є артефактом, її не слід розглядати як сателіт від обертання або як результат спотворення форми квадрупольної лінії і вона дійсно відображає наявність пентакоординованого Al³⁺ у синтезованому аморфному

алюмосилікаті. У спектрах ЯМР цього матеріалу резонанс тетракоординованого Al^{3+} зміщений у бік більш слабкого поля в порівнянні з $\gamma-Al_2O_3$ (рис. 3.3). За аналогією з цеолітами це можна пояснити впливом іонів Si^{4+} , присутніх у структурних фрагментах $\equiv Si-OH-Al$. Їх мостикові гідроксильні групи володіють протонодонорними властивостями, тобто є кислотними центрами Бренстеда. Використання термопрограмованого розкладання ізопропіламіну дозволило оцінити кількість цих центрів величиною $0,32 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

3.1.3. Дослідження закономірностей модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатними комплексами нікеля

Із літературних джерел [20] відомо два методи модифікування поверхні синтетичних носіїв ацетилацетонатними комплексами металів в рідкому середовищі та в газовій фазі. Нами були проведені дослідження цих підходів для дослідження особливостей взаємодії комплексів металів з поверхнею синтезованих носіїв.

Модифікування в рідкому середовищі комплексом $Ni(acac)_2$. Розчинник не повинен взаємодіяти ні з ацетилацетонатним комплексом, ні з активними центрами поверхні, і тому його правильний вибір при здійсненні модифікування носіїв в рідкому середовищі набуває вирішального значення [12, 20]. Сольватаційний ефект також може ускладнювати хемосорбцію ацетилацетоната металу [393]. Ці обставини виключають вплив води, що широко використовується в процесах приготування каталізаторів при імпрегнуванні.

При модифікуванні SBA-15 і $\gamma-Al_2O_3$ кількість адсорбованого $Ni(acac)_2$ в значній мірі залежить від полярності розчинника, тоді як у випадку аморфного алюмосилікату цей ефект відсутній (рис.3.5). Наявність мікро- і мезопор в структурі кремнезему істотно сприяє адсорбції $Ni(acac)_2$ в середовищі полярного диметилформаміду (ДМФА, дипольний момент $\mu = 1.67 \text{ D}$).

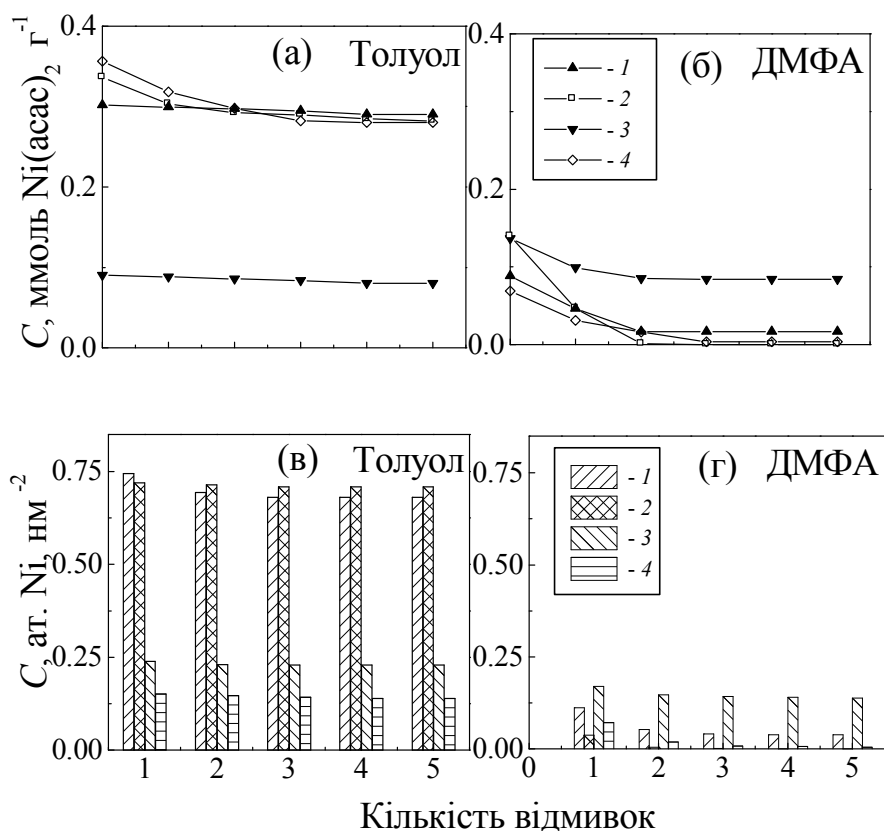


Рисунок 3.5 - Залежність концентрації адсорбованого Ni(асас)₂ (а), (б) й атомів Ni²⁺ (в), (г) від кількості відмивок розчинником для зразків: 1 - γ -Al₂O₃; 2- SBA-15; 3- AAC; 4 – непоруватий SiO₂.

Мезоструктурований кремнезем SBA-15 адсорбує приблизно в два рази більшу кількість комплексу, ніж непористий SiO₂ (Aerosil A-260, зразок порівняння) (рис. 3.5). При використанні розчинника слабо полярного толуолу ($\mu=0,39$ D) вплив особливостей будови пористої структури носія нівелюється і обидва матеріали проявляють близьку сорбційну здатність.

Вплив властивостей розчинника на процес хемосорбції Ni(асас)₂ можна пояснити наступним чином. Полярний ДМФА здатний нейтралізувати слабкі кислотні та основні гідроксильні групи кремнезему або γ -Al₂O₃, тим самим перешкоджаючи їх взаємодії з молекулами Ni(асас)₂. На користь цього свідчить низька сорбційна здатність непористого SiO₂, активні центри якого

максимально доступні для розчинника. Внаслідок їх нейтралізації адсорбований комплекс на поверхні кремнезему і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ знаходиться лише в незв'язаному стані і легко видаляється при відмиванні (рис. 3.5).

Відсутність негативного впливу ДМФА на ААС, ймовірно, пов'язана з тим, що $\text{Ni}(\text{acac})_2$, як кислотнo-чутлива сполука [20], в даному випадку реагує здебільшого з протонами мостикових гідроксилів $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$. Вочевидь, внаслідок значної кислотної сили цих центрів диметилформамід не здатний їх нейтралізувати. Це припущення було перевірене з використанням ААС, попередньо обробленого 2,6-диметилпіридином (2,6-ДМП). Відомо, що через стеричний вплив двох метильних груп комплексу ААС взаємодіє переважно з протонодонорними кислотними центрами поверхні [394]. В результаті їх отруєння сорбційна здатність ААС стосовно $\text{Ni}(\text{acac})_2$ має значно знижуватися. Було встановлено, що носій, оброблений 2,6-ДМП, адсорбує на 75 % меншу кількість комплексу, ніж вихідний ААС. Це підтверджує, що кислотні мостикові гідроксильні групи $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ аморфного алюмосилікату дійсно є головними центрами хемосорбції $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Утворення ковалентного зв'язку в результаті заміщення ацетилацетонатного ліганда протоном призводить до закріплення адсорбованого комплексу на поверхні ААС і запобігає його видаленню при відмиванні ДМФА (рис. 3.5).

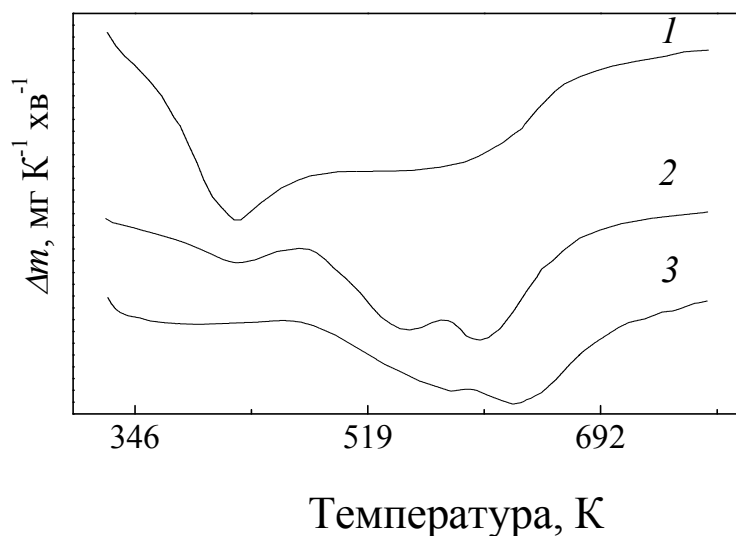
Слабо полярний толуол не блокує активні центри носіїв, і практично всі вони залишаються доступними для молекул $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Цим можна пояснити значно вищу сорбційну здатність кремнезему і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стосовно $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в толуолі, ніж у ДМФА (рис. 3.5). При цьому поверхнева концентрація атомів нікелю залежить, як і слід було очікувати, від питомої поверхні носія (рис.3.4).

Запропонована інтерпретація не враховує можливості безпосередньої участі в процесі хемосорбції $\text{Ni}(\text{acac})_2$ координаційно-ненасичених центрів (к.н.ц.), утворених іонами Al^{3+} . Як показано вище, нейтралізація кислотних гідроксильних груп ААС не повністю пригнічує його здатність адсорбувати комплекс. Роль к.н.ц. була вивчена з використанням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і ААС, попередньо оброблених ацетилацетоном. Формування поверхневих сполук $\text{Al}(\text{acac})_x$

викликає селективне блокування цих центрів [12]. Якби вони брали участь у хемосорбції $\text{Ni}(\text{acac})_2$, таке блокування повинно було б значно зменшити сорбційну здатність носіїв. Однак зазначена обробка зменшувала сорбцію комплексу на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ лише на $0,04 \text{ ммоль м}^{-1}$. Отже, з $\text{Ni}(\text{acac})_2$ взаємодіє тільки незначна частина к.н.ц. оксиду алюмінію. Незважаючи на підвищену координаційну ненасиченість пентакоординованих іонів Al^{3+} , що потенційно могло б сприяти локалізованій адсорбції $\text{Ni}(\text{acac})_2$, аналогічна картина спостерігається і у випадку ААС. Таким чином, к.н.ц., утворені Al^{3+} , надають мінімальний вплив на процес хемосорбції комплексу на поверхні Al -вмісних носіїв.

Відомо, що ацетилацетонат нікелю може реагувати як з кислотними, так і з основними центрами [20]. Тоді місткові кислотні гідроксили і основні гідроксильні групи ААС, зв'язані з іонами Al^{3+} , мають брати участь у хемосорбції комплексу. Оскільки на цьому носії блокуюча дія ДМФА позначаються значно слабкіше, ніж на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, найімовірніше, його Al-OH -групи мають вищу основну силу. Ймовірно, такі центри утворені пентакоординованими іонами Al^{3+} .

Прожарений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить $\sim 2,2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ основних гідроксильних груп [12], проте в толуолі на його поверхні сорбується всього $0,3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (рис. 3.5). Це вказує на те, що лише частина цих груп ($\sim 14 \%$) здатна реагувати з комплексом. Цікаво відзначити, що ідентичний результат був отриманий раніше при модифікуванні оксиду алюмінію ацетилацетонатом ванадію [12]. Оскільки оксид алюмінію і SBA-15 хемосорбують практично однакову кількість $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (рис. 3.5), можна зробити висновок, що число реагуючих з комплексом гідроксильних груп у цих носіях також однакове. Активні центри поверхні ААС, мостикові гідроксили і основні OH -групи є більш реакційно здатними, так як в процесі хемосорбції $\text{Ni}(\text{acac})_2$ бере участь приблизно 25% з них.



1 - γ - Al_2O_3 , 2 - SBA-15, 3 - AAC.

Рисунок 3.6 - ДТГ криві носіїв, модифікованих $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Термічна деструкція ацетилацетонатних сполук на поверхні модифікованих матеріалів перебігає в декілька стадій (рис. 3.6). Основна втрата маси всіх зразків викликана, головним чином, окислювальним розкладанням ацетилацетону [12], відбувається в діапазоні температур 473-623 К. Крім того, у випадку SBA-15 і γ - Al_2O_3 втрата маси спостерігається також при 423-433 К. За аналогією з $\text{VO}(\text{acac})_2$ [12], цей ефект можна пов'язати з трансформацією воднево-зв'язаного $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в ковалентно-зв'язаний стан.

Отже, частина комплексу реагує з гідроксильними групами поверхні зазначених носіїв шляхом утворення водневого зв'язку. У випадку γ - Al_2O_3 , поряд з ефектом при 423-433 К, відзначена також втрата маси при 548 і 598-600 К (рис. 3.6). Згідно з літературними даними [395], зазначені температури відповідають перетворенню ацетилацетонату алюмінію в ацетат і його подальшому розкладанню. Це свідчить про можливість існування комплексів типу $\text{Al}(\text{acac})_3$. У спектрі ДТГ модифікованого AAC спостерігається схожа картина, відсутнє лише перетворення при 423-433 К. З цього випливає, що на його поверхні $\text{Ni}(\text{acac})_2$ знаходиться переважно в координаційно-зв'язаному

стані. Як і на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на ААС не виключено утворення комплексів $\text{Al}(\text{acac})_x$, оскільки має місце втрата маси цим зразком при 570 і 620 К.

Таблиця 3.3 - Положення максимумів смуг поглинання (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах ацетилацетонату нікелю і модифікованих зразків

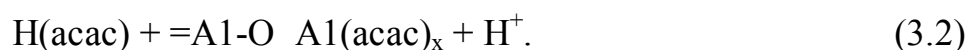
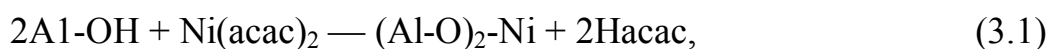
Зразок	Положення максимумів смуг поглинання, cm^{-1}									
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	1596			1520	1456	1402	1360			1260
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2$	1589			1522	1450	1398	1360			1260
					-1460		-1370			-1270
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		1577	1533		1457	1400		1341	1295	1210
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AAC}$		1575	1534		1460	1402		1341		1210
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1590		1535	1522	1458	1400	1361			1260
$-\text{H}(\text{acac})/\text{Al}_2\text{O}_3$										

ІЧ-спектри розглянутих зразків містять смуги поглинання, характерні для коливань ацетилацетонатних лігандів ($1600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) [20], що вказує на відсутність змін в хелатній будові комплексу. У спектрах модифікованих $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і аморфного алюмосилікату вони дещо зміщені в порівнянні з SBA-15 і чистим $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Беручи до уваги результати термічного аналізу, це можна пояснити ймовірним, впливом комплексів $\text{Al}(\text{acac})_x$. Більш детально це питання було вивчено при здійсненні модифікування носіїв в газовій фазі.

Модифікування носіїв в газовому середовищі фази $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Збільшення тривалості обробки або кількості комплексу практично не впливало на вміст Ni в приготовлених зразках SBA-15, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і ААС, що складав 2, 5 і 3 атомів Ni на 4 nm^2 відповідно. Це помітно більше, ніж при модифікуванні в рідкому середовищі (рис. 3.5), і пов'язане зі зростанням реакційної здатності комплексу при збільшенні температури [12].

Як і при рідкофазному модифікуванні, хелатна будова комплексу не зазнає істотних змін, на що вказує присутність в ІЧ-спектрах смуг поглинання ацетилацетонатних лігандів. Їх максимуми в зразках $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і ААС зміщені в

порівнянні з SBA-15 і чистим $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (табл. 3.4). Завдяки більш високому вмісту поверхневих ацетилацетонатних сполук такий зсув виражений сильніше, ніж у спектрах зразків, приготовлених в рідкому середовищі, а тому виникає можливість більш детально проаналізувати ІЧ-спектри. Як зазначено вище, найбільш імовірною причиною спостережуваного зсуву є існування комплексів типу $\text{Al}(\text{acac})_x$. Щоб переконатися в цьому з ІЧ-спектра $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифікованого $\text{Ni}(\text{acac})_2$, відняли спектр того ж носія, але обробленого ацетилацетоном. Виявилось, що розташування смуг поглинання в цьому випадку практично збігаються із спектром $\text{Ni}(\text{acac})_2$, хемосорбованого на поверхні SBA-15 (табл. 3.4). Отже, значна частина ацетилацетонатних лігандів залишається координованою атомами нікелю. Таким чином, зсув смуг викликано існуванням інших поверхневих сполук, а саме $\text{Al}(\text{acac})_x$. Ці комплекси утворюються в результаті реакції ацетилацетону (Hacac) - продукту заміщення ацетилацетонатних лігандів к.н.ц. Al^{3+} [12,20]. Спрощено формування комплексів можна описати схемою:



Утворений протон потім реагує з киснем поверхні носія, що призводить до реконструкції гідроксильної групи [20].

Термічний аналіз Al-вмісних зразків підтверджує обґрунтованість запропонованої інтерпретації. Як і при модифікуванні в рідкому середовищі, в спектрах ДТГ газозфазно модифікованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і ААС є чітко виражені піки, що відповідають втраті маси при 548 і 598-600 К, що вказує на існування комплексів типу $\text{Al}(\text{acac})_3$ та їх трансформацію. Останнє знаходить відображення в більш високій, ніж при термічному перетворенні кремнезему, температурі деструкції поверхневих ацетилацетонатних сполук.

На термограмах всіх зразків, приготовлених в газовому середовищі, пік втрати маси при 423-433 К, який відповідає перетворенню воднево-зв'язаного $\text{Ni}(\text{acac})_2$, відсутній. Отже, на відміну від рідкофазного модифікування, в даному випадку хемосорбція комплексу перебігає здебільшого шляхом заміщення

ацетилацетонатних лігандів з утворенням ковалентного зв'язку між атомом металу і киснем поверхні носія.

Таблиця 3.4 - Термопрограмоване відновлення воднем і хемосорбція H_2 на досліджених зразках

Носій	Вміст атомів Ni на nm^2	T початку відновлення, K	T_{max}^* , K	H_2 / Ni
Модифікування в рідкому середовищі				
SBA-15	0,23	500	550	0.12
$\gamma-Al_2O_3$	0,71	520	572	0.16
AAC	0,14	535	590	0.20
Модифікування в газовій фазі				
SBA-15	0,52	505	540	0.16
$\gamma-Al_2O_3$	1,30	518	560	0.22
AAC	0,70	520	580	0.25

* T_{max} – температура максимуму піку поглинання водню

Хімічний аналіз модифікованих носіїв, попередньо прожарених при 773 K в тоці повітря (табл. 3.5), показав, що кількість нікелю, осадженого на їх поверхні, практично не залежить від збільшення тривалості обробки паром $Ni(acac)_2$, або від кількості модифікатора. Отже, слід відзначити, що лише певна кількість активних центрів поверхні має достатню реакційну здатність і може взаємодіяти з $Ni(acac)_2$.

Як видно із ІЧ-спектрів в одержаних зразках (рис. 3.7), присутні смуги поглинання при $1600-1200\text{ cm}^{-1}$, типові для ацетилацетонатних лігандів, координуваних катіонами металів, в тому числі й нікелю [396,397]. По-перше, це свідчить про те, що хемосорбція $M(acac)_2$ на поверхні цих носіїв не викликає змін у хелатній будові ацетилацетонатних лігандів.

Таблиця 3.5 - Питома поверхня (S_{BET}), об'єм пор (V_n) досліджених носіїв, вплив тривалості модифікування (τ) на вміст та густину кластерів Ni(II) в модифікованих зразках

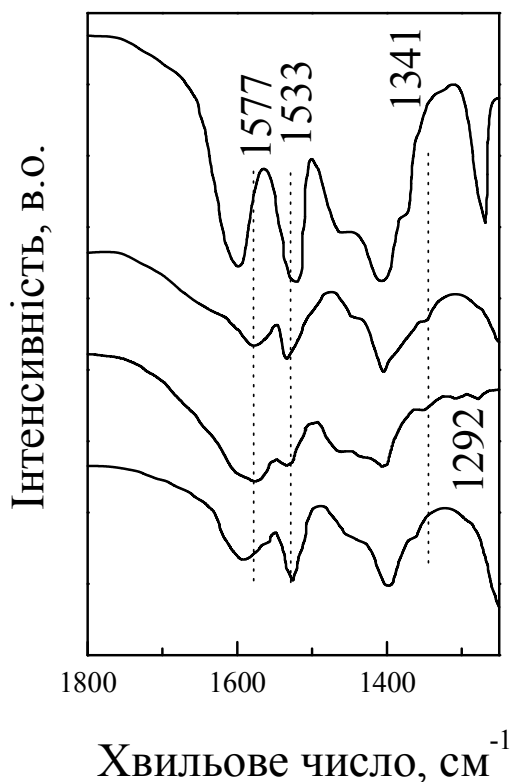
Зразок	S_{BET} , м ² ·г ⁻¹	V_n , см ³ ·г ⁻¹	Відношення асас/Ni	τ , год.	Вміст Ni(II), ммоль·г ⁻¹	D^* , Ni(II), ат. нм ⁻²
SiO ₂	170	0,07	1,1	1	0,67	2,00
				3	0,70	2,09
Al ₂ O ₃	190	0,66	1,7	1	0,41	1,30
				3	0,45	1,43
AAC	400	0,63	2,2	1	1,50	2,25
				1	1,52	2,28
SBA-15	770	0,81	1,5	1	0,97	2,90
				3	0,98	2,96

* - D – щільність частинок Ni(II),

По-друге, ацетилацетон Н(асас), що виділяється внаслідок утворення водневого зв'язку між цими лігандами і гідроксильними групами або при їх заміщенні, не адсорбується в незмінному вигляді на поверхні обох носіїв. Про це свідчить відсутність смуг поглинання при 1700—1600 см⁻¹, характерних для кето-енольної таутомерії цієї сполуки [398].

Слід зазначити, що ІЧ-спектр модифікованого SiO₂ практично збігається із спектром чистого Ni(асас)₂ (рис. 3.7, табл. 3.5), тобто і після хемосорбції цієї сполуки на поверхні оксиду кремнію (IV) більшість ацетилацетонатних лігандів залишається координованою атомами нікелю

На відміну від SiO₂, у випадку γ -Al₂O₃ спостерігається зміщення максимумів положення смуг поглинання Ni(асас)₂ при 1577, 1533, 1341 і 1292 см⁻¹ (табл. 3.3). Можна припустити, що на поверхні цього носія ацетилацетонатні ліганди координовані не лише атомами нікелю, а й іншими активними центрами поверхні, передусім координаційно-ненасиченими катіонами Al³⁺.

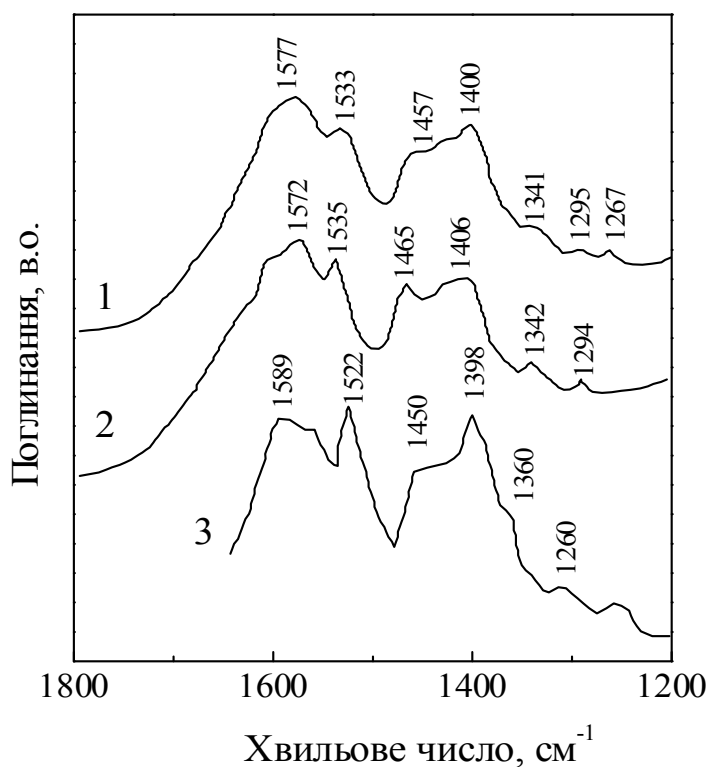


1 – SiO₂; 2 – γ-Al₂O₃; 3 – ААС; 4 – чистий Ni(acac)₂.

Рисунок 3.7 - ІЧ-спектри модифікованих зразків та Ni(acac)₂

Цю взаємодію запропонував ван Вейн та ін. [20], як пояснення хемосорбції ацетилацетону на поверхні оксиду алюмінію. З метою визначення можливого впливу цього процесу на положення смуг поглинання Ni(acac)₂, хемосорбованого на поверхні γ-Al₂O₃, як зразок порівняння ми використали цей же носій, оброблений парою Н(acac) при 493 К.

Для розрізнення коливань ацетилацетонатних лігандів, координованих катіонами Ni²⁺ або Al³⁺, його ІЧ-спектр віднімали від спектра γ-Al₂O₃, модифікованого Ni(acac)₂ (рис. 3.8). Як виявилось, в одержаному таким чином спектрі (табл. 3.4) максимумами смуг поглинання практично не відрізняються від тих, що спостерігаються для Ni(acac)₂, хемосорбованого на поверхні оксиду кремнію (IV). Це можна пояснити тим, що на поверхні обох носіїв (SiO₂ і Al₂O₃) більшість ацетилацетонатних лігандів залишається координованими катіонами нікелю.



1 – модифікований $\text{Ni}(\text{acac})_2$; 2 - модифікований $\text{H}(\text{acac})$; 3 – різниця спектрів (1) і (2).

Рисунок 3.8 - ІЧ-спектри $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Тому відмінність ІЧ-спектра $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифікованого $\text{Ni}(\text{acac})_2$, від його SiO_2 -вмісного аналога є результатом впливу наявності інших поверхневих сполук. Ними можуть бути ацетилацетонатні комплекси алюмінію, які утворюються внаслідок взаємодії ацетилацетону і є продуктом трансформування молекул модифікатора на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з координаційно-ненасиченими катіонами Al^{3+} . Найвірогідніше, що смуги поглинання цих комплексів перекриваються із смугами хемосорбованого $\text{Ni}(\text{acac})_2$, що і призводить до зміщення положення їх максимумів. Отже, припущення ван Вейна та інших дослідників [20] щодо можливості утворення ацетилацетонатних комплексів алюмінію на поверхні Al_2O_3 є вірним.

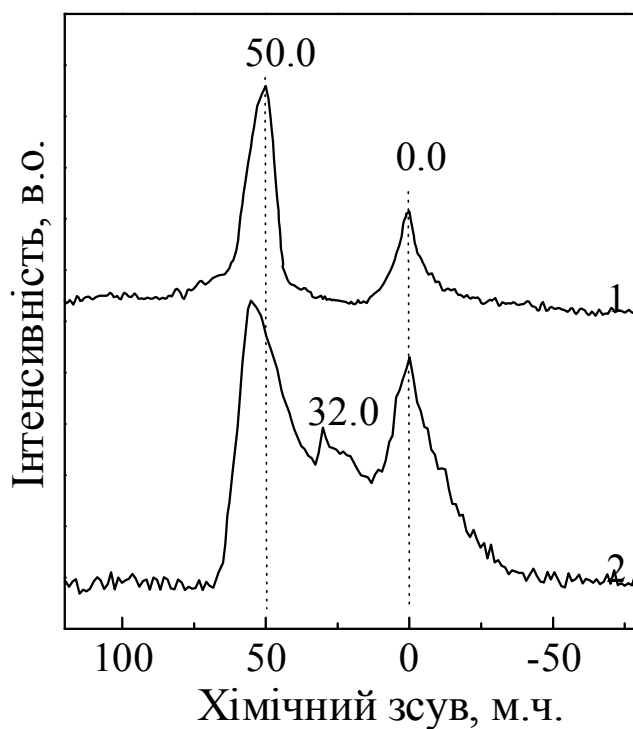
В разі аморфного алюмосилікату (ААС) також спостерігається зміщення ІЧ-смуг поглинання $\text{Ni}(\text{acac})_2$ при 1577, 1533, 1341, 1292 cm^{-1} (рис. 3.8, табл. 3.6), що вказує на можливість утворення ацетилацетонатних комплексів алюмінію на його поверхні.

Слід зазначити, що відмічене зміщення смуг поглинання є значнішим, ніж в разі γ - Al_2O_3 (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 - Положення максимумів ІЧ-смуг поглинання ацетилацетонатних лігандів на поверхні модифікованих носіїв

Ni(acac) ₂ / SiO ₂ , см ⁻¹	Ni(acac) ₂ / Al ₂ O ₃ , см ⁻¹	Ni(acac) ₂ / AAC, см ⁻¹	H(acac)/ Al ₂ O ₃ , см ⁻¹	Чистий Ni(acac) ₂ , см ⁻¹
1589				1596
	1577	1575	1572	
	1533	1534	1535	
1522				1520
1450-1460	1457	1460	1465	1456
1398	1400	1402	1465	1402
1360-1370				1360
	1341	1341	1342	
	1295		1294	
1260-1270	1267	1210		1260

Це може бути викликано більшим різноманіттям активних центрів поверхні цього носія, зумовленим існуванням додаткових координаційно-ненасичених катіонів Al^{3+} та кислотних гідроксильних груп. Це питання вивчалось за допомогою ядерного магнітного резонансу. Спектр ^{27}Al ЯМР Al_2O_3 (зразок порівняння) має резонанси тетраедрично і октаедрично координованого Al^{3+} [399] з хімічним зсувом відповідно близько 50 і 0 м.ч. (рис. 3.9). У спектрі зразка AAC спостерігається також додатковий досить інтенсивний резонанс з 32 м.ч., який походить від пентакоординованого Al^{3+} [400]. Поряд з цим, резонанс тетраедрично координованих катіонів Al^{3+} зміщений у напрямку більш сильного поля. Це викликано наявністю в їх оточенні катіонів Si^{4+} в результаті формування структурних груп $=\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$.



1 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – ААС.

Рисунок 3.9 - Спектри ^{27}Al ЯМР високого розділення.

Через протонодонорну кислотність [401] ці групи мають брати участь у хемосорбції $\text{Ni}(\text{аас})_2$ на поверхні ААС шляхом заміщення ацетилацетонатного ліганду протоном з утворенням ковалентного зв'язку між молекулами модифікатора і киснем поверхні носія.

Цей процес супроводжується виділенням ацетилацетону, який потім взаємодіє з координаційно-ненасиченими катіонами Al^{3+} , в тому числі - з пентакоординованими, що призводить до утворення ацетилацетонатних комплексів алюмінію. Таким чином наявність на поверхні аморфного алюмосилікату протонодонорних кислотних груп і пентакоординованих координаційно ненасичених катіонів Al^{3+} є найвірогіднішою причиною зміщення ІЧ-смуг поглинання хемосорбованого $\text{Ni}(\text{аас})_2$.

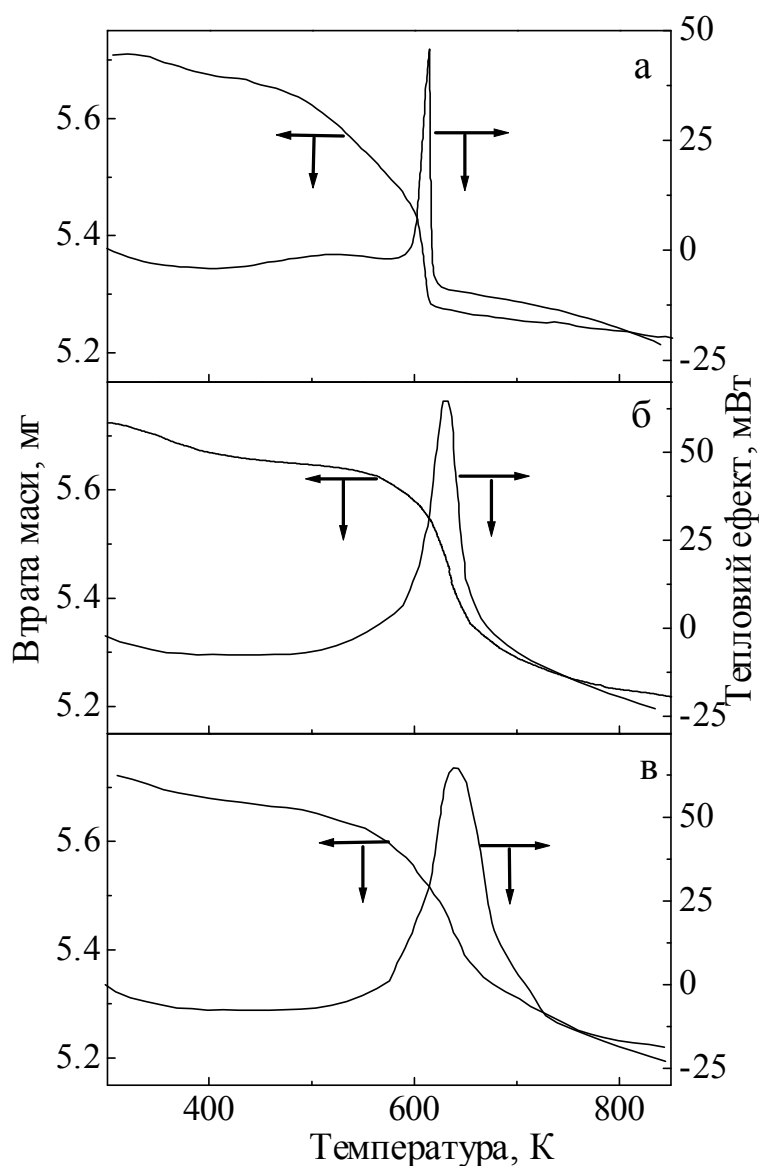
Як відомо поєднання диференційної сканувальної калориметрії, термогравіметричного і хімічного аналізів дозволяє визначити температуру розкладання хемосорбованих ацетилацетонатних комплексів, а також встановити

відношення асас/метал в цих комплексах [402]. На рис. 3.10 наведено криві ТГ-ДСК SiO_2 , модифікованого $\text{Ni}(\text{асас})_2$.

Втрату маси при 523-623 К можна віднести до видалення ацетилацетонатних лігандів з хемосорбованих комплексів, а екзотермічний ефект з максимумом при 632 К — відповідає їх повному розкладанню в результаті окиснення, що підтверджується відсутністю смуг поглинання ацетилацетонатних лігандів у ІЧ-спектрі зразка, прожареного в атмосфері повітря. Висока симетричність піку ДСК цього екзотермічного ефекту може свідчити про однорідність розподілу $\text{Ni}(\text{асас})_2$ по поверхні носія. Виявлено, що відношення асас/Ni у комплексах, хемосорбованих на поверхні SiO_2 , становить (1,10), тобто один атом нікелю залишається зв'язаним з однією ацетилацетонною групою.

Криві ТГ-ДСК $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифікованого $\text{Ni}(\text{асас})_2$ (рис. 3.10), мало відрізняються від одержаних для його SiO_2 - вмісного аналога, однак температура розкладання поверхневих комплексів вища. Крім того, межі пов'язаного з ним екзотермічного ефекту ширші, що слід віднести на рахунок впливу наявності ацетилацетонатних сполук алюмінію. Для комплексів, хемосорбованих на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, відношення асас/метал становить 1,70, тобто більше, ніж для модифікованого оксиду кремнію(IV). Це також вказує на наявність ацетилацетону, координованого як нікелем, так і катіонами алюмінію.

В разі ААС, модифікованого $\text{Ni}(\text{асас})_2$, криві ТГ-ДСК (рис. 3.10) нагадують криві зразка на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проте температура розкладання поверхневих комплексів дещо вища, а межі екзотермічного ефекту, пов'язаного з цим процесом, ширші. Відношення асас/метал у комплексах, хемосорбованих на поверхні ААС, становить 2,20 і є більшим, ніж для модифікованих оксиду кремнію(IV) і оксиду алюмінію, що вірогідно обумовлено більшою кількістю ацетилацетонатних сполук алюмінію.



1 – SiO₂; 2 – γ -Al₂O₃; 3 – ААС.

Рисунок 3.10 - Криві ТГ-ДСК модифікованих Ni(асас)₂

Отже, одержані результати свідчать про справедливість зробленого нами висновку щодо ролі, яку відіграють кислотні групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$ і пентакоординовані катіони Al^{3+} у процесі хемосорбції Ni(асас)₂ на поверхні аморфного алюмосилікату.

На підставі визначеної стехіометрії складу хемосорбованих ацетилацетонатних комплексів процес їх утворення на поверхні досліджених носіїв можна спрощено уявити так, як це схематично зображено на рис. 3.11.

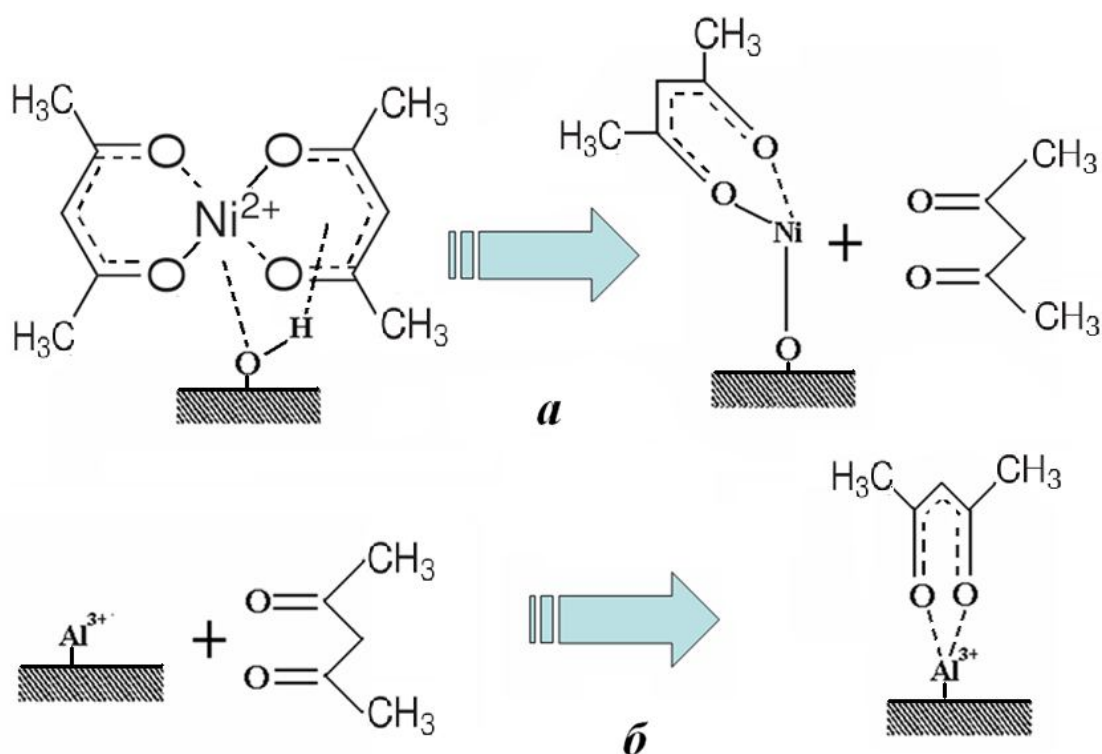
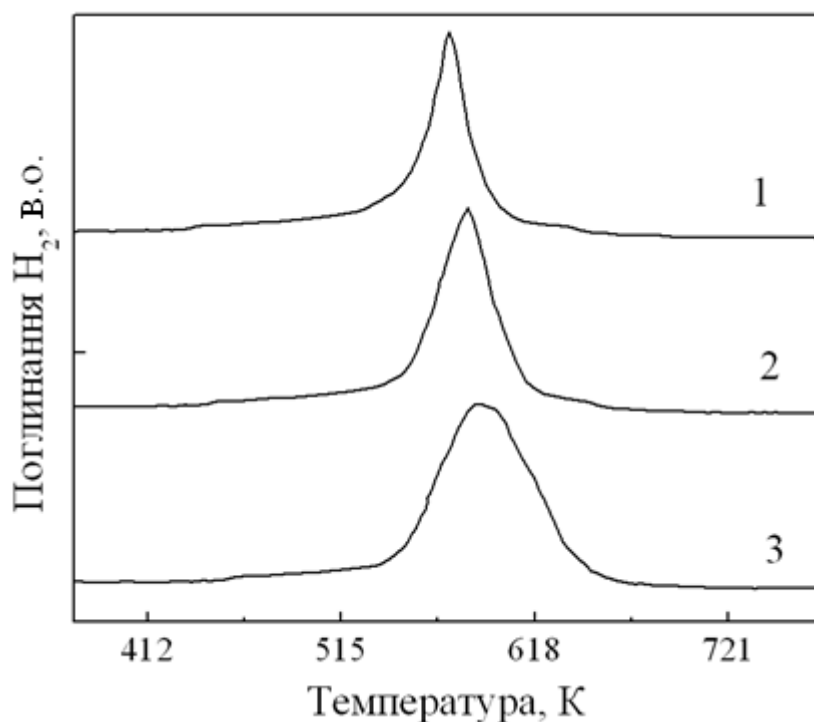


Рисунок 3.11 - Схематичне зображення механізму взаємодії $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (а) з активними центрами поверхні досліджених зразків (б) ацетилацетону.

Спрощення стосується деталей координації атомів нікелю в поверхневих комплексах, оскільки не врахована можливість його донорно-акцепторної взаємодії з киснем сусідніх ОН-груп.

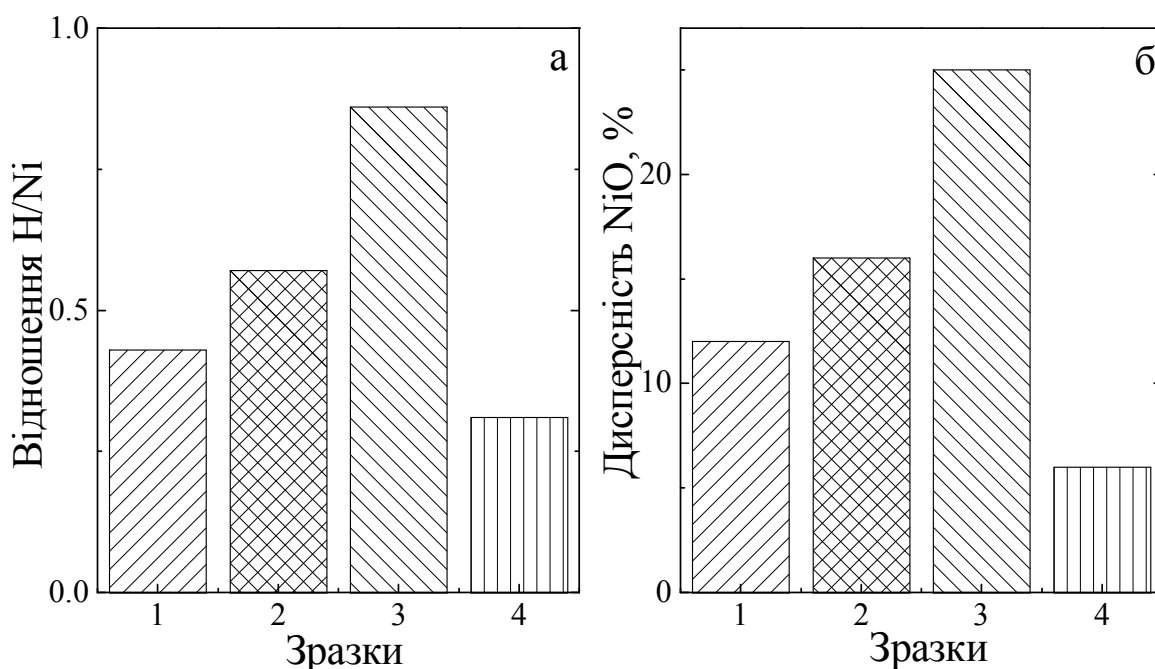
Термопрограмоване відновлення воднем (ТПВ) кластерів металів або їх оксидних сполук, локалізованих на поверхні носіїв, дає можливість встановити природу активної фази, а також частково визначити дисперсність і силу її взаємодії з активними центрами поверхні [403,404]. Як видно із спектрів ТПВ, наведених на рис. 3.12, відновлення попередньо прожарених модифікованих матеріалів відбувається в одну стадію з максимумом при 570—590 К, що мало відрізняється від температури відновлення NiO [404]. Цей результат є очікуваним, оскільки, як було показано за допомогою ІЧ-спектроскопії і ТГ-ДСК аналізу, хемосорбовані комплекси $\text{Ni}(\text{acac})_2$ повністю розкладаються внаслідок окиснення при 632 К.



1 – SiO₂; 2 – γ -Al₂O₃; 3 – AAC.

Рисунок 3.12 - Спектри термопрограмованого відновлення попередньо прожарених модифікованих матеріалів

Слід зазначити, що ширина піку поглинання H₂ значною мірою залежить від природи носія і є найбільшою в разі аморфного алюмосилікату (рис. 3.12), що може бути викликане більш сильною взаємодією кластерів NiO з активними центрами цього носія, ніж у випадку діоксиду кремнію або γ -Al₂O₃. Проте не виключено також, що це є наслідком меншої дисперсності фази NiO, утвореної в результаті розкладання поверхневих комплексів Ni(acac)₂. Тому це питання вивчалось за допомогою хемосорбції H₂ при 295 K, яка дозволяє визначити ступінь дисперсності оксидної фази на поверхні модифікованих носіїв [396]. Нанесений нікелевий каталізатор, одержаний імпрегнуванням γ -Al₂O₃ розчином нітрату нікелю з наступним прожаренням при 773 K в атмосфері повітря, використовували як зразок порівняння. З результатів, наведених на рис. 3.13, видно, що фаза NiO є найбільш дисперсною в разі модифікованого AAC, оскільки для нього відмічено найбільше значення відношення H/Ni.



1 – SiO₂; 2 – γ-Al₂O₃; 3 – ААС; 4 – γ-Al₂O₃, імпрегнований розчином нітрату нікелю.

Рисунок 3.13 - Значення атомного відношення H/Ni (а) та дисперсність фази NiO (б) для модифікованих зразків.

Це дозволяє зробити висновок, що головною причиною розширення піку поглинання H₂, поміченого при термопрограмованому відновленні цього зразка (рис. 3.13), є сильніша взаємодія кластерів NiO з його активними центрами, порівняно з взаємодією оксиду нікелю на SiO₂ та Al₂O₃. Найвірогідніше це зумовлено участю протонодонорних кислотних груп ≡Si—OH—Al= в хемосорбції Ni(acac)₂ на поверхні ААС. Оскільки цей процес відбувається шляхом заміщення ацетилацетонатного ліганду протоном, в результаті чого виникає ковалентний зв'язок між молекулами модифікатора і киснем поверхні носія, то сформовані поверхневі комплекси є значною мірою локалізованими. Слід припустити, що певна частина пентакоординованих катіонів Al³⁺, які містять в собі лише ААС, з причини їх підвищеної координаційної ненасиченості також беруть участь в локалізованій адсорбції молекул Ni(acac)₂. Це теж має сприяти підвищенню дисперсності кластерів NiO, утворених внаслідок розкладання адсорбованих комплексів.

Той факт, що фаза NiO є найменш дисперсною у випадку модифікованого SiO₂ та SBA-15, тобто носіїв, які мають лише слабкі кислотні центри, вказує на слушність таких міркувань. На підставі цього можна зробити висновок, що сила взаємодії між молекулами модифікатора і активними центрами поверхні носія є одним із вирішальних чинників впливу на ступінь дисперсності активної оксидної фази каталізаторів, приготовлених шляхом хемосорбції ацетилацетонату нікелю. Крім того, одержані результати свідчать про відсутність кореляції між діапазоном і максимумом температури розкладання хемосорбованих комплексів Ni(acac)₂ і дисперсністю утвореної фази NiO. У випадку нанесеного каталізатора, одержаного шляхом імпрегнування (зразок порівняння), дисперсність NiO є значно нижчою (рис. 3.13), ніж для його аналогів, приготовлених парофазним модифікуванням носіїв ацетилацетонатом нікелю. Цього слід було очікувати, оскільки в разі останніх Ni(acac)₂ селективно взаємодіє з активними центрами їх поверхні, що призводить до утворення локалізовано розподілених поверхневих металокомплексів, тоді як при імпрегнуванні такої локалізації майже немає.

Слід зазначити, що утворення ацетилацетонатних комплексів алюмінію при модифікуванні γ -Al₂O₃ і аморфного алюмосилікату практично не впливає на дисперсність фази NiO. Це можна пояснити тим, що у формуванні Ni- і Al-ацетилацетонатних поверхневих сполук беруть участь різні активні центри поверхні.

Як було зазначено вище, нанесені каталізатори отримували прожаренням модифікованих в толуолі або в газовому середовищі носіїв в тоці повітря при 723 К. В ІЧ-спектрах цих матеріалів відсутні смуги поглинання ацетилацетонатних комплексів, що свідчить про повне руйнування останніх. Дисперсність утвореної оксидної фази і, побічно, силу її взаємодії з поверхнею носіїв визначали, вивчаючи термопрограмоване відновлення зразків воднем в поєднанні з адсорбцією H₂. На кривих ТПВ всіх приготовлених каталізаторів є основний пік поглинання водню з максимумом при 570-590 К, що близький до температури відновлення NiO [403]. Слід зазначити, що при обох способах

модифікування природа поверхні носія впливала на температуру максимуму поглинання H_2 . Для каталізаторів на основі ААС вона була вище, ніж для решти зразків (табл. 3.7). Це спостереження може свідчити як про підвищення міцності зв'язку фази NiO з поверхнею, так і про зниження її дисперсності [405]. Однак у цих зразках відношення H_2/Ni , що характеризує дисперсність [406], максимально (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 - Результати термопрограмованого відновлення і хімічної сорбції водню на приготовлених каталізаторах

Носій	Вміст атомів Ni на nm^2	T початку відновлення, K	T_{max}^* , K	H_2 / Ni
Модифікування в рідкому середовищі				
SBA-15	0,23	500	550	0.12
$\gamma-Al_2O_3$	0,71	520	572	0.16
ААС	0,14	535	590	0.20
Модифікування в газовій фазі				
SBA-15	0,52	505	540	0.16
$\gamma-Al_2O_3$	1,30	518	560	0.22
ААС	0.70	520	580	0.25

* T_{max} – температура максимуму піку поглинання водню

Звідси можна зробити висновок, що міцне зв'язування частинок NiO з поверхнею носія є основною причиною зростання температури відновлення. Як було показано вище, на аморфному алюмосилікаті хемосорбція $Ni(acac)_2$ перебігає здебільшого шляхом його взаємодії з протоном місткових гідроксильних груп $\equiv Si-OH-Al \equiv$. Комплекс, хемосорбований таким чином, є суттєво локалізованим, що сприяє міцному закріпленню частинок NiO , які утворюються при його термічній деструкції. На користь такої інтерпретації свідчить нижча дисперсність оксиду нікелю в каталізаторах на основі SBA-15 і $\gamma-Al_2O_3$. Слід зазначити, що проведення модифікування в газовому середовищі

сприяє підвищенню дисперсності оксидної фази (табл. 3.7). У цих умовах хемосорбція $\text{Ni}(\text{асас})_2$ перебігає, головним чином, шляхом заміщення лігандів, в результаті чого атом металу виявляється ковалентно-зв'язаним з киснем поверхні носія. З цієї причини можливість агломерації частинок NiO , які утворюються при термічній деструкції хемосорбованого комплексу, значно знижується. З наведених даних можна зробити висновок, що дисперсність оксидної фази в каталізаторах, приготовлених даним способом, істотно залежить від міцності зв'язку $\text{Ni}(\text{асас})_2$ з активними центрами поверхні носіїв.

Формування ацетилацетонатних сполук алюмінію є менш важливим фактором. Це впливає з порівняння результатів, отриманих при дослідженні каталізаторів на основі SBA-15 і Al-вмісних носіїв (табл. 3.7). Ймовірно, молекули $\text{Ni}(\text{асас})_2$ взаємодіють в основному з кислотними або основними групами, тоді як ацетилацетон – продукт такої взаємодії, реагує з координаційно-ненасиченими центрами, утворених катіонами Al^{3+} .

3.1.4. Дослідження закономірностей модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатними комплексами заліза

На рис. 3.14 представлені ІЧ спектри комплексу $\text{Fe}(\text{асас})_3$. Основні смуги поглинання спектра $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при кімнатній температурі збігаються з відомими літературними даними [407], згідно з якими розрахунок частот і форм коливань проведений для просторової групи $\text{P}\bar{6}\text{сa}$. У цій групі одна незалежна молекула і немає відмінності у відстанях між групами атомів C-O і C-C. Якщо ж виходити з даних [408], то в кристалі дві незалежні молекули, для яких є відмінності у відстанях зв'язків C-O. У цьому випадку в ІЧ-спектрах комплексів з двома різними атомами мав би проявитися розподіл смуг поглинання, обумовлений коливаннями зв'язків C-O і C-C (смуги, відповідні коливанням цих зв'язків, як правило, перекриваються). Однак у спектрі $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в області проявлення останніх, а саме при 1572, 1524, 929 см^{-1} (рис. 3.14), розщеплення смуги не спостерігається, що свідчить про еквівалентність всіх молекул $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в

кристалі, а відповідно, і вірності вибору для цієї упаковки просторової групи $R\bar{3}c$.

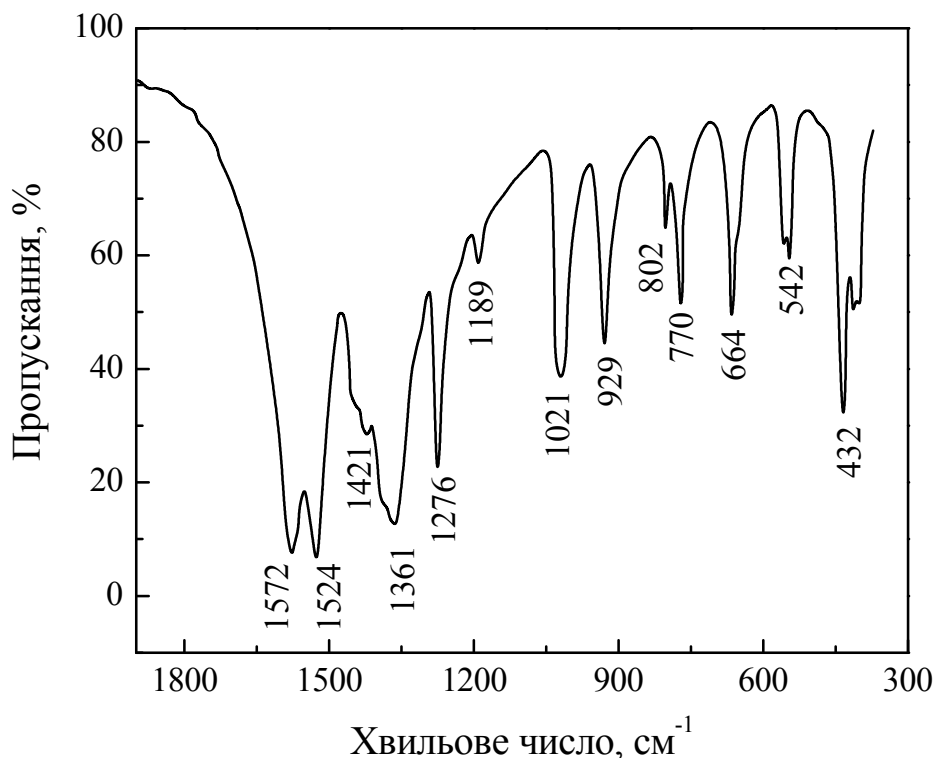
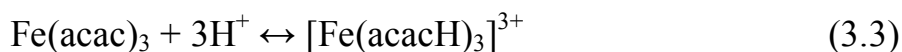


Рисунок 3.14 - ІЧ-спектри $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Як показано в табл. 3.8, кількість адсорбованого ацетилацетонатного комплексу заліза на поверхні носіїв залежить від його концентрації в розчині внаслідок рівноважного характеру процесу протонування кислотнo-чутливого $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [409]:



Утворення протонованого комплексу типу $[\text{Fe}(\text{acacH})_3]^{x+}$ (де $x = 1-3$) сприяє його адсорбції [393], при цьому ступінь закріплення залежить від сили і кількості поверхневих кислотних груп. В результаті відмивання толуолом модифікованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ більшість сорбованого $\text{Fe}(\text{acac})_3$ видаляється з поверхні носія (табл. 3.8). Це можна пояснити наступним чином. Закріплення $\text{Fe}(\text{acac})_3$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається внаслідок його взаємодії з координаційно-ненасиченими центрами, утвореними катіонами алюмінію (к.н.ц. Al^{3+}), а також з кислотними

гідроксильними групами [393]. Внаслідок слабкої кислотності, і, отже, невисокої протонуючої здатності ОН-груп $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, їх внесок у цей процес можна вважати несуттєвим.

Таблиця 3.8 - Результати адсорбції $\text{Fe}(\text{асас})_3$ на різних носіях

Зразок	Загальна сорбційна ємність	Фізично-сорбований комплекс, ммоль·г ⁻¹	Хемосорбований комплекс, мкмоль·м ⁻²	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,22	0,14	0,08	0,42
ААС	0,48	0,05	0,43	1,00
ААС*	0,25	0,03	0,22	0,51
ААС(Д)	0,61	0,31	0,30	0,68
ААС(Д)*	0,36	0,28	0,08	0,19
ААС(С)	0,46	0,12	0,34	0,78
ААС(С)*	0,18	0,11	0,07	0,16
H ⁺ -САС	0,24	0,18	0,06	0,14
H ⁺ -САС*	0,10	0,06	0,04	0,09
NH ₄ ⁺ -САС	0,06	0,04	0,02	0,04

* – зразки, попередньо оброблені ацетилацетоном.

Іони алюмінію в к.н.ц., які беруть участь у адсорбції $\text{Fe}(\text{асас})_3$ на поверхні цього носія, знаходяться в різному координаційному стані: тетраедричному Al^{3+} (тет.) та октаедричному Al^{3+} (окт.) [20]:



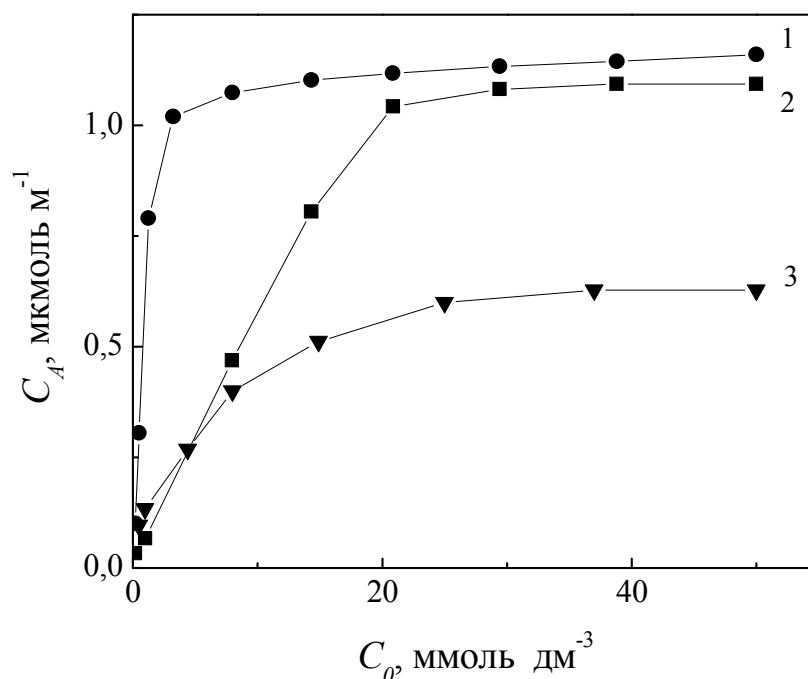
Висока координаційна ненасиченість Al^{3+} (тет.) [410] сприяє утворенню делокалізованого комплексу $\text{Al}(\text{асас})_3$, який видаляється з поверхні [20]. Його

перехід в рідку фазу призводить до виникнення вакантної позиції, яка потім бере участь в хемосорбції іонів Fe^{3+} , утворених в результаті відщеплення ацетилацетонатних лігандів. Внаслідок взаємодії $\text{Fe}(\text{acac})_3$ з менш координаційно-ненасиченим $\text{Al}^{3+}(\text{окт.})$ [410], утворюються локалізовані поверхневі сполуки $[\text{Al}(\text{acac})_x]^{(3-x)+}$, які можуть блокувати адсорбційні центри і тим самим перешкоджати закріпленню $[\text{Fe}(\text{acac})_{3-x}]^{x+}$ та іонів Fe^{3+} [20]. Отже, у процесі хемосорбції $\text{Fe}(\text{acac})_3$ на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ беруть участь переважно к.н.ц Al^{3+} (тет.), тоді як у фізичній адсорбції комплексу беруть участь к.н.ц. Al^{3+} (окт.) і слабокислотні гідроксильні групи. Така інтерпретація, однак, не враховує роль протонодонорних структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}=\text{}$ (кислотних центрів Бренстеда) і силанольних груп, присутніх на поверхні алюмосилікатів [410], які беруть участь у процесі протонування комплексу [393]. Вклад протонодонорних груп у процес хемосорбції $\text{Fe}(\text{acac})_3$ можна оцінити, виключивши вплив інших активних центрів. Це може бути реалізовано з використанням зразків, попередньо оброблених ацетилацетоном, взаємодія якого з к.н.ц. Al^{3+} призводить до їх селективного блокування [12]. З даних, наведених у табл. 3.8, видно, що відмивання толуолом модифікованого таким чином ААС призводить до видалення лише незначної частини адсорбованого комплексу. Це вказує на те, що в результаті його взаємодії з протоном структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}=\text{}$ відбувається формування міцно закріплених хемосорбованих поверхневих сполук. Слід зазначити, що кількість центрів Бренстеда, які беруть участь у цьому процесі ($0,22 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), практично збігається з величиною ємності обміну ААС ($0,26 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Такий же внесок у адсорбцію $\text{Fe}(\text{acac})_3$ вносять к.н.ц. Al^{3+} , що випливає з порівняння кількості хемосорбованого комплексу на вихідному ААС і на зразку, обробленому ацетилацетоном (табл. 3.8). Настільки істотну роль цих центрів можна пояснити тим, що поряд з к.н.ц. Al^{3+} (тет.) ААС містить пентакоординований Al^{3+} (спектр ^{27}Al ЯМР, рис. 3.15). Ці катіони також можуть утворювати делокалізовані $\text{Al}(\text{acac})_3$ і, таким чином, сприяють закріпленню $\text{Fe}(\text{acac})_3$ при його адсорбції.

Незначна кількість фізичносорбованого $\text{Fe}(\text{асас})_3$ на ААС вказує на несуттєвий внесок к.н.ц. Al^{3+} (окт.) і силанольних груп у цей процес. Проте останні можуть сприяти відщепленню ацетилацетонатних лігандів при адсорбції комплексу на інших центрах внаслідок його часткового протонування. Кількість адсорбованого комплексу на деалюмінованому зразку, ААС (Д), трохи вища, ніж на вихідному аморфному алюмосилікаті (табл. 3.8). Найімовірніше це обумовлено формуванням структурних дефектів, однак сила зв'язку адсорбованого комплексу з поверхнею в даному випадку невелика. Крім того, роль центрів Бренстеда і к.н.ц. Al^{3+} (тет., пент.) істотно нижча, ніж для ААС (табл. 3.8). Отже, руйнування структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}=\text{}$ при деалюмінуванні ААС призводить до утворення значної кількості силанольних груп, які мають слабку реакційну здатність по відношенню до $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

З даних, наведених у табл. 3.8, видно, що обробка ААС розчином Na_2CO_3 призводить до збільшення вкладу к.н.ц. Al^{3+} (тет., пент.) і кислотних $\equiv\text{Si-OH}$ груп у процес адсорбції $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (близько 0,29 і 0,11 ммоль г^{-1} відповідно), при цьому помітно знижується роль центрів Бренстеда. Це обумовлено утворенням великої кількості координаційних вакансій на іонах алюмінію і формуванням силанольних груп внаслідок деструкції фрагментів $\equiv\text{Si-O-Al}=\text{}$ і $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, відповідно. Таким чином, при обробці розчином Na_2CO_3 аморфного алюмосилікату відбувається перетворення центрів Бренстеда в к.н.ц. Al^{3+} (тет., пент.), на що також вказує зміна інтенсивності сигналів в спектрі ^{27}Al ЯМР (рис. 3.9).

Кількість адсорбованого комплексу на структурованому алюмосилікаті (САС) значно менша, ніж у випадку ААС (рис. 3.15, табл. 3.4). Найбільш імовірною причиною цього є відсутність у цьому матеріалі пентакоординованого алюмінію (рис. 3.15). У спектрі ^{27}Al ЯМР САС резонанс октаедричного алюмінію істотно зміщений у бік сильного поля (13 м.ч.), що вказує на наявність значної кількості к.н.ц. Al^{3+} (окт.). На користь цього також свідчить їх значний внесок у процес адсорбції $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (0,12 ммоль г^{-1} , 50% від можливого).



(C_0 – вихідна концентрація у розчині комплексу $\text{Fe}(\text{asac})_3$, C_A – концентрація адсорбованого $\text{Fe}(\text{asac})_3$)

1 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – AAC; 3 – SAC,

Рисунок 3.15 - Ізотерми адсорбції $\text{Fe}(\text{asac})_3$ на поверхні синтезованих носіїв

Слід зазначити, що при відносно високому вмісті тетракоординованого алюмінію в SAC (спектр ^{27}Al ЯМР, рис. 3.2) центри Бренстеда і к.н.ц. Al^{3+} (тет.), присутні в цьому матеріалі, відіграють незначну роль в хемосорбції $\text{Fe}(\text{asac})_3$ на його поверхні. Це можна пояснити наступним чином: як було показано [411], в процесі формування SAC реакційний гель містить іони алюмінію виключно в октаедричнокоординованому стані; при видаленні структуроутворюючого агенту відбувається впровадження цих іонів в силікатну матрицю із зміною їх координації на тетраедричних. Ці іони Al^{3+} (тет.) оточені переважно атомами кисню, які не утворюють ковалентний зв'язок з атомами кремнію. З цієї причини центри Бренстеда мають слабку кислотну силу, внаслідок чого адсорбовані на них молекули $\text{Fe}(\text{asac})_3$ легко видаляються з поверхні при

відмиванні толуолом. Така інтерпретація підтверджується значно меншою, порівняно з H^+ -САС, загальною сорбційною ємністю зразка NH_4^+ -САС, який не містить протонодонорних центрів (табл. 3.8).

3.2. Синтез, модифікування та фізико-хімічні властивості синтетичних смектитів

Упродовж тривалого часу природні глини використовують як сорбенти та кислотні каталізатори, проте, в широкому діапазоні каталітичних процесів їх використання все ще ускладнене, головним чином, через відносно низьку термічну стабільність, неоднорідність хімічного складу та різних текстурних властивостей. Синтетичні глини дозволяють уникнути цих проблем. На жаль, отримання цих матеріалів, як правило, вимагає гідротермальної обробки та великої тривалості синтезу [412], що серйозно обмежило їх використання. Останнім часом було запропоновано [55] новий підхід не гідротермального синтезу триоктаедричного смектиту - сапоніту. Його структура побудована з двох SiO_4 тетракоординованих сіток (Т) і однієї MgO_6 октакоординованої сітки (О), розташованої в сендвич-порядку ТОТ. Синтетичні сапоніти, отримані цим методом мають цікаві каталітичні властивості при алкілуванні Фріделя-Крафтса бензолу і були термічно стабільним [55]. Введення в їх структуру іонів перехідних металів надасть цим матеріалам універсальних каталітичних властивостей. Синтез цеолітів, ізоморфнозаміщених двома гетероатомами, вже було реалізовано [413], цей підхід до модифікування дає можливість створювати різні за своєю природою активні центри в силікатній матриці [83, 84, 348]. Таким чином, включення іонів перехідних металів в решітку глиноподібних матеріалів показує потенційно перспективний шлях для синтезу нових гетерогенних каталізаторів та високо селективних сорбентів [83].

З цієї точки зору є цікавим провести дослідження характеристик негідротермально синтезованих сапонітів та визначити зв'язок між умовами

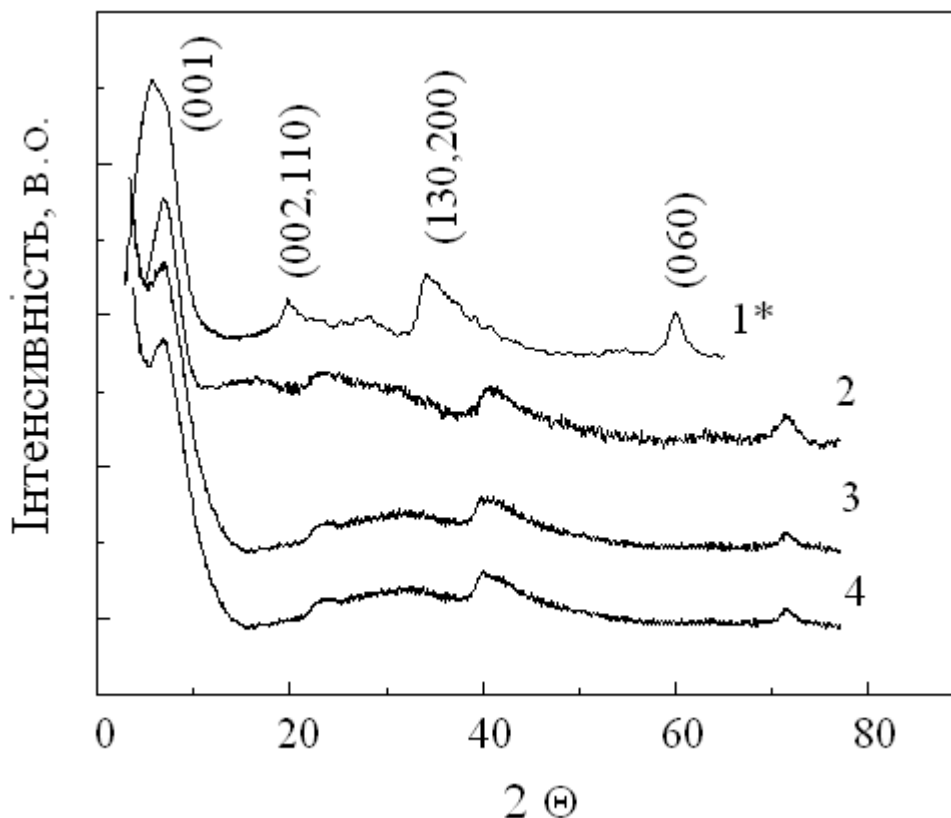
синтезу та їх фізико-хімічними характеристиками з точки зору включення іонів перехідних металів до силікатної матриці.

3.2.1 Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу та фізико-хімічними властивостями ізоморфнозаміщених в октаедричному шарі сапонітоподібних матеріалів

Рентгенограми зразків, отриманих після 24 год синтезу і концентрації сечовини $0,15 \text{ моль дм}^{-3}$, в цілому нагадують базальні відбивання, приведені раніше [55, 57, 349], і свідчать про формування триоктаедричного смектиту. Характерними базальними відбиваннями є d_{060} та d_{332} при $0,154 \text{ нм}$. Інтенсивність відбивань відрізняється між зразками внаслідок зміни кристалічності, розміру частинок і їх укладання в просторі. Важливими чинниками є співвідношення Si/Al в тетраедричному шарі глини. У зразків, які мають це співвідношення більше ніж 12, і в якості октаедричного катіону Zn, спостерігається найбільша кристалічність. Всі синтезовані зразки володіють типовою для смектитів здатністю до набухання в полярних розчинниках (для прикладу в етиленгліколі).

Разом з тим, зокрема, піки дифракції рентгенівських променів відбивання першого порядку d_{001} (рис. 3.16), менші в порівнянні з природним глинистим мінералом [414] або матеріалами, отриманими гідротермальним методом [415]. У випадку зразка MgСП базальні відбивання $d_{(110,020)}$ і $d_{(130,200)}$ схожі відповідно до дифракційних картин як у природних, так і у синтетичних сапонітів [416]. Рентгенограма MgNiСП сапоніту з відношенням Mg/Ni=1 змішаних металів в октаедричному шарі практично не відрізняється від зразків MgСП і NiСП. На жаль, значна ширина рентгенівських рефлексів унеможливило провести більш докладну оцінку можливих структурних змін, які сталися при отриманні H-форм сапонітів. Тим не менш, дифузні властивості вищі, представлені рентгенограми дозволяють припустити, що синтезовані матеріали мають

структуру, подібну до «будинку з карток», створену з малих пластинчатих частинок та обмеженою укладкою [55].

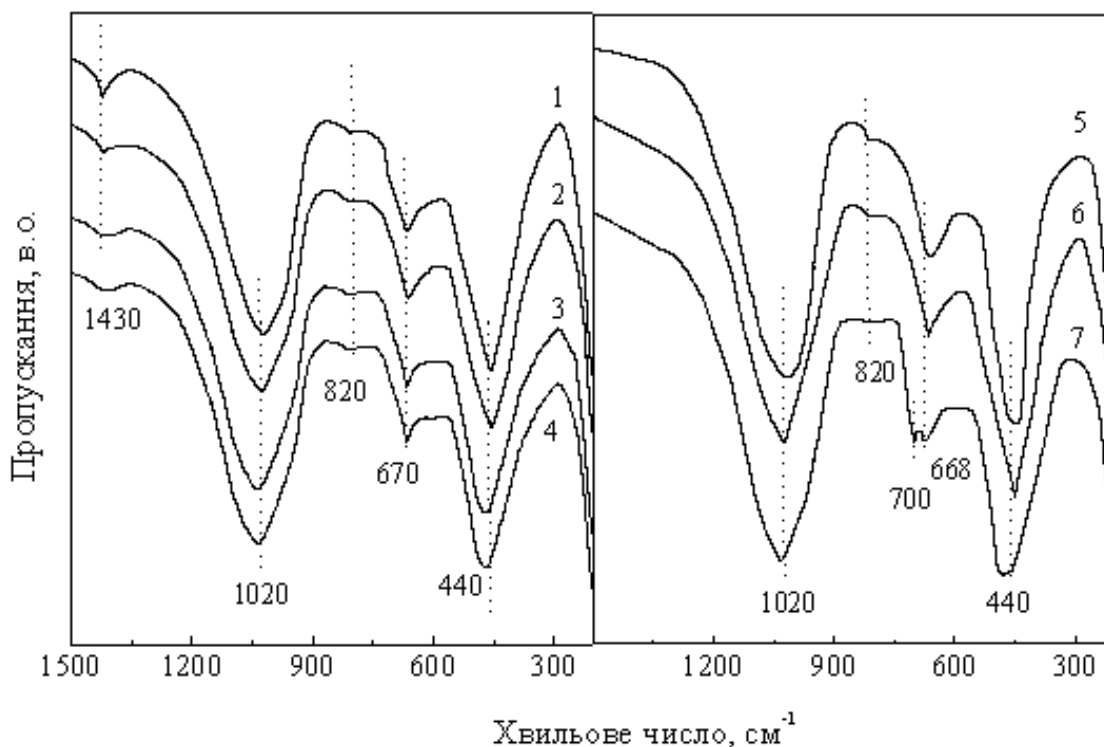


(1) MgСП, (2) MgNiСП і (3) NiСП, (4) CoСП.

Рисунок 3.16 - Рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків в NH_4 -формі. (*) CuK_α -випромінення

ІЧ-спектри всіх зразків містять коливання решітки із смугами близько 1050, 986, 820, 690, 457-440 cm^{-1} , відповідно, відносяться до коливань розтягування Si(Al)-O, Si-O-Al, Al-OH- M^{2+} , Si-O-Al і Si-O- M^{2+} , характерних для сапоніту (рис. 3.17) [399, 417]. За винятком ZnСП, синтезовані зразки термостабільні при термообробці при 773-873 K (ІЧ, PCA).

Спектри дифузійного відбивання (рис. 3.18) NiСП мають смуги відбивання 379, 670 і 735 нм, які утворені октаедричнокоординованим катіоном Ni^{2+} у зв'язку з електронними переходами ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ в ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ і ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ [418].



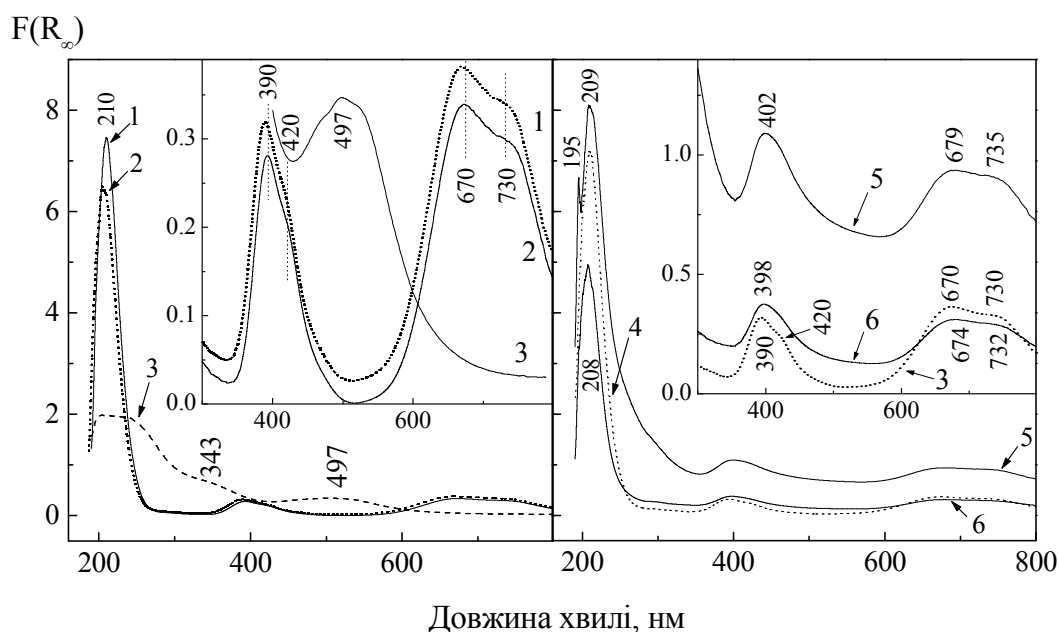
(1) MgСП, (2) MgNiСП, (3) NiСП, (4) CoСП (5) H_{NH_4} -MgСП, (6) H-NiСП,
(7) H_{NH_4} -NiСП.

Рисунок 3.17 - ІЧ-спектри NH_4 -обмінних та протонних форм синтезованих сапонітів.

На спектрах дифузійного відбивання CoСП спостерігаються смуги при 524 нм і плечі при 500, 646 нм, віднесених до переходів ν_3 (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$) і ν_2 (${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$), відповідно, типові для Co^{2+} в октаедричній координації [419]. Оскільки катіони Ni^{2+} та Co^{2+} , розміщені в позакаркасних позиціях, були видалені додатковим іонним обміном з іонами NH_4^+ , наявні смуги можуть бути віднесені до катіонів, розташованих в октаедричних сітках структури сапоніту.

Спектри дифузійного відбивання NH_4 -обмінних форм зразків NiСП і MgNiСП відображають слабкі смуги на рівні близько 390 нм (ν_3) і 670 нм (ν_2), з

плечима при 420 і 730 нм, відповідно (рис. 3.18), віднесені до d-d переходів іонів Ni^{2+} в октаедричній координації [209]. Інтенсивне поглинання при



(1) $\text{NH}_4\text{-NiСП}$, (2) $\text{NH}_4\text{-MgNiСП}$, (3) $\text{NH}_4\text{-CoСП}$, (4) H-NiСП , (5) $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-NiСП}$ і (6) $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-MgNiСП}$.

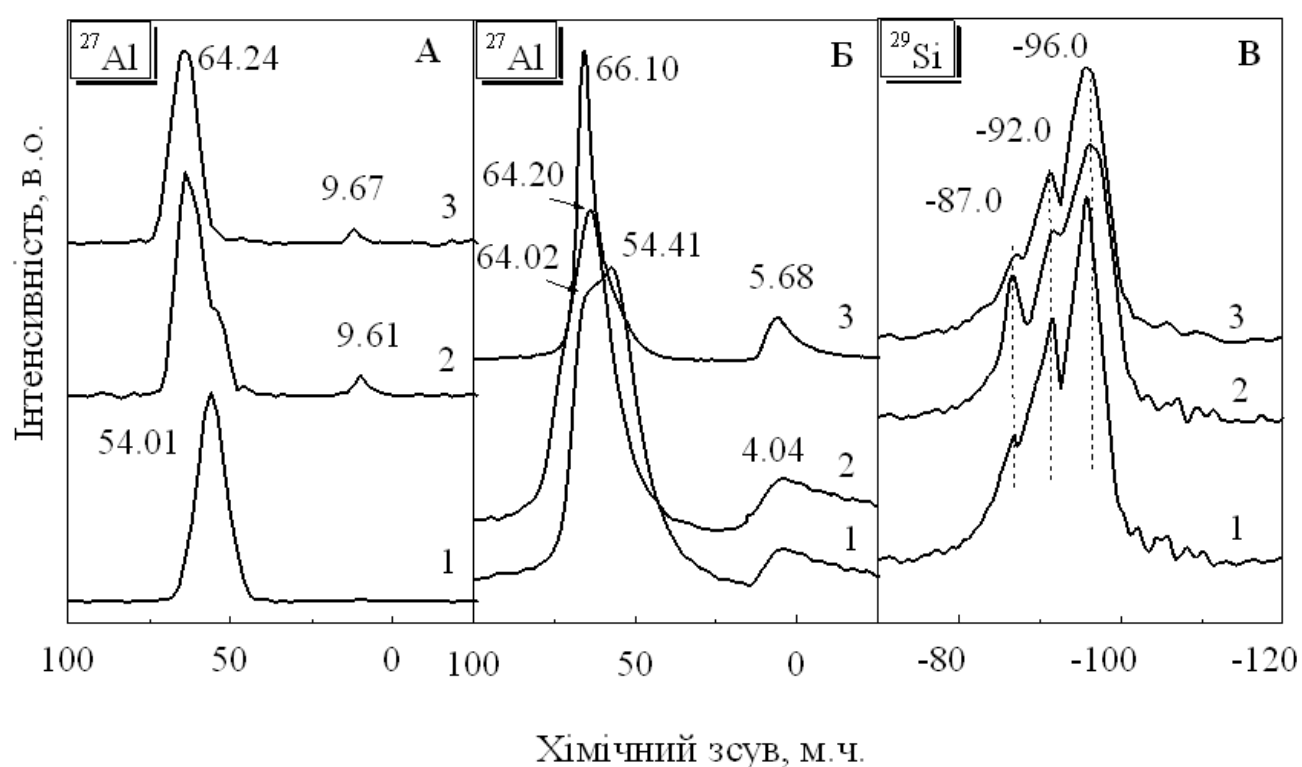
Рисунок 3.18 - Спектри дифузійного відбивання.

207-210 нм можна віднести до переносу заряду в катіоні нікелю [209]. Максимуми ν_2 і ν_3 смуг незначно зміщуються в короткохвильову область довжин, тобто, до більш високих значень енергії при збільшенні кількості нікелю в зразках (рис. 3.18). Іони Ni^{2+} , розміщені в позакаркасних позиціях, були видалені іонним обміном з NH_4^+ , смуги поглинання можуть бути віднесені до іонів металів, розташованих в сапонітових октаедричних шарах. Смуги, характерні для NiO (275, 320 і 377 нм) [420], не були виявлені, що вказує на відсутність такої домішки. Крім того, цей факт явно свідчить про включення Ni^{2+} в структуру сапоніту. Можна зробити висновок, що високий вміст Ni за результатами хімічного аналізу не може бути віднесений до сегрегації оксиду нікелю та утворення його гідроксиду.

Спектри дифузійного відбивання вихідного зразка та матеріалів, оброблених кислотою (рис. 3.18), дуже схожі, цим вони вказують, що ніяких істотних змін з іонами Ni^{2+} під час кислотної обробки не відбулося. В H_{NH_4} -сапонітах, з іншого боку, виникають деякі відмінності в порівнянні з їх вихідними зразками. Наприклад, при порівнянні спектрів зразків, які сушили на повітрі, H_{NH_4} -NiСП, MgNiСП, з їх прожареними аналогами (рис. 3.18), спостерігається зсув хвиль поглинання в більш високохвильову зону положень смуг (з нижчою енергією) [421]. Крім того, H_{NH_4} -NiСП і MgNiСП проявляють велику поглинальну здатність у видимій області спектра. Це явище є менш вираженим для зразка MgNiСП, імовірно, у зв'язку з низьким вмістом Ni. Одночасно, H_{NH_4} -NiСП відображає більше ультрафіолетового (< 350 нм) поглинання, ніж вихідний матеріал (рис. 3.18). Це може вказувати на збільшену дисперсність нікелю, так як зразки містять таку ж кількість іонів металу [418]. Коли іони Mg^{2+} і Ni^{2+} зразка H_{NH_4} -MgNiСП одночасно розташовані в октаедричній сітці, утворюється менша кількість високодисперсного Ni, що видно із зниження інтенсивності смуги при 207-210 нм. Спектр зразка H_{NH_4} -NiСП відображає вузьку смугу поглинання при 195 нм, яка значно менше виражена для H_{NH_4} -MgNiСП. За аналогією для Mg/Al фаз типу шпінелі [421] ця смуга може бути пов'язана з поверхневими дефектами. Ці спостереження, в поєднанні з даними ІЧ- спектрів, виявляють існування структурних збурень, пов'язаних з видаленням іонів амонію із міжшарового простору сапоніту та міграції до позаструктурного положення іонів Ni^{2+} . Можна відзначити, що цей процес також може відбуватися в деякій мірі і для іонів Mg^{2+} в MgСП і MgNiСП.

Розглянуті експериментальні результати рентгенівських дифрактограм, ІЧ- спектрів та дифузійного відбивання синтезованих матеріалів вказують на присутність структури сапоніту NiСП і CoСП зразки мають Ni^{2+} і Co^{2+} , розташованих в октаедричних шарах. Щоб отримати більш детальну картину про природу цих матеріалів, додатково було проведено дослідження MAS ЯМР для ядер ^{27}Al і ^{29}Si (в тому числі деяких з вихідних гелів), адсорбцію N_2 і

термопрограмоване відновлення воднем (ТПВ). Вихідні гелі ZnСП і MgСП містять тільки тетракоординований Al^{3+} , про що свідчить смуга 54 м.д. в спектрі ^{27}Al ЯМР MAS (рис. 3.19, А для ZnСП). Через 12 год синтезу для ZnСП утворюються резонанси при 64 і 9 м.д. Вони відносяться до тетраедрично і октаедрично координованого Al^{3+} в структурі сапоніту [399]. Тоді як смуга 54 м.д. присутня у вигляді плеча, повністю зникає після завершення перетворення при 24 год синтезу. Швидкість формування структури для MgСП повільніша і типовий резонанс при 64 м.д. з'являється тільки після 30 год синтезу.



(А) ZnСП (1) – вихідний гель Si/Al=12; (2) - 12 год; (3) - 24 год; (Б) MgСП (1) - 30 год; (2) - 36 год; (3) - 36 год, (В) (1) ZnСП - 24 год; (2) MgСП - 30 год; (3) MgСП - 36 год.

Рисунок 3.19 - ^{27}Al (А, Б) і ^{29}Si (В) спектри MAS ЯМР як функція часу синтезу триоктаедричних смектитів.

Відношення Si/Al сильно впливає на розподіл Al^{3+} в структурі сапоніту. Катіони алюмінію первинно розміщені в тетраедричних позиціях при Si/Al > 12.

Концентрація $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ не впливає на хімічний зсув та ширину тетракоординованого Al (тет.) в ZnСП. Тим не менш, очевидно, для MgСП цей показник є важливою величиною (рис. 1Б.): при підвищеній концентрації сечовини до 0,40 моль дм^3 виявлений більш вузький сигнал хімічного зсуву, що вказує на однорідність хімічних зв'язків для Al(TET). Це також призвело до збільшення кристалічності в зразках NiСП і CoСП. Таким чином, в подальших дослідженнях матеріали синтезували в присутності 0,40 моль дм^{-3} $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

^{29}Si MAS ЯМР спектри ZnСП і MgСП з відношенням $\text{Si}/\text{Al}=12$ (рис. 3.19, В) мають три резонанси із інтенсивністю при -96, -92 і -87 м.д., які віднесені до $\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OAl})$, $\text{Q}^3 \text{Si}(\text{1Al})$ і $\text{Q}^3 \text{Si}(\text{2Al})$, відповідно. Походять вони від Si, координованого з Al^{3+} в тетраедричних сітках [55]. Відсутність резонансу при -102 м.д. свідчить про відсутність аморфного кремнезему. Тим не менш, хімічний зсув при -87 м.д. не може бути віднесений однозначно, так як був виявлений резонанс для $\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OAl})$. Синтетичні сапоніти, особливо MgСП, складаються з дрібних частинок з відповідно високим вмістом Si^{4+} , розташованих на їх гранях. Ці атоми можуть формувати сигнал в області $\text{Q}^2 \text{Si}$. Це припущення підкріплюється тим фактом, що ZnСП складається з більш великих частинок [55] і дійсно проявляє резонанс меншої інтенсивності при -86,7 м.д.

Кислотні смектити часто використовуються як каталізatori. Тому важливо відмітити процедуру підготовки їх кислотних форм. На рис. 3.20 показані спектри MAS ЯМР ^{27}Al Н-форми MgСП, отримані за допомогою кислотної та термічної обробки NH_4^+ -форми смектитів.

Після обробки MgСП з 0,05 М HCl, в ЯМР спектрі ^{27}Al з'явився новий резонанс при 55-56 м.д. (рис. 3.20) у зв'язку з утворенням позаструктурного тетраедричного Al, викликаного вилуговуванням. Інтенсивність смуги збільшується з часом обробки кислотою. Одночасно відносний вміст Al(окт.) залишається практично незмінним (рис. 3.20), Таким чином, деякі структурні спотворення протікають при кислотній обробці. Термічна обробка NH_4 -форми MgСП при 673 К різко змінила форму спектра ЯМР ^{27}Al , тобто смуга при 55

м.д. стає домінуючою, і з'являється додаткова смуга Al(окт.) при -5,2 м.д. (рис. 3.20), що вказує на повний крах структури сапоніту. Аналогічні результати були отримані і для ZnСП.

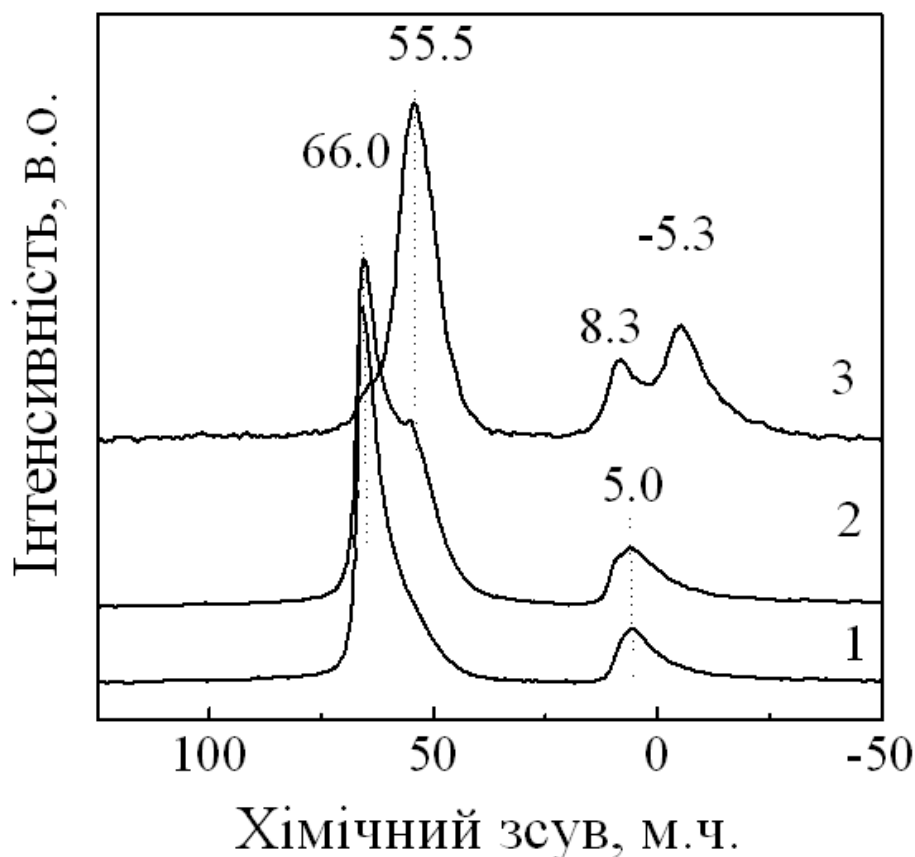
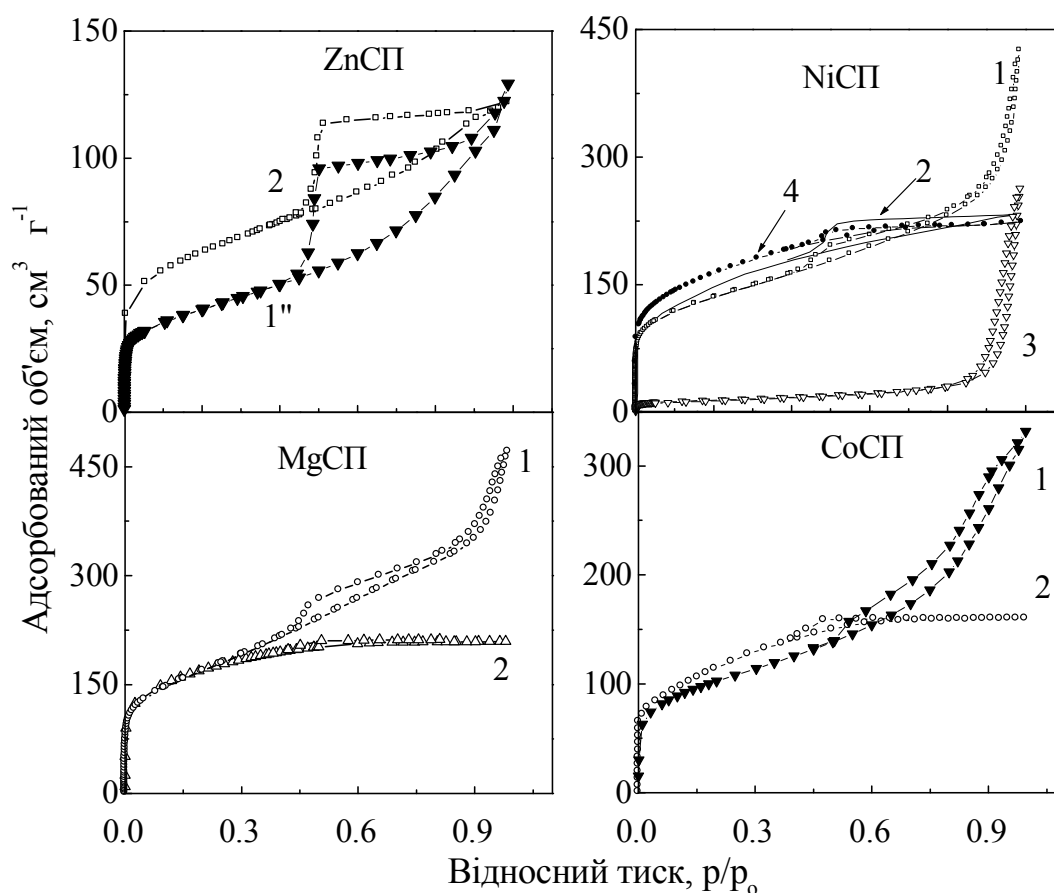


Рисунок 3.20 - MAS ЯМР ^{27}Al спектри кислотоактивованого MgСП 0,05 М HCl при (1) 3 год; (2) 18 год; (3) $(\text{NH}_4)\text{MgSP}$, термообробленого при 673 К.

Ізотерма адсорбції азоту на ZnСП, синтезованого впродовж 24 год (рис. 3.21), відноситься до II-го типу (типова для мезопористих твердих тіл) [387], з гістерезисом типу H2, який незначно змінюється з часом синтезу.

Для інших сапонітів форма ізотерми переходить з типу II б до типу I б, що вказує на формування мікропор. Петля гістерезису також змінюється від H1 типу до майже H4, характерного для матеріалів, які мають щілевидний тип пор [387].

Порівняння цих ізотерм з мезопористим кремнеземом (тип II і H1 гістерезис) (рис. 3.21, зразок 3), дозволяє припустити, що Mg-, Ni-, MgNi- та Co- сапоніти, синтезовані впродовж 24 год, містять деяку частку аморфної фази.



(1'') 12, (1) 24, (2) 36, (3) мезопоруватий кремнезем, як зразок порівняння,
(4) MgNiСП 36.

Рисунок 3.21 - Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 для сапонітів з різною тривалістю синтезу, (год).

Співвідношення Si/Al і тривалістю (до 72 год) не впливає на текстурні властивості сапоніту. Проте, текстурні властивості сапоніту сильно залежать від природи октаедричного катіону (табл. 3.9). Хімічний склад сапонітоподібних матеріалів відображає подібність співвідношень Si/Al у вихідному гелі і в

кінцевому матеріалі. Кількість октаедричного катіону дещо відхиляється від ідеальної формули сапоніту (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 - Формула елементарної комірки синтезованих сапонітоподібних матеріалів, відношення Si/Al, питома поверхня, розрахована за методом BET (S_{BET}), питома поверхня за методом α -плот (S_α) та загальний об'єм пор (V_t)

Зразок	Формула елементарної комірки	Si/Al	S_{BET} , м ² г ⁻¹	S_α , м ² г ⁻¹	V_t , см ³ г ⁻¹
Na-MgSP	$Na_{x/z}^{z+} [Mg_{5,8}]\{Si_{7,408}Al_{0,592}\}O_{20}(OH)_4$	12,51	590	620	0,330
Na-MgNiSP	$Na_{x/z}^{z+} [Mg_{2,8}Ni_{3,2}]\{Si_{7,399}Al_{0,601}\}O_{20}(OH)_4$	12,31	565	591	0,345
Na-NiSP	$Na_{x/z}^{z+} [Ni_{6,2}]\{Si_{7,390}Al_{0,610}\}O_{20}(OH)_4$	12,11	548	569	0,374
Na-CoSP	$Na_{x/z}^{z+} [Co_{6,1}]\{Si_{7,390}Al_{0,610}\}O_{20}(OH)_4$	12,10	450	472	0,355
NH ₄ -CoSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Co_{6,0}]\{Si_{7,389}Al_{0,611}\}O_{20}(OH)_4$	12,08	442	465	0,351
NH ₄ -MgSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Mg_{5,8}]\{Si_{7,407}Al_{0,593}\}O_{20}(OH)_4$	12,49	527	542	0,328
NH ₄ -MgNiSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Mg_{2,8}Ni_{3,2}]\{Si_{7,398}Al_{0,602}\}O_{20}(OH)_4$	12,29	530	545	0,344
NH ₄ -NiSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Ni_{6,2}]\{Si_{7,389}Al_{0,611}\}O_{20}(OH)_4$	12,09	532	550	0,369
H-MgSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Mg_{5,7}]\{Si_{7,382}Al_{0,618}\}O_{20}(OH)_4$	11,95	589	610	0,330
H-MgNiSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Mg_{2,9}Ni_{3,1}]\{Si_{7,380}Al_{0,620}\}O_{20}(OH)_4$	11,90	560	563	0,344
H-NiSP	$(H^+)_{x/z}^{z+} [Ni_{6,0}]\{Si_{7,377}Al_{0,623}\}O_{20}(OH)_4$	11,84	546	554	0,372

x і z⁺ - відповідно, заряд шару глини і заряд міжшарового катіону.

У H_{NH_4} -сапонітів дещо ширша петля гістерезису, ніж у вихідному матеріалі або у оброблених кислотою. Це відображає деякі зміни в глинистій пористій структурі, пов'язані з термоіндукованою трансформацією його NH_4 -обмінної форми в протонну форму. На жаль інтерпретації гістерезису типу H_2 , досить складна [422], що обмежує його застосування в отриманні більш докладної інформації про структуру цих матеріалів.

Розподіл розміру пор матеріалу, отриманого за способом Zhu та співавт. [423], показали, що ультрамікропори (за класифікацією IUPAC $<0,7$ нм) складають меншу частину (10-20 %) вказаної в пористій структурі глин. Мікропори з розміром 0,71-1,06 нм, зазвичай, спостерігаються для всіх типів глин [424], та пори другого діапазону, супермікропори (1,06-2,12 нм) до яких відноситься приблизно 80-90 % пористості глин. Пори такого розміру можуть бути описані як прогалини між краями шарів і від краю до краю укладки шарів, що утворюють глинисті агрегати [424]. α_s -графіки зразків, отриманих від відповідної ізотерми, мають Іб тип за класифікацією IUPAC [233] і можуть бути екстрапольовані (рис. 3.22). Відхилення при низьких

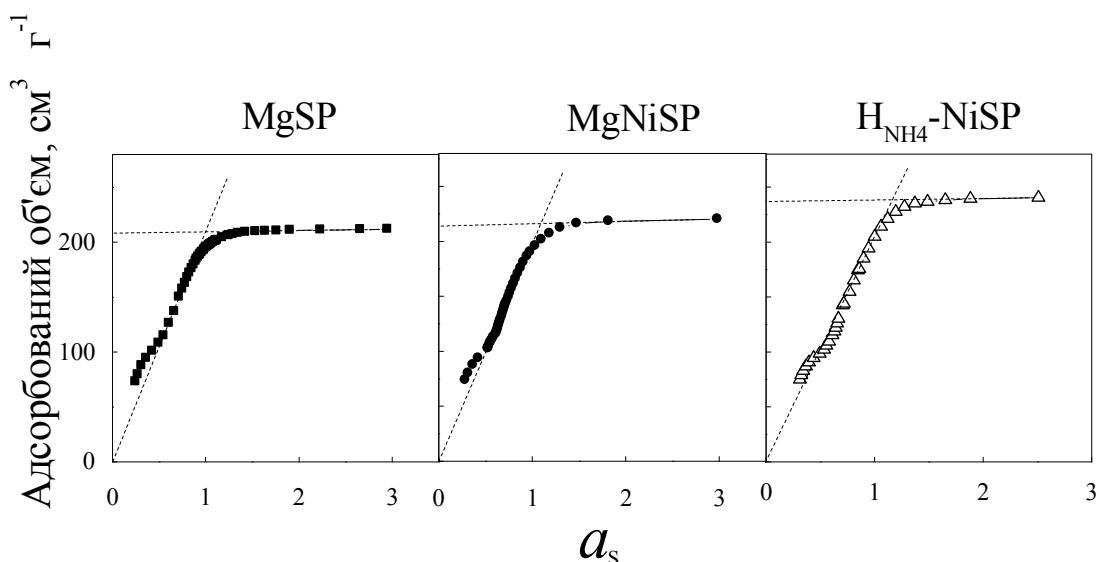


Рис. 3.22. α_s -графіки синтезованих сапонітів.

значеннях α_s , обумовлені наявністю деякої кількості ультрамікропор. Із аналізу α_s -плоту ділянки типу Іб можна отримати надійні значення для розрахунку внутрішньої площі поверхні адсорбентів [387]. Таким чином, площа внутрішньої поверхні була визначена за нахилом лінії екстраполяції, що проходить через початок координат. Були отримані дещо більш високі значення, ніж ті, що обчислені за допомогою методу BET (табл. 3.9). Це можна пояснити впливом ультрамікропор, в яких відбувається багат шарова адсорбція N_2 (основа підходу в розрахунках за методом BET), яка частково ускладнена і призводить до розрахунку меншої поверхні адсорбенту. Проте значення, отримані з обох методів, мають однакову тенденцію. Екстраполяція до осі ординат [425] дозволяє розрахувати питому площу зовнішньої поверхні, яка невелика для всіх зразків ($2-5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$).

Подібні особливості адсорбції були відмічені в роботі [424] для лапоніту, синтетичної глини, яке має неупорядковану текстуру. Таким чином, пориста структура досліджених сапонітів нагадує за своїм уявленням «картковий будинок». Така текстура породжує відкриту морфологію [426] і пояснює велику площу питомої поверхні та великий загальний об'єм пор цих матеріалів (табл. 3.9) порівняно з природними глинистими мінералами [415,414]. У синтезованих сапонітах присутні поєднання ультра-, супермікро- та малих мезопор, а також вони мають великі пори, що забезпечують легкий транспорт молекул субстрату до дрібних пор [424].

Дослідження відновлення атомів металу під дією H_2 та запрограмованому підйомі температури (ТПВ) дає важливу інформацію про склад та розподіл перехідних металів в синтезованих матеріалах [420]. Зокрема, ми розглядаємо стан іонів Ni^{2+} та Co^{2+} в процесі відновлення. Профіль спектрів поглинання водню для $NiSP$ схожий на спектри, що були описані раніше [427] і добре нагадують Ni -вмісні силікати [428]. Спектр містить один широкий пік поглинання H_2 з максимумом при 778 К, який відноситься до відновлення Ni^{2+} , розташованого в структурі сапоніту [427]. Відсутність поглинання H_2 при 580-590 К, характерною для відновлення NiO

[429], показує, що зразки NiСП і MgNiСП вільні від цієї фази. Цей висновок ще раз підкреслює, що нікель, який входить до структури сапоніту, не відноситься до Ni(OH)₂. Якщо припустити, що іони Ni²⁺ поведуться аналогічно при осадженні на діоксиді кремнію [430] і під час формування структури сапоніту, формування нікелевого гідросилікатного шару на поверхні його тетраедричних сіток цілком ймовірно.

У випадку зразків CoСП, пік, які відповідає відновленню Co(OH)₂ [404], не спостерігається, а відновлення катіонів Co²⁺ перебігає при значно вищій температурі. Вужчий, у порівнянні із NiСП, пік відновлення свідчить про більш однорідний розподіл катіонів кобальту у кристалічній ґратці синтезованих матеріалів.

Профіль ТПВ зразка MgNiСП містить різкий пік відновлення з центром при 833 К, накладений на хвіст осередку з більш високим температурним поглинанням H₂. Нижня ширина основного піка поглинання H₂ (табл. 3.10) вказує на більш швидке відновлення нікелю в порівнянні з NiСП. Зміщення температури відновлення до більш високих значень обумовлене ефектом ізоляції іонів Ni²⁺ в результаті введення атомів Mg в октаедричні сітки. Таким чином, цей Ni, менш дисперсний, ніж в NiСП, як показано на спектрах UV-VIS ДР, і тому для нього потрібна більш висока температура відновлення. Ця інтерпретація вказує на те, що Mg і Ni займають сусідні позиції в октаедричній сітці глини.

ТПВ протонних форм Ni-вмісних сапонітів показує значну різницю між тим, як готували зразки - через деструкцію іону амонію чи кислотну обробку. Відновлення H_{NH4}NiСП і H_{NH4}MgNiСП відображає два етапи цього процесу, добре розділені плечі при 723 і 750 К, та другий етап - широкий пік поглинання H₂ з максимумом при 780 і 820 К (табл. 3.10). Відновлення H_{NH4}-CoСП відбувається за аналогією: плече при 840 К та широкий пік поглинання при максимумі 915 К. Температура на першій стадії близька до відновлення іонів кобальту та нікелю, розташованих в міжшаровому просторі глини або в кристалічній ґратці на бокових гранях сапоніту [427].

Таблиця 3.10 - Результати термопрограмованого відновлення воднем Со-, Ні-вмісних сапонітів

Зразок	Початок відновлення, К	Максимум піку, К	FWHM, К
NiСП	623	778 (vs)	200
MgNiСП	660	833 (s)	135
H _{NH4} -NiСП	p.r.	723 (sh)	p.r.
	615	780 (vs)	220
H _{NH4} -MgNiСП	p.r.	750 (sh)	p.r.
	663	820 (s)	150
H-NiСП	625	779 (vs)	195
H-NiMgСП	662	835 (s)	140
СоСП	805	965 (vs)	83
H _{NH4} -СоСП	p.r.	840 (sh)	p.r.
	796	915 (vs)	76
H-СоСП	806	920 (vs)	84

Символи: форма піку v – чіткий; s – інтенсивний; sh.- плече, p.r.- не чіткий, FWHM –розмір піку (ширина піку на половині висоти).

Таким чином, можна припустити наявність деякої кількості позаструктурних катіонів Ni²⁺ в цих зразках. ТПВ профілі протонних форм, отриманих через кислотну обробку, практично такі ж, як і щойно синтезовані зразки NiСП і MgNiСП.

Підводячи підсумок фізико-хімічних характеристик можна припустити що:

1. Всі матеріали мають структуру типу сапоніт з пористою структурою, що нагадує лапоніт, синтетичну глину з неврегульованою відкритою пористою текстурою.

2. Протонні форми MgСП мають деяку кількість частинок позаструктурного алюмінію, утворені тетракоординуваними іонами Al³⁺. Їх

вклад залежить від методу синтезу. Термічна деструкція іонів амонію переважно утворює такі частинки, в той час як кислотна обробка приводить до набагато менших структурних руйнувань. Також така модифікація призводить до формування деякої кількості позаструктурних іонів Ni^{2+} та Co^{2+} у випадку зразків NiСП, CoСП і MgNiСП.

3. Сапоніт з Ni і Mg в октаедричній сітці в сусідніх позиціях може бути синтезований за даною методикою.

Для вивчення поверхневої кислотності сапонітів застосували газофазну адсорбцію 2,6-диметилпіридину (ДМПІ) і піридину (ПІ). ДМПІ адсорбується в основному на кислотних центрах Бренстеда у зв'язку з просторовим утрудненням двох метильних груп, в той час як зонд молекули ПІ адсорбується як на центрах Бренстеда, так і на центрах Льюїса [394,431]. Різниця в кількості адсорбованих ПІ і ДМПІ відображає вклад центрів Льюїса. Крім того, ДМПІ ($pK_a=7,3$) є сильнішою основою, ніж піридин ($pK_a=5,2$), і можуть бути протоновані більш слабкі кислотні центри. Так як ці молекули зонди менші (розмір молекули: ПІ 0,41 нм, ДМПІ 0,64 нм), ніж основна фракція пор, досліджуваних сапонітах (0,70÷2,12 нм), вони можуть взаємодіяти з центрами, розташованими всередині пор. Тим не менш, невелика відстань між сусідніми шарами в протонній формі сапоніту (близько 0,20 нм) може обмежити протонування ДМПІ. Для прикладу, при застосуванні ДМПІ для вимірювання кислотності H-ZSM-5 з відношенням Si/Al=39, були отримані співвідношення амінів до загального числа Al в діапазоні 0,32÷0,48 в залежності від температури адсорбції. При застосуванні n-пропіламіну для дослідження того ж цеоліту співвідношення склало 0,9 [426]. Це розходження можна пояснити дією просторових перешкод. Для n-пропіламіну з його менш жорсткою структурою і меншими розмірами, ніж ДМПІ, легше досягати протонних центрів усередині каналів цеоліту, що дає більший коефіцієнт відношення. У цеоліті протони здебільшого розташовані на зовнішній поверхні, це сприяє утворенню протонованого ДМПІ⁺. За аналогією, у випадку сапонітів, молекули зондів амінів будуть взаємодіяти з

центрами, розміщеними або на верхній частині в площині кисню тетраедричних решіток або на краях кристалів сапоніту, тобто всередині пор.

Кількість адсорбованого аміну зменшується зі збільшенням температури адсорбції (табл. 3.11), так як тільки сильний центр здатен утримувати адсорбовану молекулу [394].

Таблиця 3.11 - Поверхневі кислотні властивості сапонітів із досліджень, отриманих із адсорбції 2,6-диметилпіридину (ДМПІ) і н-піридину (ПІ) в газовій фазі

Температура адсорбції, К	мкмоль ДМПІ на г ⁻¹ (глини)			
	MgСП	MgNiСП	NiСП	CoСП
<i>Протонна форма із термічного розкладу амонійного іону</i>				
473	336	238	196	198
623	108	98	76	79
<i>Протонна форма після кислотної обробки</i>				
473	146	129	78	82
623	117	80	62	65
мкмоль ПІ на г ⁻¹ (глини)				
<i>Протонна форма із термічного розкладу амонійного іону</i>				
473	490	674	752	758
623	262	293	332	335
<i>Протонна форма після кислотної обробки</i>				
473	197	398	335	340
623	121	277	279	284

Цей ефект менш виражений для зразків, отриманих кислотною обробкою, вказуючи на більш високу термічну стабільність центрів Бренстеда. Кількість цих центрів (для ДМПІ) залежить від катіонообмінної ємності (КОЄ) глини, зміни заряду шару і поступово зменшується із збільшенням вмісту Ні. Виходячи з цього, зниження кислотності Бренстеда

може бути віднесене до компенсації негативно заряджених тетраедричних груп Si-O-Al та позитивним зарядом, який виникає внаслідок заміщення Ni^{2+} на Al^{3+} в октаедричних сітках. Разом з цим ефектом, деякі інші фактори також можуть впливати на протонну кислотність досліджуваних сапонітів. Недавно було показано [426] наприклад, що спосіб агрегації шарів глини є істотним для кислотності сапоніту. Крім того, октаедричні катіони можуть впливати на катіони алюмінію. Розподіл в тетраедричних сітках призводять до появи «багатих» і «бідних» на Al осередків. Цей розподіл може зменшити кількість протонних центрів. На підставі результатів спектроскопічних і ТПВ характеристик, цей ефект, здається, більш виражений для сапоніту, який містить в структурі нікель та кобальт.

Кількість кислоти Льюїса неухильно зростає із збільшенням вмісту октаедричних іонів Ni^{2+} , як впливає з відмінності в сумах адсорбованого ПІ і ДМПІ (табл. 3.11). Тим не менш, не може бути виключено, що координаційно ненасичені позакаркасні іони Ni^{2+} та Co^{2+} можуть протонувати деякі молекули ПІ, що веде до завищення отриманих значень. Справді, $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-NiСП}$ та $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-CoСП}$, які містять значну кількість таких іонів (дані UV-VIS ДВ і H_2 ТПВ), сорбують найбільшу кількість ПІ, особливо при 473 К.

Проте навіть в такій ситуації, співвідношення кислотних центрів Льюїса до Бренстеда, за винятком $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-MgСП}$, залишається майже постійним і залежить від температури адсорбції (рис. 3.23). Зразок $\text{H}_{\text{NH}_4}\text{-MgСП}$ також відображає більш високе значення для загальної кількості кислотних центрів у порівнянні з H-MgСП .

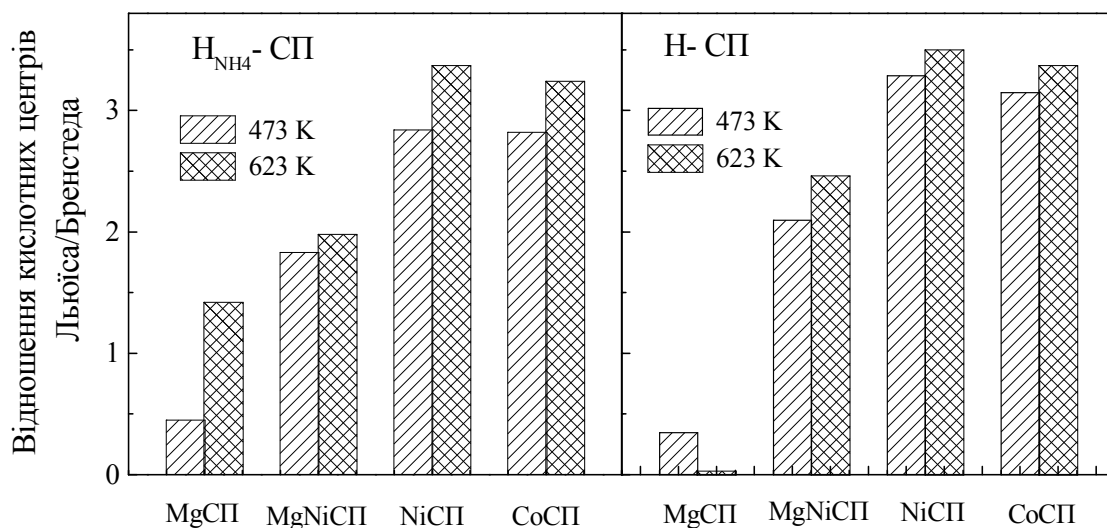
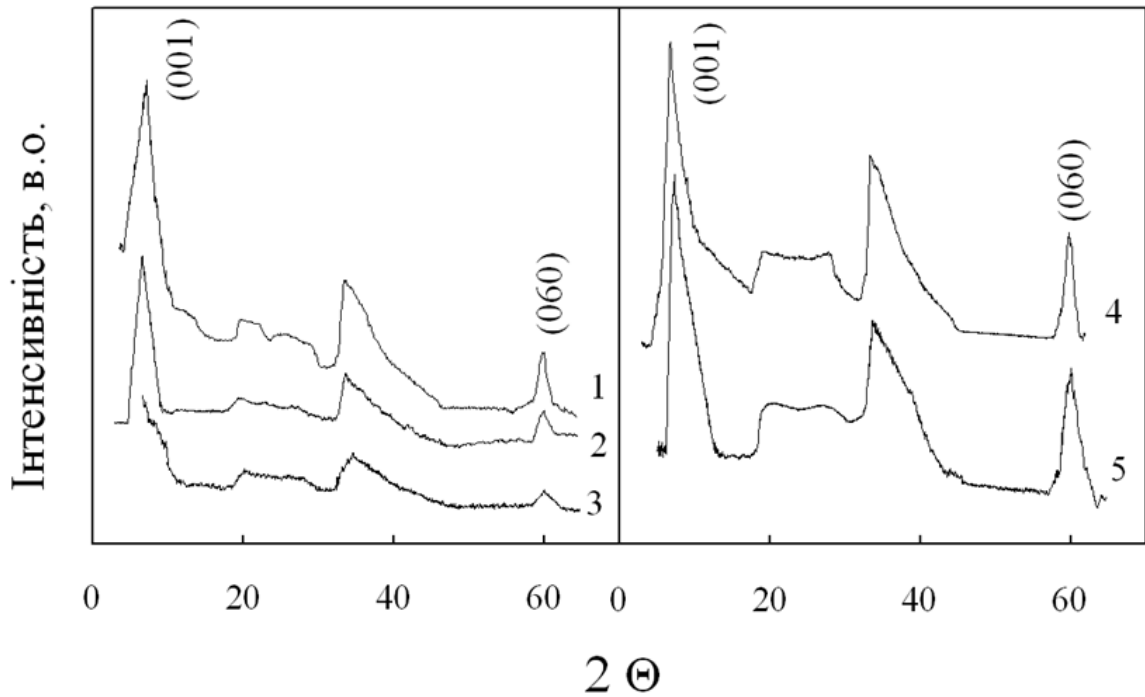


Рисунок 3.23 - Співвідношення кислотних центрів Льюїса до Бренстеда для сапонітів в залежності від температури адсорбції аміну.

3.2.2. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу і фізико-хімічними властивостями ізоморфнозаміщених в тетраедричному шарі сапонітоподібних матеріалів

Результати, отримані за допомогою РСА, вказують на кристалічну структуру, відповідну триоктаедричним глинам 2:1, до яких входить сапоніт, що видно із відстані міжшарового проміжку та характерного базального відбивання (d_{006}) відображення при 0,154 нм (рис. 3.24, табл. 3.12). Отримані рентгенограми добре узгоджуються з даними синтетичного сапоніту [432]. Проте, при відношенні Si до M^{3+} у гелі, нижчому 5, спостерігалось утворення значної кількості слабокристалізованої фази.



(1) - CrZnСП, (2) - CrZn/CuСП, (3) - CrMgСП, (4) – FeZnСП, (5) - FeZn/CuСП.

Рисунок 3.24 - Рентгенограми синтезованих сапонітів з атомним відношенням $\text{Si}/\text{M}^{3+} = 8,0$ і $\text{Zn}(\text{Mg})/\text{Cu} = 5,0$

Отже, вміст M^{3+} в тетраедричній сітці впливає на структурні властивості зразків. Синтезовані матеріали з атомним співвідношенням $\text{Si}/\text{M}^{3+} = 8,0$ і $\text{Zn}(\text{Mg})/\text{Cu} = 5,0$ мають гарну кристалічність, з цієї причини вони вивчалися в подальших дослідженнях.

Серед синтезованих зразків, Zn-вмісні матеріали мають найбільш чіткі та гострі рентгенівські піки (рис. 3.24), що вказує на їх високу кристалічність. Поєднання Zn, Mg і Cu в октаедричній сітці призводить до розширення базальних відбивань (d_{001}), що найбільш ймовірно, обумовлено зменшенням упорядкованості в прошарках. У випадку Mg-вмісних сапонітів це явище менш виражене. Для зразка AlZnСП, Al^{3+} розташований переважно в тетраедричних позиціях, що було розглянуто раніше при аналізі спектрів хімічного зсуву ЯМР MAS ^{27}Al (інтенсивного резонансу піка при 64 м.ч.). Тим не менш, невелика кількість катіонів Al знаходиться в октаедричному шарі, що видно із слабого піку ЯМР при 10 м.ч.

Як було зазначено раніше, смектити володіють характерною особливістю набрякати в парах етиленгліколю. Для вивчення процесу набряку синтезованих матеріалів їх насичували парами етиленгліколю. Як видно (табл. 3.12), всі зразки здатні до набрякання. Тим не менш, вплив природи катіонів решітки на процес набряку недостатньо вияснений. Імовірно, що, ця функція пов'язана з зарядом шару, який може змінюватися в залежності від складу тетраедричних і октаедричних шарів. Висока ємність катіонного обміну для всіх зразків вказує на те, що отримані матеріали відносяться до синтетичних сапонітів [417].

ІЧ-спектри містять смуги коливань решітки при 1050, 986, 820, 690, 457, 440 cm^{-1} , характерні для сапонітоподібних матеріалів [417].

Таблиця 3.12 - Катіонообмінна ємність (КОЄ) та зміна базального відбивання (d_{001}) від насичення етиленгліколем (ЕГ) синтезованих сапонітів

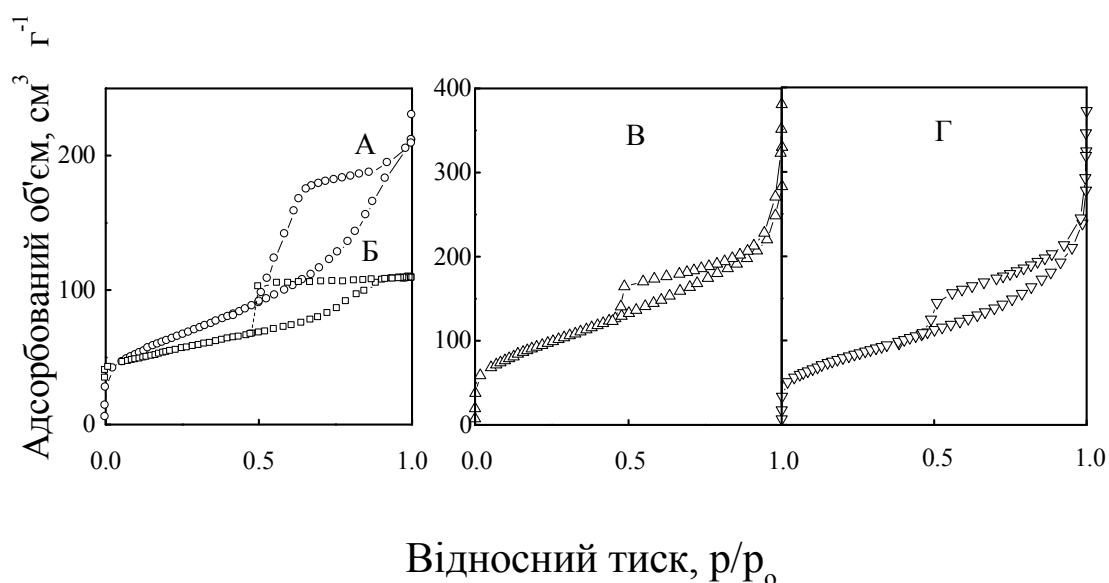
Зразок	КОЄ, мкг екв. г^{-1}	d_{001} , нм	d_{001} , (ЕГ), нм
AlZnSP	91	12,90	16,83
CrZnSP	105	12,24	14,90
CrMgSP	96	15,40	16,56
CrZn/CuSP	119	13,05	14,65
CrMg/CuSP	102	15,80	16,25
FeZnSP	95	12,87	14,87
FeZn/CuSP	107	12,07	15,15

(d_{001} ЕГ) базальна відстань після насичення парами етиленгліколю впродовж 24 год.

ЕПР спектри зразків Na-форм CrСП і FeСП, отриманих при 293 і 77 К, показали широку лінію при $g=1,98$ і $g=2,0$, відповідно. У випадку Cr-вмісних зразків відображена лінія може бути віднесена до іонів Cr в тригонально-тетрагональній симетрії в ґратці сапоніту або обмінних вакансіях у вигляді катіонів Cr^{3+} [433]. Для Fe-сапонітів, цей сигнал може бути пов'язаний з

іонами Fe в тетраедричній симетрії [434]. Щоб довести, що ці катіони частково розташовані в міжшаровому просторі, було додатково проведено іонний обмін з NH_4^+ . Як виявилось, така маніпуляція не робить істотного впливу, як на інтенсивність ліній так і значення параметру g , таким чином, це вказує на відсутність іонів хрому і заліза в обмінних позиціях.

Ізотерми адсорбції N_2 зразків AlZnСП и CrZnСП відповідають типу IV, що характерно для мезопористих адсорбентів (рис. 3.25).



(A) - CrZnСП, (Б) - AlZnСП, (В) - CrZn/CuСП і (Г) - FeZnСП

Рисунок 3.25 - Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 для синтезованих зразків.

Петля гістерезису для зразків відповідає H2 типу, форма пор для цього типу матеріалів має вигляд чорнильної пляшечки [435]. Форма ізотерм зразків CrZn/CuСП і FeZnSP демонструє поєднання типів I і IV з петлею гістерезиса, близької до типу H4, який відповідає наявності щілиновидних пор у структурі цього зразка. Всі зразки демонструють відносно вузький розподіл пор за розмірами (метод Dollimore-Heal) з центром в точці 4 нм. В табл. 3.13 показані головні структурні параметри синтезованих матеріалів, узятих із ізотерм адсорбції (рис. 3.25). З отриманих даних можна зробити

наступний висновок: незалежно від хімічного складу синтезовані сапоніти в основному мезопористі. Зразки із включенням міді до своєї структури проявлять деяку мікропористість, це вказує на вплив іонів Cu на формування структури октаедричної сітки (табл. 3.13).

Таблиця 3.13 - Хімічний склад силікатного шару та основних текстурних властивостей синтезованих сапонітів, попередньо прогрітих при 403 К

Зразок	Si/M ³⁺ , AAC	Si/M ³⁺ , PФА	S _{ВЕТ} , м ² г ⁻¹	S _a *, м ² г ⁻¹	V _m *, см ³ г ⁻¹	V _{meso} *, см ³ г ⁻¹
AlZnСП	7,93	7,94	189	192	--	0,16
CrZnСП	7,92	7,90	223	246	--	0,30
CrZn/CuСП	7,93	7,91	331	336	0,063	0,37
CrMgСП	7,91	7,87	420	436	--	0,55
CrMg/CuСП	7,95	7,96	465	470	0,043	0,49
FeZnСП	7,93	7,94	283	296	--	0,26
FeZn/CuСП	7,92	7,93	350	360	0,084	0,38

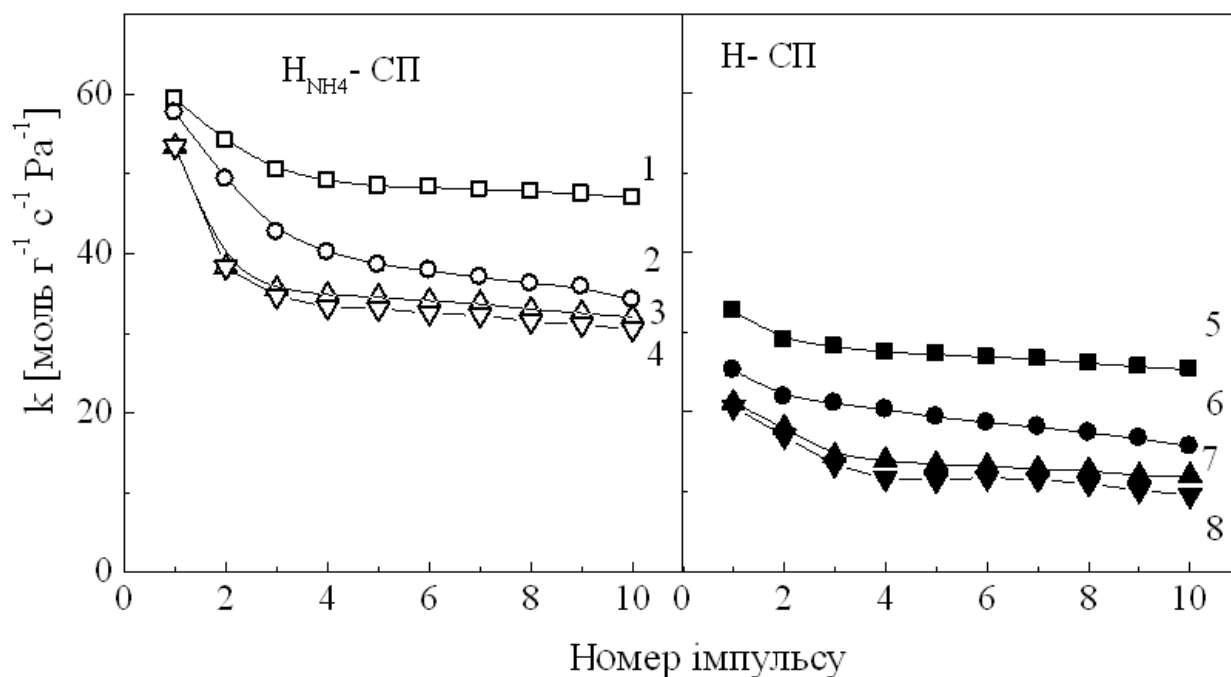
S, V_m, V_{meso} питома площа поверхні, об'єм мікро- та мезопор

* розраховано з α_s -методу.

3.2.3. Кислотно-основні властивості синтетичних сапонітів з ізоморфним заміщенням в октаедричному і тетраедричному шарі

Дослідження кислотно-основних властивостей синтезованих сапонітів проводили в тестовій каталітичній реакції розкладання 2-пропанолу. Ця реакція була також обрана на основі частого і широкого застосування в дослідженні активності великого числа гетерогенних каталізаторів [436-440]. Крім того, вона була вперше виконана імпульсним методом для оцінки властивостей поверхні. Результати цих випробувань представлені на рис. 3.26. Із цих даних видно, що немає чіткої кореляції між активністю і площею

поверхні зразків. Відзначимо, що наприклад, H-NiСП слабоактивний, незважаючи на велику площу поверхні (рис. 3.26). Активність зразків корелює з вмістом кислотних центрів Бренстеда, вимірюваного із хемосорбції ДМПІ при 473 К (рис. 3.26, табл. 3.13). Вища активність зразків, отриманих за допомогою термічного розкладання амонійного катіону, може бути віднесена до більшої загальної суми кислотних центрів (III) і до великого внеску кислотних центрів Льюїса. Які формуються в ході реакції приєднання



(1) H_{NH_4} -MgСП, (2) H_{NH_4} -MgNiСП, (3) H_{NH_4} -NiСП, (4) H_{NH_4} -CoСП, (5) H-MgСП, (6) H-MgNiСП, (7) H-NiСП, (8) H-CoСП.

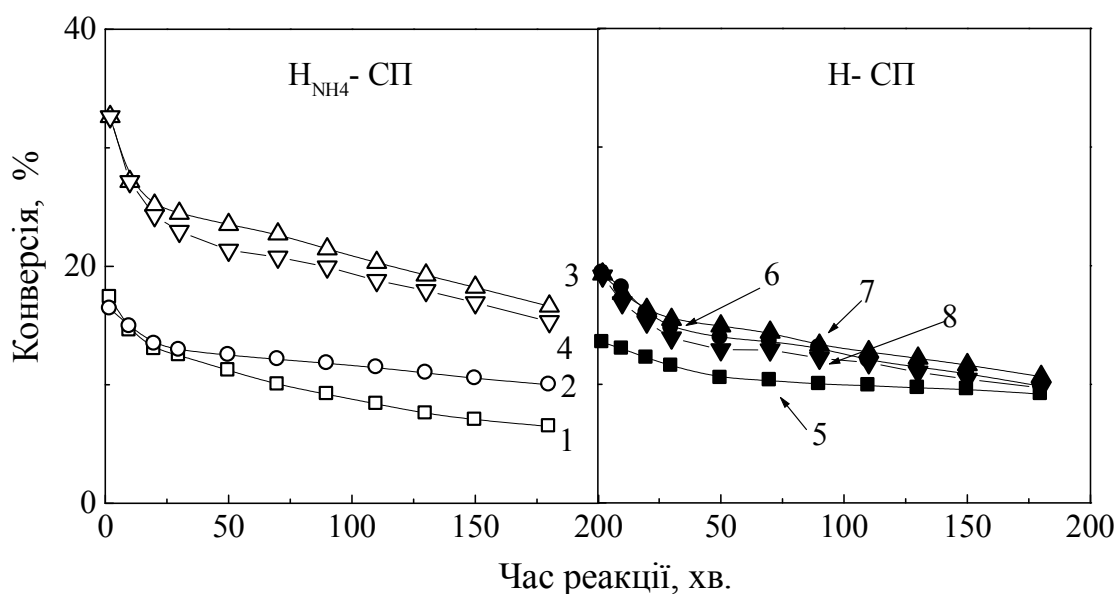
Рисунок 3.26 - Активність кислотних центрів сапонітів в реакції розкладання 2-пропанолу імпульсним методом. (об'єм імпульсу реактанту - 0,5 мкл)

води, яка утворюється при дегідратації спирту, принаймні, частина цих центрів Льюїса перетворюється в центри Бренстеда, підвищуючи тим самим кислотну активність. Також поверхневі іони Al^{3+} в тетраедричній координації, які в достатній кількості присутні на поверхні цих зразків (рис. 3.26) можуть поліпшити функцію дегідратації 2-пропанолу, що було показано раніше [441]. Чим сильніша деактивація H_{NH_4} -MgNiСП, H_{NH_4} -NiСП і H_{NH_4} -CoСП (рис. 3.26),

тим імовірно це пов'язано з більш високим вмістом Льюїсовських центрів, які викликають коксування поверхні зразків.

Всі сапоніти активні в кислотній дегідратації спирту, утворюючи при цьому пропен і воду та слідові кількості діізопропілового ефіру. Це вказує на відсутність основних центрів або, принаймні, до слабкої енергії взаємодії таких центрів. Примітно, що в цих умовах NiСП та CoСП значно менш активні, ніж сапоніт, який містить тільки октаедричні іони Mg.

Обезводнена поверхня може впливати на сильну взаємодію між активними центрами та молекулами води, що утворюються при розкладанні спирту [442]. Дисоціація адсорбованих молекул H_2O на активному центрі приводить до утворення гідроксильних груп і протонів, а, відповідно, до модифікації поверхневої кислотності (рис. 3.27).



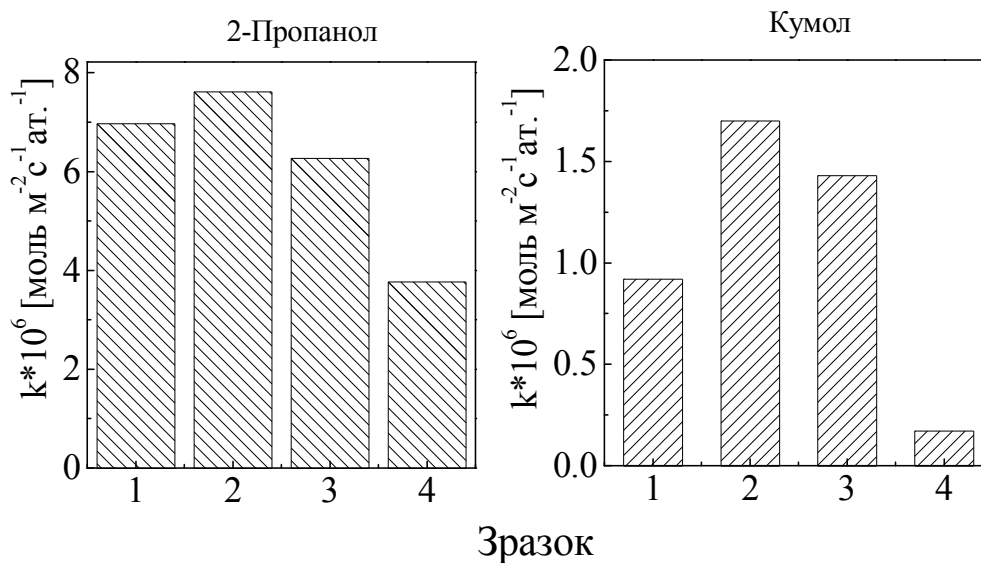
- (1) H_{NH_4} -MgСП, (2) H_{NH_4} -MgNiСП, (3) H_{NH_4} -NiСП, (4) H_{NH_4} -CoСП, (5) H-MgСП, (6) H-MgNiСП, (7) H-NiСП, (8) H-CoСП.

Рисунок 3.27 - Активність кислотних центрів сапонітів в реакції розкладання 2-пропанолу за проточним методом.

Парні центри, які містять координаційно ненасичені октаедричні іони Mg^{2+} , Ni^{2+} або Co^{2+} та бокові грані частинок сапоніту, ймовірно, відіграють таку ж роль. Щоб виправдати цю картину, зразки додатково тестувалися з використанням проточного реактора; в цій ситуації води на поверхні зразків в достатку, і тому її вплив є більш вираженим. В умовах проточного тестування H_{NH_4} -NiСП поводить ся однозначно краще, оскільки він проявляє найвищу активність (рис. 3.27).

Генерація нових кислотних центрів у зв'язку з дисоціацією адсорбційної води на парних центрах $-Ni-O$ може бути причиною цього явища. H_{NH_4} -NiСП містить значну частку координаційно ненасичених позакаркаських катіонів Ni^{2+} , які, вочевидь, проявляють здатність утворювати такі пари і ефективно дисоціювати адсорбовану воду. Пари, утворені позакаркаськими іонами Mg^{2+} , присутніми в MgСП, є помітно менш ефективними для генерації кислотних центрів Бренстеда, це впливає з аналогічних тенденцій в активності зразків.

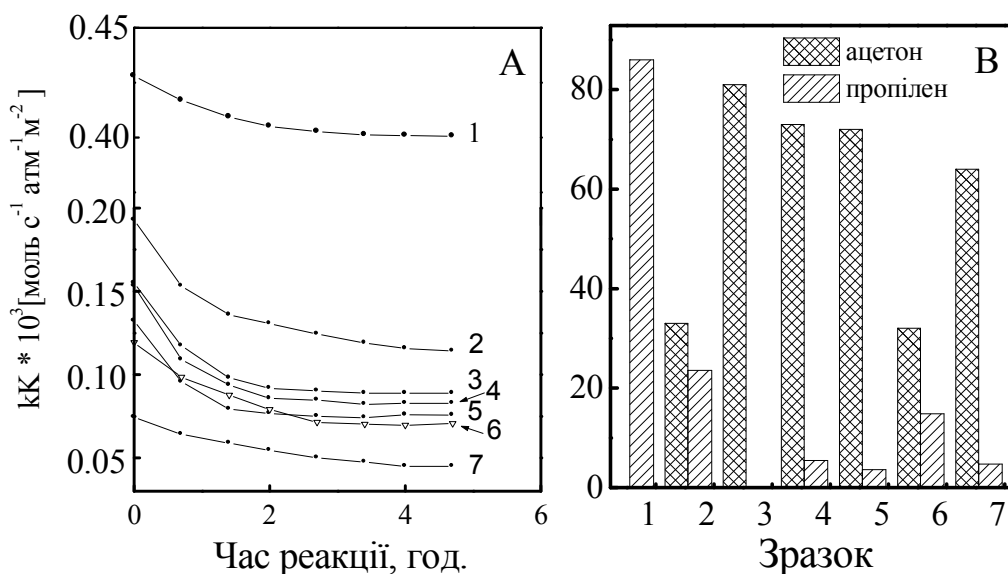
Кислотнооброблені MgСП демонструють вищу активність, ніж H_{NH_4} -форма, приготовлена шляхом термодеструкції NH_4^+ -форм сапоніту (рис. 3.28). Це можна пояснити тим, що в структурі сапоніту при термічній обробці відбуваються зміни, викликані частковим розкладанням цього матеріалу. Виникнення оптимуму активності каталізатора з часом кислотної обробки може бути пов'язане з оптимальним співвідношенням між кислотними центрами Бренстеда і Льюїса (позакаркаськими катіонами Al^{3+}). Формування позакаркаського Al^{3+} , які дають центри Льюїса, свідчить ЯМР MAS ^{27}Al в кислотноактивованому сапоніті. Деалкілування кумолу вимагає участі більш сильних кислотних центрів в порівнянні з розкладанням спирту. Для Mg-місних сапонітів в H-формі співвідношення Si/Al впливає на активність зразків в наступних послідовність як: 12>26>8.



MgСП оброблений 0,05 М НСІ, протягом: (1) - 3 год, (2) 6 год, (3) 18 год, відповідно, і (4) H_{NH_4} прожарений MgSP при 673 К.

Рисунок 3.28 - Квазистаціонарна активність MgСП (тривалість реакції 2 год)

Конверсія 2-пропанолу при 473 К на зразках з іонами перехідних металів призводить в основному до дегідування спирту, поступаючись процесу дегідратації з утворенням ацетону і водню як продуктів реакції (рис. 3.29). Конверсія спирту суттєво не залежить від природи перехідного металу (для Cr або Fe), як впливає з рис. 3.29А. У випадку зразка AlZnСП, дегідратація спирту була єдиною реакцією. Включення катіонів Mg до позицій октаедричних сіток для Cr- і Fe-вмісних зразків призводить до деякого збільшення реакції дегідратації, що призводить до появи пропілену (рис. 3.29В). Для Cu-вмісних зразків функція дегідування дещо вища, ніж у зразків без міді. Це можна пояснити дією октаедричних катіонів Cu, локалізованих на бокових граннях глинистих прошарків.



(1) AlZnСП, (2) CrMgСП, (3) CrZn/CuСП, (4) CrMg/CuСП, (5) CrZnСП, (6) FeZnСП, (7) FeZn/CuСП.

Рисунок 3.29 - (А) Розкладання 2-пропанолу під час реакції та (В) селективність до ацетону та пропілену при 40 % конверсії зразків.

3.3. Фізико-хімічна характеристика модифікованих поліолігокатіонами смектитів

Піларовані шаруваті глини (PILC) утворюють одну родину високодисперсних пористих матеріалів із значною питомою поверхнею, які найбільш інтенсивно досліджуються в останні кілька десятиліть. Синтез цих матеріалів включає кілька етапів. У першому з них катіони, розташовані у катіонообмінних положеннях глини, замінені на поліоксокатіони, отримані як правило, частковим гідролізом багатовалентних катіонів. На наступному етапі поліоксокатіони в результаті термічної трансформації перетворюються на термостійкі стовпи оксиду, які підпирають глинисті шари. З іншого боку, можна вважати, що шари глини обмежують агрегацію поліоксокатіонів. Таким чином, тверді частинки-пілари в міжшаровому просторі глин можна розглядати як наноккомпозити, утворені оксогідроксо, нано- і

субнанометровими частинками, в масштабі об'єднаних в агрегати, які утворюють великі частинки оксидів. В результаті таким чином отримують двовимірний композитний матеріал, з цікавими поверхневими властивостями і кислотними центрами, які можна порівняти за своєю силою з центрами цеолітів. У такій структурі відстань між шарами контролюється довжиною стовпів (рис. 1.7). Розмір пор можна задавати відстанню між стовпами, яка визначається щільністю стовпів в міжшаровому прошарку, і за розміром заряду кожного окремого пілару. Пориста структура та фізико-хімічні властивості цих матеріалів відкривають нові можливості для застосування їх в селективному розділенні речовин та застосуванні як каталізаторів. Незважаючи на це, тривалість синтезу цих унікальних матеріалів є головним недоліком для всебічного використання PILC, що виправдано в даний час тільки для дуже специфічного застосування [74,76,115,221,443-446].

3.3.1 Фізико-хімічні характеристики Al-, Ga- та AlGa - інтеркальованого природного сапоніту

Усі зразки сапоніту були піларовані поліолігокатіонами, шарувата структура мала перше базальне відбивання d_{001} від 1,86 до 1,88 нм (для природного сапоніту d_{001} 1,47 нм), яке повільно зменшилось до значення близького до 1,8 нм після прожарювання при 573 або 773 К. Наявність Ga^{3+} у полікатіоні істотно не впливає на форму базальних відбивань. Проте, менші значення півширини на напіввисоті були отримані для зразків з більшим вмістом Ga^{3+} . Рентгенограми Ga-PILC мають нижчу впорядкованість структури у порівнянні з БА-Al, як показано на рис. 3.30.

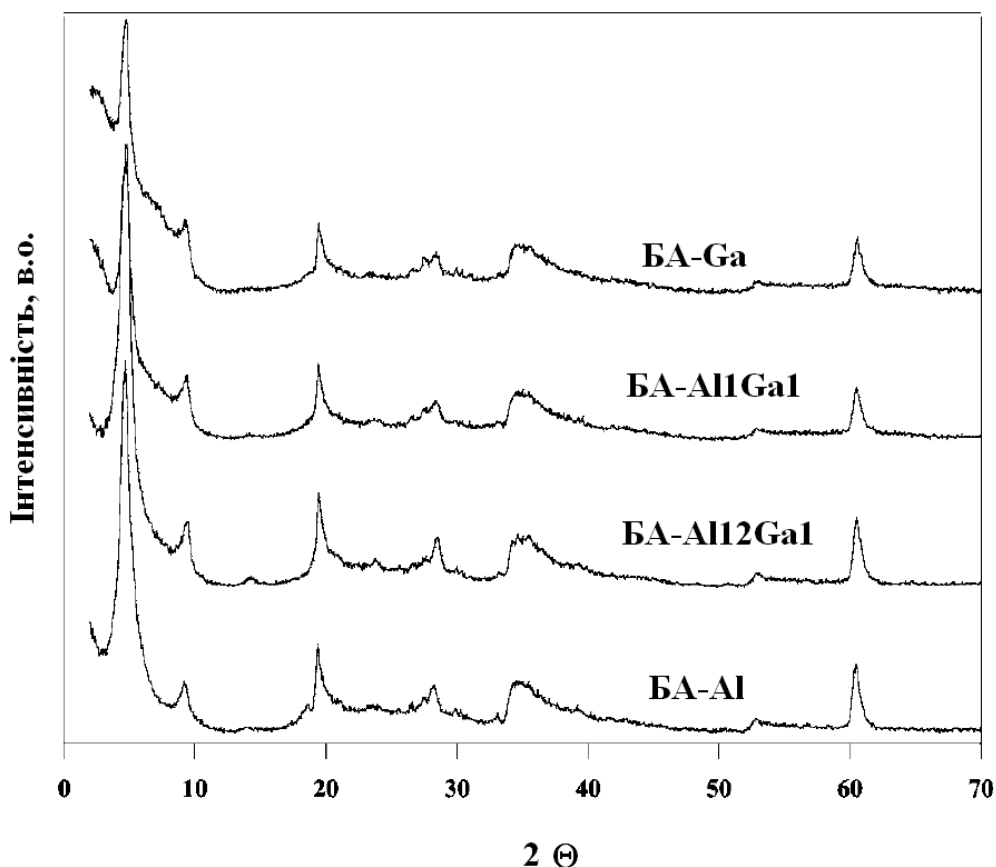


Рисунок 3.30 - Рентгенівські дифрактограми інтеркальованих зразків сапоніту.

Хоча Ga^{13} -поліолігокатіон, як відомо, трохи більший, ніж Al^{13} [87,88], цей факт не робить істотного впливу на базальне відбивання інтеркальованого сапоніту. Зразок БА-Al має базальну відстань (1,88 нм) трохи більшу, ніж БА-Ga (1,87 нм). PILC, які містять змішані полікатіони, мають дуже схожі форми рефлексів з максимумом d_{001} 1,86 нм.

Хімічний склад вихідного і піларованого сапонітів наведений в табл. 3.14.

Для з'ясування, кількості фіксованих Al і Ga стовпів (піларів), Al_{13} -, Ga_{13} - або GaAl_{12} – полікатіонів в елементарній комірці сапоніту були проведені розрахунки, результати їх наведено в табл. 3.14. Для проведення розрахунків можна припустити, що Al_{13} є єдиним полі катіоном, який утворюється, при відповідним чином проведено гідроліз розчинів Al та Ga.

Відносно зразка з мольним співвідношенням $Al/Ga=1:1$: формування невеликої кількості $GaAl_{12}$ можливе, і Ga в надлишку може утворювати Ga_{13} .

Таблиця 3.14 - Хімічний склад природного сапоніту родовища Балларат та піларованих алюмінієм, галієм та їх змішаною композицією зразків

Зразок	БА	БА-Al	БА-Ga	БА- $Al_{12}Ga$	БА-AlGa
SiO_2	58,84	55,96	47,04	55,25	47,39
Al_2O_3	5,49	14,27	4,21	13,13	8,10
MgO	32,90	27,36	23,08	26,98	23,45
Fe_2O_3	1,21	1,07	0,89	1,10	0,91
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
TiO_2	0,09	0,18	0,16	0,21	0,14
CaO	0,98	0,77	0,62	0,75	0,59
Na_2O	0,29	0,17	0,12	0,21	0,18
K_2O	0,17	0,20	0,17	0,19	0,16
Ga_2O_3	-	-	23,80	2,15	19,06

(зразки, прожарені при 1073 К для повного видалення води)

Щільність Al_{13} -полікатіонів у зразку БА-Al - 0,123 на елементарну комірку (табл. 3.15), що еквівалентно одному полікатіону на 8,1 комірки (йдеться про осередки $O_{20}(OH)_4$). У випадку зразка БА-Ga кількість фіксованих галій-піларів набагато вища, і незважаючи на більший атомний радіус катіону Ga^{3+} , ніж у Al^{3+} , це призводить до досить великої щільності піларів 0,218 в елементарній комірці, один на 4,6 елементарної комірки. Це значення більше, ніж максимальна щільність для Al_{13} -піларів, дозволених просторовим обмеженням, із розрахунків виявлено, що один пілар може припадати на 5,9 комірки за уявленням Bergaoui та ін. [447]. Оскільки полікатіони Ga_{13} мають подібну форму і розмір, як і полікатіони Al_{13} , тому малоймовірно, що всі частинки Ga_{13} розташовані в міжшаровому просторі глини.

Кількість фіксованих частинок в зразку БА- Al_{12}Ga знаходиться в хорошій відповідності до складу полікатионів GaAl_{12} . У цьому випадку було також встановлено, що утворилась більша щільність PILC, один пілар на 8,5 елементарної комірки, присутня невелика кількість катіонів галію може призводити до утворення Ga_{13} .

Таблиця 3.15 - Фіксована кількість Al і Ga (виражені в оксидній формі) і щільність стовпів, яка містять ці елементи (виражена в Al_{13} , Al_{12}Ga і Ga_{13} піларів на елементарну комірку сапоніту)

Зразок	Фіксована кількість, %		Щільність піларів*		
	Al_2O_3	Ga_2O_3	Al_{13}	Al_{12}Ga	Ga_{13}
БА-Al	8,78	-	0,123(8,1)	-	-
БА-Ga	-	23,80	-	-	0,218(4,6)
БА- Al_{12}Ga	7,64	2,15	-	0,118(8,5)	0,008(125)
БА-AlGa	2,61	19,06	-	0,046(22)	0,166(6)

* У дужках щільність піларів виражається кількістю блоків на одну елементарну комірку.

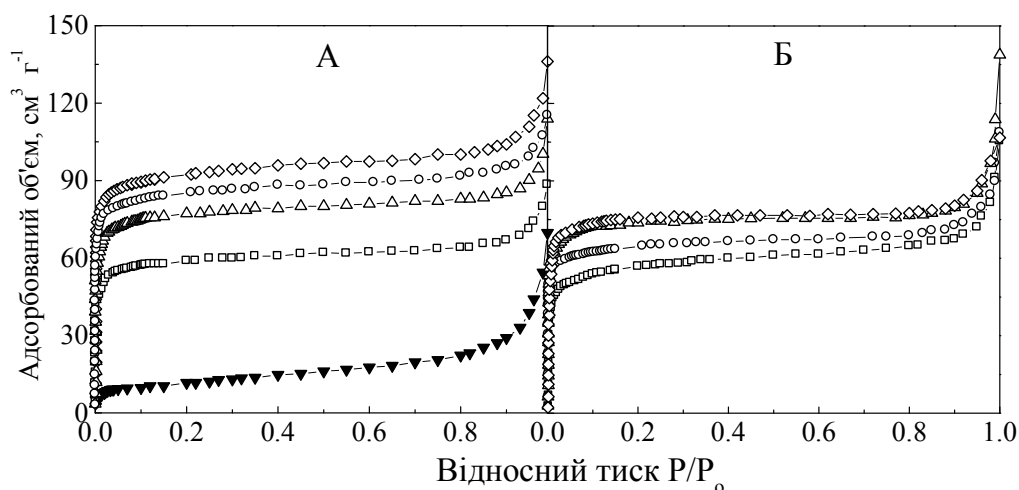
Що стосується БА-AlGa зразка, невелика кількість GaAl_{12} полікатионів може бути сформована в початковий період синтезу, знайдений надлишок катіонів галію по відношенню до формули змішаних частинок свідчить про наявність окремих частинок Ga_{13} , щільність піларів для цього зразка становить один пілар на 6,0 елементарних комірок.

На підставі припущення, що всі фіксовані катіони Al або Ga становлять тридекамерні комплекси, випливає, що величина заряду компенсуючих полікатионів вища, ніж обмінна ємність у глини, особливо це видно для зразків з вмістом Ga. Заряд шару глини компенсується 0,123 для Al_{13} полікатиону фіксованого в БА-Al на 0,861 елементарної комірки, що дуже близько до катіонообмінної ємності (КОЄ) глини. Аналогічні результати отримані і для зразка БА- Al_{12}Ga . У випадку зразка БА-Ga заряд компенсується на 0,218 частинок Ga_{13} і складає 1,526 пілару на елементарну

комірку, що майже в два рази більше за КОЄ елементарної комірки глини, те ж саме відноситься до зразка БА-AlGa. Як зазначено вище, немає достатнього простору в міжшаруватій області для розміщення такої кількості частинок Ga і, крім того, переважаюча кількість частинок в цій області може призвести до повного блокування міжшарового простору, як повідомлялося у роботах при використанні об'ємних частинок інтеркалятів, які містять органічні молекули [448, 449]. Проте, висока питома поверхня, утворена після інтеркалювання частинок дозволяє відмовитися від припущення, що виникає ефект блокування. Інша думка полягає в тому, що можливо утворюються інші частинки, ніж тридекамерні і вони були присутні в розчині інтеркалювання. Не повністю полімеризовані димери $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ і $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ катіони знайдені в алюмінієвих розчинах. Подібні сполуки можна знайти і у гідролізованих в таких самих умовах катіонів галію. Крім того, присутність $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Ga}(\text{OH})_3$ не може бути виключена. Формування і осадження цих гідроксидів на поверхні твердих частинок може сприяти збільшенню алюмінію та галію в отриманих інтеркальованих глинах. Хоча розчини інтеркаляту були абсолютно прозорі, присутність гідроксидів не доцільно виключати, оскільки глиниста суспензія мала основний характер (рН середовища 8,0), особливо у випадку Ga^{3+} , бо для Al^{3+} , рН середовища більш кисле [450]. Цим можливо пояснити наявність великої кількості фіксованого галію і відсутність ефекту блокування, бо частинки оксиду можуть бути розташовані на зовнішній поверхні глини. Тому, незважаючи на присутність $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в інтеркаляті, рентгеноструктурний аналіз Ga-вмісних твердих частинок не виявив присутність гідроксиду або оксиду на поверхні глини.

Результати адсорбції азоту при 77 К природної глини і інтеркальованих сапонінів, показані на рис. 3.31. Ізотерма адсорбції природної глини має тип II в класифікації S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, and E. Teller (BDDT) [451]. Ізотерми адсорбції інтеркальованих піларами зразків відносяться до I типу в тій же класифікації. Структурні властивості наведені в табл. 3.16.

Природна глина характеризується відносно низькою площею питомої поверхні і невеликим обсягом пор. Інтеркаляція полікатионами викликає помітне підвищення питомої поверхні (S_{Lang}) і, як результат, зростає загальний об'єм пор (V_p) і об'єм мікропор ($V_{\mu p(НК)}$) відносно природної глини. У інтеркальованих глин помітно зростає питома поверхня, досягаючи значень $247 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для БА-Ga і $387 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для БА- Al_{12}Ga .



(▼) БА, (O) БА-Al, (□) БА-Ga, (◇) БА- Al_{12}Ga , і (Δ) БА-AlGa.

Рисунок 3.31 - Ізотерми адсорбції азоту при 77 К для пілар-сапонітів (А) повітряно-сухих та (Б) прожарених при 573 К.

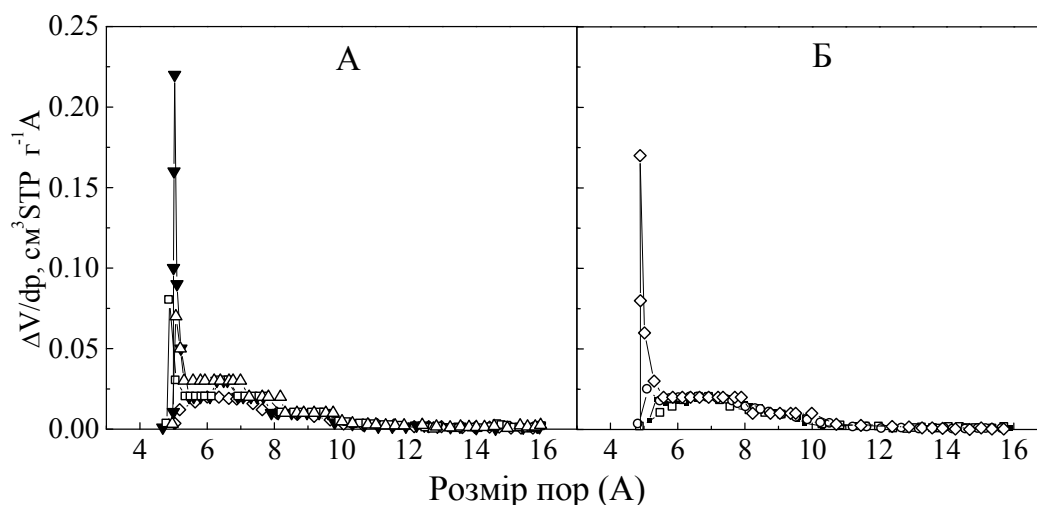
Зростання площі питомої поверхні при прожарюванні інтеркальованих зразків досить сильно відрізняється для кожної серії зразків. У випадку інтеркальованих матеріалів, які містять Ga^{3+} , для зразків, прожарених при 773 К, зміна питомої поверхні, викликана термічною обробкою, становить 15 % і залишається майже без змін відповідні піларовані зразки. На противагу цьому, БА-Al-773 втратив близько 44 % початкової питомої поверхні. Таким чином, можна зробити висновок, що введення галію поліпшує термостабільність інтеркальованих матеріалів в цілому в порівнянні із зразками які містять лише Al.

Таблиця 3.16 - Параметри поруватої будови синтезованих PILC сапонітів

Зразок	S_{Lang}^a , $m^2 \Gamma^{-1}$	S_{ext}^b , $m^2 \Gamma^{-1}$	V_p^c , $cm^3 \Gamma^{-1}$	$V_{\mu p(XK)}^d$, $cm^3 \Gamma^{-1}$	$d_{\mu p(XK)}^e$, нм	V_p^e , $cm^3 \Gamma^{-1}$
БА	37 ($Kg = 196$)	27	0,107	0,017	0,82	0,068
БА-773	27 ($K = 196$)	23	0,106	0,012	0,87	0,069
БА-Al	358 ($K = 584$)	12	0,191	0,132	0,49; 0,66	0,047
БА-Al-573	271 ($K = 559$)	7	0,164	0,1	0,50; 0,66	0,046
БА-Al-773	201 ($K = 278$)	28	0,156	0,072	0,65	0,088
БА-Ga	247 ($K = 532$)	9	0,156	0,092	0,52; 0,65	0,045
БА-Ga-573	236 ($K = 409$)	14	0,163	0,089	0,66	0,054
БА-Ga-773	216 ($K = 99$)	26	0,21	0,074	0,81	0,08
БА-Al ₁₂ Ga	387 ($K = 608$)	14	0,239	0,143	0,5; 0,64	0,066
БА-Al ₁₂ Ga-573	320 ($K = 584$)	1	0,257	0,117	0,52; 0,65	0,144
БА-Al ₁₂ Ga-773	331 ($K = 317$)	34	0,223	0,119	0,71	0,116
БА-AlGa	325 ($K = 553$)	9	0,206	0,12	0,05; 0,64	0,054
БА-AlGa-573	317 ($K = 476$)	3	0,215	0,115	0,49; 0,63	0,058
БА-AlGa-773	323 ($K = 252$)	28	0,219	0,115	0,54; 0,67	0,119

Примітка до таблиці ^(а) Питома поверхня розрахована за рівнянням Ленгмюра в діапазоні тиску від 0,01 р/р₀ до 0,05. ^(б) Специфічна зовнішня поверхня розрахована по методу *t*-plot. ^(в) Загальний об'єм пор при р/р₀ = 0,99. ^(г) Об'єм мікропор із моделі розрахунків Horvath-Kawazoe (ХК). ^(д) Максимум розподілення мікропор за розмірами із методу ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda). ^(е) Значення коефіцієнту К (характеристика специфічної взаємодії адсорбент - адсорбент) в рівнянні Ленгмюра.

Більш докладний опис мікропористої і мезопористої поверхні глин було отримано з розподілу пор за розмірами (рис. 3.32), розрахованого методом запропонованим Horvath-Kawazoe (ХК) [452] і Barrett-Джойнер-Halenda (ВЈН) [453].



(▼) БА, (○) БА-Al, (□) БА-Ga, (◇) БА-Al₁₂Ga, і (Δ) БА-AlGa.

Рисунок 3.32 - Розподіл розміру мікропор за методом Horvath-Kawazoe для повітряно-сухих (А) та прожарених зразків (Б) при 573 К.

Об'єм мікропор, розрахований відповідно за методом, запропонованим Gil і Grange [454] та максимумами розподілу розмірів мікропор також представлено для всіх глин в табл. 3.16. Як видно із наведених даних об'єм

мікропор інтеркальованих глин набагато більший, ніж для не модифікованих. Зміна в розподілі пор за розмірами зразків вказує на бімодальність утвореної системи (рис. 3.32). Сукупний об'єм мезопор (V_{mp}) для пор в діапазоні між 1,7 і 50 нм, які були визначені при аналізі методом ВДН, також наведені в табл. 3.16. Діапазон розмірів мезопор не змінився після процесу інтеркаляції.

Характеристика зразків за допомогою інших методів, таких як термічний аналіз та ІЧ-спектроскопія, показали, що всі отримані матеріали мають властивості, характерні для інтеркальованих глин. Результатами, отриманими із УФ-*vis*-БІЧ спектроскопії можна знехтувати через дуже обмежене застосування цих методів для характеристики цього типу об'єктів. [449]. Спектри інтеркальованих сапонітів наведено на рис. 3.33.

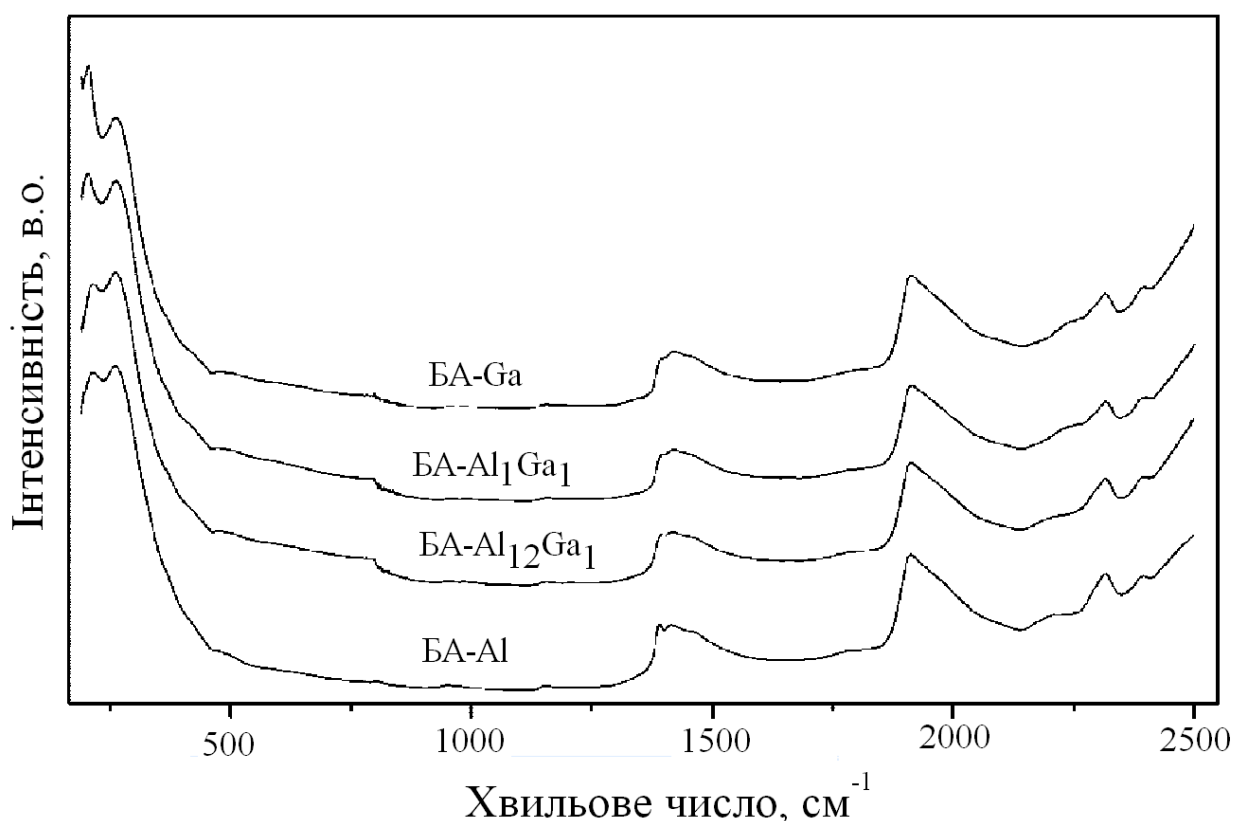


Рисунок 3.33 - УФ-*vis*-БІЧ -спектри синтезованих PILC-сапонітів.

Всі зразки мають аналогічні спектри, хоча і з деякими відмінностями. Дві інтенсивні смуги поглинання з центром при 204 і 261 нм домінують в УФ-області спектру і також спостерігаються в спектрі природного сапоніту [449]. Перша полоса явно більш інтенсивна для зразка БА-Га, а друга має

аналогічну інтенсивність для всіх зразків. Смуги поглинання не спостерігаються у видимій області спектру через відсутність перехідних елементів у твердих матеріалах.

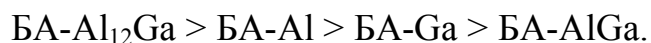
Кількість Fe(III) або Mn(II) в октаедричному шарі глини занадто мала для утворення окремої смуги поглинання. В ближній ІЧ області, спостерігаються смуги поєднання обертонів коливань, та вони надають більш цікаву інформацію. Обертони в режимі розтягування (деформаційні коливання) структурних ОН-груп спостерігаються при 1393 нм, які відносно інтенсивні для зразка БА-А1, з піком і плечем при більш високих довжинах хвиль (1419 нм і 1461), тобто, при більш низьких енергіях, які приписують обертонам коливань ОН-груп у молекулі води [449]. При 1913 нм спостерігається ($\nu+\delta$) комбінаційний зв'язок груп молекул води, в той час як для структурних ОН-груп ця комбінація спостерігається у вигляді різних смуг між 2200 і 2400 нм. Положення кожної смуги залежить від оточення кожної ОН-групи. У спектрах інтеркальованих зразків спостерігається поступове зниження інтенсивності цих груп при збільшенні температури прожарення. Смуги поглинання виявлені навіть для зразків, прожарених при 773 К, що вказує на вміст гідроксильних груп у пілар-глинах.

Дослідження кислотно-основних характеристик в системі метанол 3,4-дігідропиран та перегрупування α -пінену в камфен. Рідкофазні тестові реакції дають можливість з'ясувати загальну характеристику кислотно-основних центрів та уявлення про характер утвореної поверхні, а саме - її полярність.

Дослідження проводили в середовищі із надлишком метанолу, тобто, у високо полярному розчині. Конверсія ДГП на поверхні вивчаємих зразків прожарених при 573 К, після часу взаємодії 30 хв була такою:

БА-А1-300	-	65%
БА-Ga-300	-	58%
БА-А1 ₁₂ Ga-300	-	76%
БА-А1Ga-300,	-	46%

Таким чином, активність кислотно-основних центрів зразків мала таку послідовність:



Проте, якщо перетворення віднести до площі питомої поверхні матеріалів, то ця послідовність матиме такий вигляд:



На відміну від цього перетворення ДГП на зразках, прожарених при 773 К, складає приблизно 5 % для всіх зразків, різниця між ними лежить в межах декількох відсотків.

Проведено дослідження кислотно-основних центрів синтезованих зразків в перегрупованні α -пінену в камфен, як ще однієї тестової рідкофазної реакції в неполярному середовищі. Всі зразки в цьому дослідженні показали дуже низьку активність.

Результати реакції приєднання метанолу до ДГП вказують на сильний характер кислотних центрів зразків на їх поверхні. Ця реакція, і також перегруповання α -пінену перебігає на кислотних центрах Бренстеда з порівняно однаковою міцністю. Цікаво, що в зразках у міжшаруватому просторі немає води під час цих реакцій, тому природа активних центрів не змінюється. Так, основна відмінність між цими процесами є полярність реакційного середовища [455-457]. Відсутність активності зразків для перегруповання α -пінену можна пояснити високою полярністю поверхні глини. Отже, було б розумно очікувати більш високу активність для реакції приєднання метанолу до ДГП, що підтверджується результатами, отриманими для зразків, прожарених при 573 К. Слід також зазначити, що сапоніт має високу ступінь ізоморфного заміщення Si на Al в тетраедричних шарах, які здебільшого відповідають за його заряд і обумовлюють наявність сильних Бренстедовських кислотних центрів [352]. Деякі автори виявили, що сапоніт має кращу каталітичну поведінку в кислотно-основних реакціях, ніж монтморилоніт, який має дуже низький, майже нульовий рівень заміщення Si на Al у тетраедричному шарі своєї структури. Через це заміщення в

тетраедрах у сапоніта є сильними Бренстедовськими центрами $=\text{Al-OH-Si}\equiv$ після прожарення при помірних температурах. Низька активність зразків, прожарених при 773 К, може бути пов'язана із змінами в твердих тілах, які відбуваються при температурній трансформації глинистих матеріалів в діапазонах від 573 до 773 К. Добре відомо, що в цих умовах відбувається перетворення Бренстедовських кислотних центрів в кислотні центри Льюїса [352], але також було отримано піларований сапоніт з великою кількістю сильних центрів кислот Бренстеда, прожарених при 773 К [385]. Таким чином, відсутність активності таких зразків, може бути також пов'язана з іншими факторами. Наприклад, цілком можливо, що кислотні центри утворюються при взаємодії молекул метанолу з поверхнею сапоніту на ділянках структури, які трансформувались при 573 К і не зазнали змін при подальшій термічній обробці.

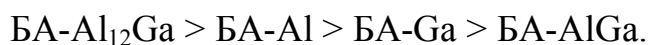
Цікавим результатом є те, що наявність галію помітно впливає на окисно-відновну поведінку синтезованих зразків. Тенденція, що спостерігається для реакції приєднання метанолу до ДГП, узгоджується з послідовністю кислотної активності, знайденою Bradley і Kydd [99] для AlGa -інтеркальованного монтморилоніту, $\text{GaAl}_{12} > \text{Al}_{13} > \text{Ga}_{13}$. Іншим фактором, який також може впливати на кислотні властивості, є можлива зміна полярності глинистої поверхні при термічній обробці. Прийнято вважати, що трансформація тетраедрів у шарах глини відбувається при прожаренні Al-PIIC , утворюючи таким чином зв'язок між шарами глини та інтеркалятом. Аналогічні процеси можна очікувати при прожаренні Ga -інтеркалятів. Така зміна тетраедрів може призвести до утворення неполярних фрагментів поверхні, відповідальних за зміни активності, що спостерігається при підвищенні температури прожарення від 573 до 773 К.

Можна зробити два основні висновки з дослідження тестової реакції приєднання метанолу до ДГП:

1 – піларовані глини, отримані при 573 К, містять Бренстедовські кислотні центри, активні в цій реакції. Ці центри практично зникають, якщо температура прожарення зростає до 773 К.

2 – наявність невеликої кількості Ga посилює Бренстедовську кислотність Al-інтеркалятів, а великих (або використання тільки Ga-інтеркалятів) веде до її зменшення.

Дослідження кислотно-основних характеристик у тестовій реакції газофазної конверсії 2-метил-3-бутин-2-олу. Продукти дегідратації 2-метил-3-бутин-2-олу, а саме MBYNE і вода, були єдиними речовинами, знайденими в процесі тестування поверхні синтезованих зразків. Отримані результати показані на рис. 3-34. Таким чином, реакція протікає тільки шляхом дегідратації, що вказує на великий вміст в піларованих зразках кислотних активних центрів як Бренстедовського, так і Льюїсівського типу. Початкова активність, віднесена до маси зразків або до площі їх питомої поверхні, дала наступну послідовність:



Збільшення температури прожарення від 573 до 773 К призвело до збільшення вихідної активності, особливо для BA-Al₁₂Ga. Оскільки ці зразки не утворюють тетрагідропіранільний ефір в реакції приєднання метанолу до ДГП, здається, що вони містять в основному кислотні центри Льюїса. Тим не менш, можуть бути наявні слабкі центри Бренстеда, що не виявляється в реакції приєднання за рахунок слабоосновного характеру реагентів, як було показано в роботі Komadel із співавторами [458].

Характеристика зразків за допомогою інших методів, таких як термічний аналіз та ІЧ-спектроскопія, показали, що всі отримані матеріали мають властивості, характерні для інтеркальованих глин. Результатами, отриманими із УФ-*vis*-БІЧ спектроскопії, можливо знехтувати через дуже обмежене застосування цих методів для характеристики цього типу об'єктів. [449]. Спектри інтеркальованих сапонітів наведені на рис. 3.34. свідчать про те, що кількість і сила Льюїсівських центрів при прожаренні при 773 К

однакова для всіх інтеркальованих сапонітів. Lenarda із співав. [98] повідомили про існування дуже сильних центрів Льюїса в $Al_{12}Ga$ -піларованому монтморилоніті, в той час як Bradley і Kydd [99] вказали, що Ga_{13} -піларований монтморилоніт має більш сильні кислотні центри Льюїса після $GaAl_{12}$ та Al_{13} -PILC.

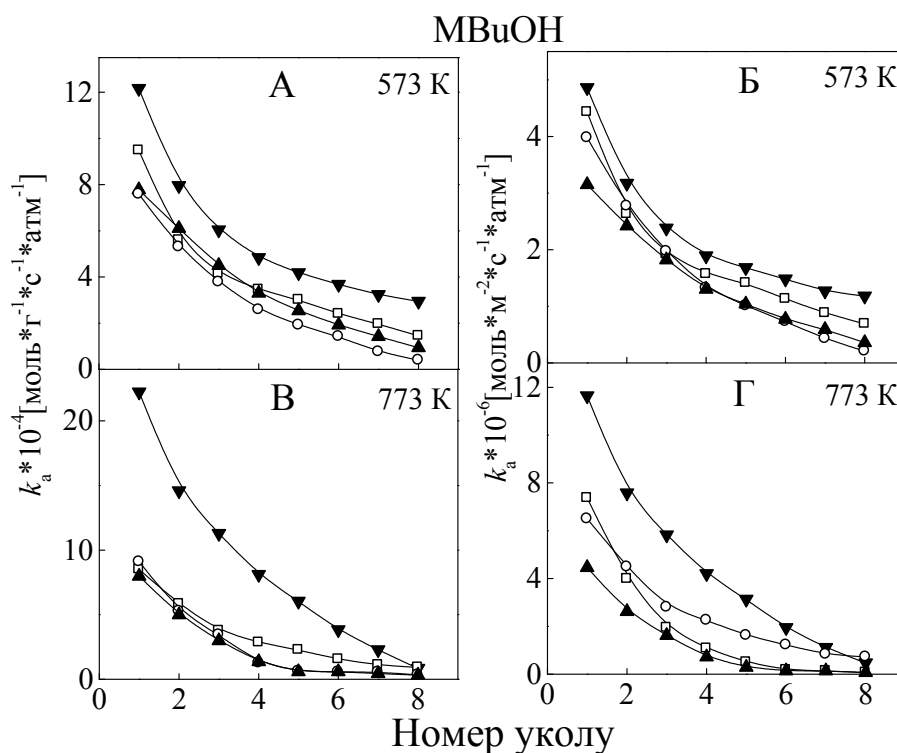


Рисунок 3.34 - Конверсія 2-метил-3-бутин-2-олу в імпульсному режимі при 313 К на інтеркальованих сапонітах: константа реакції, віднесена до ваги зразка (А, В) і константа реакції, віднесена до питомої поверхні зразка (Б, Г).

Оскільки знайдена залежність між зразками, прожареними при 573 К, вказує на кореляцію між конверсією МВuОН та кількістю Бренстедівських кислотних центрів на одиницю маси і загальним числом кислотних центрів, то можливо припустити, що сила центрів не є визначальним чинником у даному випадку. Збільшення активності, що спостерігалася після прожарення

при 773 К, можна пояснити появою нових центрів Льюїса в результаті дегідроксилювання піларів.

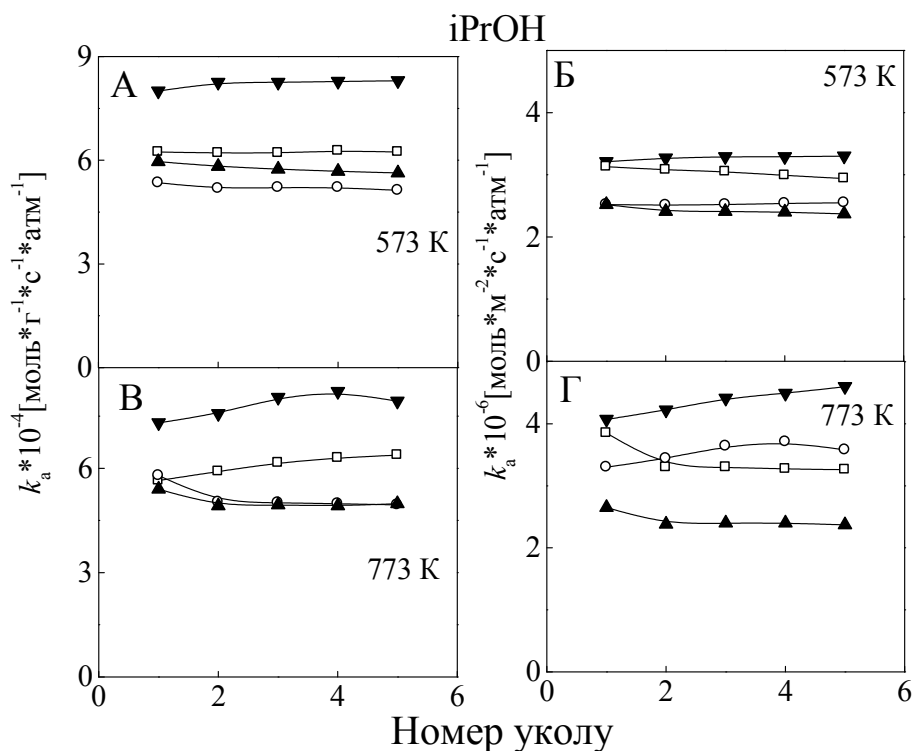
Всі зразки значно дезактивуються з часом, цей ефект особливо сильно спостерігається для зразків БА-Ga і БА-AlGa. Припускаючи, що утворення коксу, як найбільш ймовірний механізм дезактивації, призводить до утворення частинок з досить великим розміром, які блокують пори інтеркальованого сапоніту. Дезактивація сильніша для зразків, прожарених при 773 К, в порівнянні з 573 К, що можна віднести до більш сильних кислотних центрів Льюїса.

Дослідження кислотно-основних характеристик у тестовій реакції газофазної конверсії 2-пропанолу. У цьому випадку реакція також проходить шляхом дегідратації, при цьому утворюється пропілен і вода. Формування діізопропілового ефіру не спостерігалось, швидше за все через відносно високу температуру тестової реакції (483 К). Результати реакції наведені на рис. 3.35. На відміну від конверсії MBuOH, в цій реакції не спостерігається ніякої істотної дезактивації зразків і навіть деяке збільшення активності виявлено для зразків БА-Al₁₂Ga і БА-Ga, особливо прожарених при 773 К. Окисно-відновний характер можна представити в наступній послідовності зразків, прожарених при 573 К :



Ці результати відрізнялися від результатів, отриманих при конверсії MBuOH.

Результати реакції розкладання iPrNO також вказують на присутність кислотних Бренстедівських і Льюїсівських активних центрів. Збільшення активності у цій реакції (для зразків, прожарених при 773 К) передбачає перетворення центрів Льюїса в центри Бренстеда, пов'язане з впливом води на них, яка утворюється під час дегідратації спирту.



▼ - БА- Al_{12}Ga ; ▲ - БА- Al ; □ - БА- Ga ; ○ - БА- AlGa

Рисунок 3.35 - Конверсія ізопропанолу в імпульсному режимі при 483 К на інтеркальованих сапонітах: константа реакції, віднесена до ваги зразка (А, В) і до питомої поверхні (Б, Г).

Впродовж реакції активність кислотно-основних центрів зменшувалась не суттєво у порівнянні із дослідженою для конверсії МВuОН, що може бути пов'язано з різними властивостями молекул зондів, зокрема, розміром коксових утворень. Це твердження представляється доцільним, так як у випадку ПА пропілен є основним джерелом вуглецевих утворень. Ряд активності, що спостерігається для зразків у цій реакції, може бути пояснений більш високим впливом кислотних центрів Льюїса. Це більш очевидно для зразків, прожарених при 773 К, особливо коли активність відноситься до питомої площі поверхні. Прожарювання при 773 К призводить до зміни порядку активності і зразок БА- Ga стає більш активним.

Бредлі і Kidd [99] запропонували, що Ga-вмісні PILC мають володіти дуже сильними кислотними центрами Льюїса.

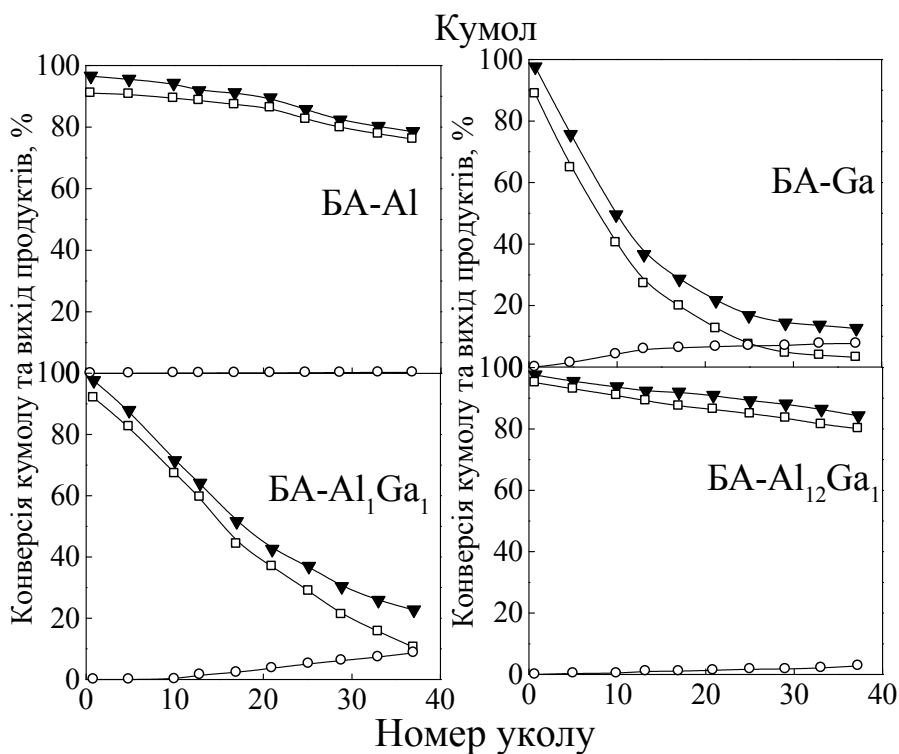
Із зазначених вище результатів випливає, що прожарювання зразків при 773 К дає більш активні кислотно-основні центри для конверсії MBuOH, але незначно впливає на активність по відношенню до iPrHO. Перетворення MBuOH може бути досягнуто за участю слабких кислотних центрів, тоді як iPrHO сильних центрів. Тому, здається, що зміна співвідношення кислотно-основних центрів, викликана стадією прожарювання, не суттєво впливає на загальну силу кислотних центрів поверхні, проте прямих доказів цього факту, немає.

Дослідження кислотно-основних характеристик у тестовій реакції перетворення кумолу. Деструкцію кумолу проводили при 673 К, таким чином, в цій тестовій реакції досліджувались тільки зразки, прожарені при 773 К. Отримані результати представлені на рис. 3.36. Для порівняння всіх зразків використано початкову активність у цій реакції (перший імпульс). Проте їх швидкість деактивації та квазістаціонарний режим дивно різний. Для всіх зразків зниження швидкості загального перетворення кумолу відображає більш низький вихід бензолу. Вихід α -метилстиролу аналогічний як для BA-Al₁₂Ga, так і для BA-Al пілар-сапонітів, але вихід бензолу більший для BA-Al₁₂Ga. Хоча ці матеріали втрачають активність з часом, селективність відносно бензолу значно не змінюється. Деактивація BA-AlGa і особливо для BA-Ga набагато більша і супроводжується зменшенням значень селективності щодо бензолу.

Перетворення кумолу може йти за трьома основними напрямками:

- (I) dealкілування з утворенням пропілену і бензолу;
- (II) дегідрогенізація з утворенням α -метилстиролу;
- (III) ізомеризація в н-пропілбензол [99,100]

Карбокатиони беруть участь у всіх цих процесах і вважається, що dealкілування проходить на Бренстедівських кислотних центрах.



▼ - конверсія кумолу; □ – вихід бензолу; ○ - вихід α -метилстиролу

Рисунок 3.36 - Конверсія кумолу в бензол і α -метилстиролу, в імпульсному режимі при 673 K на AlGa-пілар-сапонітах.

Результати перетворення кумола показують, що склад піларів має великий вплив на активність поверхні зразків, їх селективність та стабільність і вважають, що обидва кислотних центри Бренстеда і Льюїса беруть участь в процесі крекінгу кумолу. Зразок BA-Ga деактивує найбільш помітно і велика кількість коксу осідає на його поверхні. Каталізатор стає чорного кольору після п'яти або шести імпульсів. Цілком можливо, що α -метилстирол утворюється із кумолу дегідруванням на піларах Ga₁₃. Ця молекула може полімеризуватися на кислотній поверхні сапоніту, що призводить до утворення коксу, тим самим блокуючи активні центри поверхні. Розглянуте вище уможлиблює присутність деякої кількості частинок Ga₂O₃, які в свою чергу можуть підвищувати дегідруючу функцію зразків. Al₁₃- і GaAl₁₂-пілар сапоніти дають високу ступінь перетворення

кумолу і надають дивно високу стабільність до дезактивації, через те, що в цих випадках утворюється менше α -метилстиролу, як це було запропоновано Swarnakar із співавторами [385] для Ti- і Al-піларованих монтморилонітів. Те, яким чином поверхня зразків впливає на швидкість утворення вуглецевих відкладень, може бути функцією сили кислотно-основних центрів досліджуваних матеріалів. У такому випадку відповідно BA-Ga з найвищою щільністю піларів, матиме найбільшу кількість активних кислотних центрів.

Піларовані глини, прожарені при 773 K, мають в основному центри Льюїса [352], але було встановлено, що Al-піларований сапоніт, прожарений при цій температурі, також має сильні Бренстедівські кислотні центри [459]. На основі цього і отриманих результатів рідкофазних тестів можна стверджувати, що в конверсії кумолу беруть участь центри як Бренстеда, так і Льюїса. Льюїсівська кислотність піларованих глин обумовлена ділянками, розташованими по краях шарів глини та пентакоординованого алюмінію (центри отримані шляхом прожарення після втрати води раніше гексакоординованого алюмінію). Термостабільність піларованих сапонітів більш висока, ніж у піларованого монтморилоніту, це надає можливість застосування даних матеріалів в більш широкому діапазоні температур. Ці результати узгоджуються з літературними даними, як у відношенні з високою активністю піларованих сапонітів, так і з впливом природи інтеркалятів на кислотно-основні характеристики отриманих матеріалів. Ефект від природи кислотних центрів на алкілування/деалкілування добре відомий і був описаний для глинистих матеріалів різними авторами: у випадку алкілування бензолу на Al-піларованому монтморилоніті [460], так і без попередньої кислотної активації; алкілування *m*-ксилолу на Al-піларованому бейделіті, монтморилоніті і цеоліті Y [461]; алкілування толуолу з метанолом на Al-піларованому монтморилоніті, сапоніті і флюорогекториті [462]. Al-піларований сапоніт проявляє кращі окисно-відновні властивості, що вказує на сильний вплив груп Si-OH-Al, пов'язаних з ізоморфним тетраедричним заміщенням. Brandt і Kydd [100] вивчали перетворення кумолу на AlGa PILC

монтморилоніті і бейделліті та виявили вплив природи глини на каталітичну активність. Бейделліт мав більш активні кислотні центри, ніж монтморилоніт. Вклад складу стовпів на кислотно-основні характеристики також знайдені, тому що присутність Ga сприяє проходженню реакції за маршрутом дегідрування, утворюючи α -метилстирол. Таким чином, Ga-піларований сапоніт давав найбільшу степінь перетворення α -метилстиролу, але це призвело до утворення великої кількості коксу та швидкої втрати його активності.

3.3.2. Фізико-хімічні властивості Al, Ti та PILC стивенситу

На мікрофотографіях електронної мікроскопії чітко видно відмінності в морфології отриманих зразків. Після пілар процесу (рис. 3.37, Б-Г)

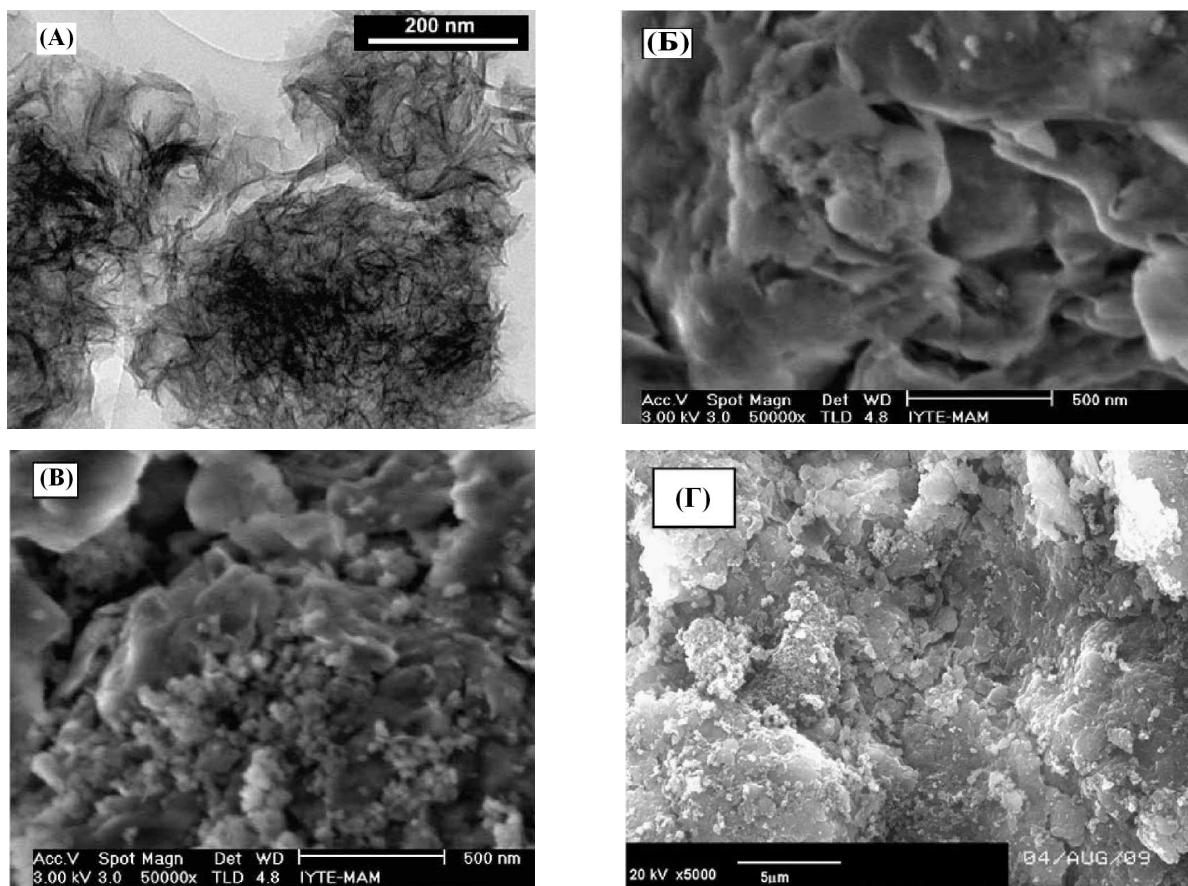


Рисунок 3.37 - Електронномікроскопічні знімки зразків Zn-CT:

A- Zn-CT, Б- AlPILC, В- CrPILC Г- TiPILC.

зразки стають все більш вкриті поверхневим шаром, який не дає нам спостерігати чіткої характерної морфології глинистого мінералу.

Мікрофотографії PILC, прожарених при 573 К, демонструють мікро- та мезопористу структуру для Al-PILC та Cr-PILC. У зразка Ti-PILC спостерігається суттєва зміна морфологічного стану поверхні. З'явилися окремі дрібні включення та поверхня в своїй масі стала більш рихлою і складається із агломератів маленьких частинок у формі луски.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (рис. 3.38), отримано при 77 К з використанням вакуумної установки Micromeritics Asap 2010, (США).

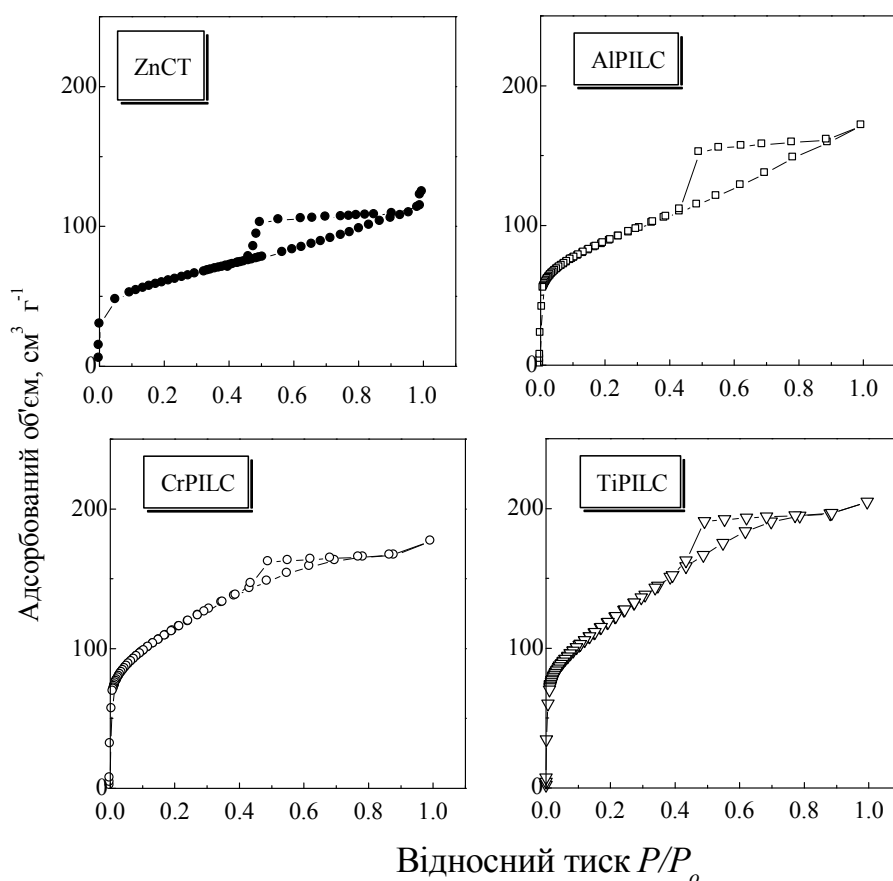


Рисунок 3.38 - Ізотерми адсорбції азоту синтезованими та модифікованими зразками Zn-CT та AlPILC, CrPILC, TiPILC, прожареними при 573 К.

Перед проведенням експериментів зразки прожарювали у вакуумі при 473 К, 10 Па, 5 год. Ізотерми для Zn-вмісного стивенситу можна віднести до IV типу за класифікацією ІЮПАК [463]. Це свідчить про переважно мезопоруватий характер його будови [387].

Ізотерми адсорбції азоту інтеркальованих зразків відповідно до класифікації ІЮПАК, зразки мають II та IV тип форми ізотерми адсорбції, що вказує на присутність мікро- та мезопор. Фізичні властивості піларованих стивенситів наведені в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 - Параметри поруватості будови синтезованих та модифікованих стивенсито-подібних матеріалів, прожарених при 573 К

Зразок	* S_{BET} , м ² г ⁻¹	* $V_{np.}$, см ³ г ⁻¹	* $V_{mik.}$, см ³ г ⁻¹
Zn-СТ	212,24	0,162	0,002
AlPILC	318,38	0,193	0,015
CrPILC	270,81	0,172	0,011
TiPILC	173,14	0,085	0,001

* - S_{BET} - питома поверхня, розрахована за методом BET; $V_{np.}$ - загальний об'єм пор; $V_{mik.}$ - об'єм мікропор.

Збільшення S_{BET} для зразків AlPILC і CrPILC свідчить про те, що процес інтеркалювання пройшов успішно. Крім того, для кожного зразка, за винятком зразка TiPILC, загальний об'єм пор і мікропор збільшився.

Зменшення площі поверхні та загального об'єму пор зразка TiPILC узгоджується із результатами, отриманими із рентгенівських дифрактограм модифікованого зразка Zn-стивенситу (рис. 3.39). Характерні базальні відбивання для шаруватості структури відсутні для зразка TiPILC.

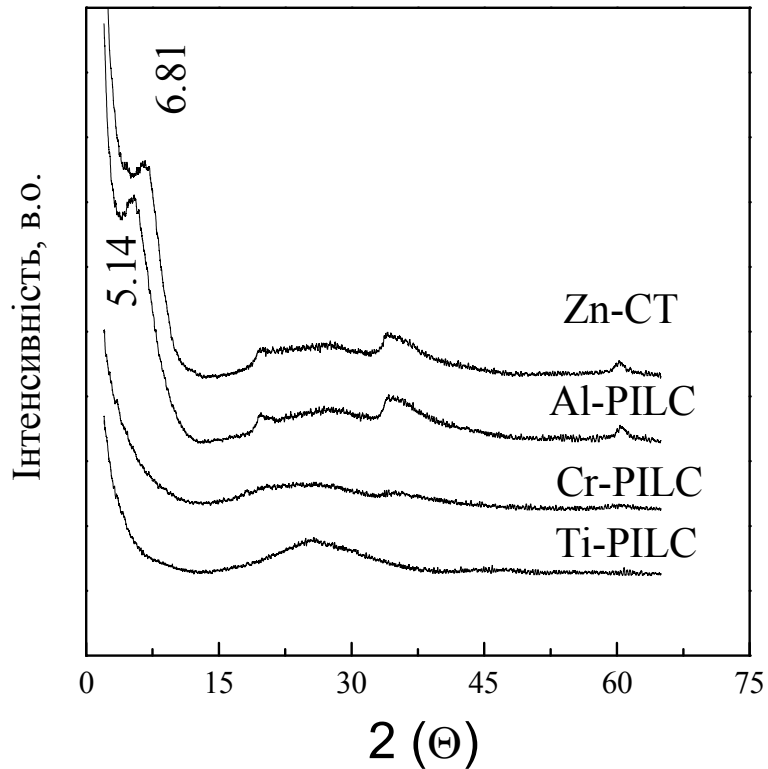


Рисунок 3.39 - Рентгенівські дифрактограми синтезованих та модифікованих зразків Zn-стивенситу та AlPILC, CrPILC, TiPILC, прожарених при 573 К.

Це можна пояснити тим, що рН отриманого золю поліолігокатіону титану рівний 2, після трьох годин процесу інтеркаляції, напевно, сталася кислотна руйнація структури глинистого мінералу. У випадку використання поліолігомерних катіонів хрому при синтезі CrPILC, рН реакційного середовища складало 4, при аналізі рентгенівських дифрактограм цього зразка видно часткову деструкцію Zn-стивенситу. Тим не менш можливість у пиларуванні існує, оскільки час інтеркаляції, з урахуванням різних методів синтезу, вибрано надмірний, особливо для TiPILC та CrPILC.

3.3.3 Фізико-хімічні властивості Al PILC монтморилоніту

Можливість отримання інтеркальованого монтморилоніту в концентрованих дисперсіях спонукала нас до проведення досліджень в цьому напрямку і синтезу Al PILC.

Структурні та адсорбційні дослідження отриманого стовпчастого сорбенту проводили паралельно з дослідженням природного Пижевського монтморилоніту [84], а також стовпчастої глини, отриманої на основі Na-форми за методикою [464], близькою до загальноприйнятої.

В табл. 3.18 представлені структурні (перше базальне відбивання на дифрактограмі d_{001} , ширина міжшаруватого простору Δd) і адсорбційні (об'єм пор V , ємність моношару a_m і загальна поверхня S за методом BET із даних адсорбції н-гексану, з молекулярною площею $\omega = 0,5$ нм) дані для вказаних сорбентів.

Порівняльний аналіз представлених в таблиці даних для піларованих Al₁₃-сорбентів і природного зразка показує, що стовпчасті сорбенти з іонами Al₁₃ в міжшарових проміжках утворюються як на основі Na-, так і Ca-форм монтморилоніту. Перше базальне відображення d_{001} на дифрактограмі Al₁₃-сорбенту, отриманого з Ca-форма, характеризується більшою інтенсивністю, меншою напівшириною в порівнянні з таким же відображенням на дифрактограмі Al₁₃-сорбенту, отриманого традиційним способом з Na-форми монтморилоніту. Це вказує на більш впорядковану структуру синтезованого за запропонованою методикою матеріалу, який до того ж характеризується трохи більшою шириною щілиноподібних мікропор і більш високими адсорбційними характеристиками.

Питома поверхня цього сорбенту, виміряна за низькотемпературною адсорбцією азоту, становить $S = 300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, перевищуючи його поверхню за гексаном приблизно на $\Delta S \sim 30 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (табл. 3.17). Це пояснюється менш щільною упаковкою молекул гексану у вузьких щілиноподібних мікропорах сорбенту в порівнянні з їх упаковкою в рідині.

Таблиця 3.18 - Порівняльні структурні та адсорбційні характеристики природного Пижевського, Огланлинського монтморилоніту і стовпчастих глин, отриманих на основі їх Na- та Ca-форм

Монтморилоніт	d_{001} , нм	Δd , нм	a_m , моль г ⁻¹	$S_{зз}$, м ² г ⁻¹	V , см ³ г ⁻¹ при P/P_s	
					0,2	0,4
Пижевський	0,96*	0,20	0,11	33	0,015	0,019
Огланлинський	1,30	0,26	0,12	35	0,016	0,020
Al ₁₃ з Na-форми	1,71	0,77	0,86	259	0,115	0,112
Al ₁₃ з Ca-форми	1,78	0,84	0,90	271	0,118	0,130

* Для термовакуумованого при 383 К зразка.

Кислотно-основні властивості отриманого матеріалу вивчали за допомогою тестової реакції конверсії 2-метил-3-бутин-2-олу (МВuОН).

Конверсія МВОН на синтезованій стовпчастій глині перебігає з утворенням МВін і води, тобто відповідальними за перетворення спирту є кислотні центри каталізатора. Порівняльний аналіз залежності константи швидкості досліджуваної реакції від часу $k(\tau)$ (рис. 3.40) для синтезованого стовпчастого сорбенту та Al₁₃-сорбенту, отриманого звичайним методом [464], на основі природного натрієвого монтморилоніту з Na-форми Огланлинського родовища, Туркменістан ($d_{001}=1,65$ нм, $\Delta d=0,71$ нм, $S_{уд}=150$ м г⁻¹ за н-гексаном) вказує на підвищену і стійку в часі каталітичну активність отриманого матеріалу.

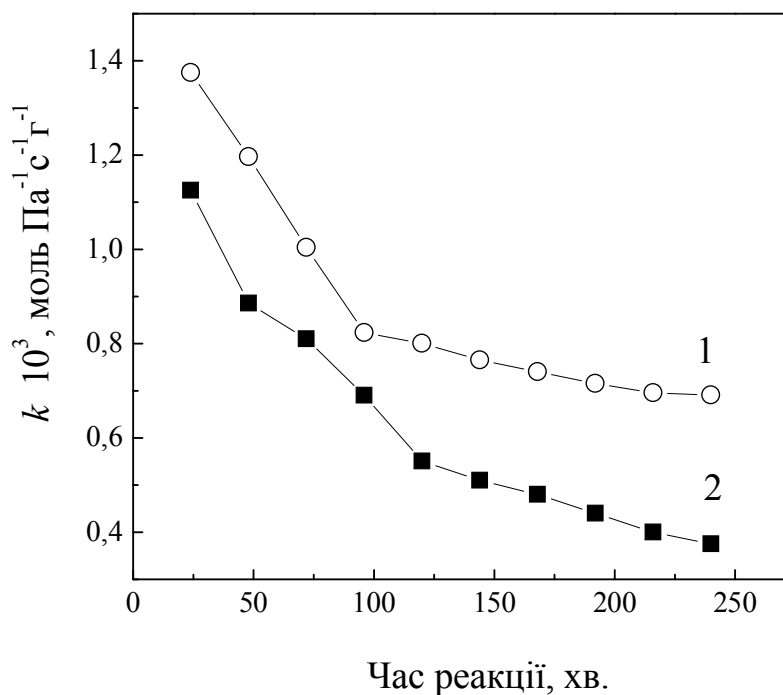


Рисунок 3.40 - Залежність константи швидкості реакції (k) дегідратації МВОН від часу реакції, на Al_{13} -сорбентах синтезованих із: Са-форма Пижевського (1) і Na-форми Огланлинського (2) монтморилонітів.

Каталітична активність Al_{13} -монтморилоніту Пижевського родовища в реакції алкілування фенолу Децен-1 перевершує таку для стандартного каталізатора сульфокатіоніта "КУ-2-8" в Н-формі (ступінь перетворення олефіну відповідно 93 і 74 %) і наближається до каталітичної активності кислотоактивованого монтморилоніту (98 %) [465].

Ці дані дозволяють припустити, що каталітичні реакції, пов'язані з перенесенням водню, перебігають на Бренстедівських кислотних центрах Al_{13} -сорбентів. Дійсно, ІЧ-спектроскопічні дослідження [466] показують, що стовпчасті сорбенти на основі монтморилоніту та основних солей алюмінію мають Бренстедівські кислотні центри, за силою їх можна порівнювати з центрами цеоліту НУ.

Висновки по розділу 3

Таким чином, здійснено негідротермальний синтез носіїв - мезоструктурованого кремнезему типу SBA-15, що належить до гексагональної системи $P6mm$, а також аморфного алюмосилікату з атомним відношенням $Si^{4+} / Al^{3+} = 6,0$. Отримані матеріали є переважно мезопористими і мають значну питому поверхню. Аморфний алюмосилікат містить іони алюмінію в тетра-, окта- і пентакоординованому стані і володіє протонодонними кислотними центрами. Сукупність отриманих результатів свідчить, що природа активних центрів поверхні вирішальним чином впливає на процес хемосорбції ацетилацетонату нікелю на поверхні досліджених оксидних носіїв. Для здійснення рідкофазного модифікування носіїв, які містять гідроксильні групи з низькою кислотною або основною силою, можна використовувати тільки слабополярні розчинники. У аморфному алюмосилікаті домінуючими центрами хемосорбції $Ni(acac)_2$ є кислотні місткові гідроксили $\equiv Si-OH-Al=$. Утворення ковалентного зв'язку в результаті заміщення ацетилацетонатного ліганду протоном сприяє закріпленню адсорбованого комплексу на його поверхні. Координаційно-ненасичені центри, утворені іонами Al^{3+} , беруть лише незначно участь в процесі хемосорбції комплексу на поверхні Al-вмісних матеріалів. Дисперсність оксидної фази приготовлених матеріалів істотно залежить від сили взаємодії між молекулами модифікатора і активними центрами носія, тоді як утворені ацетилацетонатні сполуки алюмінію практично не впливають на цей параметр. У зразках, отриманих газофазним модифікуванням, дисперсність закріплених частинок NiO вища, ніж у їх аналогах, приготовлених в рідкому середовищі.

Одержані результати показують, що хемосорбція ацетилацетонату нікелю на поверхні оксиду кремнію (IV), оксиду алюмінію або аморфного алюмосилікату має різні механізми. У випадку оксиду кремнію (IV) цей процес відбувається шляхом утворення водневого зв'язку між

ацетилацетонатними лігандами і силанольними гідроксильними групами ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). В разі оксиду алюмінію або аморфного алюмосилікату ацетилацетонат нікелю хемосорбується шляхом заміщення ацетилацетонатного ліганду протоном з утворенням ковалентного зв'язку між молекулами модифікатора і киснем поверхні носія із виділенням ацетилацетону, який далі взаємодіє з координаційно-ненасиченими катіонами Al^{3+} . Не виключено, що деяка частина пентакоординованих катіонів Al^{3+} , яка містить у собі лише аморфний алюмосилікат, також бере участь у локалізованій адсорбції молекул $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Сила взаємодії між молекулами модифікатора і активними центрами поверхні носія істотно впливає на ступінь дисперсності активної оксидної фази нанесених зразків, приготовлених шляхом хемосорбції ацетилацетонату нікелю. Наявність на поверхні аморфного алюмосилікату протонодонорних кислотних груп $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$ і пентакоординованих координаційно-ненасичених катіонів Al^{3+} є найвірогіднішою причиною високої дисперсності кластерів NiO , що спостерігається для цього матеріалу. Ацетилацетонатні комплекси алюмінію, утворені в процесі модифікування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і аморфного алюмосилікату, практично не впливають на дисперсність цих кластерів. В разі нанесених зразків, одержаних парофазним модифікуванням досліджених носіїв ацетилацетонатом нікелю, дисперсність фази Ni^0 є значно вищою, ніж для їх аналога, приготовленого шляхом імпрегнування. Тому цей метод є одним з найперспективніших способів модифікації поверхні носіїв.

Природа активних центрів поверхні вирішальним чином впливає на процес хемосорбції ацетилацетонату заліза на поверхні оксиду алюмінію і аморфних алюмосилікатів. У випадку останніх, центри з високою координаційною ненасиченістю, утворені тетра- і пентакоординованими іонами Al^{3+} , а також кислотні місткові гідроксили $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$, є домінуючими центрами хемосорбції $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Адсорбція цього комплексу на слабких кислотних гідроксилах і кислотноненасичених центрах, утворених

октаедрично координованими іонами Al^{3+} , не призводить до його закріплення на поверхні Al-вмісних матеріалів.

Сапонітоподібні матеріали з Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та суміш Mg^{2+} і Ni^{2+} катіонів в октаедричному шарі вперше синтезовано негідротермальним методом. Ці матеріали мають текстуру, схожу на «картковий будинок», мають високу площу поверхні і об'єм пор. При визначенні оптимальних умов процесу одержання триоктаедричних смектитів (сапоніту) в умовах негідротермального синтезу встановлено, що переважна локалізація катіонів Al в тетраедричних сітках цих матеріалів можлива лише при величині атомного відношення $Si/Al > 12$. Заряд шарів і ємність катіонного обміну постійно знижується зі збільшенням вмісту Ni.

Термічне видалення амонію з NH_4^+ -форми сапоніту викликає структурні порушення, які призводять до появи позакаркасного Ni^{2+} і, можливо, Mg^{2+} . Отримані результати із газофазної хемосорбції аміну вказують на зменшення кислотності Бренстеда із збільшенням вмісту Ni, тоді як кислотність Льюїса збільшується. Оскільки синтезовані сапоніти мають дуже невеликий середній розмір пор, то ймовірно, що ці кислотні центри, розташовані на бокових гранях.

Випробування в перетворенні 2-пропанолу і кумолу показали більш високу активність H-форм сапонітів, отриманих при термодеструкції H_{NH_4} -форми сапонітів. Розкладання 2-пропанолу відбувається на кислотних центрах Льюїса та наявному позакаркасному тетраедрично координованому Al. Застосування імпульсної методики тестування дозволило отримати результати роботи поверхні матеріалів без впливу на неї адсорбованої води. Із отриманих даних видно, що H_{NH_4} -форма Ni-вмісного сапоніту проявляє низьку активність, в той час як в умовах потоку цей матеріал стає найбільш активним. Нові кислотні центри генеруються при дисоціативній адсорбції реакційно утвореної води на координаційно ненасичених центрах позакаркасного Ni^{2+} . Відсутність такого ефекту для деалкілування кумолу, де не бере участь вода, підтверджує це твердження. Ni-вмісні зразки, незалежно

від режиму приготування, показують низьку активність у цій реакції через слабкі кислотні центри Бренстеда. Їх сильне коксування в цій реакції супроводжується зменшенням виходу бензолу і відносно постійному формуванні α -метилстиролу. Кислотоактивовані Mg-вмісні сапоніти мають найбільшу активність в деалкілюванні кумолу, що пояснюється наявністю сильних кислотних центрів, терmostійкі кислотні центри дуже мало продукують α -метилстирол.

Наведено приклад негідротермального (нетрадиційного) синтезу катіонообмінної глини смектитового ряду Zn-стивенситу. Одержані результати свідчать про те, що оптимальними параметрами синтезу Zn-СТ є час реакції 24 год при температурі реакційного середовища 363 К.

Склад поліолігокатіонів впливає на кислотно-основні характеристики отриманих інтеркальованих стивенситів. Кислотна функція поверхні зростає зі збільшенням вмісту галію. Введення галію до поліолігокатіону алюмінію призводить до підвищення кислотності та збільшення термічної стабільності зразка.

Золь-гель методом синтезовано поліолігокатіони металів Al, Ti та Cr. Проведено вперше модифікування синтетичного стивенситу (пілар-процес) та отримані AlPILC та CrPILC. Пілар-процес для негідротермально синтезованого стивенситу залежить від рН реакційного середовища. З причини неможливості отримання стабільних за розмірами поліолігокатіони титану в інших діапазонах рН синтезувати TiPILC не вдалося із причини заниженого рН реакційного середовища отриманого золю.

Запропоновано метод отримання стовпчастого Al₁₃-сорбенту на основі Са-форми монтморилоніту з використанням концентрованих дисперсій і розчинів пілар-агенту, який має високі адсорбційні і каталітичні властивості.

РОЗДІЛ 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ

В даний час більшість промислових хімічних процесів здійснюється на гетерогенних каталізаторах і адсорбентах. Ефективність їх використання залежить не тільки від хімічного і фазового складу, але й від текстурних характеристик: питомої поверхні, об'єму пор і їх розподілу. Тому спрямоване регулювання текстурних параметрів є важливим завданням в золь-гель синтезі цих матеріалів.

Останнім часом залишається предметом гострих наукових дискусій в літературі [467-474] та на наукових конференціях [475-482] проблема, пов'язана з ідентифікацією активних центрів в Cu-, Fe-вмісних цеолітах. Встановлено, що незалежно від природи катіона перехідного металу (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) при його введенні методом іонного обміну або золь-гель синтезі металзаміщених цеолітів спостерігаються ізольовані іони, стабілізовані у катіонообмінних позиціях цеоліту і його структурі, яка містить позакаркасний містковий кисень. Значна частина дискусій розгортається саме навколо електронного стану, геометрії та окисно-відновних властивостей структур, які містять позакаркасний кисень.

У зв'язку із цим нами досліджено електронний стан катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах. Формування їх окисно-відновних властивостей представляє фундаментальний інтерес для розуміння механізмів реакцій та для вивчення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів.

4.1. Фізико-хімічні властивості залізовмісних цеолітів із структурною топологією типу MFI та FAU

Рентгенівські дифрактограми всіх отриманих Fe-вмісних зразків є типовими для цеолітів із структурою MFI та FAU. Дослідження ІЧ-спектрів цих матеріалів в області структурних коливань не показує ніяких помітних змін при 550 і 450 см^{-1} , це свідчить про збереження кристалічності цеоліту при іонному обміні в кислому середовищі.

В рентгенівських дифрактограмах зразків, ізоморфно-заміщених катіонами Fe^{3+} і Al^{3+} , присутні всі базальні відображення, характерні для ZSM-5 (структурний тип MFI) [483]. При цьому вміст Fe^{3+} і Al^{3+} практично співпадає з таким в реакційній суміші, використаної для їх синтезу (табл. 4.1). Катіони Fe^{3+} локалізовані переважно в кристалічній гратці цеоліту, на що вказує наявність в їх ІЧ-спектрах смуги поглинання близько 650 см^{-1} , віднесеної до коливань зв'язків структурних фрагментів $\equiv\text{Si-O-Fe}=\text{}$ [355]. Ця смуга практично повністю зникає в результаті стимінга внаслідок руйнування даних фрагментів і подальшої міграції іонів Fe^{3+} на зовнішню поверхню пор цеоліту [484]. При цьому кристалічна структура не зазнає істотних змін, оскільки помітні відмінності в дифрактограмах вихідних і зразків після парової обробки відсутні. Іонний обмін незалежно від методу виконання також практично не впливає на структуру цеоліту. Проте, у випадку зразків FeZSM-5 (IE), приготовлених іонним обміном в сильно кислотному середовищі, відбувається зміна координаційного стану і порушення оточення частини структурних іонів Al^{3+} . Це впливає з порівняльного аналізу спектрів ЯМР ^{27}Al зразків $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ і FeZSM-5 (IE) (рис. 4.1). У випадку останнього, спостерігається незначне зміщення максимуму сигналу тетраедричнокоординуваних, каркасних іонів Al^{3+} (54,0 м.ч.) [400], а також поява слабких резонансів (8,0 і 0,3 м.ч.) октаедричнокоординуваних, позакаркасних катіонів Al^{3+} [400].

Кількість таких іонів пропорційна вмісту алюмінію в цеоліті, як це

видно з порівняння інтенсивності даних сигналів для зразків з різним атомним відношенням Si/Al (рис. 4.1).

Таблиця 4.1 - Хімічний склад, питома поверхня ($S_{\text{Ленгмюр}}$) та об'єм мікропор ($V_{\text{мікро}}$) досліджених зразків

Зразок	Si/Al	Fe, %	Fe/Al	$S_{\text{Ленгмюр}}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}}$, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
NH ₄ ZSM-5	20	0,022	1,13	445	0,155
NH ₄ ZSM-5	40	0,0112	0,55	460	0,152
NH ₄ ZSM-5	110	0,0006	0,027	450	0,143
Y	2,5	0,279	5,16	852 ^{BEI}	0,34
USY	12	0,279	154,78	780 ^{BEI}	0,34
FeZSM-5(IE)	20	0,6254	0,56	430	0,135
FeZSM-5(IE)	110	0,184	0,03	445	0,123
FeY(IE)	12	1,173	1,75	730 ^{BEI}	0,3
FeUSY(IE)	12	1,787	2,66	710 ^{BEI}	0,27
FeZSM-5(HT)	--	0,55	--	445	0,157
FeZSM-5(HT) (СТМ)*	--	0,55	--	470	0,165
[Fe,Al]ZSM-5(HT)	40	0,51	0,263	450	0,145
[Fe,Al]ZSM-5(HT) (СТМ)	40	0,51	0,263	465	0,160
FeZSM-5(IE)	40	0,53	0,273	438	0,140
FeZSM-5(IE)	40	0,07	0,036	440	0,155
FeZSM-5(CE)	40	0,50	0,263	430	0,132
FeZSM-5(SE)	40	0,50	0,263	390	0,120

*СТМ - парова обробка (стимінг).

В зразку [Fe, Al] ZSM-5 (HT) також присутня значна кількість позакаркасних катіонів Al³⁺, на що вказує вид його спектра ЯМР ²⁷Al. В спектрах зразків, приготвлених звичайним або твердофазним іонним обміном, сигнали, характерні для таких катіонів Al³⁺, не спостерігаються.

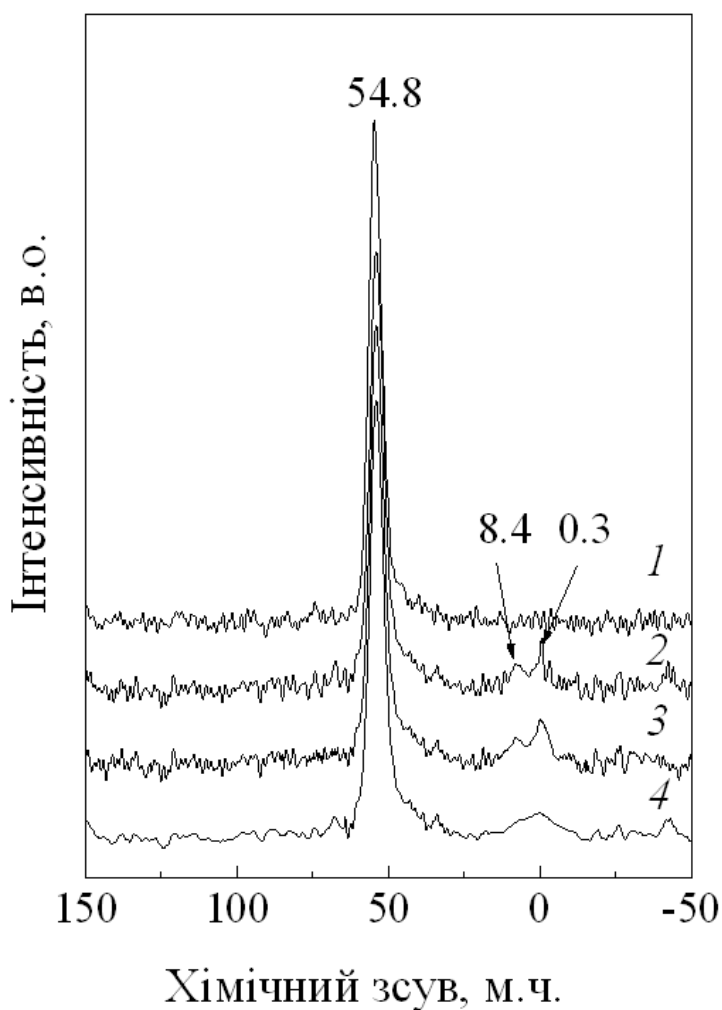


Рисунок 4.1 - Спектри ^{27}Al ЯМР досліджуваних матеріалів:
 1 – $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, 2 – FeZSM-5(IE) , $\text{Si/Al}=40$, 3 – FeZSM-5(IE) , $\text{Si/Al} = 20$,
 4 – $[\text{Fe,Al}]\text{ZSM-5(HT)}$ після стимінгу.

Незважаючи на результати РСА та ІЧ-спектроскопії, що вказують на збереження кристалічності цеоліту після іонного обміну заліза в кислому середовищі, деякі зміни в локальному середовищі алюмінію сталися, як видно з даних MAS ЯМР ^{27}Al . В спектрі Fe-ZSM-5 (IE) пік тетракоординованого Al^{3+} зміщується до 54,3 м.ч. Крім того, з'являються два додаткових слабких резонанси при 8,0 і 0,3 м.ч. (рис. 4.2 А). Це вказує на деяке перетворення в координаційній сфері тетракоординованого Al^{3+} . У той же час октаедричнокоординований алюміній [400,485] утворений теж в

невеликій кількості, швидше за все, перебуває в позакаркасних позиціях. Ці частинки, мабуть, утворюються в результаті часткового деалюмінівання цеоліту, викликаного кислотною обробкою в процесі іонного обміну.

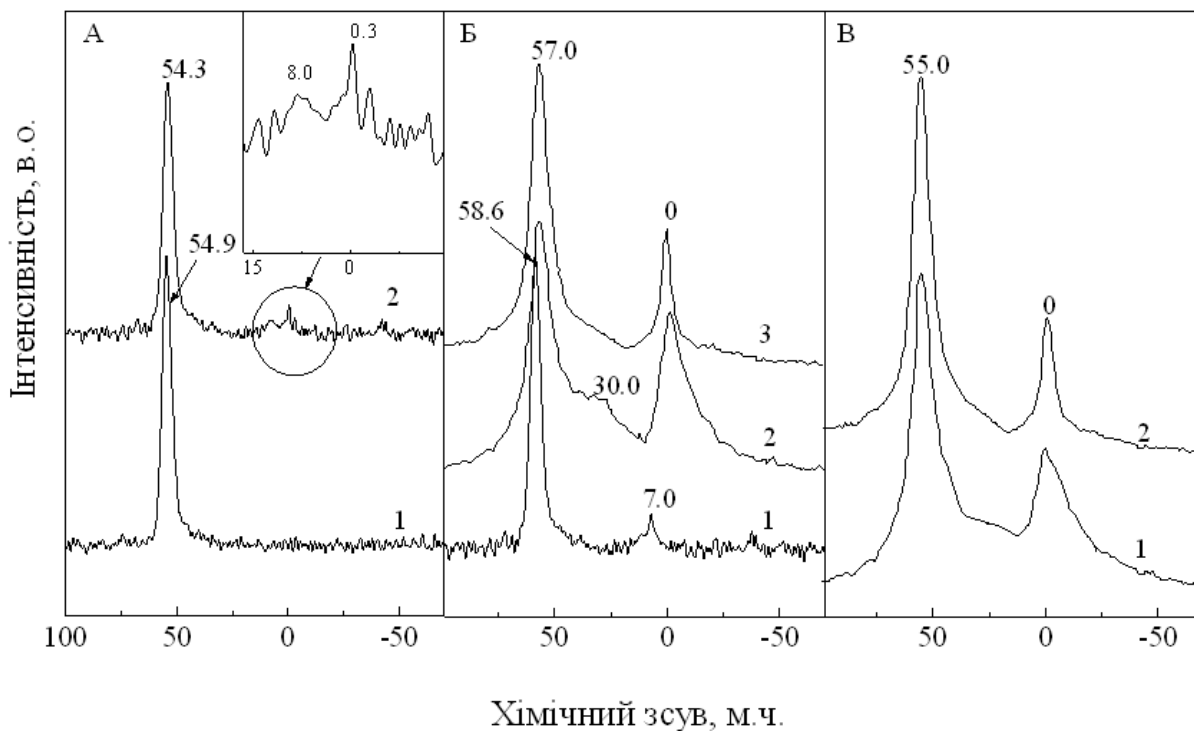


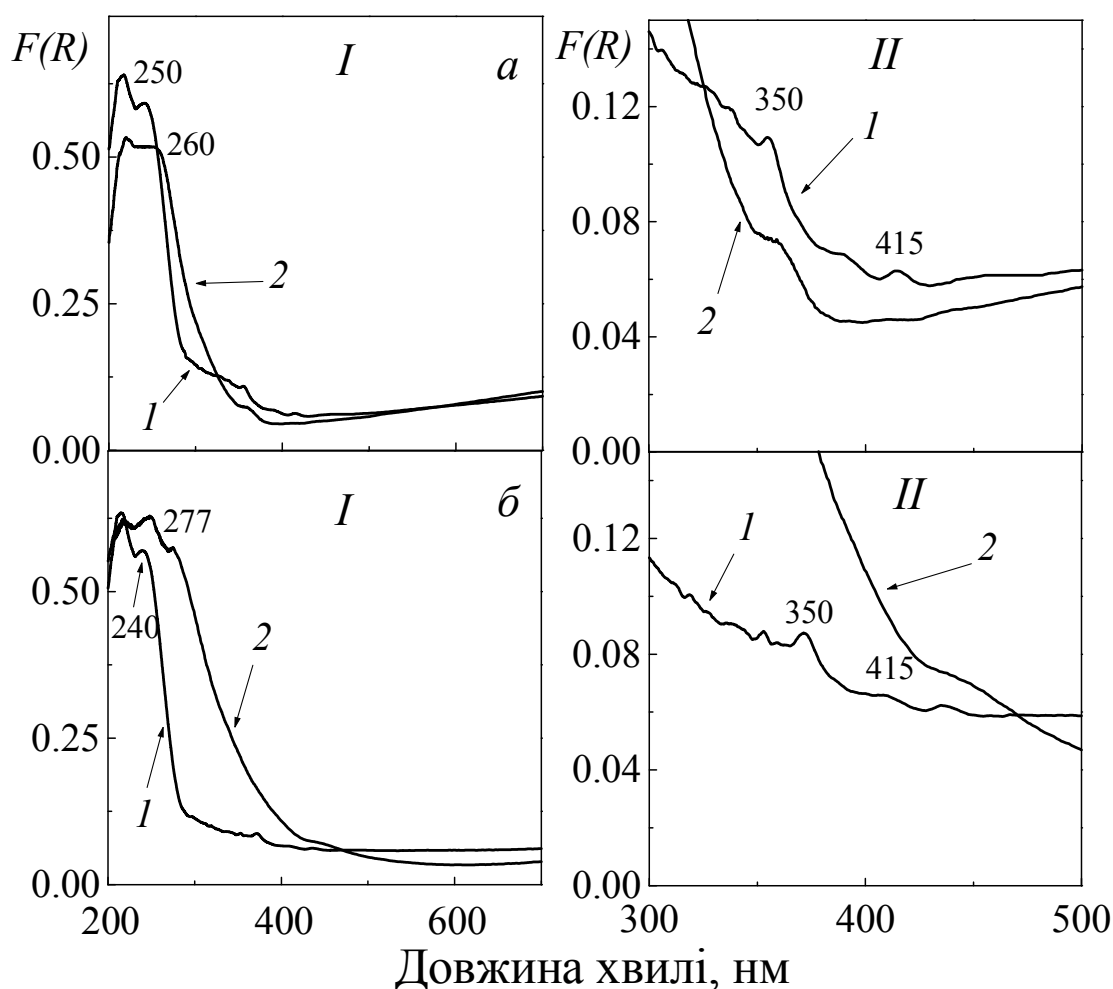
Рисунок 4.2 - ^{27}Al MAS ЯМР спектри А: (1) $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$, (2) Fe-ZSM-5(IE) ; Б: (1) $\text{NH}_4\text{-Y}$, (2) USY , (3) $\text{USY/NH}_4\text{F}$, USY , оброблений NH_4F В: (1) Fe-USY(IE) , (2) $\text{Fe-USY/NH}_4\text{F(IE)}$.

В спектрі $\text{NH}_4\text{-Y}$ (рис. 4.2 Б) існує інтенсивний пік при ~ 59 м.ч. і слабкий сигнал при 7 м.ч., віднесений до резонансу тетракоординованого Al та октаедричнокоординованого позакаркасного Al^{3+} , відповідно [486]. Парова обробка цього матеріалу призводить до збільшення атомного відношення між Si/Al від 2,54 до 12,0 (табл. 4.1), і до появи окремого сигналу при 0 м.ч. (рис. 4.2 Б). Таким чином, згадана обробка дає додаткову частину октаедричнокоординованого алюмінію [485]. Також спостерігається широка смуга близько 30 м.ч., що відображає наявність пентакоординованого Al^{3+} [485]. Як і очікувалося, обробка USY 0,1 М NH_4F значно змінює свій спектр ^{27}Al ЯМР. Поряд із зниженням інтенсивності в області сигналу при 0 м.ч.,

пентакоординований Al^{3+} зникає (рис. 4.2, Б), що вказує на видалення позакаркасного Al^{3+} із зразка USY після його обробки NH_4F . Як і у випадку катализаторів на основі ZSM-5, впровадження заліза в USY через покращення обміну іонів викликало деяку зміну в локальному середовищі алюмінію. В спектрі Fe-USY (IE) (рис. 4.2. С), пік тетракоординованого Al^{3+} переходить до 54,9 м.ч., таким чином, це вказує на часткове спотворення каркасного Al. У той же час сигнал, пов'язаний з октаедричнокоординованим алюмінієм при 0 м.ч., зменшився за інтенсивністю, що, таким чином, відображає видалення цих видів. Для Fe-USY, отриманого з матеріалу, обробленого розчином NH_4F , зміна спектру ЯМР ^{27}Al MAS менш очевидна (рис. 4.2, С). Це можна пояснити незначним видаленням алюмінію в процесі іонного обміну в розчині розбавленої HCl.

Як відомо, електронна спектроскопія дифузного відбиття (ЕСДВ) дозволяє отримати інформацію про координацію, ступінь окислення і агрегатний стан катіонів заліза або його оксидів [487]. В ЕСДВ спектрах зразків [Fe] ZSM-5 (HT) та [Fe, Al] ZSM-5 (HT) (рис. 4.2) присутня смуга в області 250 нм, що відображає перенесення заряду ліганд - атом металу [488]. Оскільки ця смуга характеризує координаційний стан катіонів Fe^{3+} як тетраедричний [488], можна припустити, що, принаймні, частина з них локалізована в структурі цеоліту. Подібний висновок впливає і з аналізу спектрів в області d-d переходів (300-500 нм). Однак, у випадку зразка [Fe, Al] ZSM-5 (HT), вміст таких катіонів нижчий, як це видно з порівняння інтенсивності смуг близько 350 і 415 нм (рис. 4.3). Це можна пояснити конкуренцією між катіонами алюмінію і заліза в процесі формування кристалічної структури цеоліту [489], в результаті чого помітна частина Fe^{3+} займає позакаркасне положення. Стимінг цих зразків призводить до значного зменшення інтенсивності смуг при 350 і 415 нм (ізолювані іони Fe^{3+} [490]), внаслідок розриву зв'язку Si-O-Fe. Одночасне зміщення смуги близько 250 нм в область більших значень довжини хвилі вказує на зміну координаційного стану іонів заліза з тетра- на октаедричну і формування оксидних кластерів

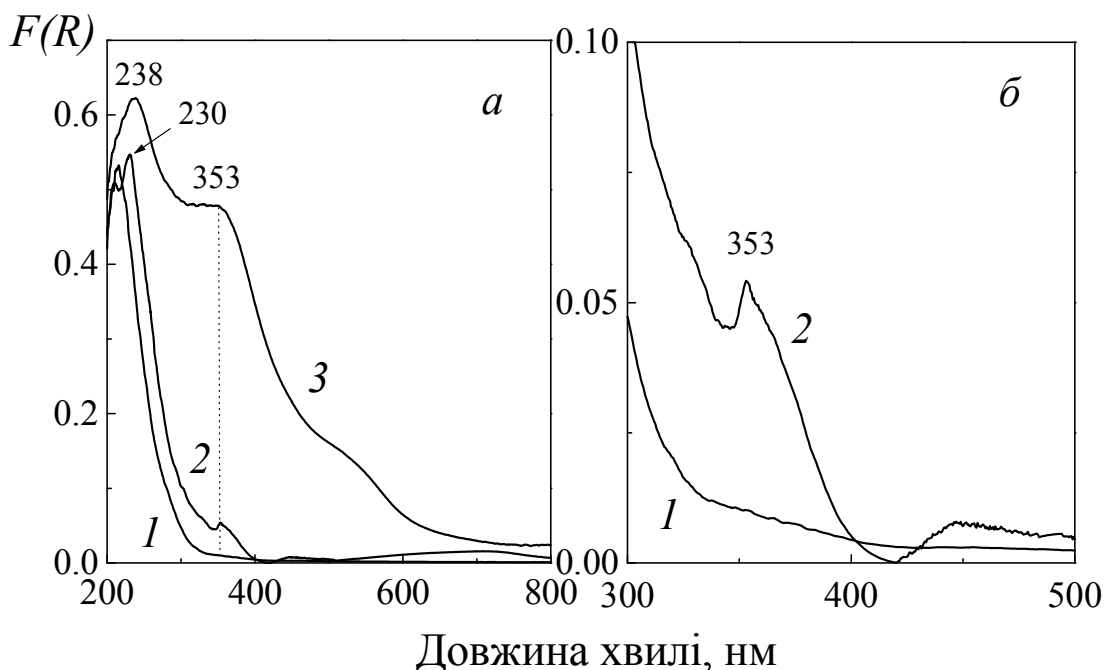
Fe_xO_y [487]. При цьому агрегована фаза Fe_2O_3 не утворюється, оскільки в спектрах цих зразків не спостерігається характерних смуг поглинання в області, більшій за 400 нм [490]. Представлені результати дозволяють зробити висновок, що стимовані зразки містять залізо, здебільшого у вигляді ізольованих, високодисперсних кластерів Fe_xO_y , локалізованих поза цеолітним каркасом.



$F(R)$ – функція Кубелки-Мунка; I – повний діапазон; II – діапазон d-d переходів; а – FeZSM-5(HT); б – [Fe,Al]ZSM-5(HT); 1 – вихідний зразок, 2 – зразок 1 після стимінгу.

Рисунок 4.3 - Спектри ЕСДВ зразків FeZSM-5.

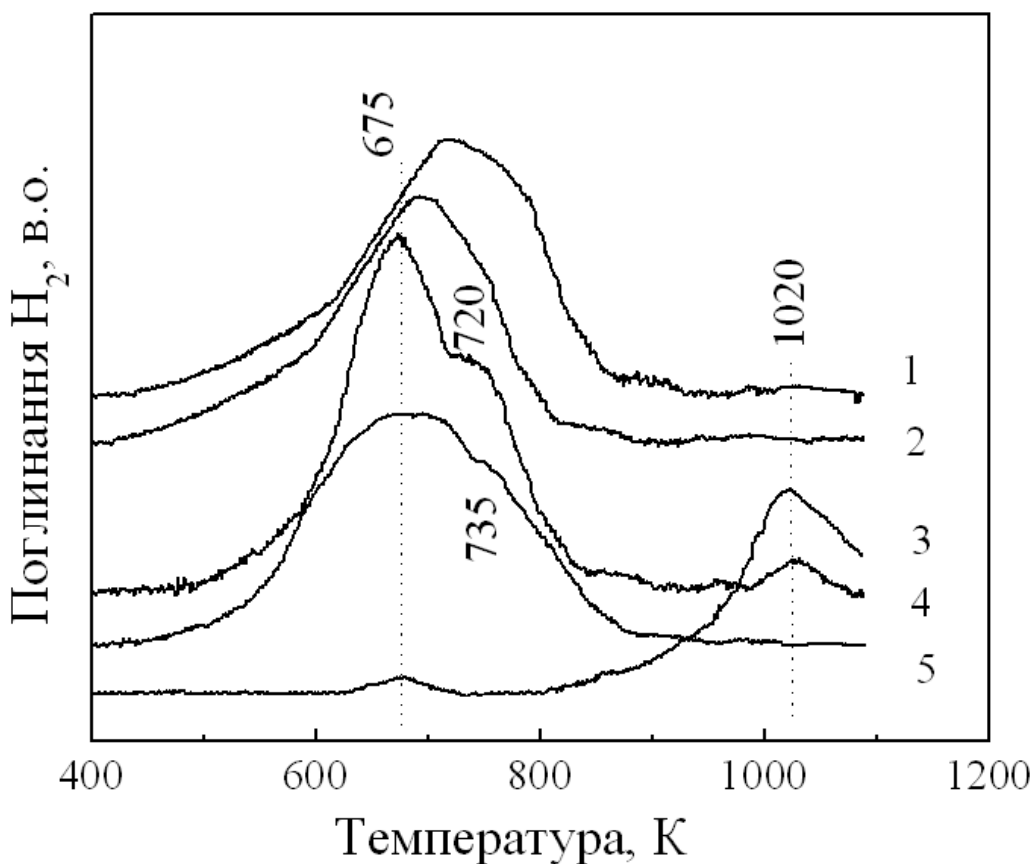
В зразках, приготовлених іонним обміном в середовищі *in-situ*, генерування катіонів заліза також не спостерігається формування агрегованих частинок Fe_xO_y , що впливає з відсутності характерних смуг в ЕСДВ спектрах FeZSM-5 (ІЕ) (рис. 4.4). При цьому залізо знаходиться переважно в двовалентному стані, оскільки у відповідних спектрах відсутні смуги в області поглинання катіонів Fe^{3+} , а саме, при 224, 278, 350 і 485 нм [487]. Для зразків, приготовлених звичайним шляхом або твердофазним іонним обміном, спостерігається кардинально інша ситуація. В їх ЕСДВ спектрах (рис. 4.3) відзначені смуги з максимумами при 230 і 238 нм, пік або плече при 353 нм і широка смуга поглинання в області > 400 нм. Така картина є характерною для тетра- і октакоординованих катіонів Fe^{3+} , що утворюють агреговані олігомерні оксидні кластери типу $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_n$ [356], більшість з яких локалізовано на зовнішній поверхні кристалів цеоліту [490].



$F(R)$ – функція Кубелки-Мунка; а – повний діапазон; б – діапазон d-d переходів. 1 – FeZSM-5(ІЕ) (0,53 % Fe^{n+}), 2 – FeZSM-5(СЕ), 3 – FeZSM-5(СЕ).

Рисунок 4.4 - Спектри ЕСДВ зразків FeZSM-5.

Термопрограмоване відновлення в атмосфері водню (ТПВ H_2) дозволяє отримати інформацію про склад фази оксиду металу, а також побічно дає відомості про силу взаємодії її з поверхнею зразків [491]. Криві ТПВ H_2 зразків, ізоморфнозаміщених іонами заліза, містять широкий пік поглинання водню з максимумом близько 720 К, що відображає реакцію відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} , ймовірно, локалізованих в структурі цеоліту (рис. 4.5). На користь цього свідчить зміщення температурного максимуму, а також звуження цього піку, спостережуване в випадку стимуінгу зразка (рис. 4.5).



1 – FeZSM-5(HT), 2 – FeZSM-5(HT) після стимуінгу, 3 – FeZSM-5(IE),
4 – FeZSM-5(CE), 5 – FeZSM-5(SE).

Рисунок 4.5 - Криві термопрограмованого відновлення досліджуваних зразків.

Ці матеріали, як показано вище, містять залізо переважно у вигляді високодисперсних кластерів Fe_xO_y , локалізованих поза цеолітним каркасом.

Для зразків FeZSM-5 (IE) також спостерігається один широкий пік поглинання водню, проте температура початку відновлення значно вища (близько 840 K), ніж для попередніх матеріалів (рис. 4.5). Максимум цього піку відзначений при 1020 K, температури, відповідної перетворенню Fe^{2+} до Fe^0 [491], що додатково доводить наявність іонів заліза переважно в двовалентному стані.

Криві ТПВ H_2 зразків, приготовлених звичайним іонним обміном або обміном у твердій фазі, містять інтенсивний пік поглинання водню з максимумом при 675 K і плече близько 735 K (рис. 4.5). Відмінності в локалізації та дисперсності оксидних кластерів, утворених іонами Fe^{3+} , є найбільш імовірною причиною такого виду спектра ТПВ H_2 [492]. Поглинання водню в області більш високих температур (близько 735 K) може відображати як процес відновлення кластерів, розташованих в порах цеоліту, так і ізольованих кластерів. В обох випадках відновлення перебігає при більш високій температурі, в порівнянні з агрегованою оксидною фазою або оксидними кластерами, локалізованими на зовнішній поверхні кристалів цеоліту. Крива ТПВ H_2 зразка FeZSM-5 (CE) містить також слабкий пік близько 1027 K (рис. 4.5), що є характерним для перетворення Fe^{2+} до Fe^0 [493]. Слід зазначити, що для всіх зразків, приготовлених іонним обміном, температура максимуму поглинання водню нижче в порівнянні з їх ізоморфнозаміщеними аналогами. Оскільки відновлення заліза, пов'язаного в структурних фрагментах Fe-O-Si, вимагає більш високої температури, ніж в катіонному стані, цей факт також доводить, що, принаймні, частина іонів Fe^{3+} фіксована в кристалічній ґратці останніх.

УФ-спектроскопія дифузного відбивання має важливе значення для оцінки ступеня окислення заліза і агрегатного стану частинок заліза в Fe-вмісних матеріалах [487]. Спектр зразка, отриманого за допомогою вдосконаленого іонного обміну, Fe-ZSM-5 (IE), показує тільки одну інтенсивну смугу поглинання при коротких довжинах хвиль, ~ 216 нм (рис. 4.4). Повна відсутність поглинання в діапазоні від 300-450 нм вказує на те,

що більшість частинок заліза в цих матеріалах є однорідними, і вони за своїм характером ізольовані [487]. Так як спектр цього зразка не містить смуг при 224, 278, 335 і 485 нм, характерних для Fe^{3+} [489], можна припустити, що залізо присутнє в основному у вигляді іонів Fe^{2+} в Fe-ZSM-5 (IE). Спектр Fe-ZSM-5 (CE) зразка, отриманого за допомогою звичайного іонного обміну, повністю відрізняється від отриманого через (IE) спосіб і відображає погано виділені смуги з максимумами при 224 і 238 нм, групу смуг при 353 нм, і широку смугу поглинання в діапазоні 400-600 нм. Це доводить, що цей зразок містить залізо у вигляді ізольованих іонів і малих кластерів (FeO), близьких до наночастинок Fe_2O_3 [489]. Аналогічна загальна картина спостерігалася для Fe-обмінних зразків, тим самим вказуючи на подібність природи залізовмісних каталізаторів обох видів.

Додаткові відомості про локалізацію сполук заліза в структурі досліджуваних зразків були отримані за допомогою адсорбції азоту, оскільки адсорбційні методи надають такого роду інформацію [492]. Для всіх зразків спостережувані ізотерми адсорбції можна віднести до типу I за класифікацією ІЮПАК [494], що вказує на їх мікропористу будову, характерну для цеолітів типу MFI [495]. Метод розрахунку BET, заснований на полісферній моделі адсорбції N_2 , неадекватно описує адсорбційні процеси, які перебігають у цеолітних каналах, з причини малого розміру ($< 0,7$ нм) їх вікон. Негативне значення коефіцієнта C рівняння BET, отримане для всіх досліджених зразків, є свідченням цього. Тому аналіз ізотерм проводили за допомогою рівнянь Ленгмюра та Дубініна-Астахова.

Унаслідок аналогічних умов синтезу параметри пористої структури зразків, ізоморфнозаміщених іонами Fe^{3+} , незначно відрізняються (табл. 4.1). Стимінг цих матеріалів приводить до помітного зростання питомої поверхні та об'єму мікропор (табл. 4.1) в результаті збільшення їх розміру. Найбільш імовірною причиною цього є міграція катіонів заліза і алюмінію із структурних положень на зовнішню поверхню. Менші значення питомої поверхні та об'єму мікропор зразків FeZSM-5 (IE), в порівнянні з вихідним

зразками $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (табл. 4.1), свідчать про локалізацію катіонів та оксидних кластерів заліза всередині пор цеоліту. Зменшення цих параметрів, спостережуване для FeZSM-5 (CE) і FeZSM-5 (SE) , можна пояснити блокуванням частини їх мікропор більшими олігомерними оксидними кластерами $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_n$, наявність яких показано методом ЕСДВ.

Зразок USY містить помітну кількість мезопор, які утворюються після парової обробки (стимінгу). Менша площа поверхні цього матеріалу порівняно з вихідним цеолітом (табл. 4.1) також відображає наявність позакаркасного Al^{3+} , розташованого усередині пористої структури. Крім того, введення заліза викликало, як і очікувалося, деяке зниження об'єму мікропор USY, тому що пори заблоковані частинками заліза.

4.2. Визначення взаємозв'язку між умовами синтезу, методом модифікування та фізико-хімічними властивостями Cu-вмісних цеолітів

4.2.1. Вплив методу синтезу на електронний стан міді в мідьзаміщених цеолітах

Порівняння електронного стану міді, що формується при різних умовах іонного обміну (методика 1 і 2), у зразках з однаковим вмістом міді і нормальним рівнем обміну (близьким до 100 %) у цеолітах із різним структурним типом, показало, що у зразках, приготовлених за методикою 2, спостерігаються дві характерні риси: менша інтенсивність спектрів ЕПР ізольованих іонів Cu^{2+} , та наявність в спектрах ЕПР слабких магнітних асоціатів міді.

В ЕПР спектрах Cu-форм цеолітів, приготовлених за обома методиками, спостерігаються ізольовані іони Cu^{2+} із близькими параметрами ЕПР (табл. 4.2, зразки 1-8, рис. 4.6-4.8) на рисунку (H_0 - прикладене зовнішнє магнітне поле; $g_{||}$ - фактор (вісь обертання електрону збігається з єдиною

віссю симетрії вищого порядку); g_{\perp} - фактор (вісь обертання електрону перпендикулярний до вісі симетрії вищого порядку).

При 77 К ізольовані іони Cu^{2+} характеризуються спектром ЕПР із розділеною надтонкою структурою (НТС) і анізотропією g -фактора. Наявні значення параметрів спектрів: $g_{\parallel}=2,36-2,38$, $A_{\parallel}=133-140$ Гс, $g_{\perp}=2,07-2,08$, відповідають стабілізації іонів Cu^{2+} у кристалічному полі з октаедричною кисневою координацією зі слабким тетрагональним перекручуванням (витягуванням октаедру) і з $d_{x^2-y^2}$ -основним станом іонів Cu^{2+} , що типово для стабілізації міді як у цеолітах типу ВЕА і Y [496], так і в цеолітах типу ZSM-5 [497,498].

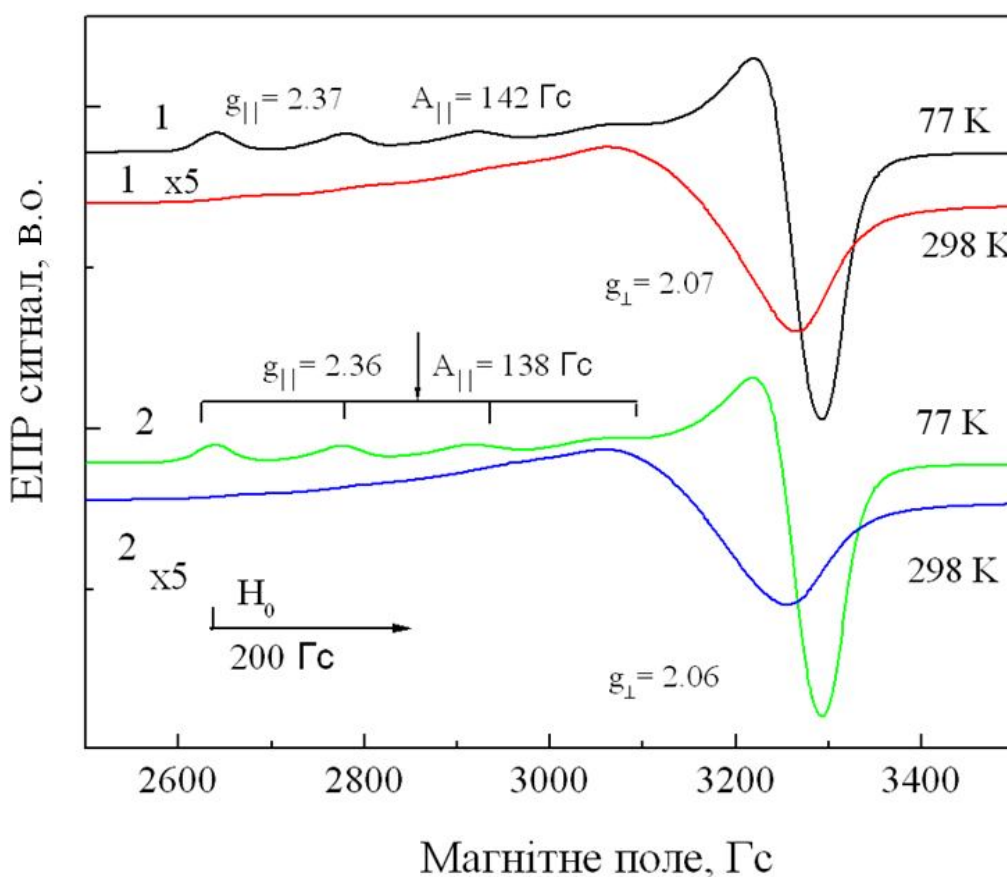


Рисунок 4.6 - ЕПР спектри зразків 2,5 % CuZSM-5-20, приготовлених за методикою 1 (криві 1) і за методикою 2 (криві 2). ЕПР спектри при 77 и 298 К.

H_0 - прикладене зовнішнє магнітне поле; g_{\parallel} - фактор; g_{\perp} - фактор. При кімнатній температурі (298 К) спектри ЕПР являють собою розширені анізотропні лінії без чіткого розділення g_{\parallel} і g_{\perp} , що обумовлено проявом

рухливості води, і приводить до часткового усереднення параметрів спектрів ЕПР.

Таблиця 4.2 - Основні характеристики зразків Cu-форми цеолітів, отриманих за різними методиками

Зразок	Метод синтезу	Полоси поглинання в ЕСДВ, нм		Параметри ЕПР при 77К				
		d-d Cu ²⁺ _{ізол}	ППЗ L→M	g	A	g _⊥	Спін	%Cu
2,5% Cu-MFI-20	1	833	-	2,38	142	2,07	1,1·10 ¹⁹	95
2,5% Cu-MFI-20	2	813	-	2,38	142	2,07	5,0·10 ¹⁸	45
3,5% Cu-BEA-14	1	833	-	2,38	133	2,05	1,1·10 ¹⁹	70
3,5% Cu-BEA-14	2	813	312	2,36	130	2,05	5,3·10 ¹⁸	33
1,3% Cu-BEA-37	1	813	-	2,38	131	2,07	4,3·10 ¹⁸	72
1,3% Cu-BEA-37	2	769	312	2,36	126	2,07	8,4·10 ¹⁷	13
11% Cu-Y-2,7	1	833	-	2,36	125	2,12	0,9·10 ¹⁹	75
11% Cu-Y-2,7	2	769	312	2,35	134	2,11	1,8·10 ¹⁸	12

Якщо спробувати виділити значення параметрів при 298 К: g_{||}=2,34-2,35, g_⊥=2,08, A_{||}= 127-130 Гс, то вони менші, ніж параметри ЕПР при температурі 77 К. Із цього, можна припустити, що комплекс [Cu(H₂O)₆]²⁺ має більше тетрагональне перекручування при кімнатній температурі.

Інтенсивність сигналу ЕПР для зразків за методикою 1 вища (в 5-10 разів, табл. 4.2), ніж для зразків за методикою 2. Менша частка спостережуваних іонів Cu²⁺ у зразках за методикою 2 указує на більший ступінь асоціювання іонів у них. Відзначимо, що асоціювання іонів Cu²⁺ у явному виді проявляється для випадків стабілізації іонів міді в структурах цеолітів BEA і Y (рис.4.7, табл. 4.2).

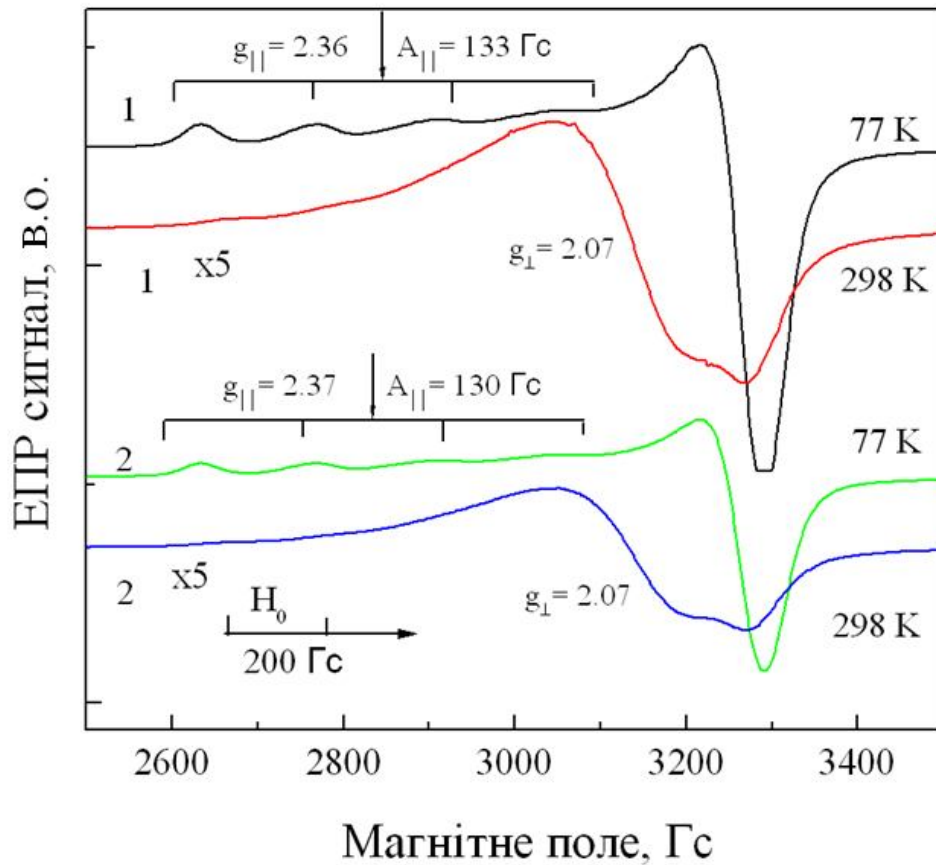


Рисунок 4.7 - ЕПР спектри 3,5 % CuBEA-14, приготовлених за методиками 1 (криві 1) і 2 (криві 2). ЕПР спектри при $T = 77$ і 298 К.

Асоціювання іонів Cu^{2+} за рахунок виникаючої диполь-дипольної і обмінної взаємодії між іонами супроводжується змазуванням НТС і анізотропією g -фактора, що приводить до розширення симетричної лінії з усередненого g -фактору. На рис 4.7 і 4.8 наведені приклади асоціатів міді з $g_0 = 2,16-2,17$, характерні для Cu-форми цеоліту BEA. При посиленні обмінної взаємодії між іонами Cu^{2+} можливе утворення антиферромагнітних асоціатів (кластерів), які не дають спектра ЕПР, що характерно, наприклад, для зразка Cu-Y, приготовленого за методикою 2.

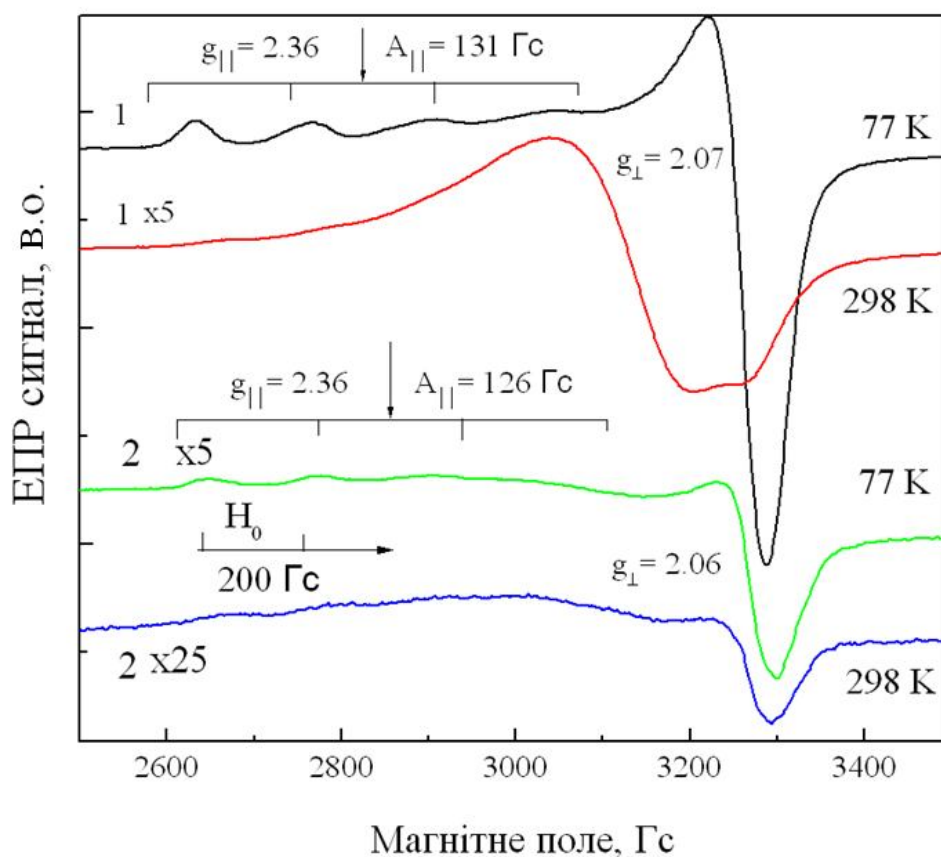


Рисунок 4.8 - ЕПР спектри 1,28% Cu-VEA-37, приготовлених за методиками 1 (криві 1) і 2 (криві 2) і записані при температурі 77 і 298 К.

Дані ЕПР про асоціювання іонів міді добре погоджуються з даними ЕСДВ. В ЕСДВ спектрах зразків за методикою 2 для більшості структур (крім ZSM-5) спостерігається зсув енергії d-d переходу з 833-800 нм до 769 нм і ріст інтенсивності поглинання в області 333-312 нм. Зсув смуги d-d переходу ізольованих іонів Cu^{2+} з 833-800 нм до 769 нм характерний для іонів Cu^{2+} , локалізованих у місцях із сильним тетрагональним перекручуванням октаедричного оточення [499]. Плече в області 333-312 нм відповідає полосі переносу заряду ліганд - метал (ППЗ L-M) плоскочватратних оксидних кластерів [497]. В області 285 нм може виникати ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ для ізольованих або слабо взаємодіючих один з одним іонів Cu^{2+} , координованих каркасним киснем в перекручених октаедричних кристалічних полях лігандів [497]. Крім того, в області 285 нм може проявлятися смуга поглинання цеоліту [500].

Мідьвмісні цеоліти, приготовлені методом твердофазної трансформації, мають колір від світло- до темно-сірого, майже чорного (темнішає з підвищенням вмісту міді з 0,5 до 16 %). Рентгенівські дифрактограми зразків Cu-SST є типовими для цеолітів типу MFI (рис. 4.9). Інтенсивність піків рентгенівських дифрактограм характеризує порувату структуру отриманих цеолітів з низьким вмістом міді як більш кристалічну, ніж у випадку зразків з високою концентрацією Cu^{2+} . Для зразка 16% Cu-SST спостерігаються піки, характерні для фази CuO ($2\theta = 35,4, 38,1$), але ці максимуми дуже слабкі та широкі, що вказує на присутність малих частинок оксиду міді. Ці дані узгоджуються з літературними [360].

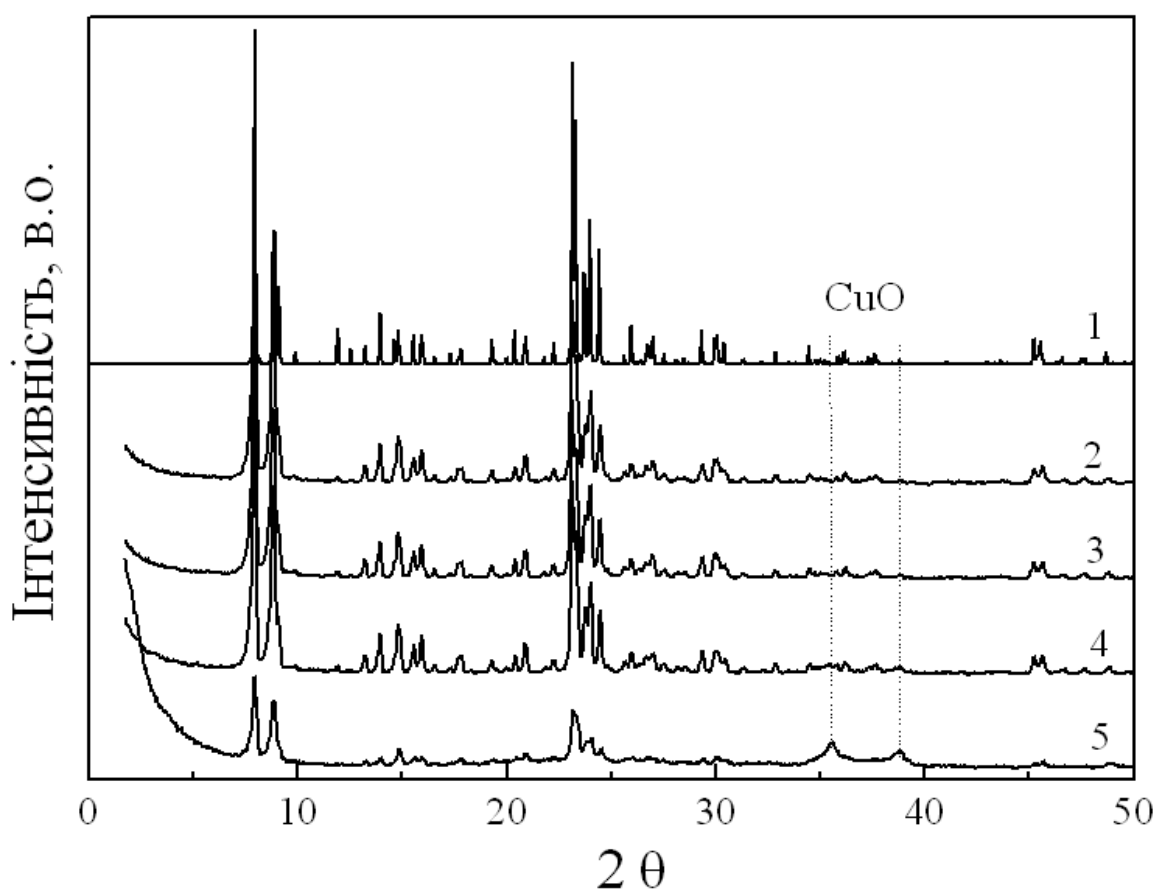
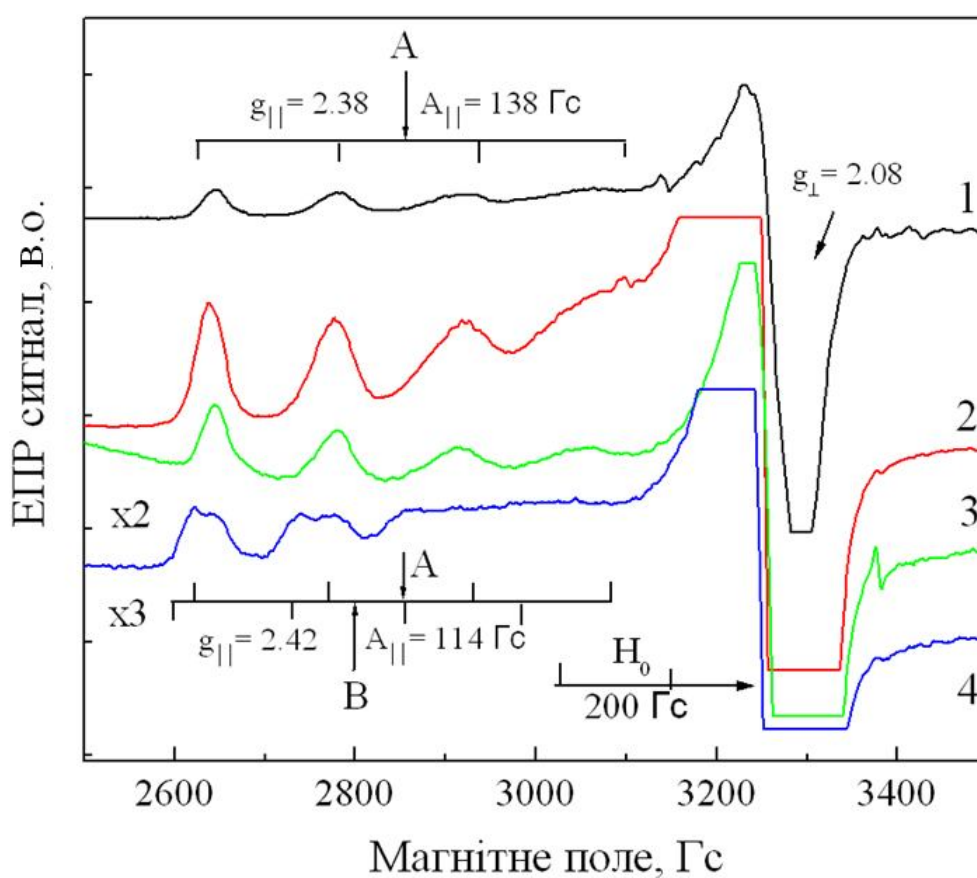


Рисунок 4.9 - Рентгенівські дифрактограми зразків of Cu-SST з різним вмістом міді: 1 - 0 %; 2 – 0,5 % ; 3 – 1 % ; 4 – 2 % ; 5 - 16 %.

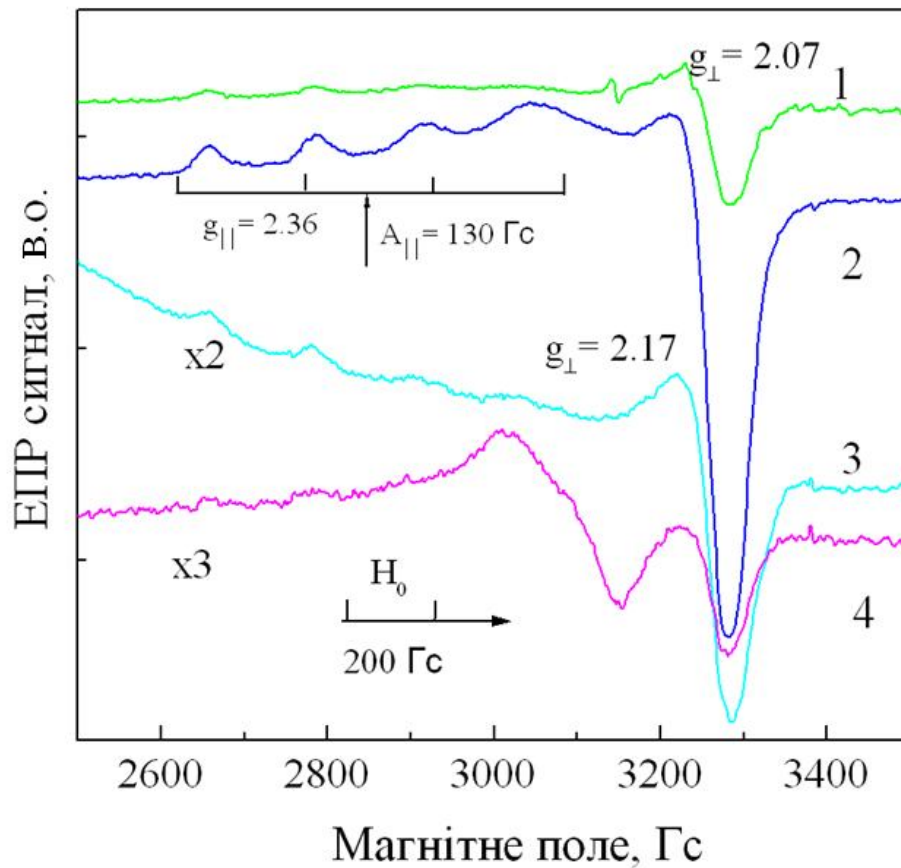
Спектри ЕПР зразків із катіонами Cu в структурі MFI (Cu-SST) з різним вмістом міді представлені на рис. 4.10, значення g -факторів та спіни ЕПР, що спостерігаються, наведені в табл. 4.3. Для зразків з низьким вмістом міді

(близько 1 %) при 77 К спостерігаються спектри ЕПР ізольованих іонів Cu^{2+} з розділеним НТС і анізотропією g -фактора. Значення параметрів спектрів: $g_{||} = 2,38$, $A_{||} = 138$ Гс, $g_{\perp} = 2,08$ - близькі до таких, як для Cu -форм ZSM-5 зразків, отриманих методом іонного обміну [501,502]. Значення параметрів спектрів ЕПР відповідають $d_{x^2-y^2}$, основному стану іонів Cu^{2+} , стабілізованих у кристалічному каркасі цеоліту з октаедричною координацією, що має слабе тетрагональне перекучування (розтягування октаедру) за рахунок нееквівалентності аксіальних і екваторіальних лігандів, наприклад, O^{2-} та OH груп, позначених в цій роботі як ізольовані іони Cu^{2+} типу А.



Вміст міді: 1 – 0,5 %; 2 – 1 %; 3 – 2 %; 4 – 16 %.

Рисунок 4.10 - ЕПР спектри зразків Cu -STT при 77 К.



Вміст міді: 1 – 0,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 2,0 %; 4 – 16 %.

Рисунок 4.11 - ЕПР спектри зразків Cu-STT при 298 К.

Для зразків серії SST з низьким вмістом міді (Cu-SST-0,5 і Cu-SST-1, рис. 4.10) в спектрах були замічені дві особливості в порівнянні із зразками, отриманими іонним обміном (рис.4.6, табл.4.3, ІЕ). По-перше, форма спектрів практично не залежить від температури виміру (77 і 298 К). Спектри цих зразків характеризуються анізотропним сигналом ЕПР добре розділеними компонентами НТС в області $g_{||}$ і практично однаковою шириною ліній при 77 К и 298 К. Для іонообмінних зразків при 298 К є типовим розширення ліній і відсутність чіткого розділення НТС, що обумовлено рухливістю молекул води в координаційній сфері іона Cu^{2+} [502]. Параметри спектрів ЕПР, записаних при 77 К і при 298 К, трохи відрізняються: $g_{||} = 2,38$, $A_{||} = 138$ Гс, $g_{\perp} = 2,08$ при 77 К і $g_{||} = 2,36$, $A_{||} = 130$ Гс, $g_{\perp} = 2,07$ при 298 К (рис. 4.11), що вказує на більший ступінь тетрагонального перекручування октаедру при 298 К, ніж при 77 К.

Таблиця 4.3 - Основні ЕПР характеристики мідьвмісних цеолітів, приготовлених за різними методиками

№	Зразок	метод отримання	Смуги поглинання в ЕСДВ, нм		Параметри ЕПР при 77 К			
			d-d Cu ²⁺ _{ізол}	ППЗ L→M	g	A	g _⊥	Спін
1.	0,5 % Cu-MFI-SST	SST*	709	312	2,38	138	2,08	1,9·10 ¹⁸
2.	1 % Cu-MFI-SST	SST	709	312	2,38	138	2,08	4,2·10 ¹⁸
3.	2 % Cu-MFI-SST	SST	606	452 312	2,38	138	2,08	3,3·10 ¹⁷
4.	16,0%Cu-MFI-SST	SST	606	452 312	2,38 2,42	138 114	2,08	7,0·10 ¹⁷
5.	0,5% Cu-ZSM-5-IE	IE*	833	–	2,38	135	2,07	3,0·10 ¹⁸
6.	1,0% Cu-ZSM-5-IE	IE	833	–	2,38	135	2,07	6,0·10 ¹⁸
7.	2,0% Cu-ZSM-5-IE	IE	787	–	2,38	135	2,07	8,0·10 ¹⁸
8.	2,0% Cu-ZSM-5-IMP	IMP*	800	–	2,38	135	2,07	7,0·10 ¹⁸

* SST – твердофазне трансформування; IE – іонний обмін; IMP – імпрегнування.

Друга особливість спектрів ЕПР зразків Cu-SST з низьким вмістом міді полягає в тому, що інтенсивність спектрів при 298 К знижується приблизно в 3-5 разів у порівнянні з 77 К, з урахуванням закону Кюри (табл. 4.3, зразки 1-4). Зменшення інтенсивності спектрів ЕПР при 298 К ймовірно обумовлено наявністю оксидних кластерних структур міді з антиферомагнітною взаємодією між іонами. Вочевидь, що при 298 К значна частина оксидних кластерних структур переходить у парамагнітний стан, що супроводжується розширенням спектрів ЕПР ізольованих іонів Cu²⁺ при 77 К.

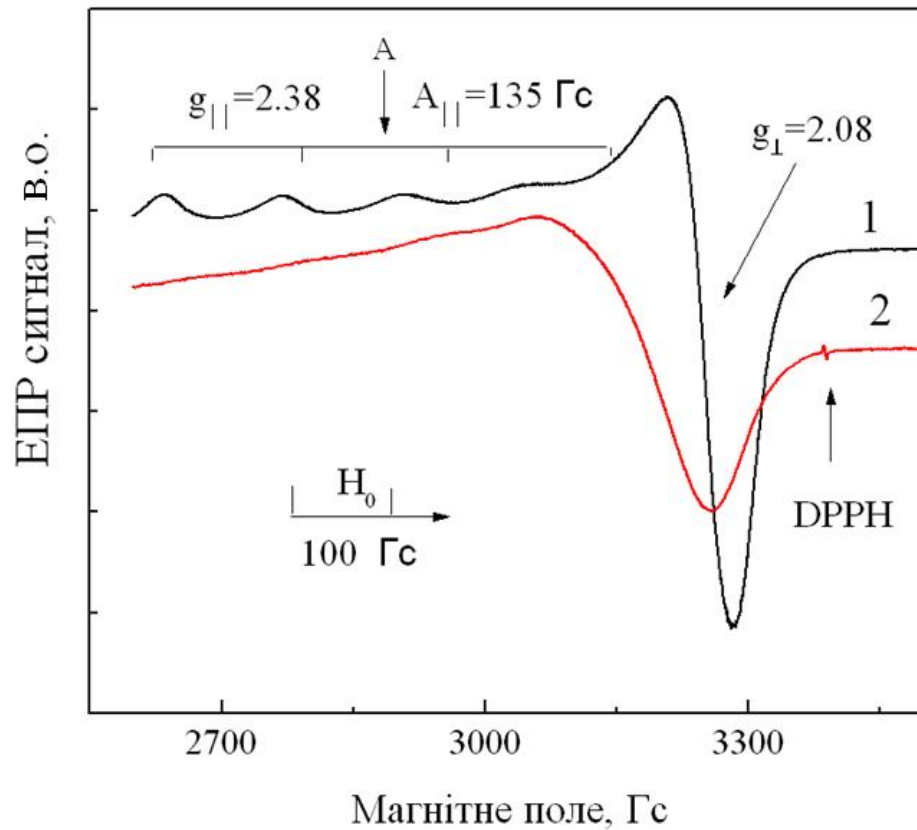


Рисунок 4.12 - ЕПР спектри Cu-MFI(IE) записані при: 1 – 77 К; 2 – 298 К, вміст міді складає 1 %.

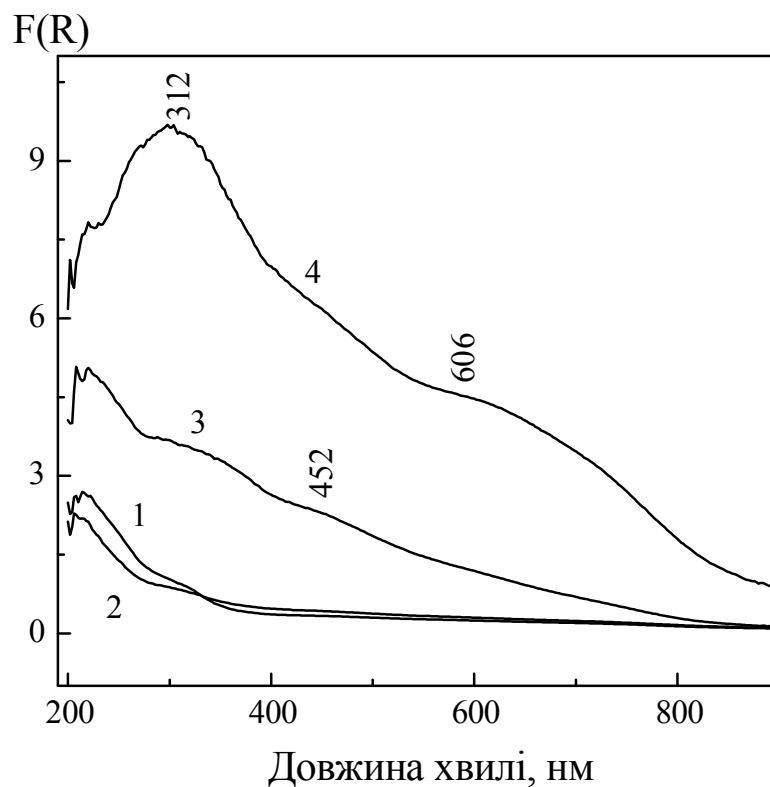
Таким чином, ізолювані іони Cu^{2+} , стабілізовані в зразках Cu-SST, піддані дуже слабкому впливу води, з чого можна зробити висновок проте, що вони жорстко закріплені в кристалічній ґратці оксидної матриці. Очевидно, ці іони локалізовані в місцях, відмінних від катіонообмінних позицій цеоліту, а «кисневими лігандами» є структурний O^{2-} , а не молекули H_2O . Слід зазначити, що інтенсивність спектрів ЕПР ізолюваних іонів Cu^{2+} типу А трохи зростає з ростом концентрації міді в зразках від 0,5 до 1 %, хоча частка цих іонів від загальної кількості міді практично не змінюється. При подальшому збільшенні вмісту міді до 2 % і вище, частка спостережуваних ізолюваних іонів міді типу А різко зменшується і не перевищує 5 %. Дані ЕПР погоджуються з результатами ЕСДВ для зразків Cu-SST з низьким вмістом міді.

В ЕСДВ спектрах зразків Cu-SST з низьким вмістом міді: 0,5% Cu-SST і 1 % Cu-SST, спостерігаються смуги поглинання 709 і 312 нм, характерні для

ізолюваних іонів Cu^{2+} (d-d перехід, $T_{2g} \rightarrow E_g$ з нижніх на верхні орбіталі) і плоско-квадратних оксидних кластерів (НТС $L \rightarrow M$, [499]), відповідно. Інтенсивність цих смуг практично однакова для зразків 0,5 % Cu-SST і 1 % Cu-SST, але істотно зростає при збільшенні вмісту міді до 2 %. Слід зазначити також, що для зразка 2 % Cu-SST спостерігається ріст фону загального поглинання практично у всій області спектру від 909 до 222 нм (рис. 4.13, крива 2), що може вказувати на формування високодисперсних частинок Cu.

Енергія d-d переходу для ізолюваних Cu^{2+} іонів 709 нм (рис. 4.13) вказує на те, що ці іони стабілізовані в октаедричній координації із сильним тетрагональним перекручуванням. [499]. І навпаки, ізолювані іони Cu^{2+} у іонообмінному цеоліті Cu-ZSM-5 із вмістом міді 0,5 та 1 % спостерігаються як d-d перехід при 800 нм та надтонкою структурою $O^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ при 233-208 нм (рис. 4.14), при цьому інтенсивність зазначених смуг істотно вища за інтенсивність відповідних смуг у спектрах зразків серії Cu-SST. Таким чином, полоси поглинання спектру ЕСДВ є типовими для ізолюваних іонів Cu^{2+} у слабковикрученому октаедричному полі, що можливо при стабілізації міді в катіонообмінних позиціях цеоліту. Особливістю спектру ЕСДВ іонообмінних цеолітів Cu-ZSM-5 у порівнянні зі зразками Cu-SST, приготуєваних твердофазною трансформацією, є також поглинання в області 312 нм, яке характерне для взаємодії ліганд \rightarrow метал для плоско-квадратних оксидних кластерів міді.

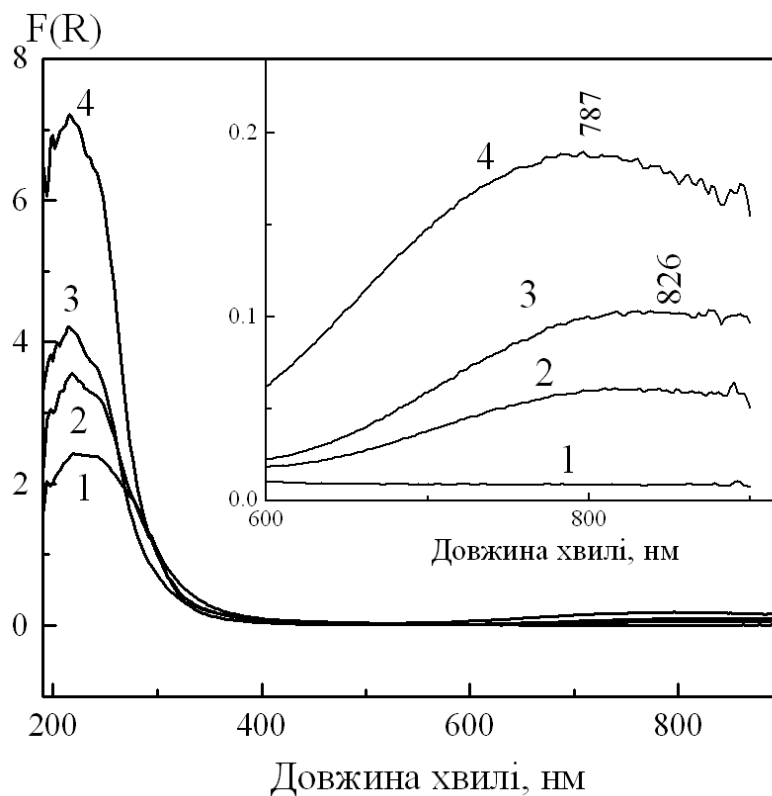
Таким чином Cu-форми цеолітів з вмістом міді до 2,0 % і зразки твердофазного синтезу істотно розрізняються за електронним станом міді. Перший метод характеризується стабілізацією міді у вигляді ізолюваних іонів, у той час як другий метод сприяє стабілізації міді у вигляді високодисперсних оксидних кластерів, що неможливо зафіксувати за допомогою РСА.



Вміст міді: 1 – 0,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 2,0 %; 4 – 16 %.

Рисунок 4.13 - ЕСДВ спектри Cu-вмісних цеолітів типу MFI, приготовлених за методикою SST.

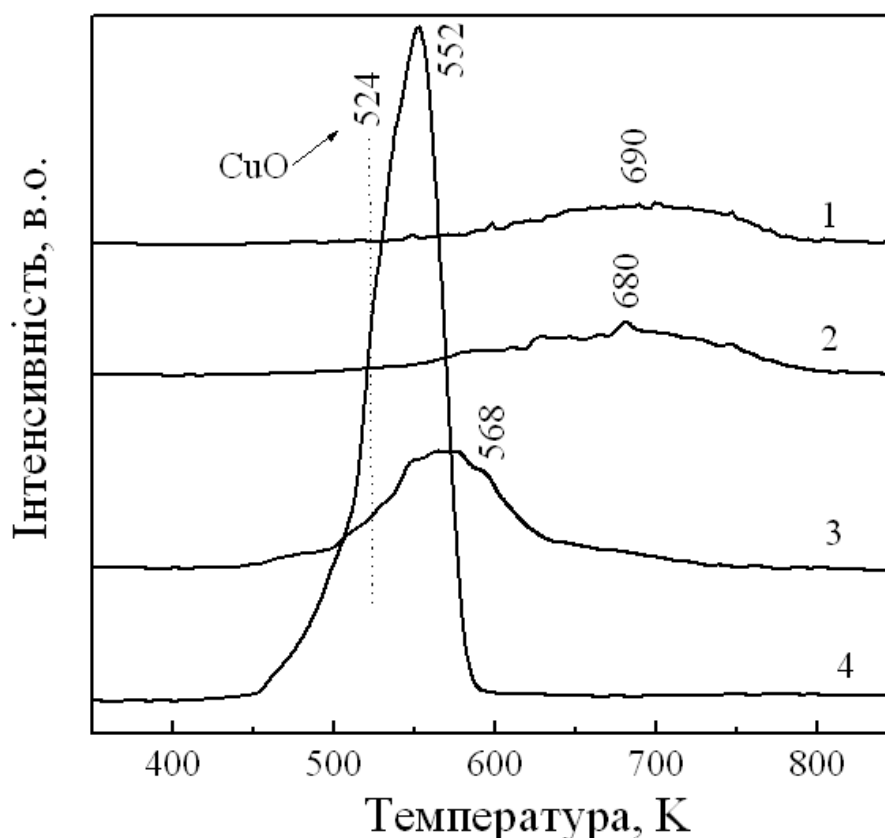
Досить несподіваними є результати аналізу спектрів ЕПР і ЕСДВ зразка з високим вмістом міді – 16 %. Крім ізольованих іонів типу А, у спектрі ЕПР зразка 16 % Cu-SST при 77 К чітко виділяється ще один тип ізольованих іонів міді з параметрами $g_{||} = 2,42$, $A_{||} = 114$ Гс, $g_{\perp} = 2,08$ (іони типу В). Ці параметри спектра ЕПР відповідають меншому ступеню тетрагонального перекручування октаедру в порівнянні з іонами типу А, відміченими в ЕПР спектрах зразків з меншим вмістом міді. При 298 К спектр ЕПР іонів типу В практично зникає, але з'являється широкий майже симетричний синглетний сигнал з $g_0=2,17$.



Вміст міді: 1 – 0 %; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 2,0 %.

Рисунок 4.14 - ЕСДВ спектри Cu-вмісних цеолітів типу MFI, приготовлених іонним обміном.

Симетричний сигнал з $g_0=2,17$ і нерозділеною НТС відповідає взаємодії між магнітним іонам Cu^{2+} . Сигнал ЕПР з подібними параметрами спостерігався раніше для цеолітів Cu-Y, що відповідає слабо асоційованим комплексам міді в малих цеолітних каналах [496]. Відзначимо, що іони типу В, імовірно, присутні також у спектрах Cu-SST-1 і Cu-SST-2, на що може вказувати незначний зсув параметрів НТС в області $g_{||}$ іонів типу А. Частка ізольованих іонів Cu^{2+} у зразку Cu-SST-16 не перевищує 5 %, як і в зразку Cu-SST-2. Цей факт вказує на можливість перебування частини міді у вигляді оксидних кластерних структур, наприклад, у вигляді високодисперсних частинок CuO . Такий висновок погоджується з даними електронної спектроскопії (рис. 4.14, крива 4), ТПВ H_2 (рис. 4.15) і однозначно підтверджується даними РСА.



Вміст міді: 1 – 0,5 %; 2 – 1,0 %; 3 – 2,0 %; 4 – 16 %.

Рисунок 4.15 – ТПВ H_2 спектри Cu-вмісних цеолітів MFI, приготовлених твердофазною трансформацією.

В ЕСДВ спектрах 16 % Cu-SST зразка спостерігаються три смуги поглинання 606, 453 і 313 нм. При цьому, зразок 16% Cu-SST має максимальну інтенсивність смуг поглинання серед зразків серії SST. Але головною особливістю ЕСДВ зразків 2 % Cu-SST і 16 % Cu-SST є поява загального фону поглинання вище 769 нм, на фоні якого можна виділити окремі п.п. Відзначимо, що поява загального фону є характерною для CuO. Високодисперсні частинки CuO спостерігалися за допомогою PCA у зразку 16 % Cu-SST, але були відсутні в дифрактограмі зразка 2 % Cu-SST (рис. 4.9).

У ряді робіт смугу 699–649 нм співвідносять із ${}^2E_g - {}^2T_{2g}$ переходом електронів для ізольованих іонів Cu^{2+} у тетрагонально перекрученому октаедричному оточенні кисневих лігандів, стабілізованих у кубічній ґратці об'ємної фази CuO [503-506]

Раніше полоси поглинання 650 - 700 нм спостерігали в нанесених системах, наприклад: $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [503-506]. Відповідно до результатів робіт [503-506], збільшення інтенсивності смуги 689 нм і її зсув до 606 нм з ростом вмісту міді в зразках серії Cu-SST може вказувати на тенденцію до збільшення кількості поверхневої фази CuO або на формування більших частинок. Відзначимо, однак, що навіть при високому вмісті міді в зразках Cu-SST фаза CuO залишається високодисперсною. Висока дисперсність CuO досягається або за рахунок поділу в просторі кластерів CuO плівкою SiO_2 або за рахунок рівномірного розподілу Cu по поверхні SiO_2 .

У літературі пропонується відносити смугу 457 нм, близьку до 453 нм в спектрах Cu-SST, до іонів Cu^+ у тривимірних кластерах CuO . При наявності слабких відновних умов, які виникають при видаленні ТРАОН у процесі прожарювання Cu-SST у кисеньвмісній атмосфері, природа смуги 453 нм буде визначатися міжвалентним переходом $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$ у тривимірних кластерах CuO . Смуга в області 453 нм може бути також віднесена до ППЗ L-M тетраедричних іонів міді, але стабілізація таких іонів у матриці SiO_2 виключена.

Як було показано за допомогою ЕСДВ і ЕПР, у зразках, синтезованих методом твердофазної трансформації, крім ізольованих іонів міді формуються високодисперсні частинки CuO . Дисперсність оксидної фази, яка утворилася, і побічно сила її взаємодії з матрицею були визначені за допомогою термопрограмованого відновлення [507]. Криві ТПВ H_2 всіх зразків містять основний пік поглинання водню з максимумами температур поглинання водню при 552, 568, 680 і 690 К, що вище температури відновлення CuO , особливо для зразків з низьким вмістом міді. Це спостереження може відображати підвищену міцність зв'язку фази утворених частинок CuO , з матрицею цеоліту [508]. Слід виділити одностадійний характер відновлення міді в зразках Cu-SST, що вказує на формування переважно оксидних кластерів фази CuO , оскільки криві ТПВ H_2 зразків, з ізольованими катіонами (приготовлені іонним обміном), містять два піки

поглинання водню, перший з яких відповідає відновленню $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, а другий - утворенню Cu^0 [361]. Дані ТПВ H_2 узгоджуються з результатами ЕПР і ЕСДВ для зразків Cu-SST.

Таким чином, у зразках, отриманих методом твердофазної трансформації згідно даним ЕПР, ЕСДВ й ТПВ H_2 , є три стани іонів міді: 1) ізольовані іони Cu^{2+} двох типів (А і В) з різним ступенем тетрагонального перекручування октаедру; 2) плоско-квадратні оксидні кластери іонів Cu^{2+} ; 3) поверхневі частинки CuO . Тенденція до утворення оксидних кластерів міді істотно підсилюється зі збільшенням вмісту міді. Формування високодисперсних частинок CuO не спостерігається для зразків з вмістом міді до 2 % у випадку їхнього отримання методом іонного обміну або імпрегуванням (табл. 2.3, метод ІМР).

4.2.2. Вплив структурного типу цеоліту на електронний стан міді

Вплив структурної топології цеоліту (розміру вікна й локалізації катіонообмінних центрів) на стан іонів міді в системі Cu-цеоліт. В ЕПР спектрах цеолітів Cu-MFI (ZSM-5) незалежно від методики приготування спостерігаються ізольовані іони Cu^{2+} з параметрами ЕПР, відповідними октаедричному полю лігандів зі слабким тетрагональним перекручуванням. Крім ізольованих іонів в ЕПР спектрах Cu-BEA і Cu-FAU (Y) зразків, отриманих як за методикою 1, так і за методикою 2, можна також виділити сигнал слабких магнітних асоціатів іонів Cu^{2+} (рис.4.6, 4.7 і 4.11, 4.12). Ми спостерігали це й раніше для Cu-BEA, Cu-FAU, отриманих за методикою 1.

Слабкі магнітні асоціати іонів Cu^{2+} проявляються при 298 К та характеризуються симетричним сигналом ЕПР із $g_0=2,16-2,17$ з погано розділеною або відсутньою НТС. Відзначимо, що загальна інтенсивність сигналу ЕПР Cu-BEA при 298 К ізольованих і асоційованих іонів міді зменшується приблизно в 5 разів у порівнянні з інтенсивністю спектру ізольованих іонів при 77 К. Причому, для зразка 1,28 % Cu-BEA-37,

приготовленого за методикою 2, форма спектра ЕПР не залежить від температури виміру і при істотно меншій частці іонів Cu^{2+} є як характерний зсув d-d переходу в область 769 нм (рис. 4.15), так і висока інтенсивність поглинання в області 709-286 нм ЕСДВ серед зразків системи Cu-BEA. В ЕСДВ слабкі магнітні асоціати, з великою часткою ймовірності, проявляються в вигляді d-d переходу в області 769 нм і ППЗ L-M в області 286 нм і вище.

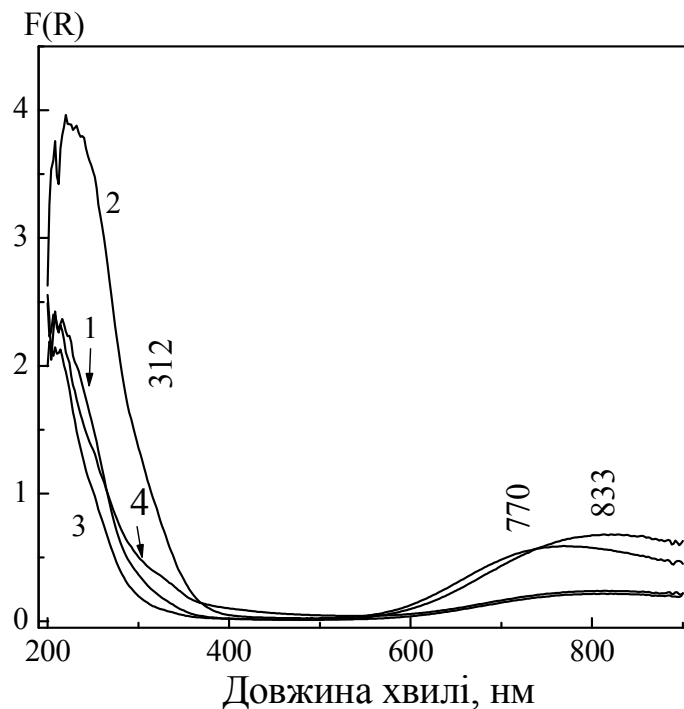


Рисунок 4.15 - ЕСДВ спектри 1,28 % CuBEA-37 (криві 1, 2) та 3,5 % CuBEA-14 (криві 3, 4), приготовлених за методиками 1 (криві 1,3) та 2 (криві 2,4).

Для 11% Cu-FAU (рис. 4.16), приготовленого за методикою 1, інтенсивність спектра при 298 К нижча приблизно в 5 разів, ніж при 77 К. На відміну від цього, для 11% Cu-FAU, приготовленого за методикою 2, інтенсивність сигналу ЕПР більша (в 3 рази) при кімнатній температурі, ніж при 77 К. Збільшення інтенсивності спектра при кімнатній температурі в порівнянні з інтенсивністю при 77 К можна пояснити реалізацією

антиферромагнітної взаємодії між частиною іонів Cu^{2+} при 77 К, що призводить до зменшення інтенсивності спектра ЕПР при 77 К. Серед Cu-FAU зразків, для 11 % Cu-FAU за методикою 2, при низькій частці спостережуваних іонів Cu^{2+} характерний зсув d-d переходу в область 769 нм і висока інтенсивність поглинання в області 312-286 нм ЕСДВ. Можна стверджувати, що для зразка 11% Cu-FAU за методикою 2 (рис.4.16) характерне утворення не тільки ізолюваних і слабо асоційованих іонів міді, але й утворення сильно асоційованих іонів міді.

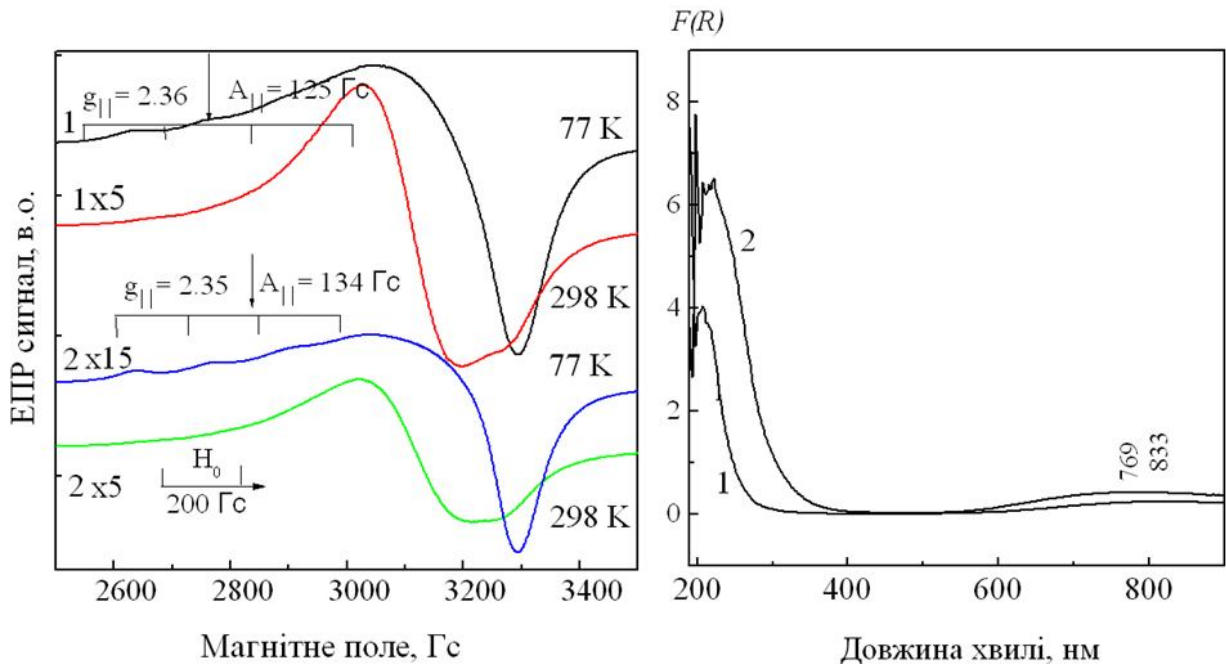


Рисунок 4.16 - ЕПР та ЕСДВ спектри 11 % Cu-FAU, приготовлених за методиками 1 (крива 1) та 2 (крива 2). ЕПР спектри записані при температурі 77 и 298 К.

Такими структурами можуть бути плоско-квадратні оксидні кластери, які спостерігаються в ЕСДВ в області 333-312 нм, оскільки відомо, що вони не дають спектра ЕПР, і для оксидних кластерних структур обмінна взаємодія між іонами помітно більша, ніж обмінна взаємодія між іонами Cu^{2+} у слабо магнітних асоціатах.

Таким чином, для Cu-форм цеолітів, отриманих за методикою 2, спостерігається асоціювання іонів міді, що найбільше сильно проявляється у

випадку цеолітів Cu-BEA і Cu-FAU. Незалежно від методу введення міді в ЕПР спектрах Cu-BEA й Cu-FAU зразків, крім ізольованих іонів Cu^{2+} , присутні слабкі магнітні асоціати міді ($g_0=2,15$).

ЕПР слабких магнітних іонів міді найбільше, ймовірно, проявляється для Cu-BEA, оскільки при температурі 298 К спостерігається зменшення інтенсивності сигналу ЕПР спостережуваних іонів міді. При цьому, кількість слабких магнітних асоціатів іонів міді в зразках, отриманих за методикою 2, ймовірно більша або обмінна й диполь-дипольна взаємодія усередині них сильніша, ніж у зразках, отриманих за методикою 1. Цей висновок можна зробити на підставі того, що ширина зазначеного сигналу визначається співвідношенням диполь-дипольної й обмінної взаємодій, і зменшується з ростом величини обмінної взаємодії або числа обмінно-зв'язаних іонів аж до повного зникнення спектрів ЕПР.

Для Cu-FAU характерно також утворення сильно асоційованих іонів міді. Відомо, що форма спектра ЕПР визначається антиферомагнітною обмінною взаємодією між іонами. При цьому значне збільшення обмінного інтеграла ($J \gg h\nu$) може призводити до зникнення сигналу ЕПР за рахунок утворення антиферомагнетика з високою температурою Нееля (T_v). Серед сполук міді її оксид, Cu ($T_v \sim 573$ К) є класичним прикладом сильних асоціатів (оксидні плоскочватратні кластери), для яких антиферомагнітна взаємодія між іонами Cu^{2+} призводить до відсутності спектра ЕПР при 300 К. Утворення парамагнітних іонів - кластерів (сильних магнітних асоціатів) характеризується симетричними широкими лініями ЕПР ($\Delta H > 1000$ Гс) з погано розділеною або відсутньою НТС.

Серед особливостей гідролізу солей міді виділимо: по-перше, у розведених розчинах (0,0001 М розчин CuAc_2) гідроліз іона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в інтервалі рН – 5-7 практично не перебігає; у цьому випадку в іонному обміні приймають участь $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ іони. Однак, використання Na- або NH_4 -форми цеоліту буде призводити до локального підвищення рН у каналі цеоліту (тобто його зрушення в лужне середовище). У результаті цього

перебіг гідролізу катіона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ можливий в каналі цеоліту або близько до поверхні кристаліту з утворенням навіть у розведених розчинах (0,01 М розчин CuAc_2) моноядерних $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ і $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ комплексів, стійких в інтервалі рН 7,5 – 9,5. Участь в іонному обміні моноядерного комплексу при наступній термічній обробці буде призводити до утворення димерів Cu-O-Cu в результаті перебігу реакції конденсації двох іонів $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, локалізованих на близько розташованих катіонообмінних центрах цеоліту. Така схема утворення асоціатів міді, ймовірно, більш характерна для методики 2. По-друге, переважне утворення біядерного комплексу $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, характерне для концентрованих розчинів солей міді в інтервалі рН= 6-10; його участь в іонному обміні також буде приводити до утворення димерів Cu-O-Cu у результаті видалення води зі структури при термічній обробці. Використання Н-форми цеоліту буде приводити до підкислення іонообмінного середовища, особливо в каналах цеоліту і близько до поверхні кристаліту. У результаті цього можливе формування мономерних комплексів міді (здебільшого, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), що буде сприяти утворенню ізольованих іонів.

Вміст міді в зразках, одержаних катіонним обміном цеолітів за методикою 1, залежить від кількості структурного алюмінію, який, в свою чергу, обумовлює ємність обміну цеоліту (табл. 4.4), за виключенням зразків з високим модулем ($\text{Si}/\text{Al}=40$), для яких спостерігається перевищення ємності обміну [509].

Термопрограмоване відновлення в атмосфері водню (ТПВ H_2) дозволяє отримати інформацію про склад оксиду металу, а також надає уявлення про силу його взаємозв'язку з поверхнею зразка [510,511].

Криві ТПВ H_2 Cu-MFI зразків, попередньо прожарених при 698 К в атмосфері Ar , містять два піка поглинання водню, перший з яких відповідає відновленню Cu^{2+} до Cu^+ , а другий – Cu^+ до Cu^0 [361]. Нерівність площ піків (рис. 4.17) обумовлена в першу чергу сильною взаємодією утвореної одновалентної міді з поверхнею цеоліту та, по друге, присутністю іонів Cu^+ ,

що утворились внаслідок самовідновлення Cu^{2+} при попередній термічній обробці зразків.

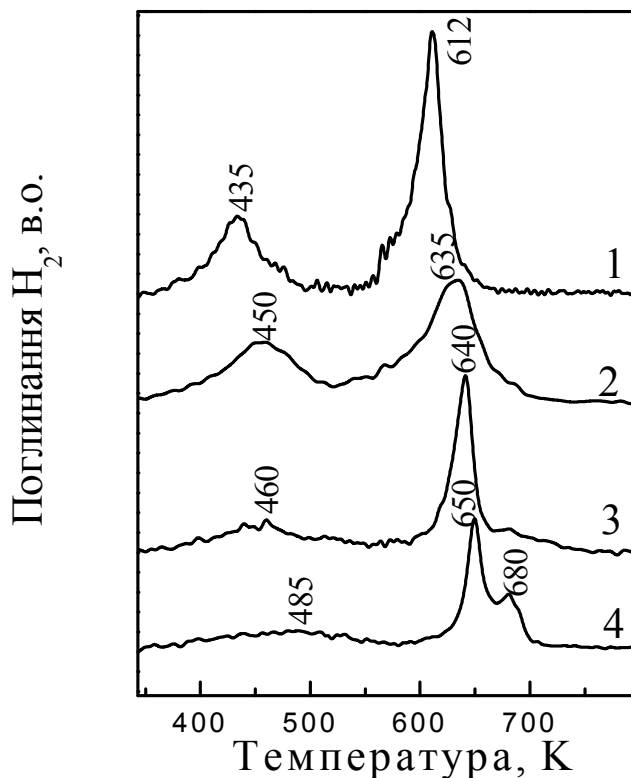
Таблиця 4.4 - Хімічний склад синтезованих Cu-форм цеолітних зразків, приготовлених за методикою 1

Зразок	Si/Al	Cu/Al	Cu, %
Cu-MFI(15)	15	0,53	3,4
Cu-MFI(20)	20	0,52	2,54
Cu-MFI(40)	40	0,60	1,4
Cu-BEA(14)	14	0,5	3,5
Cu-BEA(38)	38	0,58	1,42
Cu-MOR(7)	7,0	0,45	5,65
Cu-MOR(11)	11	0,5	4,0
Cu-FAU	2,7	0,45	11

Можливість перебігу такого процесу була показана для Cu-ZSM-5 [361,510], який віднесли до процесу дегідроксилування гідроксокатіонів міді в каналах цеоліту та рекомбінаційній десорбції позакаркаєних атомів кисню у димерах міді з виділенням молекули кисню.

Для з'ясування цього припущення зразок додатково прогріли при 823 К в кисневій атмосфері після процесу відновлення. Дійсно, як показано на рис. 4.18, в результаті прогріву Cu-MFI(15) площа обох піків поглинання водню зрівнюється ($\text{H}_2/\text{Cu}=0,5$). З підвищенням цеолітного модуля ($\text{Si}/\text{Al} > 20$) спостерігається розширення першого максимуму, що вірогідно, пов'язано з більшою взаємодією каркаєних фрагментів ізоморфізму з катіонами міді та ростом частинки ізольованих іонів внаслідок збільшення відстані між структурними фрагментами $=\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$. Для зразка Cu-MFI(40) вміст міді в якому перевищує ємність обміну, високотемпературний пік поглинання H_2 складається з двох максимумів, що відображає процес відновлення катіонів

Cu^+ , які знаходяться у вигляді ізолюваних іонів та тих, що формують димери міді.

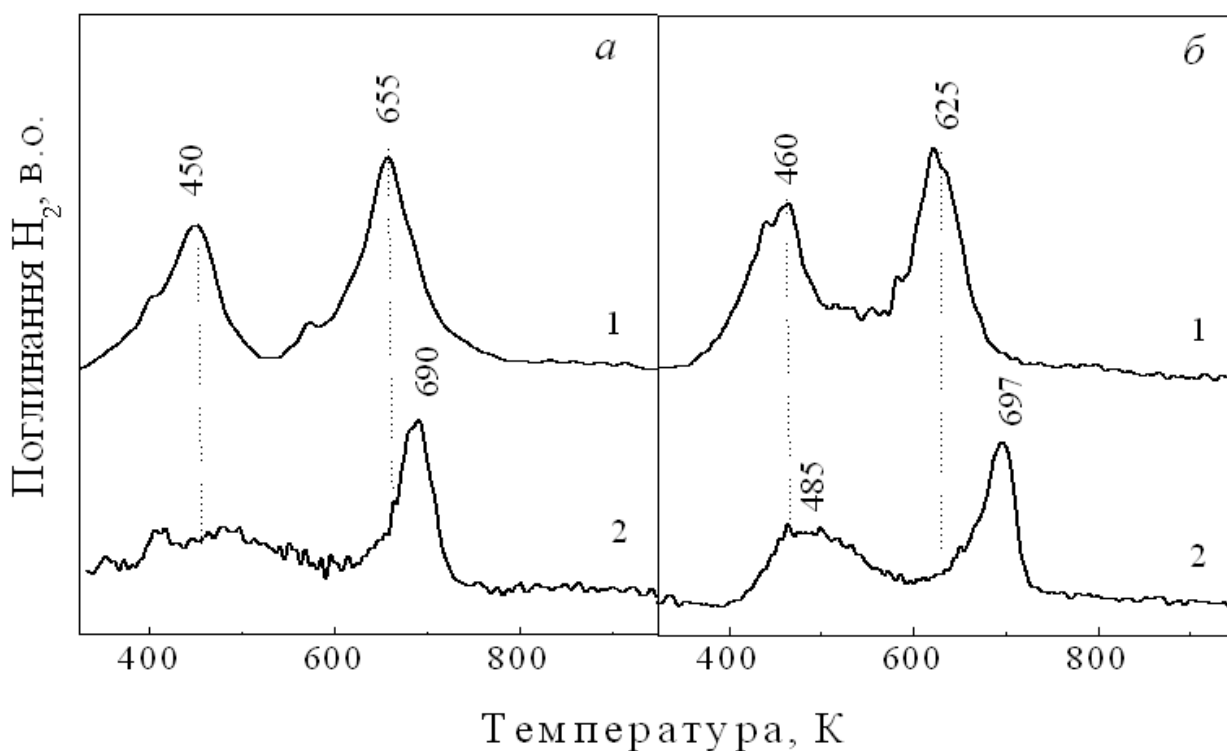


1 – Cu-MFI(15); 2 – Cu-MFI(20); 3 – Cu-MFI(30); 4 – Cu-MFI(40).

Рисунок 4.17 - Спектри ТПВ H_2 Cu- MFI, прожарених при 698 К в атмосфері Ar.

В конфігурації димера, ймовірно, обидва катіони міді координовані до одного обмінного центру каркасу цеоліту (Бренстеда) [512]. Внаслідок більш високої сили електростатичного поля цеолітного каналу спостерігається зсув другого піку в бік більших температур відновлення при зменшенні вмісту ізоморфного структурного алюмінію, що вказує на більш сильну взаємодію катіонів міді з оксидними лігандами катіонообмінного центру. Підвищення температури попередньої обробки в тоці Ar до 823 К призводить до подібного

зміщення максимуму відновлення Cu^+ , що також пояснюється впливом кислотних центрів Бренстеда на дегідроксильовані катіони міді.



1 – Cu-MFI(15); 2 – Cu-MFI(40).

Рисунок 4.18 - Спектри ТПВ H_2 зразків Cu-MFI, прожарених при 823 К у атмосфері Ar (a) та O_2/Ar (50/50 об.%):

В спектрах ТПВ Cu-обмінного цеоліту ВЕА також спостерігається два температурних максимуми (рис. 2.19). Проте, попередня обробка у кисеньвмісній атмосфері не призводить до вирівнювання їх площ, до того ж з'являється пік поглинання H_2 при 576 К, при цьому відношення H_2/Cu в ньому дорівнює 6. Таке аномально високе значення можна пояснити взаємодією водню з хемосорбованими молекулами кисню. Відсутність цього максимуму в спектрі протонної форми цеоліту після такої обробки свідчить про локалізацію атомів кисню у координаційних положеннях катіонів міді, а не в порах цеоліту. В роботі [513] високу адсорбційну здатність цеолітів до молекулярного азоту пояснено наявністю ізольованих іонів Cu^+ , координованих до трьох каркасних атомів кисню.

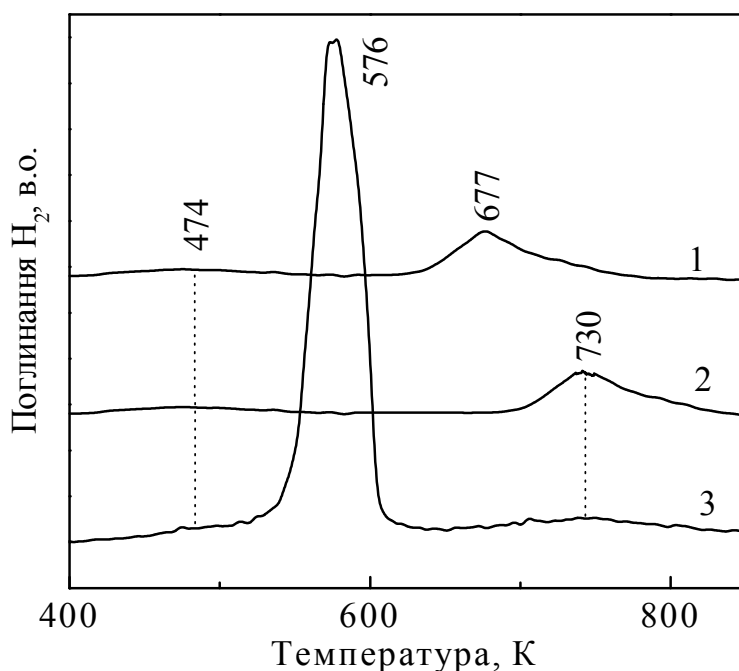
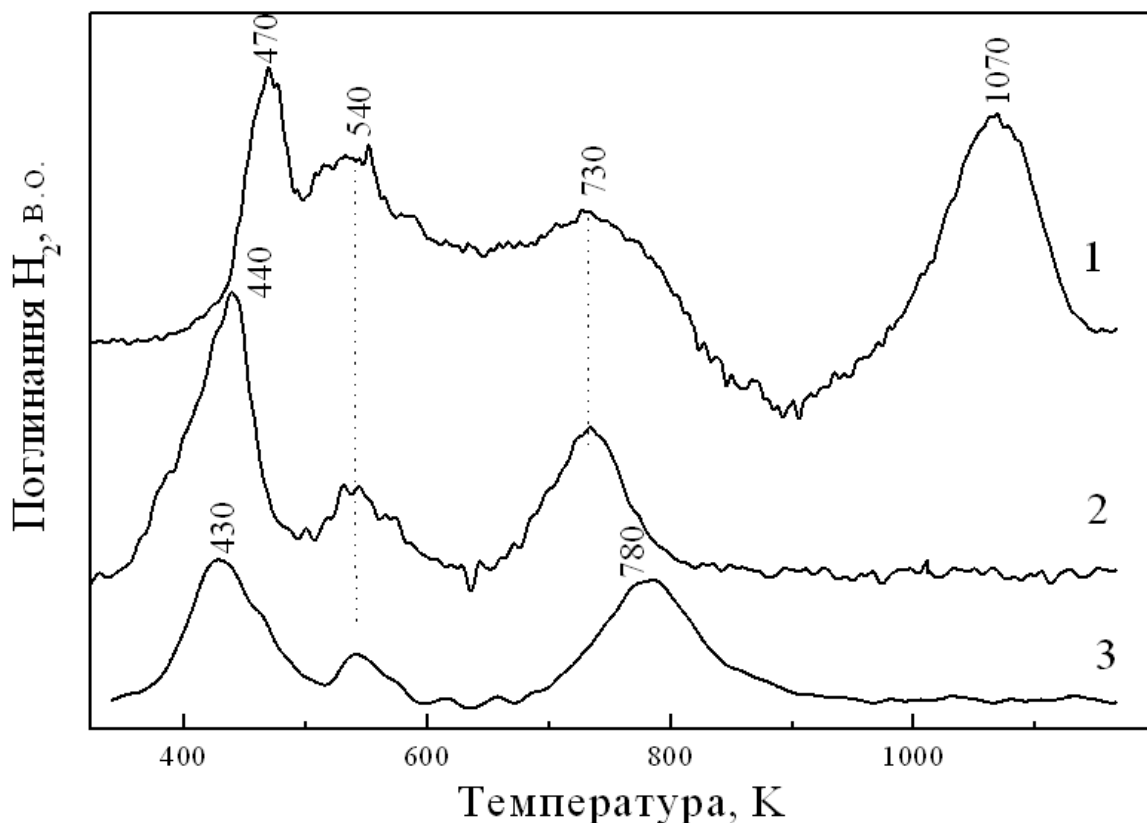


Рисунок 4.19 - Спектри ТПВ H_2 зразків Cu-ВЕА, прожарених в атмосфері: 1 – Ar при 698 К; 2 – Ar при 823 К; 3 – O_2/Ar (50/50 об.%) при 823 К.

На відміну до розглянутих спектрів термопрограмованого відновлення H_2 у випадку зразка Cu-FAU поглинання водню проходить у більш широкому діапазоні температур (рис 4.20, спектр 1). При цьому низькотемпературний пік складається з трьох максимумів, які відображають відновлення до одновалентного стану катіонів міді, локалізованих у каналах (содалітових комірках та гексагональних призмах), а також одностадійне відновлення агрегованих кластерів CuO до металеві міді. Величина відношення $H_2/Cu=0,27$ у високомолекулярному максимумі при 1070 К свідчить про наявність фази CuO у кількості 46 % від загального вмісту міді, що збігається з даними, наведеними в літературі [514].

Не менш цікавий результат отриманий для зразка на основі цеоліту MOR (рис.4.20, спектр - 2,3). Його спектр поглинання водню містить три температурні максимуми, де перший пік відображає процес відновлення

агрегованої фази CuO і катіонів міді до одновалентного стану. На користь цього свідчить несиметричність піку при 430 К. Як і у випадку Cu-FAU відношення H_2/Cu у високотемпературному максимумі менше 0,5, що вказує на наявність оксидної фази міді. Пік при 540 К можна віднести до відновлення Cu^{2+} до Cu^+ , локалізованих у вузьких еліптичних каналах морденіту, оскільки відновлення ускладнене дифузією водню.



1 – Cu-FAU; 2 – Cu-MOR(7); 3 – Cu-MOR(11).

Рисунок 4.20 - Спектри ТПВ H_2 Cu-вмісних зразків цеолітів, прожарених при 698 К в атмосфері Ar.

Таким чином, на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що зразки Cu-MFI містять мідь у катіонній формі Cu^{2+} і Cu^+ , частина із них здатна утворювати димерні кластери при прожаренні [361]. Мідь знаходиться переважно у вигляді ізольованих катіонів Cu^{2+} та Cu^+ у зразку Cu-BEA, в той час як у Cu-FAU та Cu-MOR поряд з ізольованими іонами та димерами

присутні олігомерні кластери оксиду міді. При формуванні активних центрів їх склад та дисперсність залежить від топологічної особливості цеолітів, модуля та умов активації. Вірогідно в процесі відновлення міді приймають участь каркасні центри ізоморфного заміщення та атоми кисню.

4.3. Фізико-хімічні властивості змішаних мідь- та залізовмісних цеолітів структурного типу MFI

На рис. 4.21 представлені дифрактограми зразків CuFeZSM-5 і вихідного цеоліту ZSM-5. На дифрактограмі спостерігаються піки в діапазоні кутів Брегга 7-9 ° і 23-25 2 Θ , які вказують на високу дисперсію Cu і Fe іонів в компенсаційній позиції всередині цеоліту.

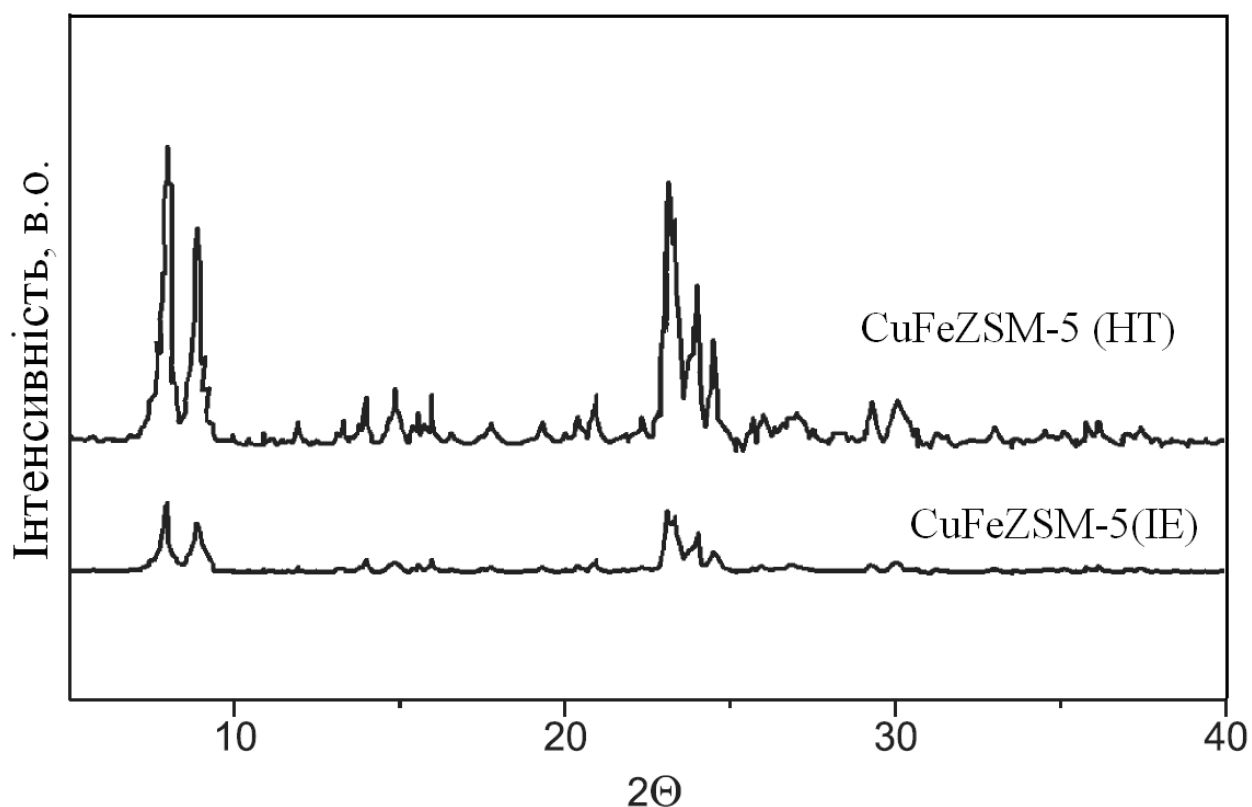


Рисунок 4.21. Рентгенівські дифрактограми зразків CuFeZSM-5.

Характер базової лінії показує, що окрема аморфна або кристалічна фази оксиду міді та заліза не спостерігається. Зменшення інтенсивності піків в діапазоні кутів 23-25 2 Θ зразків CuFeZSM-5(IE) і FeZSM-5(IE) ймовірно

пов'язано із збільшенням абсорбції рентгенівського випромінювання катіонами Fe і Cu. З іншого боку зменшення інтенсивності піків взаємопов'язане зі зменшенням розміру кристалів цеоліту в результаті кислотної обробки, із збільшенням кількості неоднорідних зон при вилуговуванні з його каркаса Al, а також з формуванням на поверхні аморфних фаз CuO.

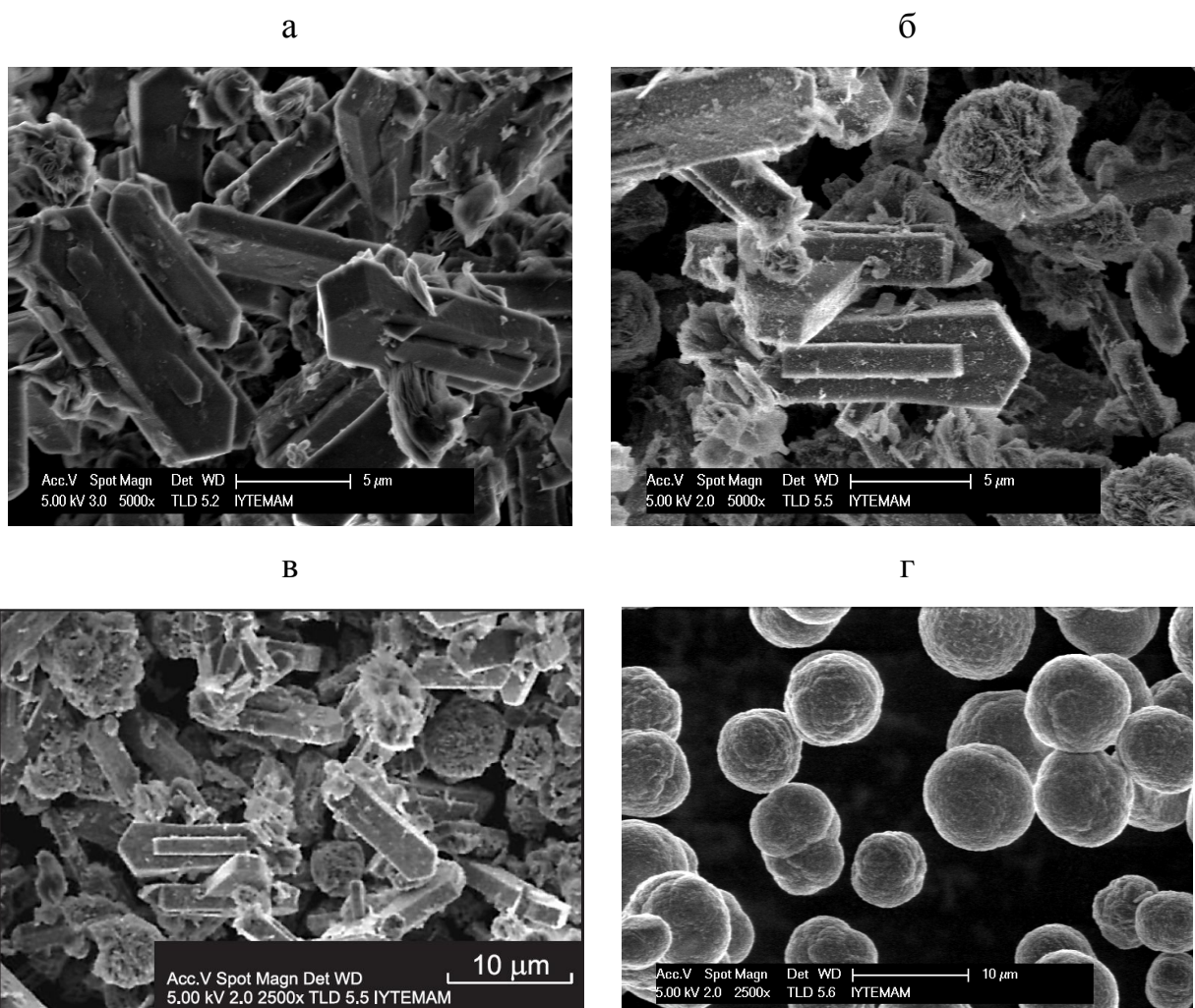
На рис. 4.22 представлені електронно-мікроскопічні знімки дослідних зразків ZSM-5 (вихідний), CuFeZSM-5(IE) (після іонного обміну), FeZSM-5(HT) (синтезованих в гідротермальних умовах) і CuFeZSM-5(HT). З морфології зразка CuFeZSM-5(IE), видно, що кристаліти в цьому зразку мають розмір до 10 мкм (рис. 4.22 б). На знімку чітко спостерігається збільшення числа аморфних включень.

При порівнянні електронно-мікроскопічних знімків зразків CuFeZSM-5(IE) і FeZSM-5(IE) з вихідним цеолітом ZSM-5 (рис. 4.22 а) виразно спостерігається зміна у зовнішній структурі кристалів, що мабуть, пов'язано з частковим гідролізом солей заліза і міді та утворенням дрібнодисперсного рентгеноаморфного оксиду (рис.4.22, а, б і в).

Електронно-мікроскопічні знімки CuFeZSM-5(HT) вказують на те, що зразок, приготовлений гідротермальним методом, складається з сферо-подібних частинок без присутності додаткової фази оксидів міді і заліза (рис. 4.22, г). Цей факт підтверджує вдалість вибраної методики синтезу та вказує на те, що катіони заліза та міді однорідно розташовані по структурі цеоліту, що було підтверджено рентгенофазовим аналізом. Із електронного знімку CuFeZSM-5(HT) можна встановити, що розмір кристалів даного зразка коливається в межах від 10 до 3 мкм.

Інфрачервоні спектри вихідного цеоліту і цеоліту, який містить іони Fe та Cu, знімали в діапазоні від 400 до 2000 cm^{-1} (рис. 4.23). Всі спектри містять характерні коливання для цеоліту структурного типу MFI. Смуги при 445, 550, 800, 1100, 1225 і 1650 cm^{-1} відповідають різним вібраціям тетраедричної і

кристалічної структури цеоліту ZSM-5, трохи змінені за рахунок впровадження до його структури іонів Fe та Cu.

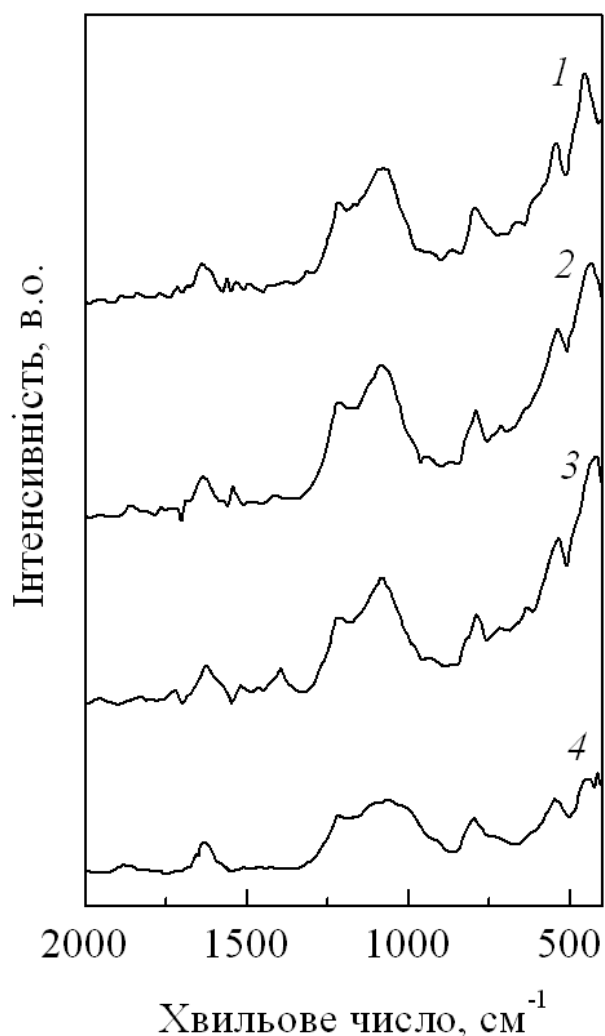


а- ZSM-5; б - -FeZSM-5 (IE); в - -CuZSM-5 (IE); г - -CuFeZSM-5 (HT).

Рисунок 4.22 - Електронно-мікроскопічні знімки синтезованих зразків.

Смути при 1100 і 445 см^{-1} відображають внутрішні коливання тетраедра $(\text{Si}, \text{Al})\text{-O}_4$ в зразку ZSM-5, а при 1225 і 800 см^{-1} виникають через коливання зовнішніх зв'язків між тетраедрами і тому залежать від структури кристалічної ґратки.

Смуга поглинання при 550 см^{-1} відповідає коливанню п'ятичленного кільця в структурі цеоліту [355,515-517]. Смуга, яка з'являється при 650 см^{-1} пов'язана з коливаннями зразків, характерних для зв'язків Cu-O, і симетричними валентними коливаннями - $(\text{Si-O-Fe})_n$ - [355,517,518].



1 - H-ZSM-5; 2 - CuFeZSM-5 (IE); 3 - CuFeZSM-5 (HT); 4 – FeZSM-5 (HT).

Рисунок 4.23 - ІЧ-спектри синтезованих зразків цеолітів

Характеристика поверхні зразків, площа питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$), загальний об'єм пор (V_p) і середній діаметр пор (d) представлені в табл. 4.4. З цих даних видно, що введення міді в залізовмісний цеоліт ZSM-5 призводить до зменшення площі питомої поверхні від 507,7 до 294,0 м²/г, що, ймовірно, пов'язано з появою додаткової фази міді, котра блокує пори цеоліту.

Зразок, синтезований гідротермальним методом (CuFeZSM-5(HT)), має більший середній діаметр пор (3,82 нм), ніж зразок, приготовлений

іонообмінним методом (2,44 нм). Ізотерми адсорбції азоту досліджуваних зразків відносяться до I типу за винятком двох зразків CuFeZSM-5(HT) і FeZSM-5(IE), що мають II тип. Відомо, що ізотерма адсорбції I типу відповідає повністю сформованому моношару, характерному для мікропористих матеріалів, а ізотерма адсорбції II типу утворена багат шаровою адсорбцією на поверхні досліджених матеріалів, що включає і фізичну адсорбцію адсорбату.

Таблиця 4.4 - Характеристика поверхні синтезованих зразків.

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{загал.}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	d , (нм)	Si/Al	Fe, %	Cu, %	Si/Fe	Si/Cu
CuFeZSM-5 (IE)	324,0	0,180	2,45	38,2	0,53	2,53	162,1	38,8
CuFeZSM-5 (HT)	390,0	0,255	3,81	-	2,89	0,93	35,8	125,3

Вміст заліза і міді в зразках цеоліту визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. З табл. 1 видно, що у вихідному цеоліті ZSM-5 вже міститься залізо, як домішка. Кількість заліза в цеоліті після іонного обміну перевищує його вміст у вихідному зразку.

Дослідження спектрів термопрограмованого відновлення воднем (ТПВ H_2) матеріалів застосовували для визначення структурної локалізації та дисперсності оксидних кластерів заліза. Графіки ТПВ H_2 зразків IE-FeZSM-5, CuFeZSM-5(IE) і CuFeZSM-5(HT) представлені на рис. 4.24. Графіки ТПВ каталізаторів IE-FeZSM-5 і CuFeZSM-5(IE) мають один головний пік, пов'язаний з поглинанням водню при 673 і 971 К.

При більш високих температурах поглинання водню відбувалося набагато менше. Кількість поглиненого водню збільшилася з впровадженням міді в каталізатори, отримані методом іонного обміну. Відновлення при більш низьких температурах пов'язано з відновленням позаструктурних сполук

виду Fe_xO_y і $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_n$ [468], в той час як більш високотемпературний пік відповідає відновленню іонів заліза (III) в кристалічній ґратці. При ТПВ зразка CuFeZSM-5(HT) витрата H_2 було набагато меншою.

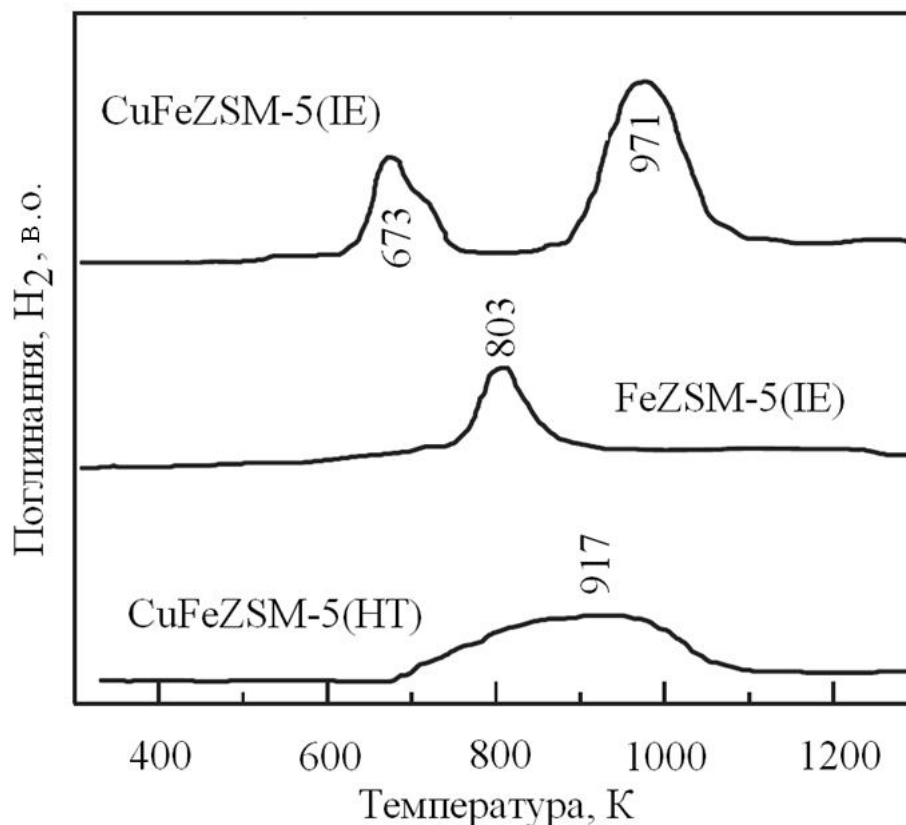


Рисунок 4.24 - Спектри термопрограмованого відновлення воднем синтезованих зразків ізоморфнозаміщеного цеоліту ZSM-5.

При 917 К спостерігається пік, який дає можливість припустити розташування частинок заліза та міді в структурі CuFeZSM-5(HT). Різна природа і склад активних центрів та хімія поверхні можуть сильно впливати на поведінку синтезованих зразків при їх дослідженні.

4.4. Окисно-відновні властивості мідь- та залізо-вмісних цеолітів

Окисно-відновні реакції, або реакції переносу електрона, є класичною областю досліджень на перетині електрохімії та неорганічної хімії. Електрохімічні дослідження неорганічних координаційних сполук, як

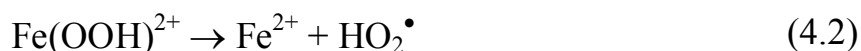
правило, стосуються визначення окисно-відновного переходу в межах утворених сполук. В той же час вони здатні виступати як засіб тестування утворених сполук, або допомагати у вивченні властивостей металкомплексної сполуки у вигляді окисно-відновного активного центру. В останньому типі досліджень сполуки можуть бути або в розчині, або іммобілізовані на поверхні носіїв [519]. Тим не менш застосування як тест системи окисно-відновних реакцій веде до можливості з'ясування фізико-хімічних, електрохімічних властивостей синтезованих зразків.

Визначення активності зразків в рідкофазній окисно-відновній реакції деструкції барвника Родаміну 6G за участю пероксиду водню проводили при стандартних умовах, а саме постійній температурі 323 К, фіксованому часі реакції 40 хв, з використанням 150 см³ розчину барвника з концентрацією 0,1 г дм⁻³, 0,15 г наважки зразка і 40 ммоль Н₂О₂ та швидкості обертання магнітної мішалки 800 об. · хв.⁻¹. Реактор з сорочкою приєднаний до термостата та закритий кожухом від попадання світла до реакційного середовища. Всі зразки перед тестом прогріті при 373 К. Перекис водню до реакційного середовища додавали за 15 хв після початку перемішування. Момент введення Н₂О₂ вибрано за початок реакції.

В табл. 4.5 представлені результати тестування синтезованих зразків мідь та залізовмісних цеолітів в реакції деструкції Родаміну 6G за участю пероксиду водню.

Як і слід було очікувати у класичній реакції Фентона найбільшу активність проявляють зразки, з іонами заліза.

Як відомо [509,520], початковою стадією деструкції Н₂О₂ у реакції Фентона за участі заліза (III) є його відновлення, супроводжуване утворенням гідропероксидних радикалів НО₂• [521]:





окислювальний потенціал HO_2^{\bullet} набагато нижчий, ніж радикалів OH^{\bullet} [522], які утворюються при деструкції пероксиду водню у присутності Fe^{2+} . Висока активність залізовмісних зразків може бути обумовлена специфічною будовою і складом активних центрів, які залежать від структурної топології цеоліту [507,523,524].

Однак слід враховувати, що в ході реакції із структури цеолітів вимиваються катіони заліза, які можуть вносити вклад у сумарну активність [525]. Такий ефект найбільш істотний для зразка FeZSM-5(CE) (табл. 4.5). Це видається логічним, оскільки він містить катіони, утримувані в порах цеоліту за рахунок електростатичної взаємодії з незкомпенсованими негативними зарядами кристалічного каркаса. В інших каталізаторах залізо знаходиться в більш зв'язаному вигляді, тобто локалізовано частково в структурі або позакаркасних положеннях у вигляді оксидних кластерів, що сприяє зниженню швидкості його вилуговування. Ці результати ясно вказують на взаємозв'язок між окисно-відновною функцією досліджуваних матеріалів і природою їх активних центрів.

Незважаючи на різний вміст заліза (табл. 4.1) і різну природу активних центрів, сумарна активність (за результатами ЗОВ) зразків FeZSM-5 (CE) і FeZSM-5 (HT) приблизно однакова (табл. 4.5).

Однак питома активність першого з них набагато вища. Це можна пояснити підвищеним вмістом в даному матеріалі іонів Fe^{2+} , які сприяють утворенню радикалів OH^{\bullet} (рівняння 4.3), [520], внаслідок чого їх концентрація в реакційній середовищі буде високою.

Таблиця 4.5 - Результати тестування синтезованих зразків мідь та залізовмісних цеолітів в реакції деструкції Родаміну 6G за участю пероксиду водню

Зразок	Si/Al	Fe або Cu, %	D*, %	ЗОВ, мг · дм ⁻³
FeZSM-5(IE)	20	0,63	42	26
FeZSM-5(IE)	40	0,53	82	58
FeZSM-5(IE)	110	0,18	21	18
FeZSM-5(CE)	40	0,50	75	48
FeZSM-5(SE)	40	0,50	83	40
FeY(IE)	2,7	1,17	42	34
FeUSY(IE)	12	1,79	26	22
FeZSM-5(HT)	--	0,55	58	45
FeZSM-5(HT) (сТМ)*	--	0,55	62	54
[Fe,Al]ZSM-5(HT)	40	0,51	76	58
[Fe,Al]ZSM-5(HT) (сТМ)	40	0,51	87	75
Cu-BEA-14 (IE)	14	0,89	8	6
Cu-Y-2.7 (IE)	2,7	11,0	22	16
Cu-MOR-7 (IE)	7,0	1,50	9	7
1.0%Cu-MFI-SST	--	1,00	16	13
16.0%Cu-MFI-SST	--	16,0	12	7
2.0%Cu-ZSM-5(IE)	40	2,00	84	62
2.0%Cu-ZSM-5(IMP)	40	2,00	68	51
CuFeZSM-5(IE)	40	2,53/0,53	46	28
CuFeZSM-5(HT)	--	0,93/2,89	88	74

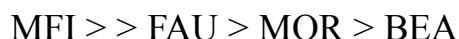
* - Знебарвлення реакційної суміші (D); ЗОВ – загальний органічний вуглець.

Каталізатор FeZSM-5(HT) містить більше заліза (III) і тому поруч з OH[•] генерує менш реакційноздатні радикали HO₂[•] [522], що негативно позначається на його питомій активності. Однак більша концентрація

формованих HO_2^\bullet нівелює роль даного чинника, внаслідок чого ефективність дії зразків FeZSM-5(CE) і FeZSM-5(HT) вирівнюється. Дисперсність активних центрів також може бути причиною розходження окисно-відновних властивостей досліджуваних матеріалів. У зразку FeZSM-5 (CE) залізо знаходиться в високодисперсній катіонній формі, що сприяє підвищеній реакційній здатності індивідуального центру. Це знаходить відображення у високій питомій активності даного зразка. Справедливість викладеного вище підтверджують результати, отримані з використанням зразка FeZSM-5 (SE), у присутності якого спостерігається найбільша швидкість знебарвлення барвника (табл. 4.5). Однак при цьому спад ЗОВ становить лише 40 %. Такий результат можна пояснити тим, що даний зразок здатний генерувати, в основному, радикали HO_2^\bullet і O_2 [520], оскільки його активними центрами є дисперсні і агреговані частинки Fe_2O_3 . Потенціал цих окислювачів виявився достатнім для знебарвлення барвників, але не для їх глибокої деструкції. Іншим важливим фактором є оборотність процесу окислення - відновлення заліза, домінуючого циклу в утворенні радикалів OH^\bullet перекису водню [509,520,522-524].

Підсумовуючи окисно-відновні характеристики можна відмітити наступні тенденції:

за структурною топологією



за силікатним модулем Si/Al



за методом отримання

іонний обмін < іонний обмін in-situ = твердофазний іонний обмін < золь-гель синтез змішаних цеолітів.

Висновки до розділу 4

Сукупність отриманих результатів свідчить про те, що спосіб приготування Cu та Fe- вмісних цеолітів ZSM-5 істотно впливає на природу їх активних центрів і хімію поверхні.

Впровадження Fe в іонообмінні позиції ZSM-5 зразків (IE), використовуючи in-situ генерацію іонів Fe^{2+} , викликає деяку модифікацію в координаційній сфері тетракоординованого Al^{3+} , супроводжується утворенням невеликої кількості октаедрично координованих позаструктурних частинок алюмінію.

У Fe-ZSM-5 (IE) зразках залізо впроваджується переважно у формі іонів Fe^{2+} , в той час як Fe-форми ZSM-5 і USY, отримані за допомогою звичайного іонного обміну (CE), містять невеликі олігомерні кластери $(FeO)_n$, утворенні Fe^{3+} . В обох випадках іони заліза в основному розташовані в каналах цеоліту.

Вклад топології цеоліту є визначальним фактором у підвищенні ефективності окисно-відновних властивостей поверхні отриманих зразків.

Властивості поверхні, кислотність і дисперсність частинок заліза залежать від співвідношення Si/Al і впливають на його фізико-хімічні властивості.

Кристалічна структура, склад і властивості поверхні матриці цеоліту впливають на окисно-відновні властивості іонів заліза і міді.

Природа, локалізація і дисперсність активних центрів зумовлюють каталітичну поведінку цеолітів в реакції окисної деструкції барвників.

Дослідження електронного стану іонів міді та заліза у вихідних каталізаторах дозволило зробити припущення про те, що високу ефективність Cu-ZSM-5 зразків забезпечують наноструктуровані оксидні кластери міді, локалізовані в каналах цеоліту в вихідному матеріалі, що формуються в ході реакції окислення. А ізольовані катіони Cu^{2+} , стабілізовані в катіонообмінних

позиціях вихідного цеоліту, малоактивні, але беруть участь у формуванні нанорозмірних структурованих оксидних кластерів міді в ході реакції.

Вивчення окисно-відновних властивостей мідьвмісних цеолітів з різною структурою (ZSM-5, Y, MOR, BEA) та мідьвмісних силікатів, приготовлених методом твердофазної трансформації (Cu-SST) в реакціях глибокого окислення модельних субстратів і стійкості до дії реакційного середовища, показало найбільш високу каталітичну активність цеолітів зі структурою ZSM-5.

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ

Наноструктуровані матеріали породили різноманітний науково-технічний інтерес до потенційних областей їх застосування, таких як перетворення енергії, електроніки, каталізу, оптики, хімічного зондування та медицини.

В одному типі шаруватих матеріалів розташовані такі мінерали, як катіонні глини (монтморилоніт) [182,191,196,527,528], так і аніонні глини (гідроталькіт) – шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), які представляють собою клас аніонних глин зі структурою на основі брусита. В останні кілька років спостерігається стрімке зростання кількості публікацій, пов'язаних з синтезом і застосуванням нанорозмірних ШПГ. Гідроталькіти вважаються перспективними матеріалами [528-532], зважаючи на їх високу хімічну універсальність, пов'язану з перебудовою аніонообмінної ємності; ШПГ широко використовуються в комерційних продуктах як адсорбенти, попередники носіїв-каталізаторів, аніоніти, поглиначі кислотних залишків, антипірени та стабілізатори полімеру. У зв'язку з високою активністю поверхневих атомів ШПГ порошок спонтанно агрегується при зберіганні і застосуванні, що призводить до обмежень у їх технічному застосуванні. Тому існує великий інтерес до методів формування альтернативних структур і хімічних композицій цих матеріалів. З цієї причини для всебічного вивчення цього класу синтетичних шаруватих матеріалів нами були синтезовані Al- та Ga-вмісні ШПГ, встановлена кореляція між синтезом, хімічним складом і основними властивостями цих матеріалів.

5.1. Вплив хімічної природи Me (III) на синтез та фізико-хімічні властивості шаруватих подвійних гідроксидів

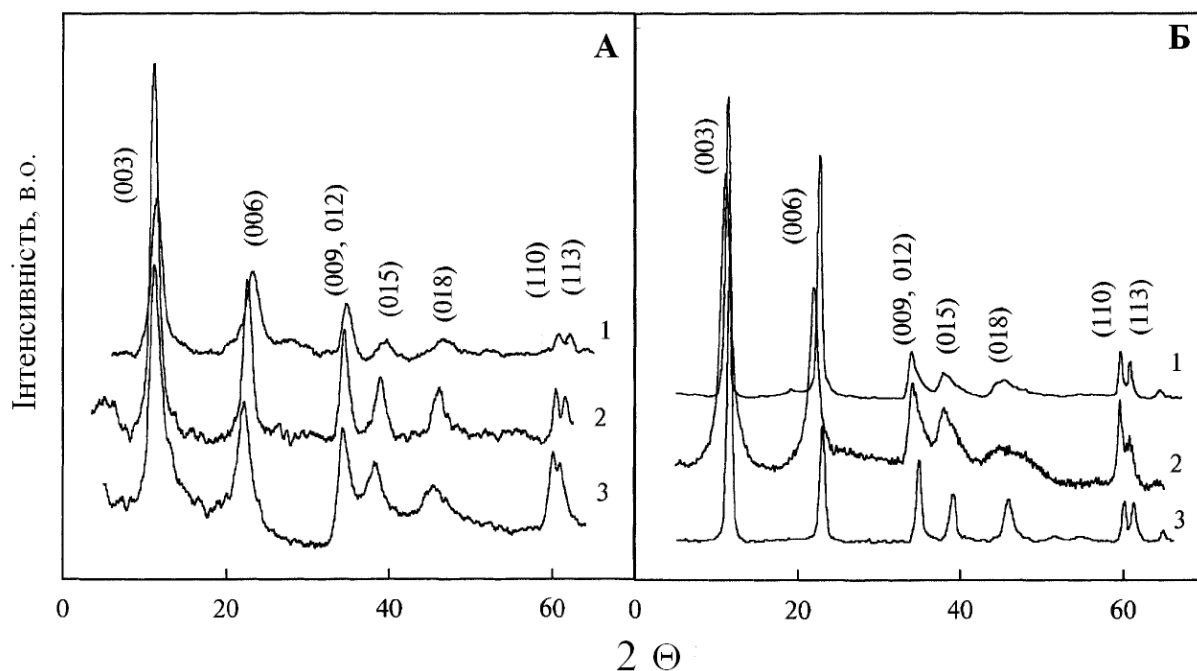
Структурні формули шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) із структурою гіроталькітів представлені в табл. 5.1, отримані шляхом комбінування результатів хімічного та ТГ аналізів [533]. Синтезовані зразки Mg-Al ШПГ з атомним відношенням Mg/Al, близьким до розрахункових значень, що вказує на високу ступінь вбудовування катіонів Al^{3+} в структуру бруситоподібних прошарків ГТ. У випадку синтезу зразків з галієм, аналогічно спостереженню Prinetto з співавторами, присутні деякі розбіжності між розрахунковим і виявленим відношенням Mg/Ga, що вказує ймовірно, на неповне осадження гідроксиду галію внаслідок його високої розчинності в лужному середовищі [209].

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) показав, що як у випадку Mg-Al ГТ, так і Mg-Ga ГТ спостерігається добре окристалізована шарувата структура (рис.5.1), відповідно до численних досліджень гідроталькітів [534, 535]. Зразки Mg-Ga володіють більшими значеннями «с» параметрів ґратки (тобто в три рази більшає товщина одного шару, утвореного бруситоподібними прошарками [534]) і дещо більшим значенням параметра решітки «а» (тобто, відстань між сусідніми катіонами в бруситових прошарках [534]) порівняно з Mg-Al ГТ (табл. 5.1). Це пов'язано з різницею іонних радіусів катіонів Al та Ga (іонний радіус $Al^{3+} = 0,050$ нм і для $Ga^{3+} = 0,062$ нм).

Атомне відношення $M^{3+}/(Mg^{2+} + M^{3+})$ та параметр «а» відповідають умовам кореляції, наведеної Vassagi [534] (табл. 5.1). Завдяки заміні Mg^{2+} -іонів з більшим радіусом на іони з меншим радіусом M^{3+} , параметр кристалічної ґратки «а» зменшується в порівнянні з бруситом, який зазвичай має типове значення 0,314 нм [534]. Виявлення цієї кореляції підтверджує, що катіони Al^{3+} і Ga^{3+} дійсно входять до складу ґратки ШПГ [535].

Таблиця 5.1 - Хімічна формула, Mg^{2+}/M^{3+} молярне співвідношення, структурні параметри (a), (c) повітряно-сухих синтезованих гідроталькітів

Зразок	Формула	Задане (Mg^{2+}/M^{3+})	Отримане (Mg^{2+}/M^{3+})	x , $((M^{3+})/Mg^{2+} + M^{3+})$	c , нм	a , нм
Mg2Al	$[Mg_{0,668}Al_{0,332}(OH)_2](CO_3)_{0,166} \cdot 0,56H_2O$	2	2,01	0,332	2,318	0,3040
Mg3Al	$[Mg_{0,751}Al_{0,249}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,62H_2O$	3	3,02	0,249	2,374	0,3070
Mg5Al	$[Mg_{0,833}Al_{0,167}(OH)_2](CO_3)_{0,084} \cdot 0,70H_2O$	5	4,98	0,167	2,424	0,3090
Mg3Ga	$[Mg_{0,778}Ga_{0,222}(OH)_2](CO_3)_{0,111} \cdot 0,63H_2O$	3	3,01	0,222	0,475	0,3140
Mg6Ga	$[Mg_{0,884}Ga_{0,116}(OH)_2](CO_3)_{0,058} \cdot 0,73H_2O$	6	2,97	0,116	2,298	0,3080
Mg3AlGa	$[Mg_{0,77}Al_{0,126}Ga_{0,104}(OH)_2](CO_3)_{0,115} \cdot 0,57H_2O$	3	5,13	0,230	2,326	0,3100



(А) - 1 - Mg₂Al; 2 - Mg₃Al; 3 - Mg₅Al; (Б) - 1 – Mg₃Ga; 2 – Mg₆Al; 3 – Mg₃AlGa.

Рисунок 5.1 - Рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків ГТ, прогрітих при 383 К.

Термообробка ШПГ при 523 К не викликає зміни їх шаруватої кристалічної структури. Прожарювання при 773-873 К призводить до краху шаруватої структури та сприяє утворенню змішаної оксидної фази, аморфного Al₂O₃ чи Ga₂O₃, нестехіометричних алюмінатів магнію або галлатів такого ж типу, вони додатково леговані іонами трьохвалентних металів, та фаза MgO при даних умовах синтезу погано кристалізується [536]. Наявність фази шпінелі типу (MgGa₂O₄) в прожареному Mg-Ga ШПГ не може бути виключена [537]. Це припущення, як і раніше, є предметом дискусій [209].

²⁷Al і ⁷¹Ga ЯМР MAS спектри некальцинованих ШПГ (рис. 5.3) корелюють з даними, представленими в літературі [422, 535, 537, 538], і містять один резонанс при 8 і -17 м.ч., відповідно, від катіонів Al³⁺ та Ga³⁺ шестикоординованих OH⁻ груп. Коли зразки прожарюють при 773-873 К, утворюється тетраедрично координований алюміній та галій.

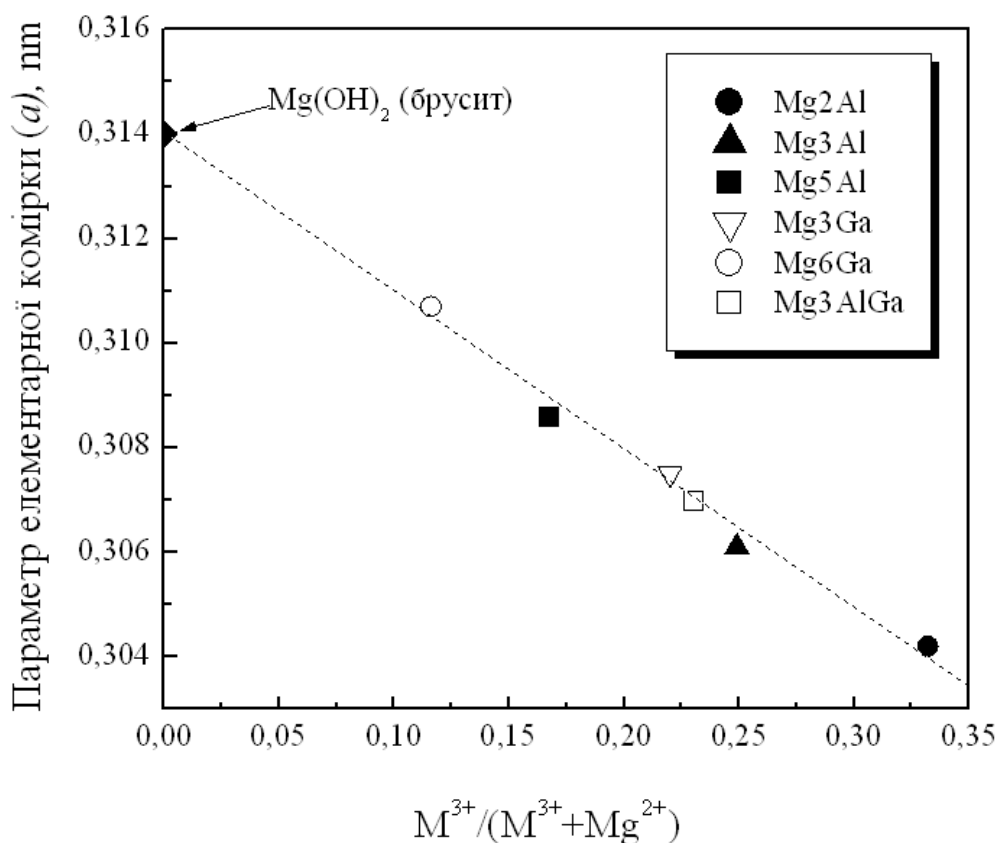


Рисунок 5.2 - Параметри a елементарної комірки як функція хімічного складу.

Це підтверджується появою сигналів 74-80 і 60 м.ч., відповідно (рис. 5.3). Одночасно октаедрично координовані сфери цих катіонів деформуються, як видно з силового поля ядерно магнітного зсуву їх резонансів (рис. 5.3). Чотирьохкоординовані іони M^{3+} представляють собою алюмінати магнію або галлати такого ж типів або розташовані на тетраедрично інтерстаціонарних центрах ґратки MgO [536]. Проте, вони також можуть бути включені всередину прошарку MgO . В цьому випадку тільки незначна частина іонів Ga^{3+} заміщає магній [536].

Відносно великий відсоток фази ШПГ складають змішані оксиди, їх вміст залежить від складу ШПГ. Ці фази схильні поділятися з підвищенням температури прожарювання [422]. Отже, змішані оксиди утворюються в результаті термічного розкладання ШПГ, їх можна розглядати як нерівноважні розчини оксидів [536] зі значними композиціями коливань.

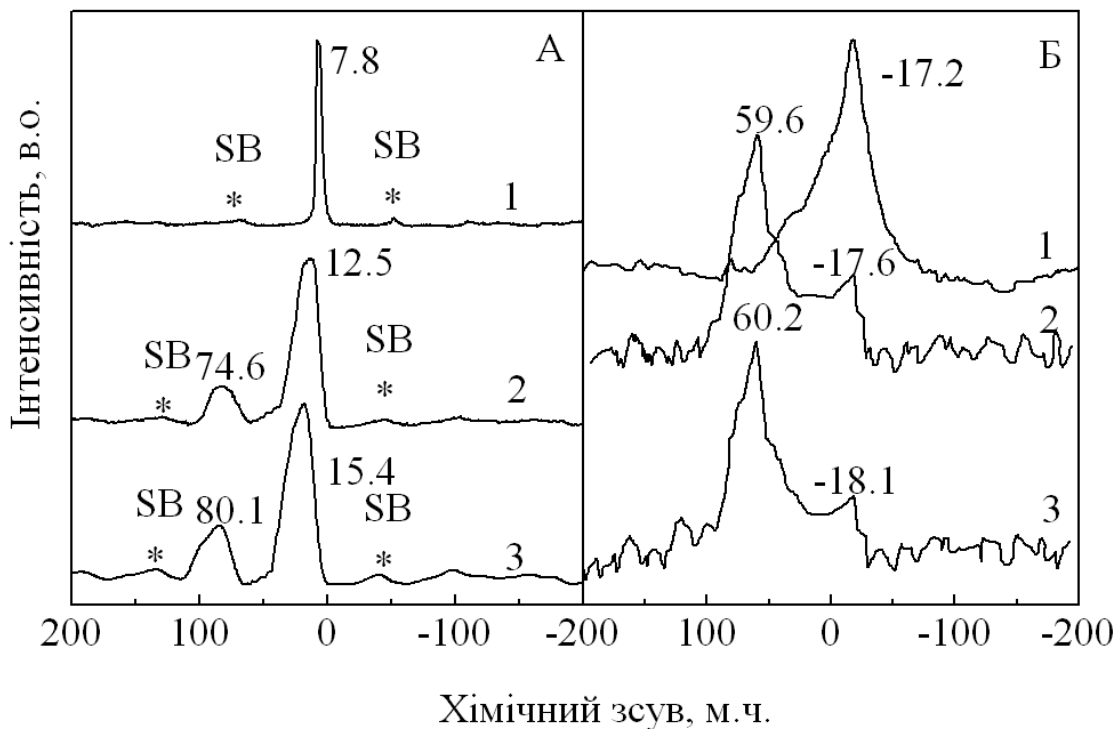


Рисунок 5.3 - Спектри ^{27}Al (А) і ^{71}Ga (Б) MAS ЯМР синтезованих гідроталькітів: (А) Mg_3Al , термооброблених при: (1) 383К, (2) 773К, (3) 873К; (Б) Mg_3Ga : (1) 383К, (2) 773К, (3) 873К.

Отримані матеріали за своєю природою мезопористі, про що свідчить форма ізотерм адсорбції азоту, відповідають IV типу за класифікацією IUPAC [435]. Закриття петлі гістерезису при $P/P_0 = 0,55 \div 0,6$ обумовлює наявність відкритих пор. Це характерна особливість для ШПГ [540]. α_s -графік має прямі ділянки, які проходять через початок координат. Це вказує на фактичну відсутність мікропор в структурі гідроталькіту. Термічна обробка ШПГ призводить до збільшення площі поверхні (рис. 5.4), що можна пов'язати з видаленням води і CO_2 із шаруватої структури зразків [537, 541].

Вплив двохвалентного структуроформуючого катіону було приведено в роботах [422].

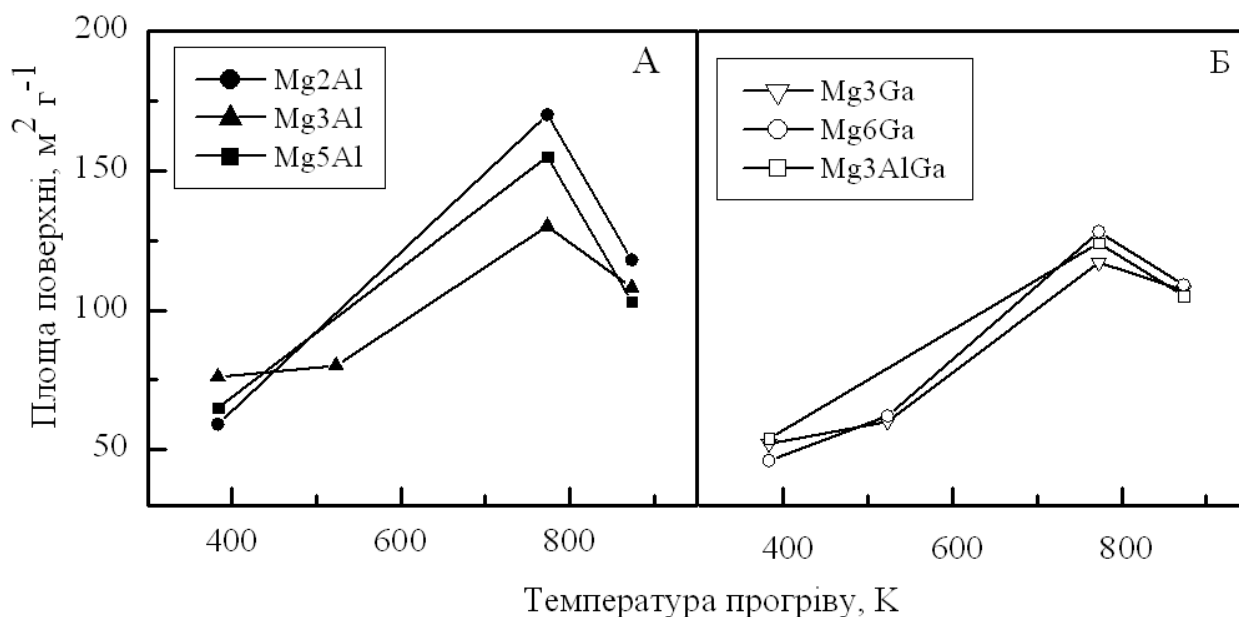


Рисунок 5.4 - Зміна площі питомої поверхні зразків в залежності від температури прогріву Mg-Al ГТ (А) і Mg-Ga ГТ (Б).

З одержаних електронномікроскопічних знімків видно, що співосадження при низькому перенасиченні призводить до утворення матеріалів, сформованих невеликими кристалітами (рис. 5.5).

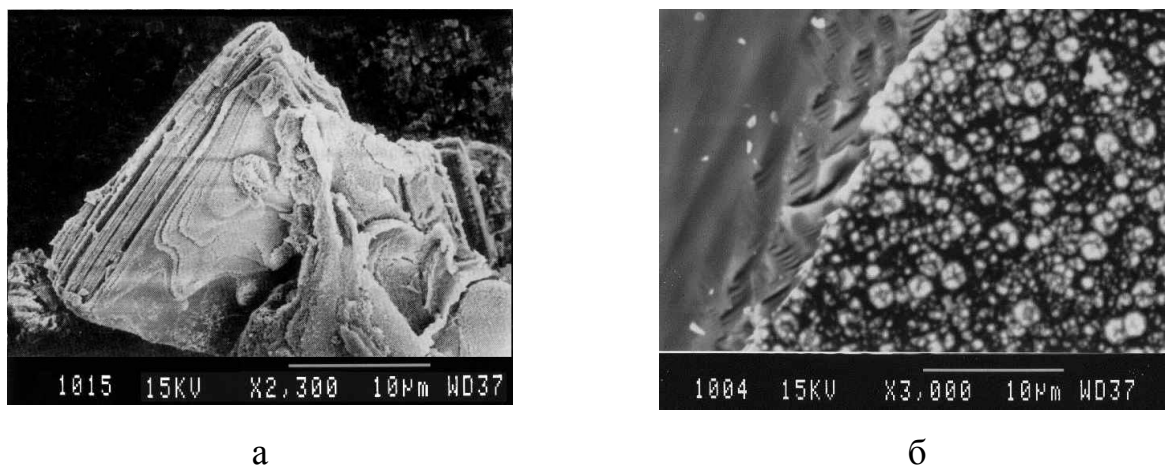


Рисунок 5.5 - Електронномікроскопічні знімки зразків (а) Mg-Ga ГТ та (б) Mg-Al ГТ.

Це можна пояснити повільною швидкістю процесу кристалізації. В результаті співосадження при високому перенасиченні утворюються менш упорядковані та

більші за розміром кристаліти гідроталькіту. Виходячи з того, що співосадження при низькому перенасиченні призводить до утворення кристалічних матеріалів, сформованих невеликими кристалітами, всі зразки були синтезовані за цією методикою.

Можна зробити висновок, що синтезовані зразки мають добре окристалізовану поверхню з однорідно розташованими катіонами M^{3+} в бруситовій сітці ГТ. Ці матеріали трансформуються в нерівноважно змішані тверді розчини оксидів прожарюванні при 773÷873 К.

5.2. Кислотно-основні властивості синтезованих гідроталькітів

5.2.1. Mg-Al шаруваті подвійні гідроксиди

Титрування основних центрів бензойною кислотою не прогрітих і термооброблених при 523 К Mg-Al ШПГ показало наявність невеликої кількості основних центрів з $pK_a = 7,1 - 9,3$. Прожарювання при 773 К призвело до помітного збільшення кількості сильних основних центрів ($pK_a = 9,3$). Хімічний склад ШПГ впливає на основність у змішаних оксидів: з підвищенням відношення Mg/Al, кількість основних центрів зростає (рис 5.6, ліва частина). У той же час, частина сильніших центрів ($pK_a = 9, 3$) практично не змінюється (рис.5.6).

Щільність основних центрів визначається як кількість центрів на одиницю поверхні, а також залежить від вмісту Al^{3+} . Максимум досягається при $Al = (Al + Mg)$ і складає $X = 0,25$. Це узгоджується з літературними даними [540-541] (надалі в решті тексту вираз $Al = (Al + Mg)$ скорочено до «X»).

Отримані результати можна пояснити запропонованим аргументом Di Cosimo із співавт. [541]. Автори стверджують, що у ШПГ з високим вмістом Al ($Mg/Al < 1$ і $X < 0,7$) відбуваються просторові зміни по напрямку до структури шпінелі ($MgAl_2O_4$).

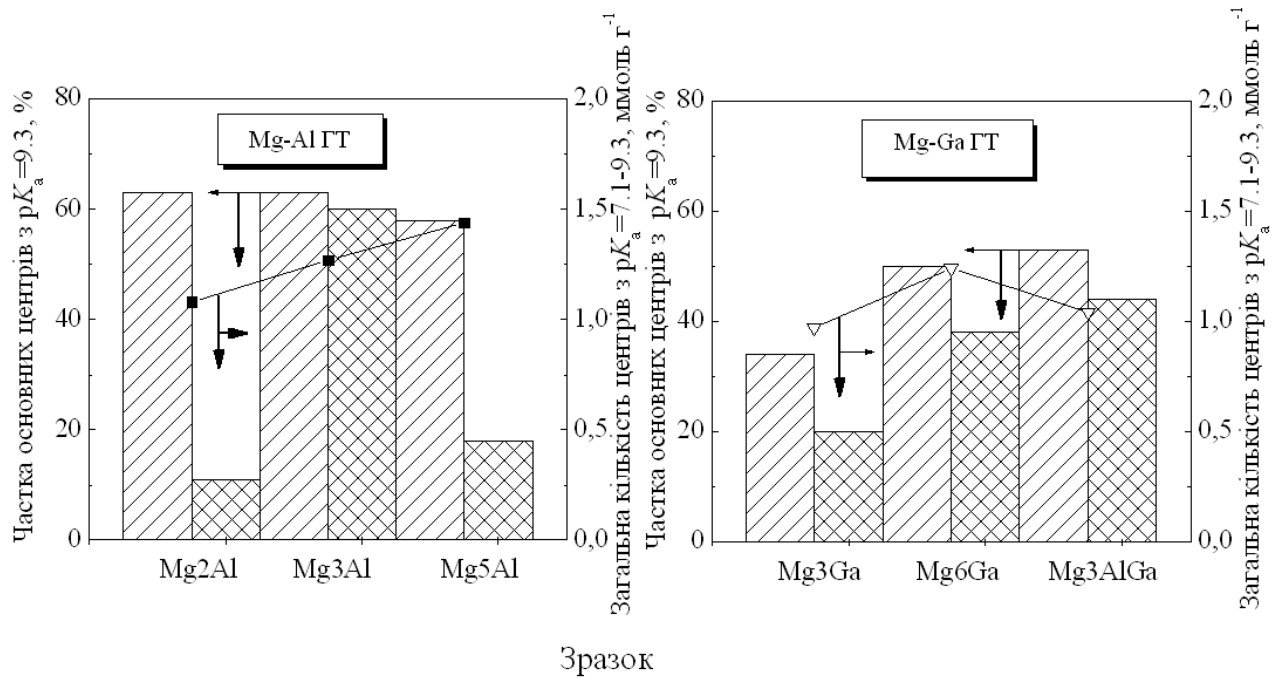


Рисунок 5.6 - Основні властивості ГТ, прожарених при 773 К (▨) та частково гідратованих (▩).

Це призводить до зменшення щільності основних центрів, забезпечуючи тим самим пояснення зменшення основності для Mg2Al зразка (рис. 5.6). При Al^{3+} зменшені концентрації ($0,2 < x < 0,5$), вбудовується більша кількість іонів Al^{3+} в матрицю MgO. Це дає змішаний оксид із збільшеною кількістю дефектів поверхні [536]. Як наслідок сусідні аніони кисню стають координаційноненасиченими, в результаті чого створюються поверхневі групи з більш високою основністю. Це спостерігається для Mg3Al ($x = 0,25$) з центрами більшої основності (рис. 5.6). Яка менша щільність основних центрів зразка Mg5Al може бути пов'язана з наявністю збагаченої алюмінієм поверхневої фази, ймовірно, AlO_y [541]. Така фаза охоплює пари Mg-O та призводить до зниження концентрації поверхневих аніонів O^{2-} , відповідальних за сильні основні центри [544].

Збільшення температури прожарювання від 773 до 873 К призводить до зниження основності Mg-Al ШПГ. Це, ймовірно, за рахунок більш значної сегрегації при високих температурах. Для зразка Mg3Al таке зниження є менш вираженим, ніж для інших Mg-Al ШПГ.

Взаємодія молекул H_2O з центрами O^{2-} може призвести до переважного блокування цих центрів, викликаючи зменшення загальної основності. У той же час з'являються Бренстедівські основні центри у зв'язку з утворенням нових ОН груп [545]. Обидва ці фактори значно змінюють основні властивості поверхні зразків.

Взаємодія зразків з молекулами води впливає на основні властивості змішаних оксидів, отриманих після термічної обробки Mg-Al ШПГ при 773 К (рис.5.6, зліва). Сильні центри ($pK_a = 9,3$) майже зникають у Mg_2Al , для Mg_3Al їх частка дещо знижується, в той час як Mg_5Al втрачає близько 50 % таких основних центрів. Це супроводжується збільшенням вкладу слабких центрів. Аналогічна ситуація спостерігається для змішаних оксидів, отриманих в результаті температурної обробки Mg-Al ШПГ при 873 К. Базуючись на отриманих даних ми попередньо класифікували основність зразків з частково гідратованою поверхнею, зважаючи на кількість і щільність сильних основних центрів на їх поверхні, і встановили, що вона змінюється наступним чином: $\text{Mg}_3\text{Al} > \text{Mg}_5\text{Al} > \text{Mg}_2\text{Al}$.

5.2.2. Mg-Ga шаруваті подвійні гідроксиди

Основні центри ($pK_a = 7,1 - 9,3$) не виявлені для непрожарених Mg-Ga ШПГ. Термічна обробка галій-вмісних зразків призводить до подібних закономірностей як і для Mg-Al ШПГ. Чим більше атомне відношення Mg/Ga, тим більша кількість основних центрів (рис. 5.6, справа) . Проте, це відношення менше, ніж у випадку Mg-Al ШПГ, в той час як щільність центрів дещо більша. Останнє обумовлено більш низькою площею поверхні зразків Mg-Ga.

В роботі [546] автори відмітили, що Mg-Ga ШПГ при термообробці 523 К, демонструє сильну основність, яка зменшується зі збільшенням температури прожарювання. Найбільша щільність основних центрів дійсно спостерігається для таких зразків (табл. 5.2), яка обумовлена їх малою площею поверхні. На відміну від даних представлених в [546], підвищення температури від 523 до

773 К призводить до утворення сильних основних центрів, що проявляється збільшенням як загальної кількості основних центрів, так і фракції сильних основних центрів (табл. 5.2). Незважаючи на те, що площа поверхні збільшується з підвищенням температури прожарювання, щільність основних центрів в значній мірі не змінюється. Підвищення температури прожарювання до 873 К також призводить до зміни основності Mg-Ga ШПГ. Щільність основних центрів в зразках з великим вмістом Ga знизилася незначно, тоді як змішані оксиди, де вміст галію нижчий (Mg_6Ga), поведуться як правило, навпаки (табл. 5.2). Цей висновок збігається з інформацією, представленою у роботі Lopez-Salinas і співавт. [537]. Автори помітили промотуючий вплив невеликої кількості Ga^{3+} на формування середніх та сильних основних центрів прожарених Mg-Ga ШПГ. Як вказувалося раніше, тільки незначна частина іонів Ga^{3+} розчиняється в матриці MgO в змішаних оксидах, які утворюються. Виходячи з цього, найбільшу кількість таких іонів можна очікувати для зразка Mg_6Ga ШПГ. Тому, збільшення його основності (табл.5.2, рис. 5.6, справа) можна віднести до зростання структурного або поверхневого розладу, викликаного вбудовуванням Ga^{3+} в матрицю MgO.

Кількість і щільність основних центрів в Mg_3AlGa зразку, який містить Al^{3+} та Ga^{3+} іони, більше, ніж в Mg_3Ga (табл. 5.2), у якого, в свою чергу, їх менше, ніж у зразку Mg_3Al . Цей висновок добре узгоджується з інформацією, наведеною у роботі [535].

Таблиця 5.2 - Основні властивості синтезованих зразків ГТ

Зразок	T_c (К)	N_b (ммоль Γ^{-1})		ΣN_b (ммоль Γ^{-1}) $pK_a = 7,1-9,3$	D_b (мкмоль m^{-2})		N_b^h (ммоль Γ^{-1}) $pK_a = 9,3$
		$pK_a = 7,1$	$pK_a = 9,3$		$pK_a = 7,1$	$pK_a = 9,3$	
Mg2Al	773	0,399	0,68	1,08	2,34	4,00	0,21
Mg3Al	773	0,47	0,80	1,27	3,62	6,15	0,25
Mg5Al	773	0,53	0,91	1,44	3,42	5,87	0,56
Mg3Ga	523	0,30	0,22	0,52	5,00	3,66	0,18
	773	0,64	0,33	0,97	5,47	2,73	0,24
	873	0,48	0,37	0,85	4,48	3,45	0,29
Mg6Ga	523	0,29	0,25	0,54	4,67	4,03	0,16
	773	0,62	0,62	1,24	4,80	4,80	0,48
	873	0,46	0,57	1,03	4,20	5,20	0,55
Mg3AlGa	773	0,30	0,74	1,04	2,41	5,96	0,46
	873	0,52	0,38	0,90	4,85	3,62	0,33

T_c - температура прожарення, N_b - кількість основних центрів, ΣN_b - сума основних центрів з $pK_a = 7,1$ і $pK_a = 9,3$.

D_b - щільність основних центрів, N_b^h - кількість основних центрів з $pK_a = 9,3$ в частково гідратованих зразках.

Прожарювання цього зразка при 873 К призводить до виникнення менших основних центрів, ніж для чистих зразків Mg-Ga ШПГ, що можна віднести до зниження вкладу сильних основних центрів в загальній основності (табл. 5.2).

Часткова гідратація Mg-Ga зразка знижує кількість сильних центрів (рис.5.6, справа). За аналогією з Mg-Al ШПГ, утворені таким чином центри можуть розглядатися як Бренстедівські основні центри. Підвищення температури прожарювання від 773 до 873 К, істотно змінює ситуацію в основності Mg_3AlGa . Це може бути пов'язано з особливостями змішаних оксидів, отриманих з Mg-Ga ШПГ при прожаренні $T > 773$ К.

MgO, отриманий прожарюванням $Mg(OH)_2$ при 773÷873 К, показує більшу кореляцію між основними центрами і $pK_a=7,1$ порівняно з змішаними оксидами, отриманими з ШПГ. Основність MgO зростає із збільшенням температури прожарювання, що відомо з літератури [537]. Незалежно від температури прожарювання, оксид Ga_2O_3 має низьку основність і містить невелику кількість основних центрів.

5.2.3. Застосування шаруватих подвійних гідроксидів в реакції гідролізу нітрилу до амиду за участі пероксиду водню

Сучасна фармацевтична промисловість широко використовує аміди та їх похідні для створення лікарських препаратів. Аміди є структурним фрагментом великої групи лікарських препаратів. Світове виробництво лише акриламиду становить мільйони тон на рік. Основним процесом синтезу є парофазний або рідкофазний гідроліз відповідних нітрילів [547].

Селективний гідроліз нітрילів до амідів відбувається в м'яких умовах за участі гетерогенних каталізаторів. Дотепер для здійснення цього процесу застосовували мінеральні кислоти, луки в поєднанні з пероксидом водню, оксид натрію в диметилсульфоксиді, діоксид марганцю, фторид калію, нанесений на оксид алюмінію [548, 549].

Цей процес детально дослідив Віберг [550], прийшовши до висновку, що за участі каталізатору генерується із H_2O_2 гідропероксидний аніон (OOH^-), який в свою чергу селективно взаємодіє з нітрилом. Це спонукало дослідити реакційну здатність деяких шаруватих подвійних гідроксидів, як основних каталізаторів, для гідролізу нітрила до аміду, з метою встановлення кореляції між активністю, і основновністю цих матеріалів. Для цієї мети були використані Al- і Ga- вмісні матеріали.

У відсутності каталізатора і в молярному співвідношенні H_2O_2 /нітрил в межах 2÷5, перетворення нітрилу не протікає при 313÷353 К, навіть при більш тривалому часі реакції (24 год).

Відсутність дифузійних обмежень було доведено попередніми каталітичними випробуваннями, проведеними у відповідності до описаних процедур [551], з використанням різної кількості каталізатору, розміру частинок і швидкості перемішування. Зразки перед застосуванням прожарювались при 773 або 873 К, оскільки повітряно-сухі ШПГ мали низьку ступінь перетворення (<7%) бензонітрилу (БН). Початкова швидкість реакції і загальне перетворення нітрилу, пропорційно масі каталізатору змінювали (від 0,01 до 0,1 г), для частинок з розміром <0,3 мм і швидкості перемішування від 600÷800 об. хв⁻¹. Це вказує на те, що кінетика реакції не залежить від зовнішніх обмежень, пов'язаних з масопередачею у цьому діапазоні кінетичних параметрів. Низькі значення модуля Вайса [552] вказують на відсутність внутрішніх дифузійних обмежень. Тому всі подальші експерименти проводилися з використанням наважки каталізатора 0,040 г з розміром частинок <0,3 мм і швидкістю перемішування 800 об. хв⁻¹.

Молярне співвідношення H_2O_2 /нітрил варіювалося від 2 до 5. Ніяких змін в перетворенні БН не спостерігається у співвідношеннях > 4 для будь-якого з каталізаторів. При більш низькому коефіцієнті початкова швидкість реакції залишається на такому ж рівні, як при більш високих коефіцієнтах. Наприклад, високий рівень перетворення досягається для Mg-Ga при співвідношенні 2 і незначно відрізняється для мольного співвідношення 3 або

4. Це вказує на необхідність оптимізації цього параметру для кожного конкретного каталізатору, для отримання найбільшого виходу аміду. З точки зору практичного використання важливо досягти максимальної ефективності по конверсії пероксиду водню. Всі каталізатори були випробувані при співвідношенні H_2O_2 /нітрил рівним чотирьом.

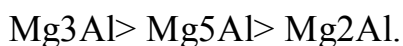
Перетворення БН на ШПГ значно збільшувалося з температурою. Однак, коли реакцію проводили при 353 К, спостерігалось утворення невеликої кількості бензойної кислоти, в той час як при 343 К кислоти виявлено не було. Отже, для запобігання утворення небажаного побічного продукту всі подальші експерименти проводилися при оптимальній температурі 343 К.

Кінетика гідролізу БН - псевдо-першого порядку по відношенню до бензонітрилу (рис. 5.7). Якщо припустити, що механізм реакції аналогічний гомогенному процесу [550], то перший крок реакції на поверхні гетерогенного каталізатору імовірно є відрив протону від H_2O_2 на його основних центрах.

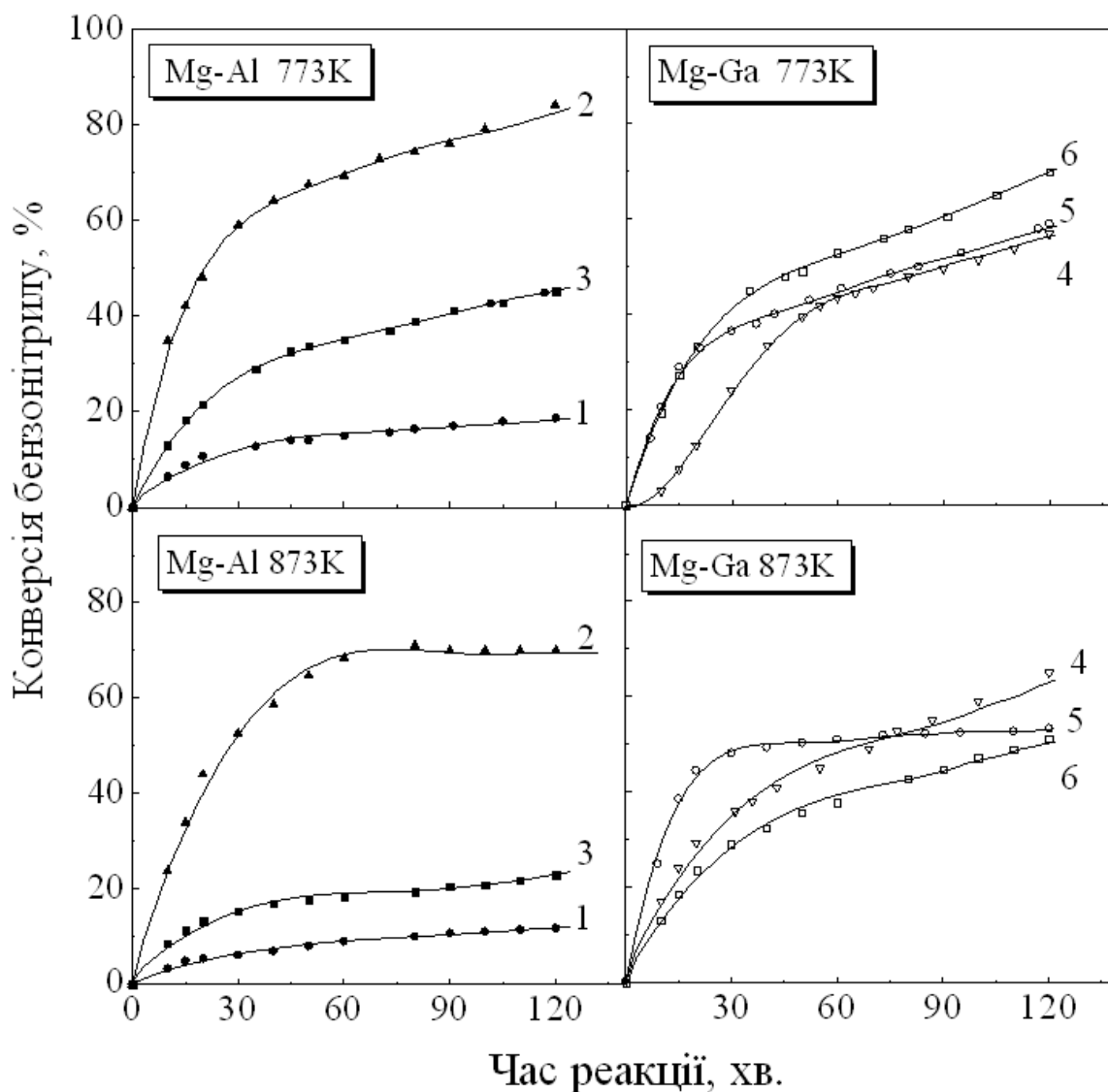
Перетворення бензонітрилу в залежності від тривалості реакції представлено на (рис. 5.7). Швидкість реакції перетворення БН зростає протягом 30-40 хв., надалі стає повільнішою протягом тривалого часу реакції. Зокрема, Mg_3Al і Mg_6Ga прожарені при 873 К, мають дуже низькі швидкості реакції. Зменшення швидкості реакції можна пояснити отруєнням каталізатору основних центрів протоном в результаті депротонування H_2O_2 .

Аналізуючи результати, представлені на рис. 5.7 і таб. 5.3 можна відмітити, що:

1. Для змішаних оксидів Mg-Al початкова активність та загальне перетворення через 2 год зменшується в наступному порядку:



Каталізатори, отримані прожарюванням при 873 К, виявляють більш низький рівень активності, що обумовлено меншою площею їх поверхні (рис. 5.4).



1 – Mg_2Al ; 2 - Mg_3Al ; 3 - Mg_5Al ; 4 - Mg_3Ga ; 5 - Mg_6Ga ; 6 - Mg_3AlGa .

Рисунок 5.7 – Гідроліз бензонітрилу до бензоаміду за участі пероксиду водню на зразках ШПГ, прожарених при різних температурах.

2. Для змішаних оксидів Mg-Ga ситуація складніша. Початкова активність для зразка з низьким вмістом Ga, Mg_6Ga вища при обох температурах випалу. Проте, по відношенню до загальної конверсії через 2 год, спостерігаються практично однакові результати для обох матеріалів, прожарених при 773 К, в той час як активність Mg_3Ga перевищує Mg_6Ga , прожарених при 873 К. Це в значній мірі через те, що швидкість реакції стає дуже низькою після 45 хв. для Mg_6Ga .

Таблиця 5.3 - Конверсія бензонітрилу (X) на синтезованих зразках ШПГ

Зразок	T_c, K	X 2 год, моль, %	X/S , моль $г\ м^{-2}$
Mg2Al	773	19	0.11
Mg3Al	773	82	0.63
Mg5Al	773	45	0.29
Mg3Ga	773	56	0.48
	873	65	0.61
Mg6Ga	773	59	0.46
	873	54	0.50
Mg3AlGa	773	70	0.56
	873	51	0.49

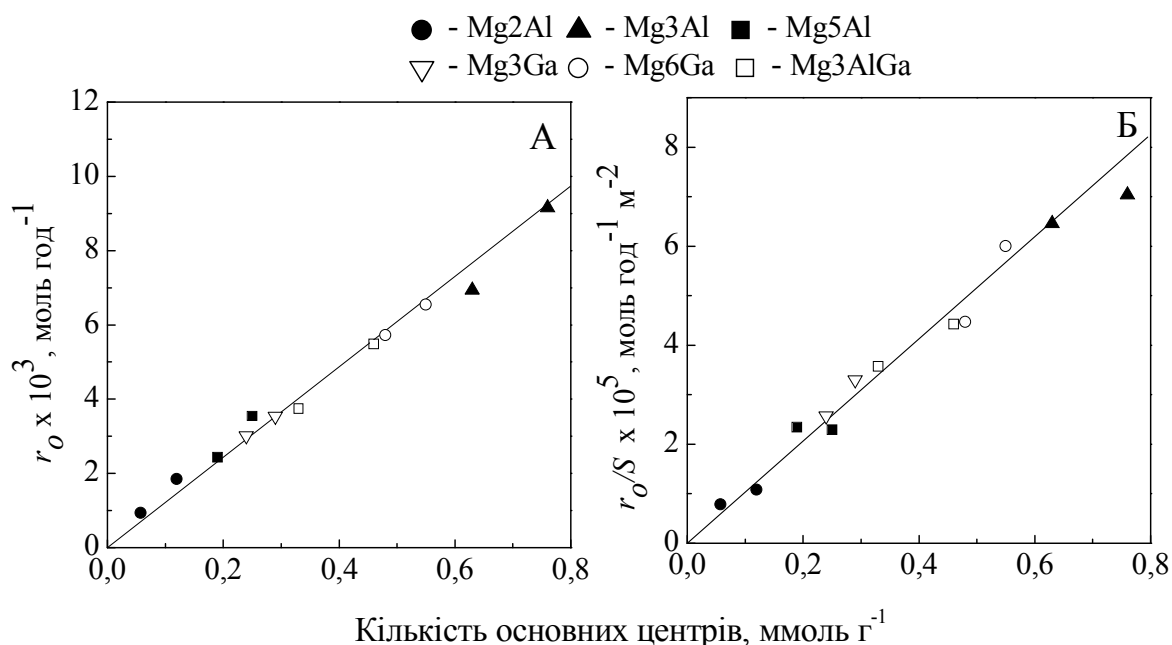
T_c : температура прожарювання. X – конверсія через 2 год реакції, X/S : конверсія, віднесена до питомої поверхні зразка.

3. Додавання невеликої кількості Al^{3+} сприяє підвищенню активності каталізатора Mg-Ga прожареного при 773 К. Однак, температурна обробка при 873 К різко знижує його активність, на відміну від зразків, які містять тільки Ga. Зразок Mg3AlGa стає ще менш активним, ніж Mg-Ga. Незалежно від температури Ga_2O_3 виявився малоактивним каталізатором (<5%).

4. Mg3Al і Mg3AlGa ШПГ, прожарені при 773 К дають найкращу загальну каталітичну активність по відношенню до загальної конверсії бензонітрилу в бензамід після 2 год реакції.

Порівнюючи ці дані можна сказати, що основні властивості каталізатора сильно залежать від температурної обробки та хімічного складу. Оптимуму в каталітичній активності, швидше за все, можна досягти, отримуючи каталізатори з оптимальною щільністю та кількістю Бренстедівських основних центрів, утворених на початку реакції через взаємодію молекул води з поверхневими O^{2-} центрами, отриманими при

термолізі ШПГ. Це ствердження може бути доведене, якщо активність корелює з кількістю та щільністю основних центрів в частково гідратованих зразках (рис. 5.8 А і Б).

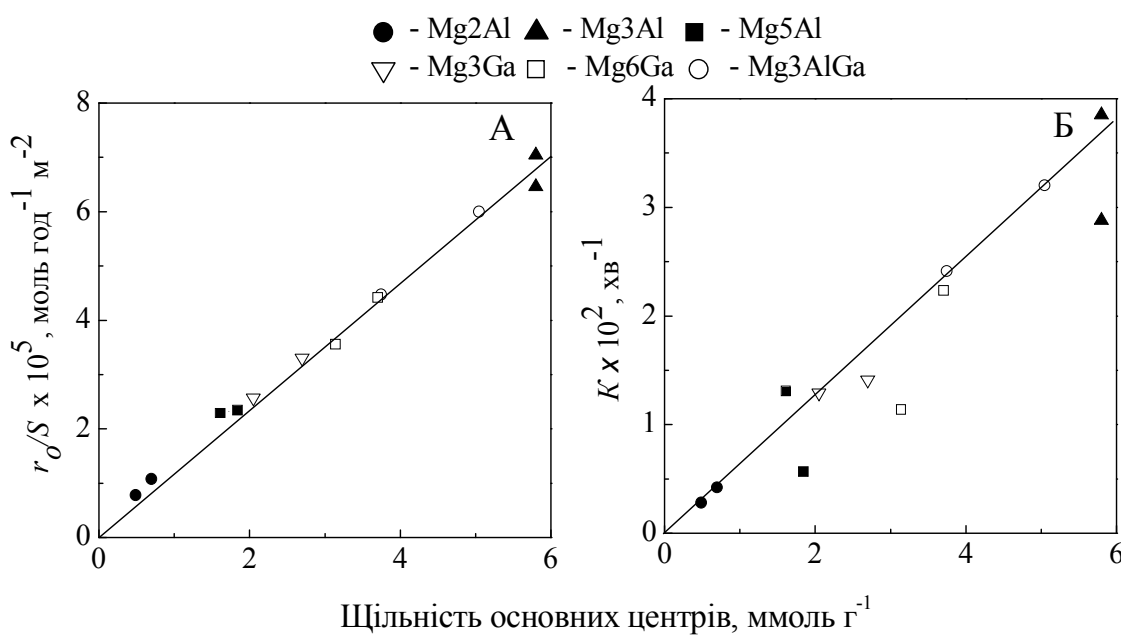


r_0 - константа початкової швидкості реакції, r_0/X - початкова швидкість реакції на одиницю площі поверхні, K - константа швидкості реакції, відповідно.

Рисунок 5.8 – Співвідношення між каталітичною активністю та основністю в реакції гідролізу бензонітрилу в бензоаміду за участі пероксиду водню в порівнянні з кількістю основних центрів зразків з $pK_a=9,3$.

Лінійна залежність, отримана між початковими швидкостями реакції і константами швидкості реакції від суми і щільності центрів з $pK_a = 9,3$.

Результати, віднесені до площі питомої поверхні частково гідратованих зразків, становлять меншу кореляцію між швидкістю реакції та щільністю центрів (рис. 5.9, А і Б).



r_0 - константа початкової швидкості реакції, r_0/X - початкова швидкість реакції на одиницю площі поверхні, K - константа швидкості реакції, відповідно.

Рисунок 5.9 – Співвідношення між каталітичною активністю та основністю в реакції гідролізу бензонітрилу в бензоаміду за участі пероксиду водню в порівнянні з щільністю основних центрів зразків з $pK_a=9,3$.

Наявність слабких кислотних центрів Льюїса в кальцинованих ШПГ, що утворюються з катіонів Al^{3+} , Ga^{3+} і Mg^{2+} , добре досліджена [537-539]. Вони грають негативну роль у реакції гідролізу нітрилу. Не виключено, що ООН- іони, створені на основних центрах розкладаються, утворюючи менш реакційноздатні гідроксильні аніони [553]. Цим можна пояснити, поряд з іншими факторами, низьку активність Mg2Al зразка.

Була вивчена також здатність регенерації ШПГ після застосування у гідролізі нітрилу. У всіх випадках каталізатори можна регенерувати шляхом термічної обробки на повітрі протягом 5 год при 773К. Зразки практично не втрачають первісної активності.

Висновки до розділу 5

Карбонатні шаруваті подвійні гідроксиди Mg-Al та Mg-Ga з добре окристалізованою структурою гідроталькіту і однорідним розподілом іонів Al^{3+} та Ga^{3+} синтезовані золь-гель методом. Гідроталькітоподібні матеріали отримані за методикою співосадження солей нітратів металів за участю карбонат аніонів - компенсаторів. Окрім цього, результати свідчать про те, що фізико-хімічні, текстурні властивості цих матеріалів залежать від їх хімічного складу, природи трьохвалентного структуроутворюючого катіону та умов термічної обробки. У свою чергу це відкриває широкі можливості впливу на кислотно-основні властивості синтезованих гідроталькітів. Змішані оксиди, отримані після прожарювання шаруватих подвійних гідроксидів при 773-873 К, можна розглядати як оксидні матеріали з властивостями твердих лугів.

Базові властивості змішаних оксидів сильно залежать від хімічного складу та температури прожарювання, яка має ключове значення в активності основних центрів. Це можна віднести до регулюючої ролі температури на кислотно-основні властивості поверхні отриманих зразків. Бренстедівські основні центри середньої сили ($pK_a = 9,3$), утворені при взаємодії O^{2-} з адсорбованою водою, можна розглядати як найбільш імовірні активні основні центри.

Шаруваті подвійні гідроксиди є активними і селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрילів до амідів в м'яких умовах у присутності H_2O_2 .

Кращі каталітичні перетворення забезпечуються Mg-Al ШПГ з атомним відношенням $Al/(Al+Mg) = 0,25$, Mg-Al, Ga ШПГ, і прожарені при 773 К та зразки, які містять Ga в структурі з відношенням $Ga/(Ga+Mg) = 0,12$ і прожарені при 873 К.

Основні властивості змішаних оксидів сильно залежать від хімічного складу та температури прожарювання, яка має ключове значення в каталітичній активності в гідролізі нітрилу.

Дезактивація каталізаторів в цій реакції, в першу чергу, проходить через нейтралізацію основних активних центрів протонів, які утворюються при депротонуванні пероксиду водню. Каталізатори можуть бути регенеровані шляхом термічної обробки.

РОЗДІЛ 6

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ МОДИФІКУВАННЯ
НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Створення матеріалів з принципово новими характеристиками нерозривно пов'язане з отриманням нанорозмірних систем. Це стало можливим завдяки розробці цілого ряду нових методів, які дозволяють синтезувати структури з властивостями, регульованими на атомно-молекулярному рівні і не досяжні для структурно-однорідних матеріалів.

Унікальні властивості діоксиду титану, особливо частинок нанорозмірного рівня, використані для вирішення важливих енергетичних та екологічних проблем, викликали останнім часом безпрецедентно велику кількість наукових праць, пов'язаних із синтезом та модифікацією цього матеріалу, дослідженням його фізико-хімічних властивостей та пошуку шляхів практичного застосування [363, 369, 554,555].

Таким чином, синтез і стабілізація нанодисперсних форм TiO_2 є викликом для науки і практики [363, 366-369,552]. Найпопулярніший метод синтезу дисперсних оксидів металів, включаючи TiO_2 , є їх осадження з розчинів відповідних солей з аміаком, лугами і карбонатами лужних металів. Результати численних досліджень показали, що мінімальний розмір первинних частинок не залежить від природи осаджувача, рівний ~ 45 нм [556] Залежно від умов синтезу первинні частинки об'єднуються з утворенням різних розмірів агрегатів. Ступінь агрегації залежить від багатьох факторів і знаходиться під контролем умов синтезу. Зміна температури, часу синтезу і рН середовища дозволило отримати діоксид титану з різним фазовим складом, а саме аморфний TiO_2 , анатаз, рутил та брукіт. Схожі проблеми виникають при синтезі нанорозмірних частинок металів.

Способи отримання наночастинок металів сьогодні продовжують інтенсивно розвиватися. В даний час відомі два основних способи отримання нанорозмірних частинок [557, 558]:

1) фізичний, який включає термічне випаровування наночастинок при обробці електричною дугою, лазером, плазмою і т.д., конденсацію вихідного матеріалу у вакуумі, механохімічна диспергація, електроерозія, літографія;

2) хімічний, що полягає в отриманні частинок металів методами: синтез в зворотних міцелах, на межі розділу фаз термічного або радіаційного відновлення металвмісних сполук, розкладання при впливі ультрафіолету, ультразвуку або золь-гель методу.

На жаль, більшість відомих на сьогоднішній день методів дозволяють отримувати наночастинки з широким розподілом за розмірами і формою. Ретельний контроль параметрів реакції, таких як час, температура процесу, швидкість перемішування, концентрація реагентів і стабілізуючих добавок дозволяють звужити розподіл за розмірами наночастинок, але не завжди до потрібних розмірів.

Зважаючи на це нами було запропоновано синтез TiO_2 , який допоміг вирішити проблему агрегації оксидних частинок та розробити новий спосіб стабілізації наночастинок благородних металів.

6.1. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного TiO_2

Рентгенівські дифрактограми щойно приготовленого діоксиду титану, отриманого гідролізом ізопропоксиду титану (IV), представлені на рис. 6.1. Свіжоосаджений гель, прогрітий при 358 К, проявляє аморфний характер та має слабо окристалізовану фазу анатазу, про що свідчать характерні базальні відображення при кутах Брегга (2Θ) 25 -27; 48 - 49 (рН середовища при синтезі 6÷7).

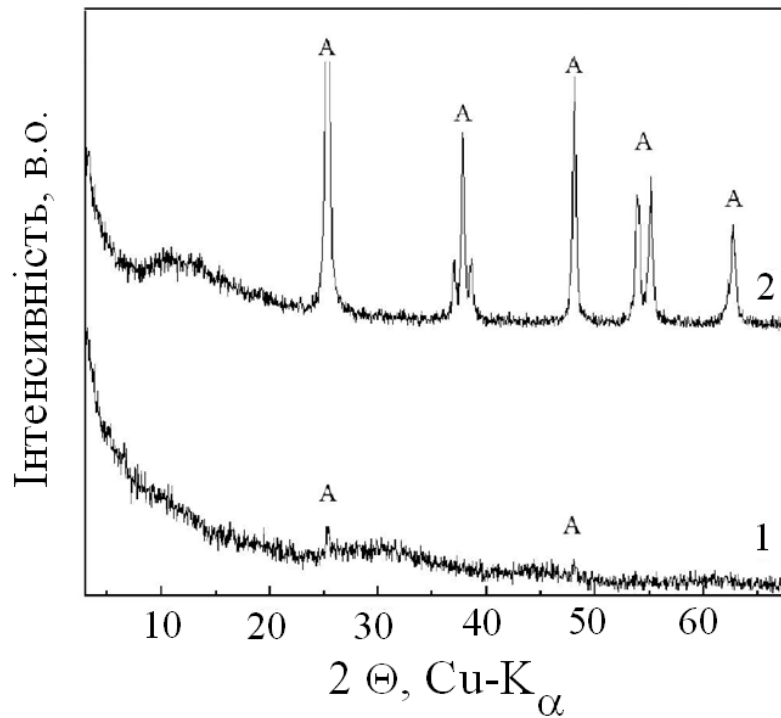


Рисунок 6.1 - Рентгенівські дифрактограми зразків діоксиду титану: вихідний зразок, прогрітий при 358 К TiO_2 (1); TiO_2 , прожарений при 773 К (2); А - фаза анатазу.

Надалі синтезований зразок прожарювали кожні 100 К і рентгенограми мали аморфний вид до 573 К, з чого можна зробити висновок про те, що більшість хімічних процесів, що відбуваються до 573 К, здебільшого пов'язані з видаленням різних хемосорбованих гідроксильних груп або надлишкової вологи. Тим не менш, підвищення температури обробки до 773 К показує базальні відображення, відповідні до фази анатазу (рис, 6.1, 2). Результат аналогічний, описаному в літературі, де зростання фази анатазу TiO_2 починається при температурі прогріву 673 К. Подальше підвищення температури призводить до чітко визначених рентгенограм фази анатазу, що вказує на швидке зростання кристалітів в структурі діоксиду титану.

Його термічна обробка при 773 К призводить до збільшення впорядкованості кристалічної структури і появи основних базальних відображень, характерних для модифікації TiO_2 анатазу, що добре узгоджується з літературними даними [364]. Тим не менш, також було відзначено невеликий

пік близько $2\Theta = 30,5^\circ$, що відповідає фазі брукиту. Із літератури відомо, що при ретельному аналізі рентгенограм нанокристалічного TiO_2 у формі анатазу можна виявити невеликі кількості фази брукиту поряд з фазою анатазу [559-561].

Спектр поглинання синтезованого TiO_2 (рис. 6.2) має в УФ області перший максимум збудження поглинання при довжині хвилі (λ) 338 нм. Емісійні спектри фотолюмінесценції (рис. 6.3) мають максимум смуги при $\lambda=397$ нм для збудження $\lambda=320$ нм. Енергія забороненої зони синтезованих TiO_2 наночастинок – 3,12 еВ, що відповідає довжині хвилі фотолюмінесценції при максимумі емісії 397 нм.

При золь-гель синтезі в результаті гідролізу $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ в суміші води та 2-пропанолу надлишок розчинника спонукає до полімеризації цієї системи та веде до утворення твердих частинок діоксиду титану. Надалі проходить процес старіння, який може сприяти формуванню фази анатазу TiO_2 .

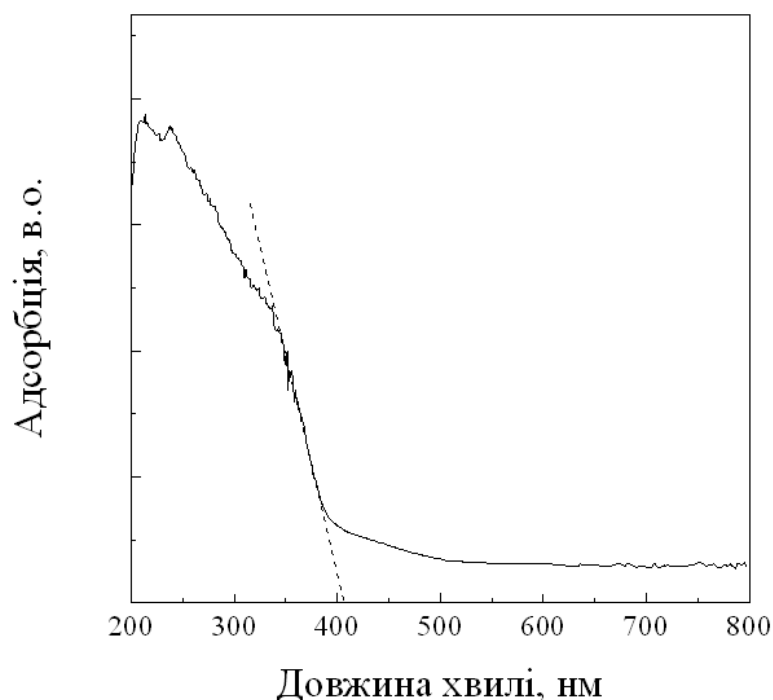


Рисунок 6.2. УФ-спектри поглинання нанокристалів синтезованого TiO_2 .

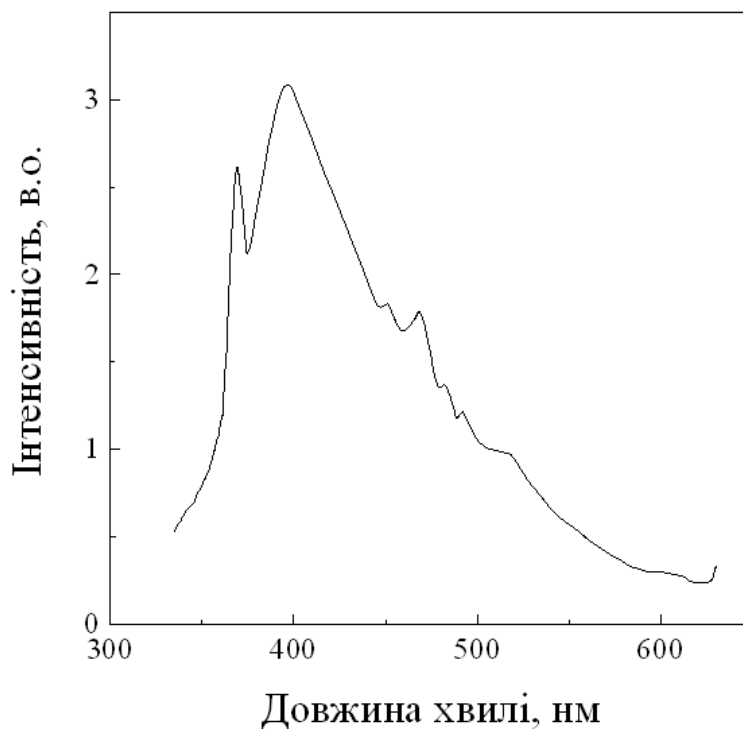


Рисунок 6.3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалічного діоксиду титану.

В результаті повільного введення води під час синтезу процес формування $\text{Ti}(\text{OH})_4$ проходить в чотири етапи, що в свою чергу сприяє низькій швидкості гідролізу та веде до утворення дрібних частинок. Тривалий час температурної обробки при 358 К в процесі старіння гелю сприяє уникнення агломерації наночастинок в період кристалізації TiO_2 .

Після аналізу отриманих даних, ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 6.4) за допомогою рівняння БЕТ було з'ясовано, що питома поверхня отриманого TiO_2 $S_{\text{БЕТ}}=350 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Розмір частинок TiO_2 розраховано за рівнянням Стонехорта [562], і він складав 6 нм. Після кальцинації зразка при температурах $> 673 \text{ К}$ питома поверхня зменшується до $60\text{-}90 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, що пов'язано імовірно, із спіканням частинок діоксиду титану [563].

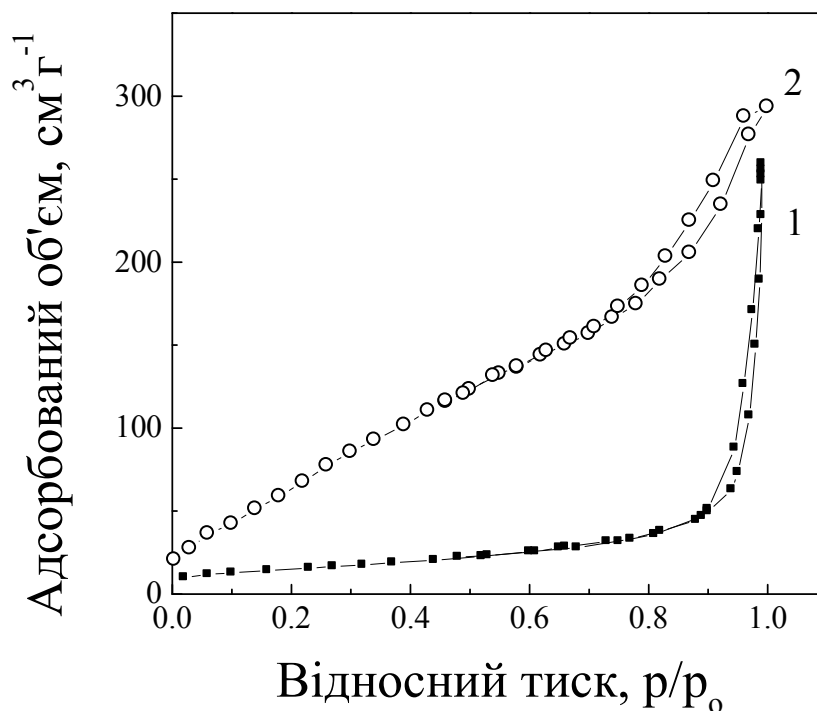


Рисунок 6.4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту синтезованого TiO_2 : 1 - зразок порівняння TiO_2 (Degussa P25), 2 - щойно приготовлений TiO_2 .

На ІЧ-спектрі (рис. 6.5) присутні коливання, характерні для діоксиду титану. Смуга поглинання $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ вказує на присутність гідроксильних груп (деформаційне коливання), що пов'язано з наявністю адсорбованої води навколишнього середовища [564]. Спектр поглинання близько 1630 cm^{-1} можна віднести до гідроксильних коливань (поза площинні віялове) груп поверхні діоксиду титану [565].

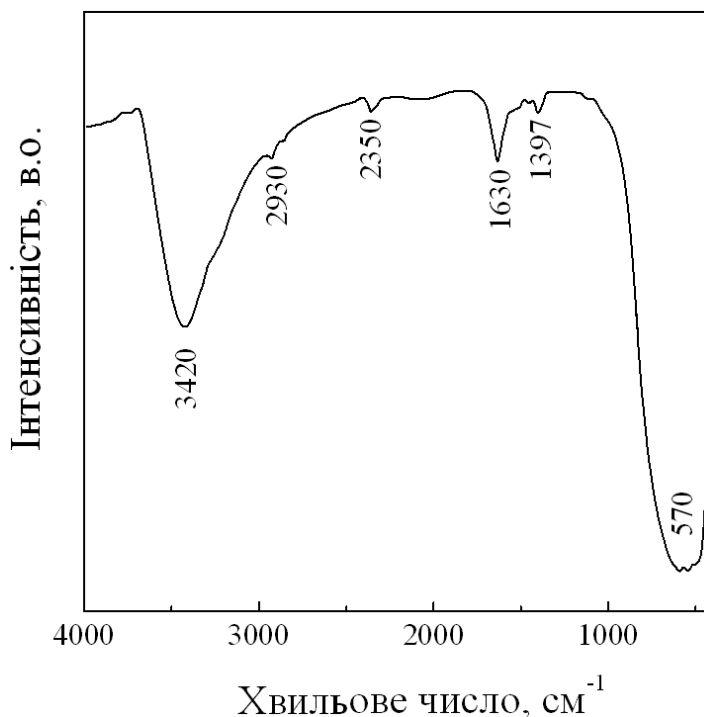


Рисунок 6.5. ІЧ-спектр TiO₂.

Запропонований метод синтезу діоксиду титану має ряд переваг, таких як:

- не гідротермальний синтез при низьких температурах;
- високий ступінь чистоти попередників;
- однорідність отриманого продукту;
- низька температура трансформації в інші ізоморфні форми;
- простота виготовлення багатокомпонентних матеріалів;
- контроль розміру частинок і їх форми.

6.2. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного TiO₂, модифікованого оксидами лантану та церію

Для детального вивчення впливу рідкоземельного елемента на структурні та текстурні параметри синтезованого діоксиду титану синтезовано зразки з 2 та 4 % вмістом допантів, легуючих оксидів.

Рентгенограми порошкоподібних зразків діоксиду титану, допованих рідкоземельними оксидами лантану та церію, приготовлених гідролізом тетрапроксиду титану, показані на рис. 6.6. Після аналізу базальних відбивань можна констатувати, що всі отримані матеріали містять одну фазу TiO_2 -анатаз (PDF 21-1272). Жодна інша фаза діоксиду титану не виявлена та базальні відбивання рідкоземельних оксидів відсутні. Розширення дифракційних максимумів вказує на невеликий розмір синтезованих частинок оксиду. Середній розмір кристалітів розраховували з піка половини ширини (ν), використовуючи рівняння Шеррера [566]. Ширину піка вимірювали при половині максимальної інтенсивності. Розмір кристалітів розраховували з площини дифракції d_{101} . У допованих зразків розмір дещо зменшується з номінальним вмістом рідкоземельного елемента (RE) та збільшується в порівнянні з недопованим TiO_2 . Зменшення розміру частинок (легованих зразків) може бути пов'язано з наявністю в загальній масі структури оксиду акцептора та зв'язків RE-O-Ti, які інгібують ріст кристалічних зерен (табл. 6.1). Параметри елементарної комірки (a) і (c) збільшуються при вищому вмісті рідкоземельного елемента і цей факт вказує на можливість включення цих іонів в ґратку анатазу.

Площа питомої поверхні розрахована за рівнянням БЕТ. Для зразків, які містять RE, $S_{\text{БЕТ}}$ залежить від кількості легованих оксидів в структурі TiO_2 , найбільшу площу поверхні ($280 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) має зразок, позначений як Ce_2TiO_2 (табл. 6.1). З точки зору форми ізотерми адсорбції у всіх зразків її можна віднести до I типу з петлею гістерезису типу (A) [567].

Тип гістерезису обумовлено головним чином циліндричними порами, відкритими з обох кінців, мікропористий розподіл пор за розмірами становить ~ 6 нм. Результати розрахунків за методом ВЖН з використанням десорбційних даних вказують на мікропористу структуру синтезованих зразків, показують загальний об'єм пор, розподіл і площу пор, легованих Ce^{4+} та La^{3+} матеріалів. Діоксид титану, легований Ce^{4+} , має невелику кількість мезопор (~ 5 нм).

Таблиця 6.1 - Експериментальні умови, розмір кристалітів, параметри елементарної комірки a і c , питома поверхня S_{BET} , загальний об'єм пор $V_{заг.}$ та енергія забороненої зони (E_{bg}) синтезованих зразків

Зразок	TiO ₂	La1TiO ₂	La2TiO ₂	Ce1TiO ₂	Ce2TiO ₂	
Кількість допанту, моль	-	0,013	0,027	0,0129	0,026	
Кількість допанту, %	-	2	4	2	4	
Розмір частинок, нм	4,21	4,85	5	4,7	3,85	
Параметри комірки Å	a	3,7862	3,7963	3,7971	3,7988	3,8055
	c	9,5148	9,5201	9,5137	9,5025	9,5088
S_{BET} , м ² г ⁻¹	213	208	175	228	280	
Діаметр пор, нм	1,7	1,7	1,7	1,8	1,7	
$V_{заг.}$, см ³ г ⁻¹	0,19	0,26	0,17	0,23	0,28	
E_{bg} , еВ	3,20	2,95	2,75	3,15	3,15	

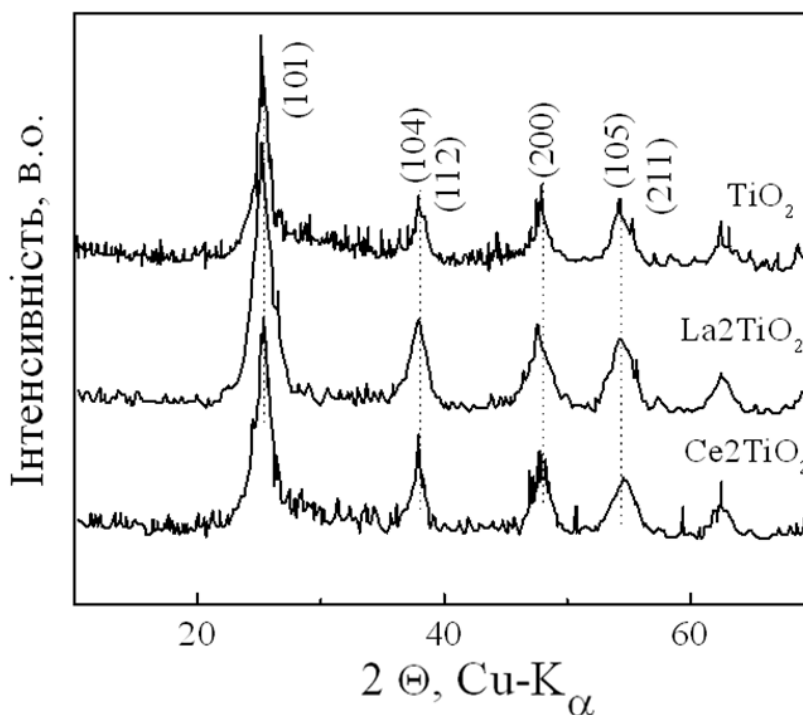


Рисунок 6.6 - Рентгенівські дифрактограми синтезованого діоксиду титану, допованого оксидами церію та лантану.

На рис. 6.7 представлені УФ-спектри поглинання приготуваних зразків, легуваних Ce^{4+} та іонами La^{3+} , відповідно. Спектри допованих зразків зміщуються в довгохвильову частину спектру, при цьому зміщується і перехід забороненої зони. Червоне зміщення цього типу можна віднести до переносу заряду між іонами рідкоземельних елементів, їх (f) електронів до зони провідності TiO_2 або його валентної зони [568]. Зсув поглинання до хвиль з більшою довжиною залежить від кількості рідкоземельного металу який входить до кристалічної ґратки TiO_2 .

На основі даних, отриманих із УФ-спектроскопії дифузного відбиття, можна провести оцінку енергії забороненої зони синтезованих зразків оксиду титану. По-перше, щоб встановити тип переходу в синтезованих зразках, необхідно дані поглинання вставити до рівняння 6.1 для отримання прямих переходів забороненої зони.

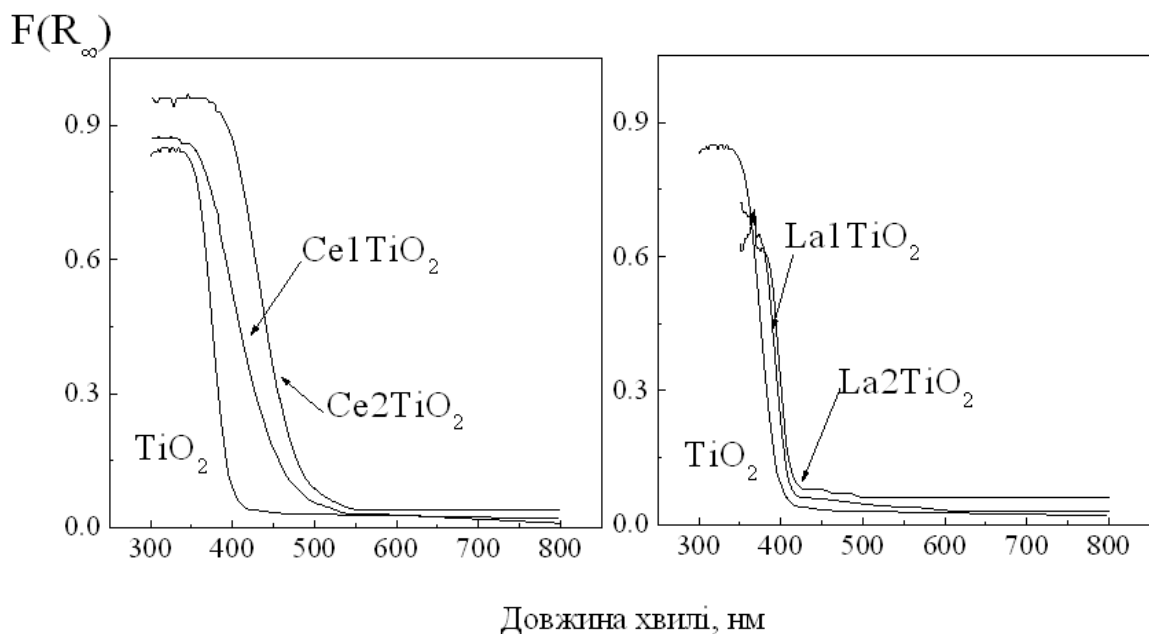


Рисунок 6.7 - УФ-спектри дифузійного відбивання синтезованих зразків діоксиду титану, які містять в структурі оксиди церію та лантану.

Мінімальна довжина хвилі повинна сприяти переходу електрону, енергія переходу електрону залежить від енергії забороненої зони (E_{bg}):

$$E_{bg} = 1240 / \lambda \text{ (eV)}, \quad (6.1)$$

де λ – довжина хвилі в нм [569, 570].

Значення E_{bg} , екстрапольовані на вісь ординат, дають енергію поглинання, які відповідає енергії забороненої зони (таб. 6.1) [570]. Значення енергії забороненої зони зменшується зі збільшенням вмісту рідкоземельних іонів. Щільність кольору підготовлених зразків залежить від вмісту домішок в діоксиді титану, леговані зразки Ce^{4+} мають жовтий колір, тоді як матеріали з La^{3+} білий.

6.3. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного La-TiO_2 та Ce-TiO_2 , допованого металами (Cu, Ag, Au, Pd, Pt)

Для вивчення впливу частинок металів (Cu, Ag, Au, Pd, Pt) на структурні та текстурні параметри синтезованого діоксиду титану, допованого оксидами церію та лантану, було запропоновано синтезувати зразки з 0,5 % вмістом легуючих оксидів (зразки мають маркування як La-TiO_2 та Ce-TiO_2).

Унікальні фізичні і хімічні властивості колоїдних частинок металів нанометрового розміру добре відомі та вони мають широкий спектр практичних застосувань [571]. З точки зору на методи отримання колоїдних частинок металів, можна констатувати, що у кожного із існуючих методів є свої недоліки. Основною проблемою, з якою стикаються дослідники, є стабілізація росту в процесі отримання високоактивних частинок. Один із перспективних методів стабілізації частинок металів нанометрового розміру є метод, запропонований Антоніетті із співроб. [572]. Було запропоновано вводити в систему до моменту утворення частинок триблоксополімер, який буде виконувати функцію міцелоутворювача та стабілізатора утворених частинок. Нами було застосовано триблоксополімер фірми BASF (Pluronic P123) із загальною структурою $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, де EO - оксид етилену, PO - оксид пропілену.

На основі спостережень і отриманих результатів [572, 573] ми запропонували можливий механізм утворення колоїдного срібла в нашій системі (рис. 6.8). По-перше, комплексні іони $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, введені в міцели триблоксополімеру, зв'язуються в псевдокраунефірну структуру [574,575]. Взаємодія між іонами і оксиетиленовими групами порушує зв'язок у комплексі срібла. При цьому в реакційній системі утворюється оксид срібла Ag_2O в присутності невеликої кількості OH^- [576]. При використанні іонів Ag^+ замість $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ як джерела срібла, то в розчині не утворювались OH^- -іони, Ag_2O та колоїдне срібло. З цього можна зробити висновок, що гідроксид-іони відіграють вирішальну роль у формуванні частинок колоїдного срібла.

Ag_2O є напівпровідником з вузькою забороненою зоною близько 2,25 еВ. При опроміненні Ag_2O навколишнім світлом електрони збуджуються в зоні провідності та залишають позаду позитивно заряджені дірки в його валентній зоні. Електрони залучаються до процесу відновлення іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ на поверхні Ag_2O .

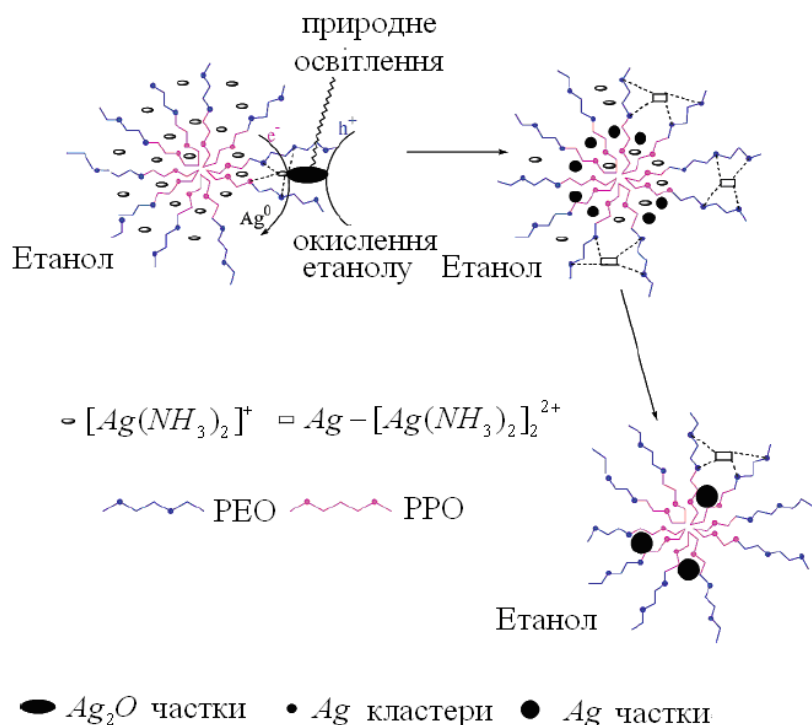
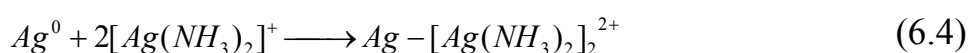


Рисунок 6.8. - Схематичне зображення утворення в процесі фотовідновлення колоїдних частинок срібла за участі триблоксополімеру.

Цей процес подібний до утворення металевого срібла в звичайному процесі фотовідновлення, де галогенід срібла використовують як напівпровідник, при захопленні фотону світла [577]. Кластери срібла формуються шляхом агломерації атомів срібла і іонів $[Ag(NH_3)_2]^+$. Весь процес утворення частинок срібла можна описати таким чином:



Позитивний заряд дірок вступає в реакцію з молекулами етанолу з утворенням іонів H^+ , які реагують з Ag_2O і утворюють наночастинки срібла [576].

З солями золота процес формування кластерів металу проходить за аналогією до срібла. Для відновлення солей Cu , Pd , Pt до системи, яка містила триблоксополімер додавали як відновник гідрозингідрат і для збільшення швидкості перетворення процес проводили при додатковому УФ- опроміненні.

Перед нанесенням частинок металів на поверхню модифікованого діоксида титана провели детальне вивчення отриманих дисперсій.

Добре відомо, що сильні міжмолекулярні сили притягіння, такі як Вандерваальсові сили – сили міжмолекулярної (і міжатомної) взаємодії, π - π взаємодії сприяють агрегації наночастинок. Що стосується магнітних наночастинок, магнітний диполь-диполь підсилює цей вид взаємодії. Із літератури відомо, що для контролю розміру частинок використовуються різні стабілізуючі агенти. У нашому експерименті ми використовували Pluronic P123, для регулювання розміру частинок та стабілізування їх в дисперсії і обмеження подальшого окислення на поверхні. Триблоксополімер (Pluronic P-123) є відмінним стабілізуючим агентом через його унікальну структуру та можливість взаємодіяти з металом. В колоїдній дисперсії метал має смуги поглинання в УФ області. Це пов'язано з порушенням плазмонного резонансу або міжзонного переходу і є характерною властивістю металевого характеру

частинки. Наночастинки міді, з розміром ~ 50 нм, як правило, виявляють пік поверхневого плазмону близько 560-570 нм [578]. Синтезовані наночастинки Cu мають характерний пік поглинання при 588 нм (рис. 6.9), що вказує на їх наявність наночастинок міді з розміром 2-10 нм.

Домінантою в спектрі поглинання наночастинок металів є поверхневий плазмодний резонанс (ППР). УФ-спектри поглинання отримані для кожного колоїдного розчину металу (Ag 405 нм, Au 525 нм, 260 нм Pt, 280 нм Pd) знаходиться у відповідності з утвореними металевими наночастинками, описаними в літературі. Розмір синтезованих частинок сильно впливає на позицію та ширину ППР. Результати свідчать про формування монодисперсних частинок, що вказує на те що триблоксополімер стабілізує і допомагає контролювати розмір металевих наночастинок. [579]

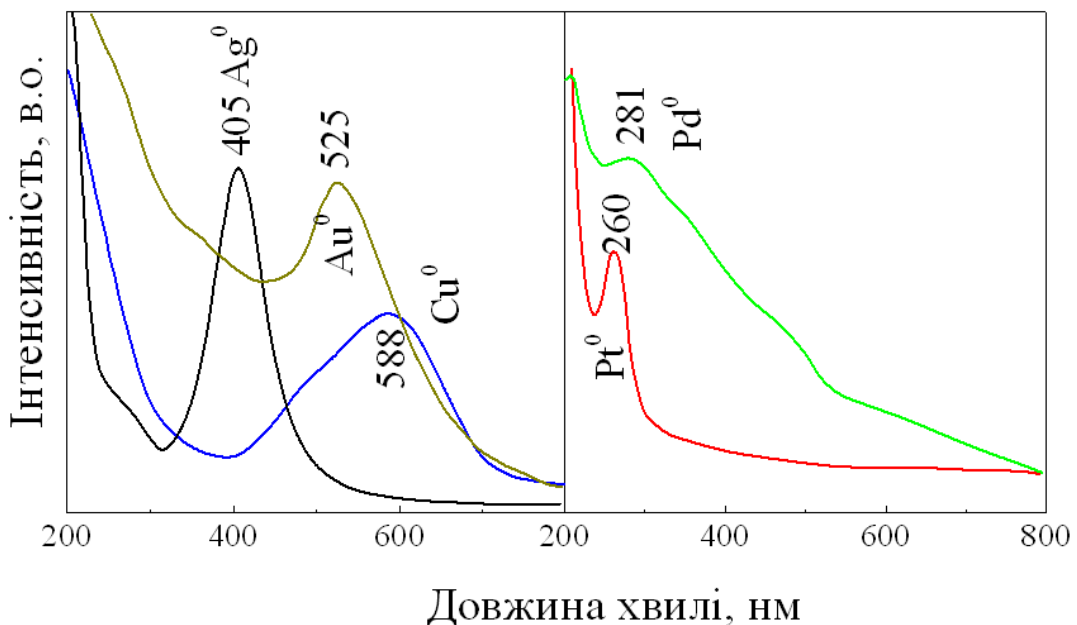
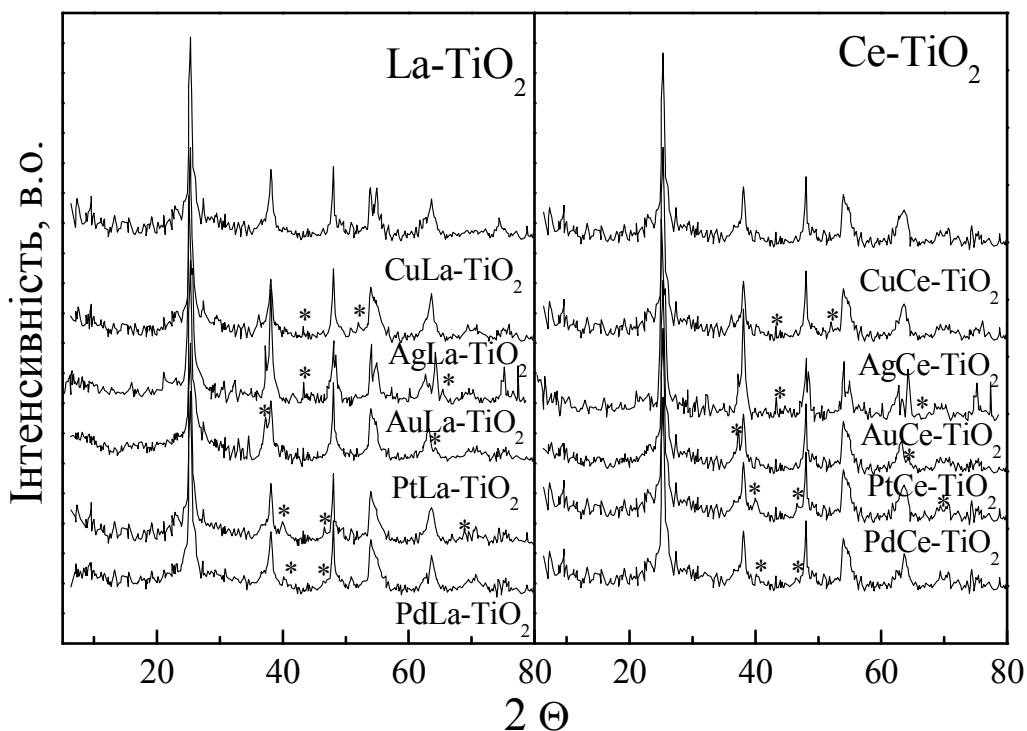


Рисунок 6.9 - УФ- спектри поглинання розчинів наночастинок синтезованих металів.

Рентгенівські дифрактограми змішаного оксиду La-TiO₂ (рис. 6.10, а), синтезованого за методом, близьким до описаного Залас та ін. [262, 364], містять базальні рефлекси (101), (110), (004), (211) і (200) у діапазоні вуглів Брега $2\theta = 20\div 70$, які є характерними для діоксиду титану у ізоморфній формі анатазу [580, 581].



* - базальний рефлекс Me⁰

Рисунок 6.10 - Вплив модифікування металами на кристалічну будову La-TiO₂ та Ce-TiO₂.

Температурна обробка зразків, отриманих при 573 К і вище, приводить до формування нової ізоморфної фази рутилу, що видно із появи базальних відбивань (110), (111) та (221) (рис. 6.11). Також на приведених рентгенівських дифрактограмах накладається чіткий рефлекс утворення оксиду міді, що свідчить про його наявність на поверхні зразка.

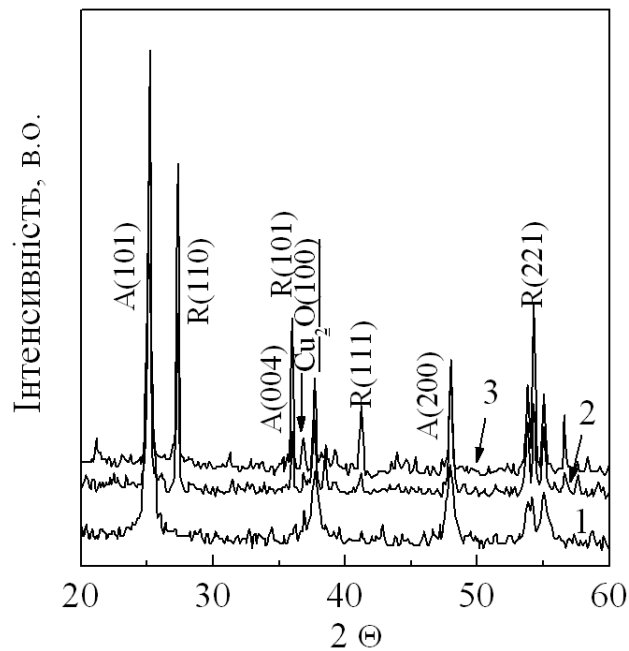


Рисунок 6.11 - Вплив температури прожарення на кристалічну будову Cu/LaTiO_2 (Cu (1,2 %)), при: 1 - 673 К, 2 - 773 К, 3 – 873 К.

Термічна обробка при 773 К призводить до збільшення ступеня впорядкованості кристалічної структури і появи основних базальних рефлексів, характерних для модифікації анатаза, що добре узгоджується з даними літератури [364]. Дифрактограми не мають рефлексів, які відносяться до кристалічної модифікації рутилу. Це пов'язано з його низькою кристалічністю. Додавання благородних металів не змінює фазовий склад La(Se)-TiO_2 . Ні положення, ні ширина піків значно не змінилися після осадження, що вказує на відсутність спотворення кристалічної ґратки вихідного La(Se)-TiO_2 . Проте, у всіх зразках з'явилися невеликі піки, пов'язані з частинками металів [582]. Для зразків, які містять церій, базальні відображення мають аналогічний характер.

В ІЧ-спектрі (рис. 6.12) присутні полоси поглинання при 3300, 2400, 1680, 1200 та 780 см^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням зв'язків структурних фрагментів TiO_2 [582], а також коливання С-Н зв'язків агенту ПАР, що запобігає злипанню частинок утвореного металу, при 2800-3000 см^{-1} . В результаті прожарювання цього матеріалу в тоці повітря останні зникають, що спричинено повною деструкцією органічної фази. При цьому спостерігається незначне зміщення смуг, однак їх інтенсивність практично не змінюється, а така

обробка також не викликає помітного зменшення інтенсивності або розширення рентгенівських піків (рис. 6.11).

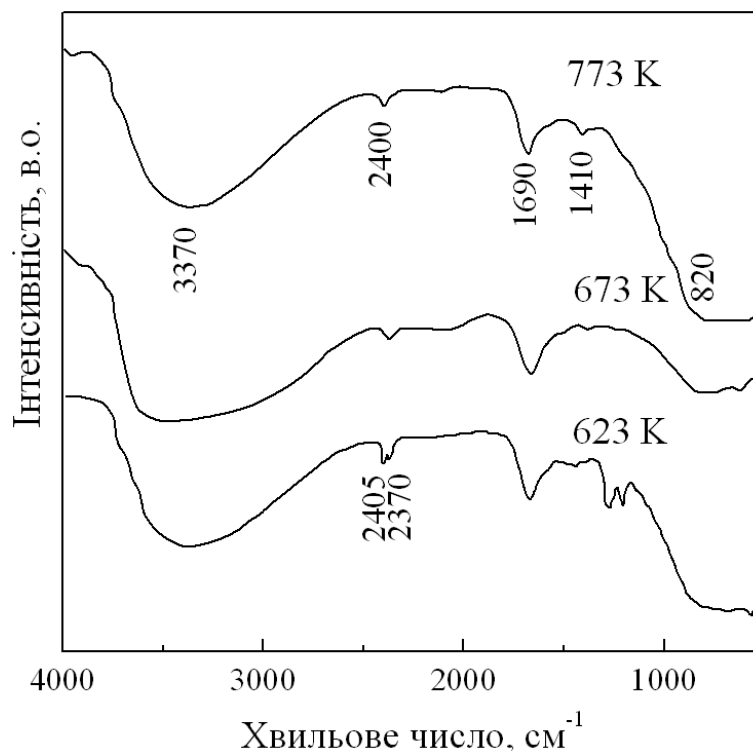


Рисунок 6.12 - ІЧ-спектри синтезованих зразків LaTiO_2 , прожарених при різних температурах.

Ці результати вказують на відсутність порушення упорядкування структури синтезованих La-TiO_2 та Ce-TiO_2 в результаті введення модифікуючої добавки у вигляді оксидів - донорів лантану та церію.

Результати хімічного аналізу промивних розчинів і самих зразків підтвердили практично повне (99,4 %) осадження металів на поверхні модифікованого діоксиду титану.

На мікрофотографіях синтезованих зразків, отриманих з електронної мікроскопії чітко видно агломерати (рис. 6.13), які складаються з дрібних кристалів. Розміри металевих частинок в досліджених зразках складають 2-6 нм.

Всі ці дані дуже добре узгоджуються з раніше опублікованими Чжан і співавт. В процесі приготування зразків із відповідних водорозчинних

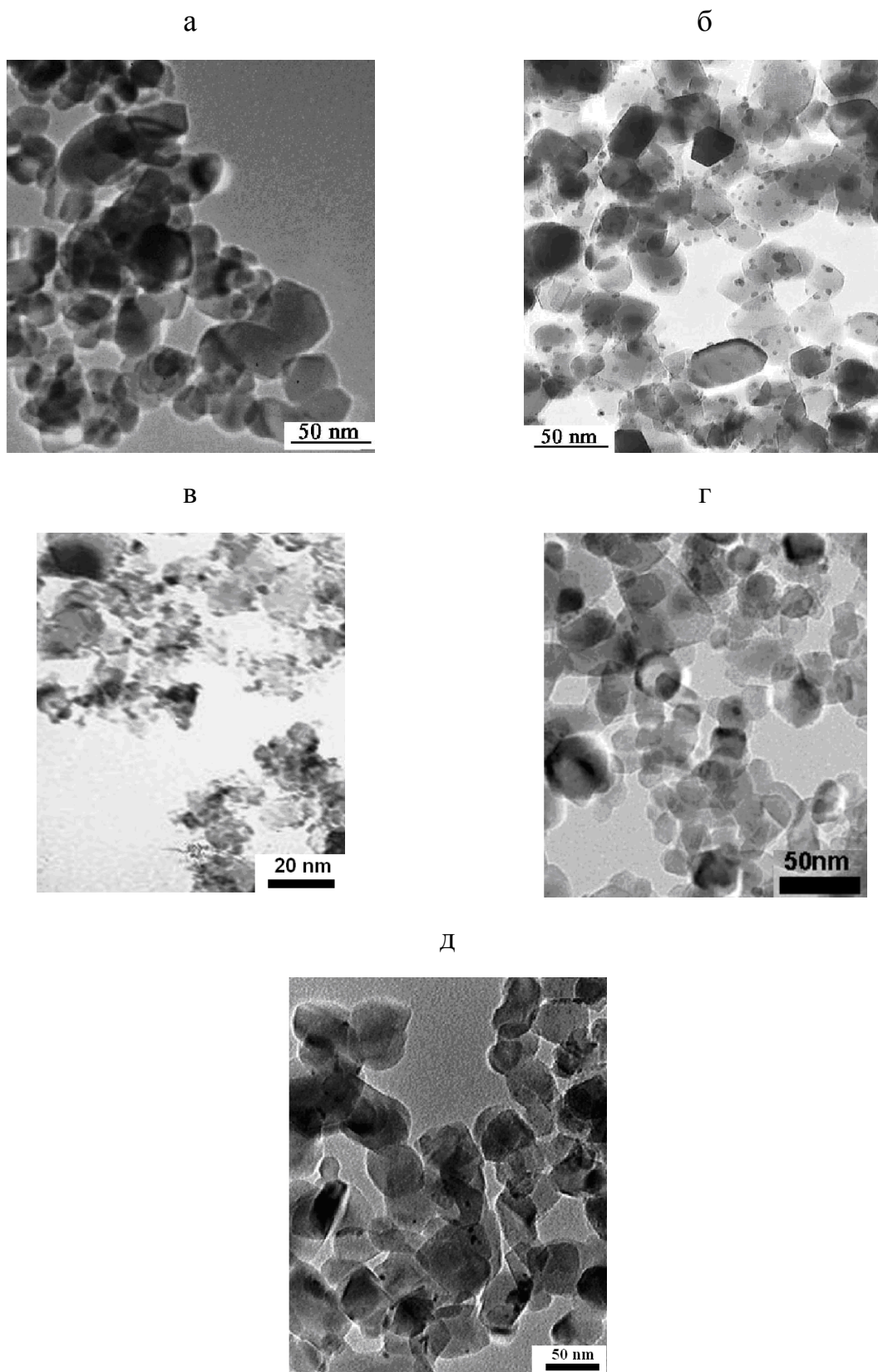


Рисунок 6.13 - Электронные микроскопические снимки синтезованных образцов: (а) CuCe-TiO_2 , (б) AgCe-TiO_2 , (в) AuCe-TiO_2 , (г) PdCe-TiO_2 и (д) PtCe-TiO_2 , прожаренных при 773 К.

комплексів металів під дією світла в системі ПАР (P123)-етанол утворюються високодисперсні нанокластери металів (середній розмір близько 2-6 нм) на поверхні модифікованого діоксиду титану. Швидше за все поверхневі міцели, утворені із ПАР і наночастинок TiO_2 , запобігають агрегації кластерів металів, як це було запропоновано Чжан і співавт. [583,584].

6.4. Дослідження впливу умов проведення синтезу на фотокаталітичну активність діоксиду титану, допованого лантаном і церієм та модифікованого металами, стосовно каталітичної деструкції нітрат-іонів у воді.

Видалення нітрат-іонів з водного середовища є однією з важливих проблем екологічного каталізу. Зміст нітрат-іонів у ґрунтових водах, які є одними з головних джерел питної води, значно збільшився в останні роки в результаті інтенсифікації сільськогосподарських робіт. У деяких регіонах концентрація нітрату в ґрунтових водах сягає $200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Висока концентрація нітрат-іонів може бути фатальною для немовлят, приводячи до метгلوبінемії. Крім того, нітрат-іони можуть трансформуватися в нітрозозаміни, що викликає розвиток гіпертонічних і онкологічних захворювань [585,586]. В організмі теплокровних метаболізм нітрат-іонів проходить через проміжні сполуки нітрит-іони і закінчується утворенням аміаку.

Згідно зі стандартами Всесвітньої організації охорони здоров'я максимальні концентрації нітрат- і нітрит-іонів у питній воді не повинні перевищувати відповідно 10 і $0,03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [585, 586]. Серед відомих методів обробки води для очищення від нітрат-іонів найчастіше використовуються біологічні методи [585], іонообмінний метод, зворотний осмос та електродіаліз, які є досить ефективними методами очищення, однак при їх використанні вода втрачає свій первісний мінеральний склад [587].

Протягом останніх двох десятиліть ведуться інтенсивні дослідження в області фотокаталітичної денітрифікації води на напівпровідникових матеріалах. Одним з таких каталізаторів є діоксид титану. Вибір цього матеріалу

в якості об'єкта досліджень пов'язаний з його унікальними оптичними та електронними властивостями, хімічною стійкістю і небезпечністю для здоров'я.

Одним з методів зміни каталітичних властивостей напівпровідникових оксидів є легування (допування) їх кристалічної структури, металами і неметалами.

Перспективним методом зміни напівпровідникових властивостей є допування TiO_2 рідкоземельними елементами (РЗЕ), ці добавки призводять до зміщення спектру поглинання в область видимого світла, а також збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 [324]. Модифікування кристалічної решітки TiO_2 іонами рідкоземельних елементів родини лантаноїдів, в першу чергу пов'язане з причини їх особливої 4f електронної конфігурації. Згідно досліджень [588-590] застосування іонів церію в якості допантів пов'язано, насамперед, з можливістю легкого переходу Ce^{3+} до Ce^{4+} , що забезпечує зсув між CeO_2 та Ce_2O_3 в окисно-відновних умовах. Наведені структури ($\text{Ce}^{3+}(4f15d0)$ та $\text{Ce}^{4+}(4f05d0)$) мають різні оптичні та каталітичні властивості.

Зміну напівпровідникових властивостей діоксиду титану викликають також благородні метали, оскільки їх рівні Фермі нижчі, ніж у TiO_2 [591].

В результаті фото-збудження утворюється пара електрон та «дірка», електрони мігрують із зони провідності діоксиду титану на поверхню металевих частинок, в той же час як фото-збуджені «дірки» у валентній зоні залишаються на TiO_2 . Це значно знижує можливість рекомбінації електронів і «дірок» в результаті ефективного розділу і високої фотокаталітичної активності. Численні дослідження показали, що властивості цих композитів сильно залежать від розміру частинок металу.

В табл. 6.2 і на рис. 6.14 показана селективність, конверсія та активність $\text{La}(\text{Ce})\text{-TiO}_2$ фотокаталізаторів, модифікованих металами, в реакції фотовідновлення нітрат-іонів. Незначне зменшення початкової концентрації іонів нітрату в розчині пояснюється його сорбцією на поверхні зразка.

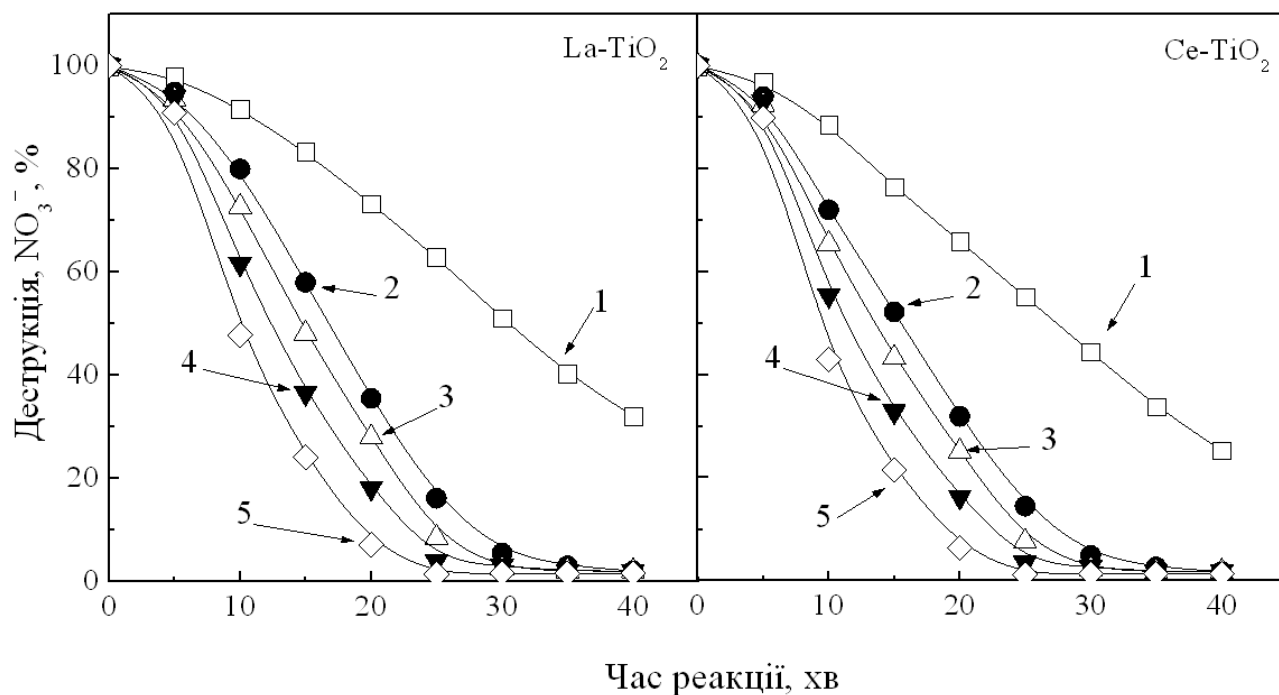


Рисунок 6.14 – Зміна ступеня перетворення нітрат-іонів від часу реакції на поверхні La-TiO₂ та Ce-TiO₂ каталізаторів, прожарених при 773 К: модифікованих кластерами металів: 1 – Cu; 2 – Ag; 3 – Au; 4 – Pt и 5 – Pd.
 $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ мг дм}^{-3}$, $T_p = 298 \text{ К}$.

Відновлення нітрат-іонів може відбуватися ступінчасто за допомогою одного або декількох електронів. У випадку, якщо нітрат-іон відновлений до нітрит-іону, для цього потрібні два електрони. Отже, щоб підтримати електронейтральність і уникнути рекомбінації, на дві "дірки" повинна припадати одна молекула мурашиної кислоти. Мурашина кислота спочатку адсорбується на поверхні La(Ce)-TiO₂ і диспропорціонує на форміат-іон та протон [592].

В процесі видалення іонів нітрату проміжним етапом є утворення незначної кількості іонів нітриту, які фактично повністю розпадаються протягом 30 хв на азот і кисень. Відсутність NH₄⁺ в розчині є доказами високої селективності синтезованих каталізаторів.

Термообробка TiO₂ істотно покращує активність фотокаталізаторів, що можна пов'язати із зміною питомої поверхні та співвідношенням кількості фази анатазу до рутилу і збільшенням кристалічності діоксиду титану [593].

Таблиця 6.2 – Активність та селективність фотокаталізаторів в реакції конверсії нітрат-іонів у воді

Зразок	Конверсія NO ₃ ⁻ , %	Вихід NO ₂ ⁻ , %	Вихід NH ₄ ⁺ , %
*La-TiO ₂	1	-	-
CuLa-TiO ₂	12	0.3	0
AgLa-TiO ₂	38	1.9	0.6
AuLa-TiO ₂	46	2.8	0.9
PtLa-TiO ₂	57	0.7	3.0
PdLa-TiO ₂	82	0.4	3.8
*Ce-TiO ₂	1	-	-
CuCe-TiO ₂	17	0.5	0
AgCe-TiO ₂	42	2.0	0.5
AuCe-TiO ₂	51	3.0	0.7
PtCe-TiO ₂	63	0.6	3.2
PdCe-TiO ₂	86	0.5	4.0

Умови реакції: час опромінення 20 хв, C_{NO₃⁻}=100 мг дм⁻³, C_{кат}=0,5 г дм⁻³, T=293 К, вміст металу 1 %.

* - зразок не містить металу.

Концентрація донора електронів суттєво впливає на швидкість і селективність процесу. Оптимальна концентрація становить 0,04 моль дм⁻³. Ці результати добре корелюють з даними, отриманими Чжаном в [590]. Зменшення ступеня конверсії при збільшенні кількості HCOOH може бути пояснено конкурентною сорбцією між нітрат- і форміат-іонами на поверхні діоксиду титану в результаті уповільнення швидкості реакції. Реакція фотокаталітичної денітрифікації протікає постадійно з формуванням проміжного продукту –

нітрит-іону, азоту і невеликої кількості NH_4^+ , що вказує на оптимальні умови десорбції атомного азоту з поверхні каталізатору. Це припущення було доведено додатковою продувкою реакційного середовища аргоном, що привело до збільшення швидкості протікання процесу і зменшення кількості виходу NH_4^+ .

Залежність ступеня конверсії іонів нітрату від збільшення кількості кластерів металів на поверхні діоксиду титану проходить через максимум з оптимальною концентрацією (%), $\text{Cu} \sim 0,75$, $\text{Ag} \sim 1$, $\text{Au} \sim 2$, $\text{Pd} \sim 1$ і $\text{Pt} \sim 1$ (рис. 6.15). Такий характер кривих може бути пояснений таким чином: низький вміст нанокластерів металу призводить до формування незначної кількості активних електронних центрів, тоді як у присутності їх великої кількості відбувається формування нових центрів рекомбінації фотогенеруючих електронів і дірок, що істотно зменшує фотоактивність каталізаторів [324]. Найбільш ефективними каталізаторами з точки зору активності були Ce-TiO_2 . Найменшу активність проявив Cu -вмісний фотокаталізатор. У випадку PtCe-TiO_2 чи PdCe-TiO_2 ступінь перетворення нітрат-іонів був вищий, ніж при використанні CuCe-TiO_2 фотокаталізатора; однак при цьому аміак, як побічний продукт, утворюється з більшою селективністю, ніж азот.

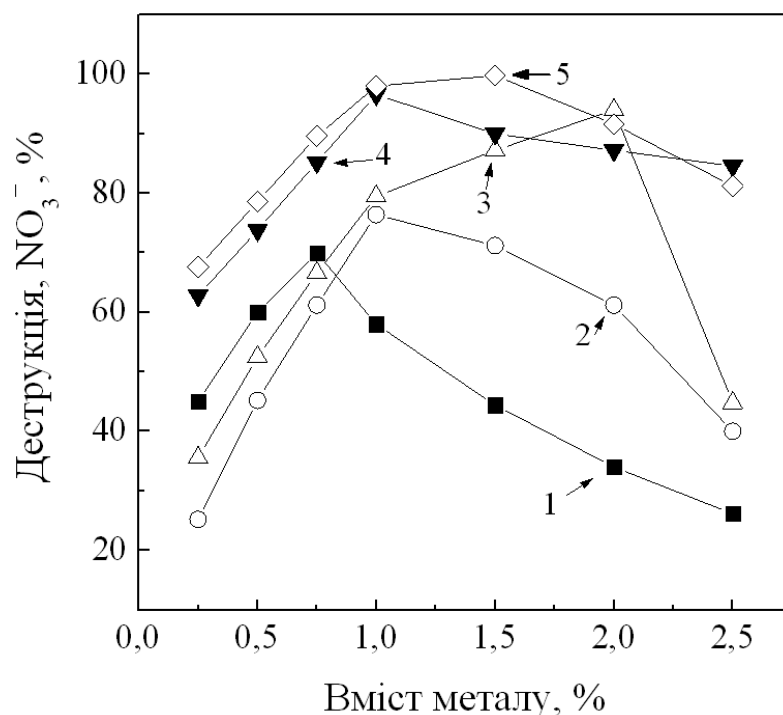


Рисунок 6.15 – Залежність фотокаталітичної активності Ce-TiO_2 від вмісту металу (%). 1 – Cu ; 2 – Ag ; 3 – Au ; 4 – Pt і 5 – Pd .

Так як Me/La(Ce)-TiO₂-каталізатор сформований з двох матеріалів з різною енергією електронного поля, формується бар'єр Шоттки, і відбувається перехід електронів з матеріалу з низькою енергією електронного поля La(Ce)-TiO₂ до матеріалу з високою енергією. На поверхні діоксиду титану, модифікованого частинками благородних металів, під дією світлового потоку формуються вільні електрони, які мігрують до металевих частинок, і надалі до акцептора електронів (розчиненому O₂). “Дірки” при цьому залучені в процес формування CO₂⁻ радикалів із аніонів мурашиної кислоти.

Металевий контакт напівпровідника не є омічним контактом, а має тип бар'єра Шоттки. Для утворення бар'єру Шоттки необхідно щоб робота виходу електронів із металу Φ_M і напівпровідника Φ_P була різною [594]. При контакті напівпровідника (*n*-тип (анатаз) за умов $\Phi_M > \Phi_P$), метал заряджається негативно, а напівпровідник - позитивно, тому електронам легше перейти з напівпровідника в метал, ніж назад. Через велику електропровідність металу електричне поле в нього не проникає і різниця потенціалів створюється в приповерхневому шарі напівпровідника. Напрямок електричного поля в цьому шарі такий, що енергія поверхневого шару носія заряду в ньому більша, ніж в товщі напівпровідника.

Отже, при опроміненні утворені електрони можуть легко перетікати на металеві центри La(Ce)-TiO₂, метал при цьому має відігравати роль акцептора електронів, таким чином збільшуючи активність фотокаталізатора. Аміак не утворювався в реакціях з La(Ce)-TiO₂ (табл. 6.2). Однак при використанні металізованих зразків La(Ce)-TiO₂, формувалася помітна кількість аміаку. При використанні в якості каталізаторів металізованих напівпровідників активність змінювалася в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu. З отриманих результатів можна зробити висновок, що благородні метали, з високим водневим потенціалом (H_{ads}) можуть ефективно використовуватися в реакції фотокаталітичної денітрифікації води.

Висновки до розділу 6

Нанокристалічний TiO_2 у кристалічній формі анатазу отримано при температурах $\leq 358 \text{ K}$ шляхом гідролізу ізопропоксиду титану в надлишку 2-пропанолу. Дослідження показують, що розмір утворених частинок TiO_2 знаходиться в діапазоні від 4 до 10 нм, питома поверхня за БЕТ становить приблизно $350 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Перетворення золю TiO_2 в кристалічні частинки відбувається на низькому температурному рівні - 358 K , на відміну від гелю, який переходить в кристалічну фазу TiO_2 при температурі $\geq 673 \text{ K}$.

Використання надлишку 2-пропанолу, як розчинника, при гідролізі запобігає агломерації та утримує дрібні частинки в суспензії, які, в свою чергу, кристалізуються в фазу анатазу TiO_2 при низькій температурі.

Ступінь кристалічності анатазу залежить від рН середовища: чим нижча кислотність, тим вища ступінь кристалічності; також це сприяє формуванню кристалітів великого розміру.

Базуючись на запропонованому методі були синтезовані зразки TiO_2 , доповані лантаном та церієм. Систематичне дослідження допінгу катіонів рідкоземельних металів з іонами Ti^{4+} дозволило отримати цінну інформацію щодо формування гомогенно розподілених іонів рідкоземельних металів в TiO_2 .

Показана можливість фотоосадження частинок срібла та золота під дією видимого світла. Склад гідрофобного сегмента триблоксополімеру істотно впливає на фізико-хімічні характеристики нанорозмірних частинок благородних металів.

Методика синтезу нанокompatитів $(\text{Me})/\text{TiO}_2$ має вирішальне значення у визначенні характеру та розміру частинок металів.

Рентгеноструктурний аналіз показує, що метал знаходиться на поверхні каталізатора в елементарному стані. Нанесення на поверхню TiO_2 благородних металів через фотоосадження підвищує фотонну ефективність в порівнянні з чистим TiO_2 . Зроблено висновок про те, що структурна морфологія діоксида

титана має бути прийнята до уваги, для розуміння сильного підвищення фотонної ефективності такою невеликою кількістю впроваджених благородних металів. Частинки металу, безсумнівно, грають важливу роль в передачі електронів до кисню на поверхні катализаторів.

Зразки діоксидів титану, модифікованих оксидами лантану та церію, з кластери металів на поверхні, є ефективними катализаторами фотокаталітичної денітрифікації води. Активність отриманих катализаторів визначається дисперсністю кластерів металів, сформованих на поверхні носія. Мурашина кислота, як донор електронів, істотно збільшує селективність і активність фотокатализаторів і дозволяє досягти 96%-ої конверсії нітрат-іонів. Максимальну активність в реакції фотовідновлення нітрат-іонів виявив церій-вмісний зразок діоксиду титану. Оптимальний вміст металу змінюється в залежності від природи металу. Поза оптимальним вмістом металу спостерігається зниження активності внаслідок утворення агломератів металів, що призводить до зниження світлочутливості поверхні напівпровідникового оксиду. Взаємодія міцел ПАР (Pluronic P123) та наночастинок La(Ce)-TiO₂ перешкоджає агломерації металевих частинок. Фотокаталітична активність досліджених зразків, змінюється в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації вирішені наукові проблеми з колоїдно-хімічних питань розробки підходів до керування та створення засад прогнозування фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів у залежності від методів їх формування. Проведено всебічне експериментальне дослідження наночастинок оксидних матеріалів та металів, розташованих на їхній зовнішній поверхні в каналах, або в міжшаровому просторі. Виявлено закономірності формування наночастинок і особливості їх поведінки в досліджених системах, що дозволяють отримувати частинки заданого розміру та властивостей, однорідності, форми і структури.

2. Виявлено, що природа активних центрів поверхні оксидних носіїв (аморфного алюмосилікату, SiO_2 , Al_2O_3 , SBA-1) має вирішальний вплив на процес хемосорбції $\text{Ni}(\text{асас})_2$ та $\text{Fe}(\text{асас})_3$. Взаємодія між молекулами модифікатора та активними центрами поверхні носія відіграє суттєву роль в дисперсності оксидної фази нанесених зразків, приготовлених шляхом хемосорбції із газового середовища в порівнянні з рідкофазним методом модифікування. Метод парофазного модифікування є одним з найперспективніших для поверхні оксидних носіїв.

3. Синтезовано в негідротермальних умовах сапонітоподібні матеріали з катіонами Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в октаедричному та Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} в тетраедричному шарах. Фізико-хімічні властивості цих матеріалів залежать від структуроформуючих катіонів. Отримані сапоніти характеризуються високими значеннями площі поверхні й об'єму пор. Термічне видалення амонію з NH_4^+ -форми сапоніту викликає структурні порушення, які приводять до появи позакаркасного Ni^{2+} і, можливо, Mg^{2+} . Результати газофазної хемосорбції аміну вказують на зменшення кислотності Бренстеда із збільшенням вмісту Ni в структурі, тоді як кислотність Льюїса збільшується.

4. Показано, що фізико-хімічні характеристики піларованих поліолігокатіонами Al та Ga сапонітів залежать від складу інтеркаляту, який впливає на кислотно-основні властивості отриманих матеріалів. Базуючись на

результатах каталітичних реакцій (взаємодія метанолу з 3,4-дігідропиран та перегрупування α -пінену в камфен), встановлено, що введення галію до поліолігокатиону алюмінію приводить до підвищення кислотності та сприяє збільшенню термічної стабільності зразка.

5. «Золь-гель» методом отримано поліолігокатиони металів Al, Ti та Sr. Проведено модифікування синтетичного стивенситу (пілар-процес) та отримані AlPILC та SrPILC. Пілар-процес для негідротермально синтезованого стивенситу залежить від рН реакційного середовища. Синтезувати TiPILC не вдалося із причини низького рН інтеркаляту.

6. Запропоновано метод отримання Al_{13} -сорбенту з використанням його концентрованих дисперсій та розчинів пілар-агенту, який, в свою чергу, має високі адсорбційні та кислотно-основні властивості.

7. Показано, що спосіб синтезу та методика приготування Cu- та Fe-вмісних цеолітів ZSM-5 істотно впливають на природу їх активних центрів і хімію поверхні. Кристалічна структура, склад і властивості поверхні та топологія цеоліту впливають на окисно-відновні властивості іонів заліза та міді, незважаючи на загальний їх вміст в структурі. Кислотність і дисперсність частинок заліза залежать від співвідношення Si/Al у цеоліті та впливають на його фізико-хімічні властивості. Впровадження Fe в іонообмінні позиції ZSM-5, використовуючи *in-situ* генерацію іонів Fe^{2+} , викликає деяку зміну в координаційній сфері тетракоординованого Al^{3+} , супроводжується утворенням невеликої кількості октаедрично координованих позаструктурних частинок алюмінію.

8. Дослідження електронного стану іонів міді у вихідних каталізаторах дозволили зробити висновок про те, що високу ефективність Cu-ZSM-5 зразків забезпечують наноструктуровані оксидні кластери міді, локалізовані в каналах цеоліту у вихідному матеріалі, які формуються в ході реакції окиснення. А ізольовані катіони Cu^{2+} , стабілізовані в катіонообмінних позиціях вихідного цеоліту, малоактивні, але вони беруть участь у формуванні нанорозмірних структурованих оксидних кластерів міді в ході реакції. Окисно-відновні

властивості мідьвмісних цеолітів з різною структурою (MFI, FAU, MOR, BEA) та силікатів типу Cu-SST, показали найбільш високу каталітичну активність цеолітів зі структурою MFI.

9. Фізико-хімічні та текстурні властивості Mg-Al та Mg-Ga гідроталькітів залежать від їх хімічного складу, природи структуроутворюючого катіону та умов термічної обробки, що відкриває широкі можливості впливу на кислотно-основні властивості ШПГ. Бренстедівські основні центри середньої сили ($pK_a=9,3$), утворені при взаємодії O^{2-} з адсорбованою водою, можна розглядати як найбільш ймовірні активні основні центри.

10 Шаруваті подвійні гідроксиди є активними і селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрילів до амідів у м'яких умовах у присутності H_2O_2 . Максимально ефективні каталітичні перетворення забезпечуються Mg-Al ШПГ з атомним відношенням $Al/(Al+Mg)=0,25$, Mg-Al, Ga ШПГ, прожарені при 773 К та зразками, які містять Ga в структурі з відношенням $Ga/(Ga+Mg)=0,12$, прожарені при 873 К. Дезактивація каталізаторів в цій реакції, в першу чергу, проходить через нейтралізацію основних активних центрів протонів, які утворюються при депротонуванні пероксиду водню. Каталізатори можуть бути регенеровані шляхом термічної обробки.

11. Нанокристалічний TiO_2 у кристалічній формі анатазу отримано при температурах ≤ 358 К шляхом гідролізу ізопропоксиду титану в надлишку 2-пропанолу. Дослідження показують, що розмір утворених частинок TiO_2 знаходиться в діапазоні $4\div 10$ нм, питома поверхня за БЕТ становить ~ 350 м² г⁻¹.

12. Базуючись на «золь-гель» методі синтезовано легований лантаном та церієм композитний TiO_2 . Методика синтезу нанокompозитів Me/ TiO_2 вирішальним чином впливає на характер та розмір нанесених частинок металів, які підвищують фотонну ефективність синтезованих зразків. Запропоновано метод стабілізації росту нанесених наночастинок металів. Діоксид титану, модифікований оксидами лантану та церію з кластерами металів на поверхні, є

ефективним фотокаталізатором денітрифікації води. Фотокаталітична активність в реакції змінюється в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Беляков А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц / А.В. Беляков. – М.: РХТУ, 2003. – 80 с.
2. Андриевский Р.С. Наноструктурные материалы состояние разработок и перспективы / Р.С. Андриевский // Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 5–12.
3. Кудрявцева С.М. Синтез нанокристаллического диоксида олова для газовых сенсоров / С.М. Кудрявцева // Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1998.
4. Рао Ч.Н. Новые направления в химии твердого тела: структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов / Ч.Н. Рао, Дж. Гонпакришнан // Новосибирск: Наука, 1990. – 516 с.
5. Алесковский В.Б. Курс химии надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский // Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1990. – С. 40–75.
6. Шилова О.А. Силикалитные и гибридные нанокпозиционные материалы, формируемые методом золь–гель технологии / О.А. Шилова // Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. док. хим. наук. – СПб: ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, – 2005.
7. Мелихов И.В. Физикохимия наносистем: успехи и проблемы / И.В. Мелихов // Вестник РАН. – 2002. – Т. 72, №10. – С. 900–909.
8. Brinker C.J. The physics and chemistry of sol–gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // New York: Sol–Gel Science, Academic Press, – 1990. – 908 p.
9. Livage J. Sol–gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // Progress in Solid State Chem. – 1988. – V. 18. – P. 259–341.
10. Klein L.C. Sol–gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes / L.C. Klein // Noyes Pub., Park Ridge, – 1988. – 407 p.
11. Inagaki S. Mesoporous materials derived from layered silicates and the adsorption properties / S. Inagaki, S. Ogata, Y. Goto // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1998. – V. 117. – P. 65–76.

12. Baltes M. Synthesis and characterization of alumina-supported vanadium oxide catalysts prepared by the molecular designed dispersion of VO(acac)₂ complexes / M. Baltes, P. van der Voort, B.M. Weckhuysen, R. Ramachandra Rao // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 2673–2680.
13. Kytökivi A. Reaction of acetylacetone vapour with [gamma]-alumina / A. Kytökivi, A. Rautiainen, A. Root // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 4079–4084.
14. Topsoe H. *Hydrotreating Catalysis* / H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // Berlin: Springer, – 1996. – 310 p.
15. Blanco J. CuO/NiO monolithic catalysts for NO_x removal from nitric acid plant flue gas / J. Blanco, P. Avila, S. Suarez // *Chem. Eng. J.* – 2004. – V. 97, № 1. – P. 1–9.
16. El-Shobaky G.A. Low temperature doping of finely divided NiO catalyst / G.A. El-Shobaky // *Surf. Tech.* – 1978. – V. 7, № 5. – P. 375–384.
17. Zaman J. Oxidative processes in natural gas conversion / J. Zaman // *Fuel Proc. Tech.* – 1999. – V. 58, № 2–3. – P. 61–81.
18. Puurunen R.L. Cobalt (III) Acetylacetonate chemisorbed on aluminum-nitride-modified silica: characteristics and hydroformylation activity / R.L. Puurunen, T.A. Zeelie, A.O.I. Krause // *Catal. Letters.* – 2002. – V. 83, № 1–2. – P. 27–32.
19. Baltes M. The Adsorption of VO(acac)₂ on a mesoporous silica support by liquid phase and gas phase modification to prepare supported vanadium oxide catalysts / M. Baltes, P. Van Der Voort, O. Cillart, E.F. Vansant // *J. Porous Mater.* – 1998. – V. 5, № 3–4. – P. 317–324.
20. van Veen J.A. R. Synthesis and characterization of supported vanadium oxides by adsorption of the acetylacetonate complex / J.A. R. van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1989. – V. 85, № 2. – P. 389–413.
21. Бремер Г. Введение в гетерогенный катализ / Г. Бремер, К.–П. Вендлант. – М.: «Мир», – 1981. – 160 с.

22. Perez–Ramirez J. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? / J. Perez–Ramirez, F. Kapteijn, K. Scoffel, J.A. Moulijn // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2003. – V. 44. – P. 117–151.
23. Romonis P. Densities of binary liquid mixtures near their consolute points / P. Romonis, D. Vattis, A. Lycourghiotis // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1985. – V. 81. – P. 2043–2051.
24. Shen J. Preparation and characterization of Fe/MgO catalysts obtained from hydrotalcite–like compounds / J. Shen, B. Guang, M. Tu, Yi. Chen // *Catal. Today.* – 1996. – V. 30. – P. 77–82.
25. Neamtu M. Fe–exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H–EXL / M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – V. 48. – P. 287–294.
26. Бремер Г. Введение в гетерогенный катализ / Г. Бремер, К.–П. М. Вендландт [пер. с нем. В.М. Грязнова]. – М.: Мир, – 1978. – 160 с.
27. Peri J.D. Infrared and Gravimetric study of the surface hydration of γ –alumina / J.D. Peri // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – P. 211–219.
28. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер: [пер. з англ. Л.Т. Журавлева]. — М.: Мир, – 1982. — 1128 с.
29. Белякова Л. Д. Структура поверхні кремнезему / Л.Д. Белякова, О.М. Джигит, А.В. Киселев, Г.Г. Муттик, К.Д. Щербакова // *Ж. физ. химии.* – 1959, № 33. – С. 551–559.
30. Fripiat J.J. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. II. Lewis and Brønsted acid sites/ J.J. Fripiat, A. Léonard, J.B. Uytterhoeven // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69(10). – P. 3274–3279.
31. Kresge C.T. Ordered mesoporous molecular–sieves synthesized by a liquid–crystal template mechanism / C.T. Kresge // *Nature.* – 1992. – V. 359. – P. 710–712.
32. Huo Q. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica–based materials / Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 1147–1160.

33. Stein A. Advances in microporous and mesoporous solid – highlights of recent progress / A. Stein // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15, № 10. – P. 763–775.
34. Inagaki S. Mesoporous materials derived from layered silicates and the adsorption properties / S. Inagaki, S. Ogata, Y. Goto // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – V. 117. – P. 65–76.
35. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек [пер. с англ. А.Л. Крячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона]. – М: Мир, 1976. – 781 с.
36. Cundy C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 82. – P. 1–78.
37. Barrer R.M. Some aspects of molecular sieve science and technology / R.M. Barrer // *Chem. Ind.* – 1968. – P. 1203–1213.
38. Milton R.M. Commercial development of molecular sieve technology / R.M. Milton // *Molecular sieves. Society of chemical industry.* – London, – 1968. – P. 199–203.
39. Perez–Pariente J. Crystallization mechanism of zeolite beta from $(\text{TEA})_2\text{O}$, Na_2O and K_2O containing aluminosilicate gels / J. Perez–Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 31, № 1. – P. 35–64.
40. Chen N.Y. Some catalytic properties of ZSM–5, a new shape selective zeolite / N.Y. Chen, W.E. Garwoo // *J. Catal.* – 1978. – V. 52, № 3. – P. 453–458.
41. Zenonos C. Direct hydrothermal conversion of high–silica faujausite and zeolite to ZSM–5 and its catalytic performance / C. Zenonos, G. Sankar, J., Garcia–Martinez, A. Aliev // *Catal. Letters.* – 2003. – V. 86, № 4. – P. 279–283.
42. Weigel S.J. Structure–directing effects in zeolite synthesis: A single–crystal X–ray diffraction, ^{29}Si MAS NMR, and computational study of the competitive formation of siliceous ferrierite and dodecasil–3C (ZSM–39) / S.J. Weigel, J.–C. Gabriel, E.G. Puebla, A.M. Bravo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 2427–2435.
43. Bonelli B. Spectroscopic characterisation of the strength and stability of the acid sites of Al–rich microporous micelle–templated silicates / B. Bonelli,

- B. Onida, J.D. Chen, A. Galarneau // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2004. – V. 67. – P. 95–106.
44. Melero J.A. Crystallization mechanism of Fe–MFI from wetness impregnated Fe₂O₃–SiO₂ amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton–like processes / J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2004. – V. 74. – P. 11–21.
45. Chatterjee M. Characterization of ordered mesoporous gallium MCM–41 synthesized at room temperature / M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, T. Nagase // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1654–1659.
46. Choy J.–H. New CoO–SiO₂–sol pillared clays as catalysts for NO_x conversion / J.–H. Choy, H. Jung, Y.–S. Han, J.–B. Yoon // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 3823–3828.
47. Long R.Q. Fe–ZSM–5 for selective catalytic reduction of NO with NH₃: a comparative study of different preparation techniques / R.Q. Long, R.T. Yang // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 74, № 3–4. – P. 201–206.
48. Urquieta–Gonzalez E.A. Identification of extra–framework species on Fe/ZSM–5 and Cu/ZSM–5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure / E.A. Urquieta–Gonzalez, L. Martins, R.P.S. Peguin, M.S. Batista // *Mater. Res.* – 2002. – V. 5, № 3. – P. 321–327.
49. Shelef M. Selective catalytic reduction of NO with N–free reductants / M. Shelef // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 209–225.
50. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. – М.: Мир 1980. – Т. 1. – С. 11–103.
51. Mesa M. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA–15 and SBA–16 type silica particles in aqueous acid solutions / M. Mesa, L. Sierra, J.–L. Guth // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 82. – P. 1–78.
52. Huo Q. Organization of molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays / Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 1176–1191.

53. Zhao D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 / D. Zhao, J. Sun, Q. Li // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 275–279.
54. Ruthstein S. Study of the formation of the mesoporous materials SBA-15 by EPR Spectroscopy / S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 1739–1748.
55. Vogels R.J.M.J. Non-hydrothermal synthesis, characterisation and catalytic properties of saponite clays / R.J.M.J. Vogels, M.J.H.V. Kerkhoffs, J.W. Geus // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1995. – V. 91. – P. 1153–1161.
56. Leliveld R.G. Novel hydrotreating catalysts based on synthetic clay minerals / R.G. Leliveld, W.C.A. Huyben, A.J. van Dillen, J.W. Geus / in: *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 106. – P. 137–147.
57. Sychev M. Characterization and catalytic activity of non-hydrothermally synthesized saponite-like materials / M. Sychev, R. Prihod'ko // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – V. 118. – P. 967–975
58. Белов В.В. Разработка катализаторов гидроаминирования спиртов на основе слоистых металлосиликатов / В.В. Белов, С.Б. Сова, И.Н. Косарева, Т.М. Яценко, Р.В. Приходько // Тезисы докладов IV Укр. научно-технич. конф. по катализу. – Северодонецк. – 2004. – С. 41–42.
59. Белов В.В. Аминирование гидроксосоединений C₄ на слоистых металлосиликатах / В.В. Белов, В.И. Марков, В.А. Герасименко, С.Б. Сова, Л.Н. Пирогова, Р.В. Приходько // Тези доповідей XX Укр. конф. з органічної хімії. – Одеса. – 2004. – Т. I. – С. 111.
60. Леденев И.А. Превращение циклогексанола в присутствии Cu-содержащих синтетических смектитов / И.А. Леденев, А.В. Лозовский, Р.В. Приходько, М.В. Сычев, В.В. Гончарук. // *Механизмы каталитических реакций. VII Российская конф.* – 2006. – Т. 1. – С. 435–437.
61. Приходько Р.В. Исследование синтеза гетероциклических аминов в присутствии слоистых металлосиликатов / Р.В. Приходько, И.М. Астрелин, В.И. Марков, В.В. Белов, С.Б. Сова, Т.М. Яценко // V

- Межд. научно–технич. конф. “Укркатализ–V”. – 2006. – С. 152–153.
62. Марков В.И. Превращение N–циклогексиланилина в присутствии синтетических слоистых металлосиликатов в условиях дегидрирования / В.И. Марков, В.В. Белов, С.Б. Сова, Т.М. Ященко, А.Н. Лабур, Р.В. Приходько // *Материалы V Межд. научно–технич. конф. “Укркатализ–V”*. – 2006. – С. 154–155.
63. Livage J. Sol–gel Chemistry and molecular sieve synthesis / J. Livage // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 85. – P. 1–42.
64. Sanderson R.T. Chemical bonds and bond energy, 2nd Ed. / R.T. Sanderson. – Acad. Press. – 1985. – P. 218.
65. Boldu J.L. Spectroscopic studies of sol–gel Li/MgO catalysts / J.L. Boldu, E. Minoz, X. Bokhimi, O. Novaro // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 32–35.
66. da Fonseca M.G. Aminated phyllosilicates synthesized via a sol–gel process / M.G. da Fonseca, C.R. Silva, C. Airoidi // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 5048–5055.
67. Schoonheydt R.A. Clays: from two to three dimensions. Introduction to zeolite science and practice / R.A. Schoonheydt // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – V. 52. – P. 201–238.
68. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова Думка, 1975. – 351 с.
69. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наукова Думка, – 1988. – 247 с.
70. Васильев Н.Г. Природные силикаты. Строение, свойства и реакционная способность / Н.Г. Васильев, В.В. Гончарук. – К.: Наукова Думка, – 1992. – 172 с.
71. Чухров Ф.В. Минералы: Слоистые силикаты: [справочник] / Ф.В.Чухров. – [вып. 2]. – М.: Наука, 1992. – Т. 4. – 234 с.
72. Brindley G.W. Stevensite, a montmorillonite–type mineral showing mixed–layer characteristics / G.W. Brindley // *The American Min.* – 1955. – V. 40, № 3. – P. 239–247.

73. Faust G.T. A restudy of stevensite and allied minerals / G.T. Faust, G. Millot // *The American Min.* – 1959. – V. 44, № 2. – P. 342–370.
74. Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays / A. Vaccari // *Catal. Today.* – 1998. – V. 41. – P. 53–71.
75. Vicentea M.A. Pillared clays and clay minerals. Handbook of clay science / M.A. Vicentea, A. Gilb, F. Bergaya // *Developments in Clay Science.* – 2013. – V. 5A. – P. 523–557.
76. Theo Kloprogge J. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels / J. Theo Kloprogge, Loc V. Duong, Ray L. Frost // *Environmental Geology.* – 2005. – V. 47, № 7. – P. 967–981.
77. Tarasevich Y.I. Physicochemical principles for developing new materials based on silicate dispersed minerals // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 1996. – V. 32, № 5. – P. 265–278.
78. Figueras F. Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxy–aluminum species / F. Figueras, Z. Klapyska, P. Massiani // *Clays and Clay Miner.* – 1990. – V. 38, № 3. – P. 257–264.
79. Yamazaki T. Investigation on pore structure formed in a pillared montmorillonite interlayer using adsorption methods and a carbonization technique / T. Yamazaki, Y. Nakamura, S. Ozawa // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. – V. 2. – P. 440–446.
80. Vicente M. A. Relationship between the surface properties and the catalytic performance Al–, Ga–, and AlGa–pillared saponites / M.A. Vicente, C. Belver, M.V. Sychev, R. Prihod'ko, A. Gill // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2009. – V. 48. – P. 406–414.
81. Приходько Р.В. Модифікування пористої структури синтетичного стивенситу / Р.В. Приходько, І.В. Черненко // *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2014. – Т. 40. – С. 8–13.
82. Stöcker M. Microporous PILCs — synthesis, pillaring mechanism and selective cation exchange / M. Stöcker, L. Seyfarth, D. Hirsemann, J. Senker, J. Breu //

- Applied Clay Science. – 2010. – V. 48. – P. 146–153.
83. Sychev M. Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density. II Adsorption of benzene and water / Sychev M., Prihod'ko R., Stepanenko A., M. Rozwadowski, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – V. 47. – P. 311–321.
84. Тарасевич Ю.И. Получение и свойства столбчатых глин на основе Са – монтмориллонита / Ю.И. Тарасевич, М.В. Сычев, Р.В. Приходько // *Укр. хим. журн.* – 2002. – Т. 68, № 10. – С. 88–91.
85. Sychev M. Some aspects of the preparation and catalytic activity of chromia pillared montmorillonite / M. Sychev, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, R.V. Prihod'ko, V. Goncharuk // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 84. – P. 267–274.
86. Сычев М.В. Исследование пористой структуры столбчатых глин. Монтмориллонит, фиксированный диоксидом титана / М.В. Сычев, Н.Ю. Костоглод, Р.В. Приходько, И.М. Астрелин, А.В. Степаненко // *Кинетика и катализ.* – 1998. – Т. 39, № 4. – С. 593–599.
87. Bradley S. Detection of a new polymeric species formed through the hydrolysis of gallium(III) salt solutions / S.M. Bradley, R.A. Kydd, R. Yamdagni // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – P. 413–417.
88. Bradley S.M. Comparison of the hydrolyses of gallium(III) and aluminium(III) solutions by nuclear magnetic resonance spectroscopy / S.M. Bradley, R.A. Kydd, R. Yamdagni // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – P. 2653–2656.
89. Bradley S.M. Aluminium-27 NMR of solutions. / S.M. Bradley, R.A. Kydd, R. Yamdagni // *Magn. Reson. Chem.* – 1990. – V. 28. – P. 746–753.
90. Bradley S.M. A comparison of the thermal stabilities Ga₁₃, GaAl₁₂ and Al₁₃-pillared clay minerals / S.M. Bradley, R.A. Kydd // *Catal. Lett.* – 1991. – V. 8. – P. 185–192.
91. Vieira Coelho A. Gallium, aluminium and mixed gallium-aluminium pillared

- montmorillonite: Preparation and characterization / A. Vieira Coelho, G. Poncelet // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 77. – P. 304–314.
92. Gonzalez F. High conversion and selectivity for cracking of n–heptane on ceriumaluminium montmorillonite catalysts / F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, G. Poncelet // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – P. 491–493
93. Gonzalez F. Synthesis and characterization of aluminum–gallium pillared clays with high thermal and hydrothermal stability / F. Gonzalez, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, S. Mendioroz // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 727–731.
94. Hernando M.J. Differences in structural, textural, and catalytic properties of montmorillonite pillared with (GaAl₁₂) and (AlAl₁₂) polyoxocations / M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, F. Gonzalez // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 76–82.
95. Pesquera C. Selectivity in the conversion of n–heptane on an Al–PILC modified with Ga / C. Pesquera, F. Gonzalez, M. J. Hernando, C. Blanco, I. Benito // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1995. – V. 55. – P. 267–274.
96. Tang X. Preparation and characterization of pillared gallium aluminum clays with enriched pillars / X. Tang, W.Q. Xu, Y.F. Shen, S.L. Suib // *Chem. Mater.* 1995. – V. 7. – P. 102–110.
97. Bellaloui A. Gallium containing pillared interlayer clays. Preparation, characterization and catalytic properties / A. Bellaloui, D. Plee, P. Meriaudeau // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 63. – L7– L10.
98. Lenarda M. Solid acid catalysts from clays: Part 3: Benzene alkylation with ethylene catalyzed by aluminum and aluminum gallium pillared bentonites / M. Lenarda, L. Storaro, G. Pellegrini, L. Piovesan, R. Ganzerla // *J. Mol. Catal.: A.* – 1999. – V. 145. – P. 237–244.
99. Bradley S.M. Ga₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂, and chromiumpillared montmorillonites: Acidity and reactivity for cumene conversion / S.M. Bradley, R.A. Kydd // *J. Catal.* – 1993. – V. 141. – P. 239–249.

100. Brandt K.B. The effect of framework substitution and pillar composition on the cracking activities of montmorillonite and beidellite / K.B. Brandt, R.A. Kydd // *Appl. Catal.: A.* – 1997. V. 165. – P. 327–333.
101. Kloprogge J.T. The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy–Al and hydroxy–Ga pillared montmorillonite and beidellite / J.T. Kloprogge, E. Booy, J.B.H. Jansen, J.W. Geus // *Clay Miner.* – 1994. – V. 29. – P. 153–167.
102. Molina R. Hydroisomerization hydrocracking of decane over Alpillared and Ga–pillared clays / R. Molina, S. Moreno, A. Vieira–Coelho, J.A. Martens, P. A. Jacobs, G. J. Poncelet // *Catal.* – 1994. – V. 148. – P. 304–314.
103. Aramendi M.A. Synthesis and characterization of ZrO₂ as acidbasic catalysts: Reactivity of 2–methyl–3–butyn–2–ol / M.A. Aramendi, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F. Urbano // *Catal.* – 1999. – V. 183. – P. 240–250.
104. Trombetta M. Solid acid catalysts from clays: Evaluation of surface acidity of mono– and bi–pillared smectites by FT–IR spectroscopy measurements, NH₃–TPD and catalytic tests / M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, L. Piovesan, A. Jimenez–Lopez, M. Alcantara–Rodríguez, E. Rodríguez Castellon // *Appl. Catal.: A.* – 2000. V. – 193. – P. 55–69.
105. Collins C. The ‘silica garden’ as a Bronsted acid catalyst / C. Collins, R. Mokaya, J. Klinowski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 4669–4672.
106. Youssef N.A. Catalytic properties of NiO/Al₂O₃ in relation to their surface characteristic / N.A. Youssef, A.M. Youssef // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1991. – V. 6. – P. 864–872.
107. Stievano L. Intercalation of [Fe₈(μ₃–O)₂(μ₂–OH₂)₁₂(tacn)₆]⁸⁺ single molecule magnets in saponite clay / L. Stievano, K. Mbemba, C. Train, F.E. Wagner, J.–F. Lambert // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – V. 67. – P. 1363–1371.
108. Nikolopoulou A. Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity / A. Nikolopoulou, D. Papoulis, S. Komarneni,

- P. Tsolis–Katagas, D. Panagiotaras, G.H. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – V. 46. – P. 363–368.
109. Benhammou A. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al–pillared and cationic surfactant stevensite / A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 140. – P. 104–109.
110. Benhammou A. Synthesis and characterization of pillared stevensites: application to chromate adsorption / A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, J.P. Bonnet, B. Tanouti // *Environ. Technol.* – 2011. – V. 32. – P. 363–372.
111. Aceman S. A thermo–XRD–study of Al–pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non–dialyzed and washed systems / S. Aceman, N. Lahav, S. Yariv // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – V. 17. – P. 99–126.
112. Zhou C.H. Synthetic hectorite: preparation, pillaring and application to catalysis. In: A. Gil, S.A. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente (Eds.) / C.H. Zhou, D. Tong, X. Li // *Pillared Clays and Related Catalysts.* – Berlin: Springer, 2010. – P. 67–97.
113. Lin Y. Synthesis and photocatalytic property of the ZrO_2/TiO_2 pillared laponite / Y. Lin, P. Pi, Z. Yang, L. Wang // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* – 2011. – V. 25, № 6. – P. 852–856.
114. Bergaoui L. Porosity of synthetic saponites with variable layer charge pillared by Al¹³ polycations / L. Bergaoui, J.F. Lambert, M.A. Vicente Rodríguez, L.J. F. Michot Villierras // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 2849–2852.
115. Klopogge J.T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review / J.T. Klopogge // *J. Porous Mater.* – 1998. – V. 5. – P. 5–41.
116. Shimizu K. Pillaring of high charge density synthetic micas (Na–4–mica and Na–3–mica) by intercalation of oxides nanoparticles / K. Shimizu, Y. Nakamuro, R. Yamanaka, T. Hatamachi, T. Kodama // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 95. – P. 135–140.
117. Trujillano R. Preparation, alumina–pillaring and oxidation catalytic performances of synthetic Ni–saponite / R. Trujillano, M.A. Vicente, V. Rives,

- S.A. Korili, A. Gil, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 117. – P. 309–316.
118. Johansson G. The crystal structure of $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Johansson G. // *Acta Chem. Scand.* – 1960. – V. 16. – P. 403–420.
119. Keggin J.F. The structure and formula of 12–phosphotungstic acid / J.F. Keggin // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1934. – V. 144. – P. 75–100.
120. Furrer G. On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer: I. Acid–base properties / G. Furrer, C. Ludwig, P.W. Schindler // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – V. 149. – P. 56–67.
121. Vicente M.A. Al–Pillaring of saponite with the Al polycation $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route / M.A. Vicente, J.–F. Lambert // *Clays Clay Miner.* – 2003. – Vol. 51. – P. 169–172.
122. Vaughan D.E.W. Pillared clays—a historical perspective. In: Burch, R. (Ed.) / D.E.W. Vaughan // *Catalysis Today.* – 1988. – V. 2 – P. 187–198.
123. Mensinger Z.L. Oligomeric group 13 hydroxide compounds—a rare but varied class of molecules / Z.L. Mensinger, W. Wang, D.A. Keszler, D.W. Johnson // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 1019–1030.
124. Burch R. Pillared clays / R. Burch // *Catalysis Today.* – 1988. – V. 2. – P. 185–367.
125. Bergaya F. Argiles a pilers. In: Decarreau, A. (Ed.) / F. Bergaya // *Materiaux Argileux. Structures, proprieters et applications. Societer Francaise de Minerralgie et de Cristallographie et Groupe Francais des Argiles.* – Paris, 1990. – P. 513–537 (Chapter 2).
126. Gil A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays / A. Gil, L.M. Gandia, M.A. Vicente // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – V. 42. – P. 145–212.
127. Sterte J. Preparation and properties of large–pore La–Al–pillared montmorillonite / J. Sterte // *Clays Clay Miner.* – 1991. – V. 39. – P. 167–173.
128. Akcay M. The catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis

- acid character pillared clays / M. Akcay // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2004. – V. 269. – P. 157–160.
129. Heylen I. The difference in adsorption capacity between Fe–PILC and modified Fe–BuA– and Fe–Zr–PILC // I. Heylen, E.F. Vansant // *Microporous Mater.* 1997. – V. 10. – P. 41–50.
130. Sychev M.V. Synthesis, characterization and catalytic activity of chromia pillared clays / M.V. Sychev, N. Kostoglod, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, J. Kornatowski, M. Rozwadowski // *Catalysis by microporous materials: proceedings of ZEOCAT '95, Szombathely, Hungary, July 9 – 13, 1995* / Ed. H.K. Beyer. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – ISBN 0–444–82049–3. – (Studies in Surface Science and Catalysis ; 94). – P. 39–46.
131. Christiano S.P. Intercalation of niobium and tantalum M_6Cl_{12n+} in montmorillonite: a new route to pillared clays / S.P. Christiano, J. Wang, T.J. Pinnavaia // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 24. – P. 1222–1227.
132. Palinko I. Characterization of cationic pillared layer clays/ I. Palinko, I. Kiricsi, I. Hannus // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1998. – V. 64. – P. 317–323.
133. Loeppert Jr. Synthesis and properties of heat–stable expanded smectite and vermiculite / Jr.R.H. Loeppert, M.M. Mortland, T.J. Pinnavaia // *Clays Clay Miner.* – 1979. – V. 27. – P. 201–208.
134. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts / T.J. Pinnavaia // *Science.* – 1983. – V. 220. – P. 365–371.
135. Yamanaka S. Micro– and mesoporous clays pillared with SiO_2 – TiO_2 mixed oxide sols. In: Sequeira, C.A.C., Hudson, M.J. (Eds.), *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids* / S. Yamanaka, K. Takahama // Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. – P. 237–258.
136. Bottero J.Y. Studies of the hydrolysed aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solution / J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirier // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V. 84. – P. 2933–2939.

137. Bottero J.Y. Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminium chloride. 2. Nature and structure by small-angle X-ray scattering / J.Y. Bottero, D. Tchoubar, J.M. Cases, F. Fiessinger // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – P. 3667–3673.
138. Akitt J.W. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium III. Part 5. Slow hydrolyse using aluminium metal / J.W. Akitt, A. Farthing // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1981. – V. 7. – P. 1624–1628.
139. Akitt J.W. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium III. Part 2. Gel-permeation chromatography / J.W. Akitt, A. Farthing // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1981. – V. 7. – P. 1606–1608.
140. Pinnavaia T.J. Preparation and properties of pillared and delaminated clay catalysts. In: Shapiro, B.L. (Ed.), *Heterogeneous Catalysis* / T.J. Pinnavaia // Texas A&M University Press, College Station, 1984. – P. 142–164.
141. Yamanaka S. Hydroxy-nickel interlayering in montmorillonites by titration method / S. Yamanaka, G.W. Brindley // *Clays Clay Miner.* – 1978. – V. 26. – P. 21–24.
142. Сычев М.В. Исследование пористой структуры столбчатых глин. Монтмориллонит, фиксированный оксидом Cr(III) / М.В. Сычев, Н.Ю. Костоглод, И.М. Астрелин, М. Розвадовски, Е. М. ван Оерс // *Кинетика и Катализ.* – 1998. – Т. 39, № 1. – С. 114–121.
143. Katdare S.P. Intercalation of Al oligomers into Ca²⁺-montmorillonite using ultrasonics / S.P. Katdare, V. Ramaswamy, A.V. J. Ramaswamy // *Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7. – P. 2197–2199.
144. Katdare S.P. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics / S.P. Katdare, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2000. – V. 37. – P. 329–336.
145. Fetter G. Synthesis of Al-intercalated montmorillonites using microwave irradiation / G. Fetter, G. Heredia, A.M. Maubert, P. Bosch // *J. Mater. Chem.* 1996. – V. 6. – P. 1857–1858.

146. Takahashi N. Study of synthetic clay minerals. Part IV: synthesis of microcrystalline stevensite from hydromagnesite and sodium silicate / N. Takahashi, M. Tanaka, T. Satoh, T. Endo, M. Shimada // *Microporous Materials*. – 1990. – V. 79. – P. 35–42.
147. Schoonheydt R.A. Pillaring of saponite in concentrated medium / R.A. Schoonheydt, H. Leeman // *Clay Miner.* – 1992 – V. 27. – P. 249–252.
148. Frini N. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al–Cu solutions / N. Frini, M. Crespin, M. Trabelsi, D. Messad, H. Van Damme, F. Bergaya // *Appl. Clay Sci.* – 1997. – V. 12. – P. 281–292.
149. Sanchez A. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al–pillared clays for a scale–up process / A. Sanchez, M. Montes // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – V. 21. – P. 117–125.
150. Schoonheydt R.A. The aluminum pillaring of clays. Part I. Pillaring with dilute and concentrated aluminum solutions / R.A. Schoonheydt, J. Van Den Eynde, H. Tubbax, H. Leeman, M. Stuyckens, I. Lenotte, W.E.E. Stone // *Clays Clay Miner.* – 1993. – V. 41. – P. 598–607.
151. Molina R. Hydroxy–Al pillaring of concentrated clay suspensions / R. Molina, A. Vieira–Coelho, G. Poncelet // *Clays Clay Miner.* – 1992. – V. 40. – P. 480–482.
152. del Riego A. Preparation of PILC–Al through dialysis bags: a comparative study / A. del Riego, I. Herrero, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, F. Gonzalez // *Appl. Clay Sci.* – 1994. – V. 9. – P. 189–197.
153. Schoonheydt R.A. The Al pillaring of clays. Part II. Pillaring with $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ / R.A. Schoonheydt, Leeman H., Scorpion A., Lenotte I., Grobet P. // *Clays Clay Miner.* – 1994. – V. 42. – P. 518–525.
154. Kaloidas V. Scale–up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level / Kaloidas V., Koufopoulos C.A., Gangas N.H., Papayannakos N.G. // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 5. – P. 97–106.
155. Valverde J.L. Characterization and catalytic properties of titanium–pillared

- clays prepared at laboratory and pilot scales: a comparative study / J.L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, R. Sun-Kou, P. Sarnchez, I. Asencio, A. Garrido, A. Romero // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – P. 2783–2790.
156. Aouad A. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling / A. Aouad, T. Mandalia, F. Bergaya // *Appl. Clay Sci.* – 2005. – V. 19. – P. 175–182.
157. Chen Z. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminum solutions / Z. Chen, Z. Luan, J. Fan, Z. Zhang, X. Peng, B. Fan // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – V. 292. – P. 110–118.
158. Guo Y. High-concentration e-Al₁₃ nanoclusters sol prepared by chemical synthesis and membrane distillation concentration process / Y. Guo, G. Li, C.-W. Zhao, Q. Zhao, J. Wang, Z. Luan // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – V. 69. – P. 221–223.
159. Olaya A. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation / A. Olaya, S. Moreno, R. Molina // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 10. – P. 697–701.
160. Sanabria N.R. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: synthesis and catalytic activity / N.R. Sanabria, M.A. Centeno, R. Molina, S. Moreno // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2009. – V. 356. – P. 243–249.
161. Shi B. Separation of Al₁₃ from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis / B. Shi, G. Li, D. Wang, H. Tang // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – V. 54. – P. 88–95.
162. Sun S.M. Enhanced photocatalytic activity of microwave treated TiO₂ pillared montmorillonite / S.M. Sun, Y.S. Jiang, L.X. Yu, F. Li, Z. Yang, T. Hou, D. Hu, M. Xia // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 98. – P. 377–381.
163. Olaya A. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation / A. Olaya, S. Moreno, R. Molina // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 10. – P. 697–701.

164. Sanabria N.R. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of Al–Fe pillared clays in a concentrated medium / N.R. Sanabria, R. Molina, S. Moreno // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 130. – P. 664–671.
165. Yapar S. Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al–montmorillonite / S. Yapar, R. Torres–Sranchez, M. Emreol, P. Weidler, K. Emmerich // *Clay Miner.* – 2009. – V. 44. – P. 267–278.
166. Chen Z. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminum solutions / Z. Chen, Z. Luan, J. Fan, Z. Zhang, X. Peng, B. Fan // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – V. 292. – P. 110–118.
167. Климова Г.М. Адсорбция ПОЭ монтмориллонитом / Г.М. Климова, А.Л. Панасевич, Ю.И. Тарасевич, Е.Г. Сивалов // *Коллоид. журн.* – 1980. – Т. 42, № 2. – С. 238–244.
168. Parafitt R.L. The Adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals / R.L. Parafitt, D.J. Greenland // *Clay Miner.* – 1970. – V. 8, № 3. – P. 305–315.
169. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites / R.M. Barrer // London: Academic press. – 1982. – 360 p.
170. Baes C.F. The thermodynamics of cation hydrolysis / C.F. Baes, R.E. Mesmer // *Am. J. Sci.* – 1981. – V. 281. – P. 935–962.
171. Matijevic E. Production of monodispersed colloidal particles / E. Matijevic // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1985. – V. 15.– P. 483–516.
172. Bonelli B. Spectroscopic characterisation of the strength and stability of the acidisites of Al–rich microporous micelle–templated silicates / B. Bonelli, B. Onida, J.D. Chen, A. Galarneau // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2004. – V. 67. – P. 95–106.
173. Zenonos C. Direct hydrothermal conversion of high–silica faujausite and zeolite BEA to ZSM–5 and its catalytic performance / C. Zenonos, G. Sankar, J. Garcia–Martinez, A. Aliev // *Catal. Letters.* – 2003. – V. 86, № 4. – P. 279–283.
174. Weigel S.J. Structure–directing effects in zeolite synthesis: A single–crystal X–

- ray diffraction, ^{29}Si MAS NMR, and computational study of the competitive formation of siliceous ferrierite and dodecasil-3C (ZSM-39) / S. J. Weigel, J.-C. Gabriel, E. G. Puebla, A. M. Bravo // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 2427–2435.
175. Zenonos C. Direct hydrothermal conversion of high-silica faujausite and zeolite to ZSM-5 and its catalytic performance / C. Zenonos, G. Sankar, J. Garcia-Martinez, A. Aliev // *Catal. Letters.* – 2003. – V. 86, № 4. –P. 279–283.
176. Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications / H. Fischer // *Mater Sci Eng C.* – 2003. – V. 23. – P. 763–772.
177. Іванова І.О. Каталітичний синтез та перетворення ацетонітрилу / Іванова І.О., Аксьонова О.С., Сова С.Б., Білов В.В., Марков В.І., Крюкова В.В., Приходько Р.В. // XXIII Українська конференція з органічної хімії, 2013. – С. 62.
178. Лозовский А.В. Разработка новых нанесенных катализаторов восстановления нитратов в воде на основе слоистых двойных гидроксидов / Лозовский А.В., Приходько Р.В., Сычев М.В., Гончарук В.В. // *Мат. Конф. РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий»*, 2005. – С. 167–168.
179. Aksenova O.S. The research of vapor-phase condensation of cyclohexanone with acetonitrile into acetonitrile cyclohexylidene on Mg-Al layer double hydroxides / Aksenova O.S., Sowa S.B., Bilov V.V., Markov V.I., Krukova V.V., Prihod'ko R.V. // *Modern problems of physical chemistry, VI Int. Conf.* – 2013. – P. 7–6.
180. Аксьонова О.С. Новий тип каталізаторів паро фазної конденсації циклогексанону з ацетонітрилом у циклогексиліденацето нітрил / Аксьонова О.С., Білов В.В., Черепівська М.К., Приходько Р.В. // VI конф., «Хімія та сучасні технології», – 2013. – С. 37–38.
181. Aksenova O.S. The research of vapor-phase condensation of cyclohexanone with acetonitrile into acetonitrile cyclohexylidene on Mg-Al layer double hydroxides / Aksenova O.S., Sowa S.B., Bilov V.V., Markov V.I., Krukova

- V.V., Prihod'ko R.V. // Modern problems of physical chemistry, VI Int. Conf., Ukraine, Donetsk –9–12 September, – 2013. – P. 7–6
182. Khan A. I. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide / A. I. Khan, L. Lei, A.J. Norquist, D. O'Hare // Chem Commun. – 2001. – P. 2342–2343.
183. Allman R. Die struktur des Hydrotalkits: Neues Jahrb. / Allman R. Jepsen H. P. // Mineral. Monatsh. – 1969. – V. 12. – P. 544 – 551.
184. Allman R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[\text{Me(II)}_1\text{-}_x\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ / R. Allman // Chimia. – 1970. – V. 24. – P. 99–108.
185. Hochstetter C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien / C. Hochstetter // J. Prakt. Chem. – 1842. – V. 27. – P. 375–378.
186. Feitknecht W. Ziir kenntnis der doppelhydroxyde und basisehen doppelsalze. Uber magnesium–aluminium doppelhydroxvde / W. Feitknecht // Helv. Chim. Acta. – 1942. – V. 25. – P. 131–137.
187. Miyata S. Synthesis of new hydrotalcite–like compounds and their physico–chemical properties / S. Miyata, T. Kumura // Chem. Lett. – 1973. – P. 843–848.
188. Miyata S. The syntheses of hydrotalcite–like compounds and their structures and physico–chemical properties I: the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ / S. Miyata // Clays Clay Miner. – 1975. – V. 23. – P. 369–375.
189. Reichle W.T. Anionic clay minerals / W.T. Reichle // Chemtech. – 1986. – V. 16. – P. 58–63.
190. Reichle W.T. Solid state ionics / W.T. Reichle // Chemtech. – 1986. – V. 22. – P. 135–141.
191. Cavani F. Hydrotalcite–type anionic clays: Preparation, properties and applications / F. Cavani, Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. – 1991. – V. 11. – P. 173–301.
192. de Roy A. In synthesis of microporous materials / A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse. – Van Nostrand Reinhold: New York, 1992. – V. II. – 108 p.

193. Trifiro F. Hydrotalcite-like anionic clays (layer double hydroxides): comprehensive supramolecular chemistry / F. Trifiro, A. Vaccari // In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. – Oxford: Pergamon. – 1996. – V. 7. – 251 p.
194. Sels B.F. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions / B.F. Sels, D.E. de Vos, P.A. Jacobs // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2001. – V. 43, № 4. – P. 443–488.
195. Crepaldi E.L. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicaciones / E.L. Crepaldi, J.B. Valim // *Química Nova*. – 1998. – V. 21. – P. 300–311.
196. Rives V. Layered double hydroxides: present and future / V. Rives. – Nova New York: Science Publishers, Inc., 2001. – 439 p.
197. Приходько Р. Синтез и характеристика структурных превращений гидроталькитоподобных слоистых двойных гидроксидов / Р. Приходько, М. Сычев, И.М. Астрелин, К. Эрдманн, А. Мангель, Р.А. ван Сантен // *Журнал прикладной химии*. – 2000. – Т. 174, № 9. – С. 1636–1643.
198. Prihod'ko R. Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis / R. Prihod'ko, I. Kolomitsyn, P.J. Stobbelaar, M. Sychev, E.M.J. Hensen, R.A. van Santen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2002. – V. 56, № 3. – P. 241–255.
199. Miyata S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: the systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ / Miyata S. // *Clays Clay Miner.* – 1975. – V. 23. – P. 369–375.
200. Koritnig S. Meixnerit, $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$, ein neues magnesium-aluminium-hydroxid-mineral / S. Koritnig, P. Süsse // *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* – 1975. – V. 22. – P. 79–87.
201. Lopez T. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture / T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta,

- F. Figueras // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 189–192.
202. Delmas C. Chimie douce reactions: A new route to obtain well crystallized layer double hydroxides / C. Delmas, Y. Borthomieu // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 104. – P. 345–352.
203. Taaq Q. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio / Q. Taaq, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuan, H. Heb // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. – 179. – P. 708–715.
204. Indira L. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations // L. Indira, M. Dixit, P.V. Kamath // *J. Power Sources*. – 1994. – V. 52. – P. 93–97.
205. Miyata S. Anion–exchange properties of hydrotalcite–like compounds / S. Miyata // *Clays Clay Miner.* – 1983. – V. 31. – P. 305–311.
206. Drezdron M.A. Synthesis of isopolymetalate–pillared hydrotalcite via organic–anion–pillared precursors / M.A. Drezdron // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 4628–4632.
207. Crepaldi E.L. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation / E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 1337–1343.
208. Leroux F. Delamination and restacking of layered doublehydroxides / F. Leroux, M. Adachi–Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J.P. Besse // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 105–112.
209. Prinetto F. Mg– and Ni–containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone / F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq // *Catal. Today*. – P. 2000. – V. 55. – P. 103–116.
210. Kooli F. Rehydration of Zn–Al layered double hydroxides / F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqad, A. de Roy, J.P. Besse // *Clays Clay Miner.* – 1997. – V. 45. – P. 92–98.
211. Rives V. Kinetic aspects of interactions between DNA and platinum complexes / V. Rives, M.A. Ulibarri // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 181. – P. 61–82.

212. Bejoy N. Hydrotalcite / N. Bejoy // *Resonance J. Sci. Ed.* – 2001. – V. 6. – P. 57–61.
213. Peterson C.L. Characterization of antacid compounds containing both aluminum and magnesium. I. Crystalline powders / C.L. Peterson, D.L. Perry, H. Masood, H. Lin, J.L. White, S.L. Hem, C. Fritsch, F. Haeusler // *Pharm. Res.* – 1993. – V. 10. – P. 998–1004.
214. Shin H.S. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs) / H.S. Shin, M.J. Kin, S.Y. Nam, H.C. Moon // *Water Sci. Technol.* – 1996. – V. 34. – P. 161–168.
215. Lehmann M. Removal of metal Ions from dilute aqueous solutions: A comparative study of inorganic sorbent materials / M. Lehmann, A.I. Zouboulis, K.A. Matis // *Chemosphere.* – 1999. – V. 39. – P. 881–1035.
216. Camino G. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene–vinyl acetate copolymer / G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, M. Zammarano // *Polym. Degrad. Stab.* – 2001. – V. 74. – P. 457–464.
217. van der Ven L. On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride / L. van der Ven, M.L.M. van Gemert, L.F. Batenburg, J.J. Keern, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster, H.R. Fischer // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – V. 17. – P. 25–34.
218. Miyata S. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties / S. Miyata, T. Kumura // *Chem. Lett.* – 1973. – V. 8. – P. 843–848.
219. Parker L. The use of hydrotalcite as an anion absorbent / L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – V. 34. – P. 1196–1202.
220. Ambrogi V. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen / V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, L. Perioli // *Int. J. Pharm.* – 2001. – V.

220. – P. 23–32.
221. Gardner E. Direct synthesis of alkoxide–intercalated derivatives of hydrocalcite–like layered double hydroxides: precursors for the formation of colloidal layered double hydroxide suspensions and transparent thin films / E. Gardner, K.M. Huntoon, T.J. Pinnavaia // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 1263–1266.
222. Pernice P. Influence of temperature and humidity on ionic conduction of mixed metal hydroxides / P. Pernice, O. Marino, G. Mascolo // *Thermochim. Acta.* – 1988. – V. 133. – P. 87–92.
223. Ballarin B. Electrocatalytic properties of nickel(II) hydrotalcite–type anionic clay: application to methanol and ethanol oxidation / B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 463. – P. 123–127.
224. Morigi M. Sulfate–selective electrodes based on hydrotalcites / M. Morigi, E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 439. – P. 265–272.
225. Buchheit R.G. Active corrosion protection in Ce–modified hydrotalcite conversion coatings / R.B. Leggat, W. Zhang, R.G. Buchheit, S.R. Taylor // *Corrosion*, Nace international, Houston, TX; US. – 2002. – V. 1, № 58. – P. 3–14.
226. Boclair J.W. Thermodynamic and structural studies of layered double hydroxides / J.W. Boclair // Ph.D. Dissertation, University of North Texas, Denton, TX, 1998.
227. Pitsch S. Concentration of simple aldehydes by sulfite–containing double–layer hydroxide minerals: implications for biopoesis / S. Pitsch, R. Krishnamurthy, G. Arrhenius // *Helv. Chim. Acta.* – 2000. – V. 83. – P. 2398–2411.
228. Miyata S. Synthesis of new hydrotalcite–like compounds and their physico–chemical properties / S. Miyata, T. Kumura // *Chem. Letters.* 1973. – V. 27. – P. 843–848.
229. Chibwe K. The synthesis and catalytic applications of layered double hydroxides / K. Chibwe, J.B. Valim, W. Jones // in *Proc. Symp. on New*

- Catalytic Materials and Techniques, ACS Meeting, Div. of Petroleum Chem., Miami (USA). – 1989. – V. 34(3). – P. 507–510.
230. Giannelis E.P. Anionic photocatalysts supported in layered double hydroxides: intercalation and photophysical properties of a ruthenium complex anion in synthetic hydrotalcite / E.P. Giannelis, D.G. Npcera, T.J. Pinnavaia // *Inorg. Chem.* – 1987. – V. 26. – P. 203–205.
231. Allman R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ / R. Allmann // *Chimia.* – 1970. – V. 24. – P. 99–108.
232. MacKenzie K.J.D. ^{27}Al and ^{25}Mg solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of hydrotalcite and its thermal decomposition sequence / K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, B.L. Sherriff, Z. Xu // *J. Mater. Chem.* – 1993. – V. 3(12). – P. 1263–1269.
233. Kooli F. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in layers. 2. Samples containing magnesium–chromium and nickel–chromium / F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 5122–5128.
234. Fernandez J.M. New Hydrotalcite-like compounds containig yttrium / J.M. Fernandez, C. Barriga, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 312–318.
235. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во Моск. Ун-та Наука. – 2006. – 400 с.
236. Regan B.O. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films / B.O. Regan, M. Gratzel // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 737.
237. Brinker C.J. Sol-gel science / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego, CA: Academic Press, 1990. – Chapter 4.
238. Jean J.H. Effect of a sterically stabilizing surfactant on the nucleation, growth and agglomeration of monosized ceramic powders / J.H. Jean, T.A. Ring //

- Colloids Surf. – 1988. – V. 29. – P. 273–291.
239. Jean J.H. Processing of monosized TiO_2 powders with HPC dispersant / J.H. Jean, T.A. Ring // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1986. – V. 65. – P. 1574–1577.
240. Edelson L.H. Role of particle sub-structure in the sintering of monosized titania / L.H. Edelson, A.M. Glaeser // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – V. 71. – P. 225–235.
241. Nagpal V.J. Novel thin films of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process // V.J. Nagpal, R.M. Davis, S.B. Desu // *J. Mater. Res.* – 1995. – V. 10. – P. 3068–3078.
242. Лозовский А.В. Каталитическое восстановление нитрат ионов в воде в присутствии муравьиной кислоты / А.В. Лозовский, Р.В. Приходько, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций». – 2006. – Т. 2. – С. 260–262.
243. Пат. 82384 України, МПК В01J 21/00. Каталізатор для очистки води від нітрат-іонів, спосіб його отримання і спосіб очистки води // В.В. Гончарук. – № а200601862, заявл. 27.08.2007, опубл. 10.04.2008, Бюл. № 7. – 4 с.
244. Пат. 83326 України, МПК В01J 21/06. Композитний гетерогенний каталізатор для очистки води від нітрат-іонів, спосіб його одержання і спосіб очистки води // В.В. Гончарук. – № а20080625, заявл. 15.08.2007, опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12. – 4 с.
245. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis present situation and future approaches / A. Fujishima, X.T. Zhang // *C. R. Chim.* – 2006. – V. 9. – P. 750–760.
246. Hoffmann M.R. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, W.B. Detlef // *Chem. Rev.* 1995. – V. 95. – P. 69–96.
247. Zaleska A. Photocatalytic air purification / A. Zaleska, A. Hänel, M. Nischk // *Recent Patents Eng.* – 2010. – V. 4. – P. 200–216.
248. Hirai T. Preparation and photocatalytic properties of composite CdS

- nanoparticles–titanium dioxide particles / T. Hirai, K. Suzuki, I. Komasaawa // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 244. – P. 262–265.
249. Kamat P.V. Meeting the clean energy demand nanostructure architectures for solar energy conversion / P.V. Kamat // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 2834–2860.
250. Knorr F.J. Trap–state distributions and carrier transport in pure and mixed–phase TiO₂: influence of contacting solvent and interphasial electron transfer / F.J. Knorr, C.C. Mercado, J.L. McHale // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 12786–12794.
251. Rajeshwar K. Semiconductor–based composite materials preparation, properties, and performance / K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 2765–2782.
252. Robert D. Photosensitization of TiO₂ by MXO_y and MXS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications / D. Robert // *Catal. Today.* – 2007. – V. 122. – P. 20–26.
253. Bessekhoud Y. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant / Y. Bessekhoud, D. Robert, Jr. Weber // *J. Photochem. Photo–biol. A.* – 2004. – V. 163. – P. 569–580.
254. Hurum D.C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR / D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2006. – V. 150. – P. 155–163.
255. Li G. Visible light photocatalytic properties of anion–doped TiO₂ materials prepared from a molecular titanium precursor / Li G., Gray K.A. // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 339. – P. 173–182.
256. Li G. The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites / G. Li, N.M. Dimitrijevic, L. Chen, J.M. Nichols, T. Rajh, K.M. Gray // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 5402–5403.
257. Wu L. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS

- coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation / L. Wu, J.C. Yu, X.Z. Fu // *J. Mol. Catal.* – 2006. – V. 244. – P. 25–32.
258. Hameed A. Surface phases and photocatalytic activity correlation of Bi₂O₃/Bi₂O_{4-x} nanocomposite / A. Hameed, T. Montini, V. Gamboa, P. Fornasiero // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 9658–9659.
259. Robel I. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles / I. Robel, M. Kuno, P.V. Kamat // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 4136–4137.
260. Hyun B.-R. Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles / B.-R. Hyun, Y.-W. Zhang, A.C. Bartnik // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2. – P. 2206–2212.
261. Zhang Li J. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials / Li J. Zhang, J.F. Coord // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – P. 3015–3041.
262. Zalas M. Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania / M. Zalas, M. Laniecki // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2005. – V. 89. – P. 287–296.
263. Anpo M. Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method / M. Anpo // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 1787–1792.
264. Maira A.J. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts / A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, J. Soria // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 24. – P. 2718–2719.
265. Yamashita H. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation Metal ion-implantation and ionized cluster beam method / H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 8. – P. 569–571.
266. Reszczyńska J. Lanthanide co-doped TiO₂. The effect of metal type and

- amount on surface properties and photocatalytic activity / J. Reszczyńska, T. Grzyb, Janusz W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazdad, B. Ohtani, A. Zaleska // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 307. – P. 333–345.
267. Ohno T. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light / T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – P. 364–365.
268. Liu Y. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts / Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda // *Chemosphere*. – 2005. – V. 61. – P. 11–18.
269. Yu J.C. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity / J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2280–2286.
270. Thompson T.L. Surface science studies of the photoactivation of TiCl₃–New photochemical processes / T.L. Thompson, J.T. Yates // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 4428–4453.
271. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials. Synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 2891–2959.
272. Khan S.U.M. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ / S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler // *Science*. – 2002. – V. 297. – P. 2243–2248.
273. Sakthivel S. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide / S. Sakthivel, H. Kisch // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 4908–4911.
274. Zhao J. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation / J. Zhao, C. Chen, W. Ma // *Topics Catal.* – 2005. – V. 35. – P. 267–278.
275. Kamisaka H. Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxides / H. Kamisaka, T. Adachi, K.J. Yamashita // *Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – Article ID 084704.
276. Di Valentin C. Theory of carbon doping of titanium dioxide / C. Di Valentin,

- G. Pacchioni, A. Selloni // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 6656 – 6665.
277. Treschev S.Y. Photoactivities of the visible light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide. The effect of carbon incorporation / S.Y. Treschev, P.-W. Chou, Y.-H. Tseng, J.-B. Wang, E.V. Perevedentseva, C.-L. Cheng // *Appl. Catal. B.* – 2008. – V. 79. – P. 8–16.
278. Graciani J. Carbon doping of the TiO₂ (110) rutile surface. A theoretical study based on DFT / J. Graciani, Y. Ortega, J. Fernandez-Sanz // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 1431–1438.
279. Hattori A. A promoting effect of NH₄F addition on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ films / A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito // *Chem. Lett.* 1998. – V. 27. – P. 707–708.
280. Yu J.C. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders / J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L.Z. Zhang // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 3808–3816.
281. Li D. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies / D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 401. – P. 579–584.
282. Czoska A.M. The nature of defects in fluorine-doped TiO₂ / A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 8951–8956.
283. Yang H. Density functional characterization of the band edges, the band gap states, and the preferred doping sites of halogen-doped TiO₂ / H. Yang, Y. Dai, B. Huang, M.-H. Whangbo // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6528–6534.
284. Umabayashi T. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂ / T. Umabayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – P. 330–331.
285. Ohno T. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light / T. Ohno, M. Akiyosi, T. Umabayashi, K. Asai,

- T. Mitsui, M. Matsumura // *Appl. Catal. A.* – 2004. – V. 265. – P. 115–121.
286. Yang Q. Synthesis of highly active sulfate-promoted rutile titania nanoparticles with a response to visible light / Q. Yang, C. Xie, Z. Gao, Y. Du // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 5554–5560.
287. Takeshita K. Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂ / K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, T. Ohno // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2006. – V. 177. – P. 269–275.
288. Tian F. DFT description on electronic structure and optical absorption properties of anionic S-doped anatase TiO₂ / F. Tian, C.B. Liu // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 17866–17871.
289. Izumi Y. Site structure and photocatalytic role of sulfur or nitrogen-doped titanium oxide with uniform mesopores under visible light / Y. Izumi, T. Itoi, S. Peng, K. Oka, Y. Shivata // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 6706–6718.
290. Zhao W. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation / W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 4782–4783.
291. Chen D. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles / D. Chen, D. Yang, Q. Wang, Z.Y. Jiang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45. – P. 4110–4113.
292. Geng H. Geometric and electronic structures of the boron-doped photocatalyst TiO₂ / H. Geng, S.W. Yin, Z.G. Yang, B.G. Shuai, J. Lui // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 87–97.
293. In S. / Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts / S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M.S. Tikhov, D.S. Wright, R.M. Lambert // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 13790–13791.
294. Luo H. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping

- with bromine and chlorine / H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 846–849.
295. Lin L. Phosphor-doped titania —A novel photocatalyst active in visible light / L. Lin, W. Lin, Y. Zhu, B. Zhao, Y. Xie // *Chem. Lett.* – 2005. – V. 34. – P. 284–285.
296. Lin L. Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles / L. Lin, W. Lin, J.L. Xie, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Chie // *Appl. Catal. B.* – 2007. – V. 75. – P. 52–58.
297. Hong X. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide / X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, M. Yang, N. Ma, Y. Liu // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 1548–1552.
298. Su W. Multivalency iodine doped TiO₂: Preparation, characterization, theoretical studies, and visible-light photocatalysis / W. Su, Y. Zhang, Z. Li, L. Wu, X. Wang, J. Li, X.Z. Fu // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 3422–3428.
299. Tojo S. Iodine-doped TiO₂ photocatalysts: correlation between band structure and mechanism / S. Tojo, M. Tachikawa, M. Fujishita, T. Majima // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 14948 – 14954.
300. Seibel H.A. Synthesis and characterization of color variants of nitrogen- and fluorine-substituted TiO₂ / H.A. Seibel, P. Karen, T.R. Wagner, P.M. Woodward // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 471–477.
301. Long M. Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO₂ / M. Long, W. Cai, Z. Wang, G. Liu // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 420. – P. 71–76.
302. Maeda K. Physicochemical effects on photocatalytic water oxidation by titanium fluorooxynitride powder under visible light / K. Maeda, B. Lee, D. Lu, K. Domen // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2286–2291.
303. Gombac V. TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications / V. Gombac, L. De Rogatis, A. Gasparotto // *M. Chem. Phys.* – 2007. – V. 339. – P. 111–123.

304. Liu G. Synergistic effects of B, N co-doping on the visible light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ / G. Liu, Y. Zhao, C. Sun // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 4516–4520.
305. Liu G. Efficient promotion of anatase TiO₂ photocatalysis via bifunctional surface-terminating Ti–O–B–N structures / G. Liu, C. Sun, L. Cheng // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 12317–12324.
306. Liu G. Iodine doped anatase TiO₂ photocatalyst with ultra-long visible light response: correlation between geometric/electronic structures and mechanisms / G. Liu, C. Sun, L. Cheng // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2822–2829.
307. Li D. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N–F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations / D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiaznyy, H. Haneda // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 3293–3302.
308. Li D. Visible-light-driven N–F-codoped TiO₂ photocatalysts. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization. / D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 2588–2595.
309. Maeda K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light / K. Maeda, Y. Shimodaira, B. Lee // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – V. 111. – P. 18264–18270.
310. Di Valentin C. Density functional theory and electron paramagnetic resonance study on the effect of N–F codoping of TiO₂ / C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3706–3714.
311. Feng N. Boron environments in B-doped and (B, N)-codoped TiO₂ photocatalysts: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study / N. Feng, A. Zheng, Q. Wang // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 2709–2719.
312. Noguchi D. The response of TiO₂ photocatalysts codoped with nitrogen and carbon to visible light / D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – D124–D129.

313. Chatterjee D. Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light / D. Chatterjee, A. Mahata // *Appl. Catal. B Environ.* – 2001. – V. 33. – P. 119–125.
314. Wang J. Preparation of nanometer TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent and investigation on degradation of acid red B dye using visible light / J. Wang, T. Ma, G. Zhang // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8. – P. 607–611.
315. Zhou W. Novel luminescent RE/TiO₂ (RE=Eu, Gd) catalysts prepared by in-situation sol-gel approach construction of multi-functional precursors and their photo or photocatalytic oxidation properties / W. Zhou, Y. Zheng, G. Wu // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 1387–1392.
316. Ihara T. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment / T. Ihara, M. Miyoshi, M., Ando, S. Sugihara, Y. Iriyama // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36. – P. 4201–4207.
317. Takeuchi K. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment / K. Takeuchi, I. Nakamura, O. Matsumoto, S. Sugihara, M. Ando, T. Ihara // *Chem. Lett.* 2000. – V. 29. – P. 1354–1355.
318. Hoffmann M. R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M. R. Hoffmann, B.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 69–96.
319. Hermann J.M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis / J.M. Hermann // *Topics Catal.* – 2006. – V. 39. – P. 3–10.
320. Kamat P. Meeting the clean energy demand nanostructure architectures for solar energy conversion / P. Kamat // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 2834–2860.
321. Kamat P.V. Semiconductor nanocrystals as light harvestors / P.V. Kamat // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 18737–18753.
322. Lee S.K. Platinum and palladium in semiconductor photocatalytic systems / S.K. Lee, A. Mills // *Platinum Met. Rev.* – 2003. – V. 47. – P. 61–72.
323. Zhang G. Anatase TiO₂ pillar-nanoparticle composite fabricated by layer-by-

- layer assembly for high-efficiency dye-sensitized solar cells // G. Zhang, K. Pan, W. Zhou, Y. Qu, Q. Pan, B. Jiang, G. Tian, G. Wang, Y. Xie, Y. Dong, X. Miao, C. Tian // Dalton Trans. – 2012. – V. 7, № 41. – P. 12683–12689.
324. Zaleska A. Doped-TiO₂ / A. Zaleska // A review Recent Patents Eng. – 2008. – V. 2. – P. 157–164.
325. Mohamed R.M. The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ prepared by sol-gel method / R.M. Mohamed, I.A. Mkhallid // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 501. – P. 143–147.
326. Setiawati E. Stabilization of anatase phase in the rare earth, Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂ / E. Setiawati, K.J. Kawano // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 451. – P. 293–296.
327. Peng T. Preparation of lanthana-doped titania nanoparticles with anatase mesoporous walls and high photocatalytic activity / T. Peng, D. Zhao, H. Sing, C. Yan // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – V. 238. – P. 119–126.
328. Feng G. Visible light photocatalytic activities of TiO₂ nanocrystals doped with upconversion luminescence agent / G. Feng, S. Liu, Z. Xiu, Y. Zhang, J. Yu, Y. Chen, P. Wang, X. Yu // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 13692–13699.
329. H. Cai Enhanced photocatalytic activity from Gd, La codoped TiO₂ nanotube array photocatalysts under visible-light irradiation / H. Cai, X. Chen, Q. Li, B. He, Q. Tang // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 284. – P. 837–842.
330. Cao Y. Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles synthesis, characterization, and mechanism / Y. Cao, Z. Zhao, J. Yi, C. Ma, D. Zhou, R. Wang, C. Li, J. Qiu // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 554. – P. 12–20.
331. Liu Y. Study on enhanced photocatalytic performance of cerium doped TiO₂-based nanosheets / Y. Liu, P. Fang, Y. Cheng, Y. Gao, F. Chen, Z. Liu, Y. Dai // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 219. – P. 49–58.
332. Miao F. Composition dependence of structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline neodymium-doped titania

- photocatalyst / F. Miao, Z. Wang, B. Tao, J. Chu, P. Chu // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 112. – P. 32–36.
333. Umar K. Mn and La doped TiO₂ synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes / K. Umar, M. Haque, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 578. – P. 32–36.
334. Khan M. Chemical Preparation of Y-doped TiO₂ by hydrothermal method and investigation of its visible light photocatalytic activity by the degradation of methylene blue / M. Khan, W. Cao // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2013. – V. 376. – P. 12–20.
335. Kibombo H. Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogel supports for enhanced photocatalytic pollutant degradation / H. Kibombo, A. Weber, C. Wu, K. Reddy, R. Koodali // *J. Photochem. Photobiol.: A Chem.* – 2013. – V. 269. – P. 49–58.
336. Shang J. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO₂/TiO₂ interface composite film / J. Shang, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, N.Z. Wu // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2004. – V. 257. – P. 25–32.
337. Papp J. Titanium (IV) oxide photocatalysts with palladium / J. Papp, H.S. Shen, R. Kershaw // *Chem. Mater.* – 1993. – V. 5. – P. 284–288.
338. Thampi K.R. Methanation and photomethanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure / K.R. Thampi, J. Kiwi, M. Gratzel // *Nature.* – 1987. – V. 327. – P. 506–508.
339. Turner M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters / M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan // *Nature.* – 2008. – V. 454. – P. 981–983.
340. Sakthivel S. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst / S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy // *Water Res.* – 2004. – V. 38. – P. 3001–3008.
341. Yabuki M. Silica-alumina catalysts prepared in sol-gel process of TEOS with

- organic additives / M. Yabuki, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4. – P. 4830–4837.
342. Yamada T. Platinum Surface Modification of SBA-15 by γ -Radiation Treatment / T. Yamada, H.-S. Zhou, D. Hiroishi // *Adv. Mater.* 2003. – V. 15, № 6. – P. 511–513.
343. Леденев И.А. Влияние природы активных центров поверхности на процесс модифицирования ряда неорганических носителей ацетилацетонатным комплексом никеля / И.А. Леденев, Р.В. Приходько, И.В. Столярова, Э.Й.М. Хенсен, Й.А.Р. ван Вейн // *Кинетика и Катализ.* – 2006.– Т. 47, № 3. – С. 461–470.
344. Леденев И.А. Роль природы активных центров в процессе хемосорбции ацетилацетоната железа на поверхности аморфных алюмосиликатов и оксида алюминия / И.А. Леденев, В.Е. Зорин, Р.В. Приходько, М.В. Сычев / *ЖПХ.* – 2005. – Т. 78, №. 11. – С. 1853–1858.
345. Леденьов І.О. Дослідження закономірностей процесу модифікування поверхні ряду оксидних носіїв шляхом хемосорбції ацетилацетонату нікелю / І.О. Леденьов, Р.В. Приходько, І.В. Столярова, М.В. Сичов // *Вісті НТУУ “КПІ”.* – 2004. – № 5. – С. 111–119.
346. Sychev M. Characterization and catalytic activity of non-hydrothermally synthesized saponite-like materials / M. Sychev, R. Prihod'ko // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 1998. – V. 118. – P. 967–974.
347. Prihod'ko R. Preparation, characterization and catalytic activity of non-hydrothermally synthesized saponite-like materials / R. Prihod'ko, M. Sychev, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2002. – V. 142. – P. 271–278.
348. Sychev M. The application of non-hydrothermally prepared stevensites as support for hydrodesulfurization catalysts / M. Sychev, R. Prihod'ko, A. Koryabkina, J.A.R. Van Veen, R.A. Van Santen // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2002. – V. 143. – P. 257–265.
349. Приходько Р.В. Негидротермальный синтез и свойства сапонитоподобных

- материалов / Приходько Р.В., М.В. Сычев, И.М. Астрелин, К. Эрдманн, Э.Й.М. Хенсен, Р.А. ван Сантен // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, № 5. – С. 728–733.
350. Prihod'ko R. Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and MgNi-saponite-like materials / R. Prihod'ko, E.J.M. Hensen, M. Sychev, I. Stolyarova, T. Shubina, I. Astrelin, R. A. van Santen // Micro. Meso. Mat. – 2004. – V. 69, № 1–2. – P. 49–63.
351. Марков В.И. Разработка новых катализаторов и процессов синтеза аминов / В.И. Марков, В.В. Белов, Л.Г. Романовская, С.Б. Сова, М.В. Сычев, Р.В. Приходько // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – Т. 79, №1–2. – С. 185–191.
352. Lambert J.F. Acidity in pillared clays: Origin and catalytic manifestations / J.F. Lambert, G. Poncelet // Topics Catal. – 1997. – V. 4. – P. 43–56.
353. Bodoardo S. IR study of Bronsted acidity of Al-pillared montmorillonite / S. Bodoardo, F. Figueras, E. Garrone // J. Catal. – 1994. – V. 147. – P. 223–230.
354. Joshi J.M. Positron annihilation spectroscopic investigation of Al-pillared montmorillonites / J.M. Joshi, H.S. Sodaye, P.K. Pujari, S. Srisaila, M.B. Bajpai // Catal. Lett. – 1998. – V. 51. – P. 109–115.
355. Szostak R. Incorporation and stability of iron in molecular-sieve structures. Ferrisilicate analogues of zeolite ZSM-5 / R. Szostak, V. Nair, T.L. Thomas // Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. – 1987. – V. 83. – P. 487–494.
356. Schwidder M. Active sites for NO over Fe-ZSM-5 / M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, A. Brückner, W. Grünert // Chem. Commun. – 2005. – V. 6. – P. 805–807.
357. Perathoner S. Benzene Selective Oxidation with N₂O on Fe/MFI Catalysts: Role of Zeolite and Iron Sites on the Deactivation Mechanism / S. Perathoner, F. Pino, G. Centi // Topics in Catal. – 2003. – V. 23, № 1–4. – P. 125–136.
358. Lazar K. Attempts to exchange iron into H-Y and H-ZSM-5 zeolites by *in situ* formed chloride-containing mobile species / K. Lazar, N. Micheaud, R.M. Mihalyj // React. Kinet. Catal. Lett. – 2001. – V. 74, № 2. – P. 289–298.

359. Ratnasamy P. Ferrisilicate analogs of zeolites / P. Ratnasamy, R. Kumar // *Catal. Today*. – 1991. – V. 9, № 4. – P. 329–416.
360. Ciocîlteu S.M. Uniform distribution of copper and cobalt during the synthesis of SiMFI-5 from through solid-state transformation / S.M. Ciocîlteu, M. Salou, Y. Kiyozumi // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – P. 602–607.
361. Smeets P.J. Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures / P.J. Smeets, M.H. Groothaert, R.A. Schoonheydt // *Catal. Today*. – 2005. – V. 110. – P. 303–309.
362. Long R.Q. Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO with NH₃: A comparative study of different preparation techniques / R.Q. Long, R.T. Yang // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 74, № 3–4. – P. 201–205.
363. Cherepivska M.K. Sol-gel synthesized semiconductor oxides in photocatalytic degradation of phenol / M.K. Cherepivska, R.V. Prihod'ko // *Int. Schol. Res. Notic.: Phys. Chem.* – 2014. – P. 1–7.
364. Gnanasekar K.I. Direct conversion of TiO₂ sol to nanocrystalline anatase at 85 °C / K.I. Gnanasekar, V. Subramanian, J. Robinson // *J. Mater. Res.* – 2002. – V. 17. – P. 1507–1512.
365. Pawar M.J. Ce³⁺ Doped TiO₂ Nanoparticles; Synthesis and Photocatalytic Activity / M.J. Pawar, P.B. Kaware, R.V. Bijewar // *Int. J. Emerg. Sci.* – 2012. – V. 2, № 1. – P. 149–160.
366. Походенко В.Д. Отримання та утилізація водню в процесах очищення води / В.Д. Походенко, В.В. Скороход, Ю.М. Солоніна, О.В. Лозовський, І.О. Леденьов, Р.В. Приходько, В.В. Гончарук // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*. – 2010. – С. 114–129.
367. Лозовский А.В. Фотокаталитическое восстановление нитрат ионов, катализируемое TiO₂ модифицированным серебром и медью / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, Р.В. Приходько, М.В. Сычев, О.П. Пестунова, В.В. Гончарук, В.Н. Пармон // *2-я Всерос. Конф. Мол. ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике»*. – 2009. – С. 30.

368. Lozovski A. Photoreduction of nitrate ions over Ag/TiO₂ system / A. Lozovski, R. Prihod'ko, M. Sychev, K. Erdmann, V. Goncharuk // Sol–Gel Methods for Materials Processing. NATO Science for Peace and Security Series. C.:– Amsterdam: Springer, 2008. – P. 453–458.
369. Лозовский А.В. Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO₂ в реакции восстановления нитрат – ионов в водных средах / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, Р.В. Приходько, В.В. Гончарук // Химия и технология воды.– 2009. – Т. 31, № 6. – С. 631–642.
370. Fridman V. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper–containing catalysts: II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper–active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺ / V. Fridman, A. Davydov, K. Titievsky / J. Catal. – 2004. – V. 222, № 2. – P. 545–557.
371. Campelo J.M. New AlPO₄–sepiolite systems as acid catalysts, I. Preparation, texture, surface–chemical properties and cyclohexene skeletal isomerization conversion / J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P. 2513–2519.
372. Bergaya F. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex / F. Bergaya, M. Vayer // Applied clay science. – 1997. – V. 12. – P. 275–280.
373. van Laar F.M.P.R. Generation of singlet molecular oxygen from H₂O₂ with molybdate–exchanged layered double hydroxides: Effects of catalyst composition and reaction conditions / F.M.P.R. van Laar, D.E. De Vos, F. Pierard, A. Kirsch–De Mesmaeker, L. Fiermans, P.A. Jacobs // J. Catal. – 2001. – V. 197. – P. 139–150.
374. Ruel R.C. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt / R.C. Ruel, C.H. Bartholomew / J. Catal. – 1984. – V. 85. – P. 78–88.
375. Bartholomew C.H. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina– and silica–supported nickel / C.H. Bartholomew,

- R.B. Pannell // *J. Catal.* – 1980. – V. 65. – P. 390–401.
376. Bartholomew C.H. Alloy catalysts with monolith supports for methanation of coal-derived gases / C.H. Bartholomew // Final Report to ERDA: FE-1790-9. – Sept. 6, 1977.
377. Mustard D.G. Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts / D.G. Mustard, C.H. Bartholomew // *J. Catal.* – 1981. – V. 67. – P. 186–206.
378. Hofer L.J.E. X-Ray diffraction studies of the action of carbon monoxide on cobalt-thoria-kieselguhr catalysts / L.J.E. Hofer, W.C. Peebles // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69. – P. 2497–2500.
379. Weller S. The role of bulk cobalt carbide in the Fischer–Tropsch synthesis / S. Weller, L.J.E. Hofer, R.B. Anderson // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 799–801.
380. Young R.S. Cobalt, its chemistry, metallurgy and uses. ACS Monograph 149 / R.S. Young // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83, № 19. – P. 4112–4113.
381. Narayanan C.R. The effect of alumina structure on surface sites for alcohol dehydration / C.R. Narayanan, S. Srinivasan, A.K. Datye, R. Gorte, A. Biaglow // *J. Catal.* – 1992 – V. 138 – P. 659–674.
382. Lahousse C. Validity of using isopropanol decomposition as a test-reaction for the characterization of metal oxides basicity; comparison with results obtained from methylbutinol decomposition / C. Lahousse, J. Bachelier, J-C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A-M. Le Govic // *J. Mol. Catal.* – 1994. – V. 87. – P. 329–332.
383. Yun S.K. New polyol route to keggin ino-pillared layered double hydroxides / S.K. Yun, V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia // *Microp. Mater.* – 1995. – V. 4. – P. 21–29.
384. Bassett D.W. A gas chromatographic study of the catalytic isomerization of cyclopropane / D.W. Bassett, H.W. Habgood // *J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – P. 769–773.
385. Swarnakar R. Catalytic activity of Ti- and Al-pillared montmorillonite and

- beidellite for cumene cracking and hydrocracking / R. Swarnakar, K.B. Brandt, R.A. Kydd // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1996. – V. 142. – P. 61–71.
386. Ковбань И.Б. Каталитическая активность цеолита FeZSM–5 в реакции окислительной деструкции красителя Родамин Ж / И.Б. Ковбань, И.В. Столярова, Р.В. Приходько, Ю.В. Топкин, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2006. – Т. 28, № 4. – С. 319–332.
387. Rouquerol F. Adsorption by powder and porous solids. Principles, methodology and applications / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. – San Diego: Academic Press, 1999. – P. 439–441.
388. Farmer V.C. The infrared spectra of minerals / V.C. Farmer. – London: Mineral Society, 1974. – P. 331.
389. Shen J. Formation of surface basicity through the decomposition of alkali metal nitrates on γ -Al₂O₃ / J. Shen, M. Tu, C. Hu, Yi. Chen / *Langmuir.* – 1998. – V. 14, № 10. – P. 2756–2760.
390. Yan Z. On the acid–dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation / Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang // *J. Mol. Catal. A.* – 2003. – V. 194, № 1–2. – P. 153–167.
391. Frydman L. Isotropic spectra of half–integer quadrupolar spins from bidimensional magic–angle spinning NMR / L. Frydman, J.S. Harwood // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, № 19. – P. 5367–5368.
392. Zhang L.–X. A new in–situ reduction route for the synthesis of Pt nanoclusters in the channels of mesoporous silica SBA–15 / L.–X. Zhang, J.–L. Shi, J. Yu // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14, № 20. – P. 1510–1513.
393. White M.G. Uses of polynuclear metal complexes to develop designed dispersions of supported metal oxides / M.G. White // *Catal. Today.* – 1993. – V. 18. – P. 73–109.
394. Benito I. Toluene methylation on Al₁₃– and GaAl₁₂–pillared clay catalysts / I. Benito, A. del Riego, M. Martinez, C. Blanco // *Appl. Catal. A.* – 1999. – V. 180, № 1–2. – P. 175–181.
395. Van Der Voort P. Thermal decomposition of VO(acac)₂ deposited on the

- surfaces of silica and alumina / P. Van Der Voort, M.G. White, E.F. Vansant // *Langmuir*. – 1998. – V. 14, № 1. – P. 106–112.
396. Hakuli A. Dehydrogenation of i-butane on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques / A. Hakuli, A. Kytokivi, A.O.I. Krause // *Applied Catalysis*. – 2000. – V. 190. – P. 219–232.
397. Babich I.V. Role of the support nature in chemisorption of $\text{Ni}(\text{acac})_2$ on the surface of silica and alumina / I.V. Babich, Yu.V. Plyuto, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn // *Applied Surface Science*. – 1997. – V. 115, № 3. – P. 267–272.
398. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / Nakamoto K. – A Wiley–Interscience publication, 1997. – 273 p.
399. Li L. Structural studies of pillared saponite / L. Li, X. Liu, Y. Ge, R. Xu, J. Rocha, J. Klinowski // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – P. 10389–10393.
400. Yan Z. On the acid–dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation / Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu // *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*. – 2003. – V. 194, № 1–2. – P. 153–167.
401. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis / A. Corma // *Chemical Review*. – 1997. – V. 97. – P. 2373–2419.
402. Van Veen J.A.R. A thermoanalytic–mass spectrometric study of oxide–supported acetyl acetonates / J.A.R. Van Veen, Ms.P.C. De Jong–Versloot, G.M.M Van Kessel, F.J. Fels // *Thermochimica Acta*. – 1989. – V. 152, № 2. – P. 359–370.
403. Suzuki M. T.p.r. study on reducibility of nickel ions in zeolite Y / M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi, Y. Saito // *Zeolites*. – 1989. – V. 9. – P. 98–103.
404. Suzuki M. T.p.r. study on hydrolysis character of Co^{2+} ions in Y zeolite / M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi, Y. Saito // *Zeolites*. – 1988. – V. 8. – P. 381–386.
405. Shanmugapriya K. A Study of $\text{NO}+\text{CO}$ reaction over various supported

- catalysts in the presence of O₂ and H₂O / K. Shanmugapriya, Hyun–Seok You, H. Lee, D.R. Park, J. Lee, C.W. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2007. – V. 28, № 6. – P. 1039–1041.
406. Anderson J.A. Influence of preparation method on the characteristics of nickel/sepiolite catalysts / J.A. Anderson, L. Daza, J.L.G. Fierro, T. Rodrigo // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – V. 89, № 19. – P. 3651–3657.
407. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Накамото К. – М: Мир, 1991. – 536 с.
408. Kabak M. Redetermination of Crystal Structure of tris(acetylacetonato) Iron (III) / M. Kabak, A. Elmali, S. Ozbey // *Z. Kristallogr.* – 1996. – V. 211. – P. 831 – 832.
409. Скопенко В.В. Координационная химия / В.В. Скопенко, Л.И. Савранский. – Киев: «Либідь», 1997. – 336 с.
410. Knozinger H. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites / H. Knozinger, P. Ratnasamy // *Catal. Rev.–Sci. Eng.* – 1978. – V. 17, № 1. – P. 31–70.
411. Corma A. Inorganic solid acids and their use acid–catalyzed hydrocarbon reactions / A. Corma // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95, № 3. – P. 559–614.
412. Sequet H. Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge / H. Sequet, J.T. Liyama, H. Kodama, H. Pezerat // *Clays and Clay Min.* – 1977. – V. 25. – P. 231–237.
413. Kornatowski J. V–Ti and V–Al silicate molecular sieves of MFI topology: synthesis and characteristics / J. Kornatowski, M. Sychev, S. Kuzenkov, K. Strnadova, W. Pilz, D. Kassner, G. Pieper, W.H. Baur // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91, № 14. – P. 2217–2227.
414. Vicente Rodriguez M.A. Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite / M.A. Vicente Rodriguez, J. de D. Lypez Gonzalez, M.A. Bacares–Mucoz // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 4. – P. 251–264.
415. Kawi S. Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: synthesis, characterization, and catalysis / S. Kawi, Y.Z. Yao // *Micropor. Mesopor.*

- Mater. – 1999. – V. 33. – P. 49–59.
416. Kloprogge J.T. Development of ammonium–saponites from gels with variable ammonium concentration and water content at low temperatures / J.T. Kloprogge, J. Breukelaar, J.B.H. Jansen, J.W. Geus // *Clays and Clay Min.* 1993. – V. 41. – P. 103–110.
417. Kloprogge J.T. Pillared clays; preparation and characterization of clay minerals and aluminum–based pillaring agents, PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands, 1992.
418. Hagan A.P. High surface area oxide solid solution catalysts / A.P. Hagan, M.G. Lofthouse, F.S. Stone, M.A. Trevethan, in: B. Delmon et al. (Eds.), *Preparation of Catalysts II, Studies in Surface Science and Catalysis.* – Amsterdam: Elsevier, 1979. – V. 3. – P. 417–438.
419. Dedecek J. Co²⁺ ion siting in pentasil–containing zeolites. I. Co²⁺ ion sites and their occupation in mordenite. A vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy study / J. Dedecek, B. Wichterlova // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 1462–1476.
420. Scheffer B. Structure and reactivity of oxidic and sulfided hydrotreating catalysts / B. Scheffer. – Ph.D. Thesis, Univ. Amsterdam, 1988.
421. Basile F. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite–type compounds containing noble metals / F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – V. 16. – P. 185–200.
422. Sychev M. Hydrotalcites: relation between structural features, basicity and activity in the Wittig reaction / M. Sychev, R. Prihod'ko, K. Erdmann, A. Mangel, R.A. van Santen // *Appl. Clay Sci.* – 2001. – V. 18. – P. 103–110.
423. Zhu H.Y. Determination of the micropore size distribution in pillared clays by gas adsorption / H.Y. Zhu, N. Maes, A. Molinard, E.F. Vansant // *Micropor. Mater.* – 1994. – V. 3. – P. 235–243.
424. Cool P. Preparation and characterization of zirconium pillared laponite and hectorite / P. Cool, E.F. Vansant // *Micropor. Mater.* – 1996. – V. 6. – P. 27–36.
425. Kaneko K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents

- and catalysts / K. Kaneko // *J. Membr. Sci.* – 1994. – V. 96. – P. 59–89.
426. Leliveld B.R.G. Acidic properties of synthetic saponites studied by pyridine IR and TPD/TG of *n*-propylamine / B.R.G. Leliveld, M.J.H.V. Kerkhoffs, F.A. Broersma, J.A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – V. 94, № 2. – P. 315–321.
427. Prihod'ko R. The application of non-hydrothermally prepared stevensites as support for hydrodesulfurization catalysts / R. Prihod'ko, M. Sychev, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2002. – V. 142. – P. 271.
428. Carriat J.Y. Influence of order-disorder parameters on the reductibility of Ni- and Cu-containing silicates: application to talc and chrysocolla / J.Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, A. Decarreau // *Catal. Lett.* – 1994. – V. 25. – P. 127–140.
429. Lemaitre J. Characterization of hydrous nickel containing silicates by temperatureprogrammed reduction / J. Lemaitre, P. Gerard // *Bull. Miner.* – 1981. – V. 104. – P. 655–660.
430. Hermans L.A.M. Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation / L.A.M. Hermans, J.W. Geus, in: B. Delmon et al. (Eds.), *Preparation of Catalysts II, Proceedings of the Second International Symposium.* – Amsterdam: Elsevier, 1979. – V. 3. – P. 113–130.
431. Aramendia M.A. Synthesis and characterization of ZrO₂ as acid-basic catalysts: Reactivity of 2-methyl-3-butyn-2-ol / M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F. Urbano // *J. Catal.* – 1999. – V. 183. – P. 240–250.
432. Sobolev V.I. Room temperature oxidation of methane to methanol on FEZSM-5 zeolite surface / V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, O.V. Panna, G.I. Panov // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1995. – V. 98. – P. 159.
433. Chapus T. Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1 / T. Chapus, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache // *Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa.* – 1994. – V. 14. –

- P. 349–355.
434. Goldfarb D. Framework Fe sites in sodalite: A model for Fe T sites in zeolites / D. Goldfarb, M. Bernardo, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan, H. Thomann // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 84. – P. 403–412.
435. Sing K.S.W. International union of pure and applied chemistry physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska // *Pure and Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, № 4. – P. 603–619.
436. Gervasini A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition / A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux // *Catal. Lett.* – 1997. – V. 43. – P. 219–228.
437. Gervasini A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol / A. Gervasini, A. Auroux // *J. Catal.* – 1991. – V. 131. – P. 190–198.
438. Toda Y. Effect of WO_3 in mixed $\text{V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3/\text{ZrO}_2$ catalysts on their surface structures and decomposition of propan-2-ol / Y. Toda, T. Ohno, F. Hatayama, H. Miyata // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 1615–1621.
439. Collins C. The “silica garden” as a Brønsted acid catalyst / C. Collins, R. Mokaya, J. Klinowski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 4669–4672.
440. Swarnakar R. Catalytic activity of Ti- and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking / R. Swarnakar, Kerstin B. Brandt^b, Ronald A. Kydd // *Appl. Catal. A: General.* – 1996. – V. 142, № 1. – P. 61–71.
441. Murthy I.A.P.S. Catalytic decomposition of 2-propanol on $\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ spinel system / I.A.P.S. Murthy, C.S. Swamy // *Catal. Lett.* – 1994. – V. 27. – P. 103–112.
442. Cutrufello M.G. Acid-base properties and catalytic activity of nanophase ceria-

- zirconia catalysts for 4-methylpentan-2-ol dehydration / M.G. Curtufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Aurox, C. Picciau // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 3369–3375.
443. Cool P. Pillared clays: preparation, characterization and applications / P. Cool, E.F. Vansant // *Molecular Sieves Science and Technology*. – Berlin: Springer, 1998. – V. 1. – P. 265–288.
444. Cheng S. From layer compounds to catalytic materials / S. Cheng // *Catal. Today*. – 1999. – V. 49. – P. 303–312.
445. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – P. 393–422.
446. Gil A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts / Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2008. – V. 50. – P. 153–221.
447. Bergaoui L. Al-pillared saponites. Part 3. — Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties / L. Bergaoui, J.F. Lambert, R. Franck, H. Suquet, J.L. Robert // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91. – P. 2229–2239.
448. Toranzo R. Pillaring of saponite with zirconium oligomers / R. Toranzo, M.A. Vicente, M.A. Banares-Munoz, L.M. Gandira, A. Gil // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – V. 24. – P. 173–188.
449. Vicente M.A. Al-pillared saponites. Part 4. Pillaring with a new Al₁₃ oligomer containing organic ligands / M.A. Vicente, J.F. Lambert // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 1633–1639.
450. Greenwood N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 340 p.
451. Gregg S.J. Adsorption, surface area and porosity / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – London: Academic Press, 1991. – 303 p.
452. Horvath G. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon / G. Horvath, K. Kawazoe // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1983. – V. 16. – P. 470–475.

453. Barrett G.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / G.P. Barrett, L.G. Joyner, R.H. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 373–380.
454. Gil A. Comparison of the microporous properties of an alumina pillared montmorillonite and an activated carbon from nitrogen adsorption at 77 K / A. Gil, P. Grange // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 4483–4486.
455. Rhodes C.N. Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: Influence on activities of supported ZnCl_2 alkylation catalysts / C.N. Rhodes, D.R. Brown // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1993. – V. 89. – P. 1387–1391.
456. Rhodes C.N. Acid treated montmorillonite: Optimisation of catalytic properties / C.N. Rhodes, J. Massam, D.R. Brown // *Proceedings of the XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology in Prague*, Melka, K. Ed., *Acta Universitatis Carolinae Geologica*. – 1994. – V. 38. – P. 367–380.
457. Brown D.R. Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays / D.R. Brown, C.N. Rhodes // *Catal. Lett.* – 1997. – V. 45. – P. 35–40.
458. Komadel P. Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite / P. Komadel, M. Janek, J. Madejova, A. Weekes, C. Breen // *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 4207–4210.
459. Chevalier S. Al-pillared saponites. Part 1. IR studies / S. Chevalier, R. Franck, H. Suquet, J.F. Lambert, D. Barthomeuf // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – V. 90. – P. 667–674.
460. Mokaya R. Pillared acid-activated clay catalysts / R. Mokaya, W. Jones // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – V. 8. – P. 929–930.
461. Molina R. Transformation of m-xylene over Al-pillared clays and ultrastable zeolite Y / R. Molina, A. Schutz, G. Poncelet // *J. Catal.* – 1994. – V. 145. – P. 79–85.
462. Urabe K. Pillared synthetic saponite as an efficient alkylation catalyst / K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – V. 14. – P. 1074–1076.

463. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва: Мир, 1984. – 310 с.
464. Тарасевич Ю.И. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Дорошенко, В.М. Руденко, З.Г. Иванова // Коллоид. журн. – 1986. – Т. 48, № 3. – С. 505–511.
465. Рак В.С. Закономерности сорбции аминокислот / В.С. Рак, Ю.И. Тарасевич // Физико–химическая механика и лиофильность дисперсных систем: сб.статей. – Киев: Наукова думка, 1988. – № 19. – С. 48–63.
466. Zubkov S.A. Study of the nature of acid sites of montmorillonites pillared with aluminium and oligosilsesquioxane complex cations. 1. Brönsted acidity / S.A. Zubkov, L.M. Kustov, V.B. Kazamky // Clays and Clay Miner. – 1994. – V. 42, № 4. – P. 421–427.
467. Приходько Р.В. Влияние способа приготовления на химию поверхности и каталитические свойства цеолита ZSM–5 в реакции селективного окисления бензола в фенол / Р.В. Приходько, М.В. Сычев, И.М. Астрелин, Э.Й.М. Хенсен // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1125–1131.
468. Ковбань И.Б. Взаимосвязь между каталитическим поведением цеолитов FeZSM–5 в реакции окислительной деструкции красителей и природой их активных центров / И.Б. Ковбань, Р.В. Приходько, А.О. Кушко, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 767–774.
469. Dükkancı M. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM–5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions / M. Dükkancı, G. Gündüz, S. Yılmaz, Y.C. Yaman, R.V. Prikhod'ko, I.V. Stolyarova // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 95. – P. 270–278.
470. Dukkancı M. Heterogeneous Fenton–like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM–5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis /

- M. Dukkanci, G. Gunduz, S. Yilmaz, R.V. Prihod'ko // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 181. – P. 343–350.
471. Prihod'ko R. Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye / R. Prihod'ko, I. Stolyarova, G.Gündüz, O. Taran, S. Yashnik, V. Parmon, V. Goncharuk // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 104, № 1–2. – P. 201–210.
472. Taran O.P. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant / O.P. Taran, S.A. Yashnik, A.B. Ayusheev, S. Piskun, R.V. Prihod'ko, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 140–141. – P. 506–515.
473. Таран О.П. Железо и медьсодержащие цеолитные катализаторы для глубокого жидкофазного пероксидного окисления опасных органических веществ в воде / Под редакцией О.П. Таран, В.Н. Пармона: (Черепивская М.К., Приходько Р.В., Гончарук В.В.) // *Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды*. – 2013. – С. 20–45.
474. Таран О.П. Физико-химические свойства и каталитическая активность CuFeZSM-5 катализаторов окислительной деструкции Родамина 6G в водной среде / Под редакцией О.П. Таран, В.Н. Пармона: (Черепивская М.К., Приходько Р.В., Гончарук В.В.) // *Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды*. – 2013. – С. 46–55.
475. Prihod'ko R.V. Development of novel heterogeneous catalysts for wet peroxide oxidation of some dyes in water medium / R.V. Prihod'ko, I.V. Stolyarova, I.B. Kovban, V.V. Goncharuk // *Book of Abstracts 3rd Int. Conf. Ecological Chemistry*. – Chisinau, Moldova. – 2005. – P. 175.
476. Ledenev I.A. Synthesis and characterization of iron-substituted silica material MFS-9 / I.A. Ledenev, R.V. Prihod'ko, M.V. Sychev, V.V. Goncharuk // *Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*. NATO

- Advanced Research Workshop, 15–17 Sept. 2005. – Programme and Abstracts, 2005. – P. LP13.
477. Приходько Р.В. Влияние способа получения и активации на каталитические свойства цеолитных катализаторов селективного окисления бензола до фенола / Р.В. Приходько, А.Л. Концевой, В.В. Гончарук // Сб. тез. докл. РФФИ “Фундамент. наука в интересах критич. технологий”. – 2005. – С. 184–185.
478. Приходько Р.В. Деструкция N_2O , катализируемая Cu– и Fe–содержащими цеолитами и родственными материалами / Р.В. Приходько, И.А. Леденев, Э.Й.М. Хенсен, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2007. – С. 1565.
479. Taran O. Cu/ZSM–5 and Fe/ZSM–5 catalysts for wet peroxide oxidation organic contaminants. Reaction kinetics and mechanism / O. Taran, A. Ayusheev, A. Zagoruyko, S. Yashnik, R. Prihod’ko, V. Goncharuk, V. Parmon // XI European Congress on Catalysis (Europacat XI), Lyon, France, 1–6 September 2013. – POSTER3–T8–294.
480. Taran O.P. Cu/ZSM–5 catalysts for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions by H_2O_2 . Structure of active centre and reaction kinetics / O.P. Taran, A.B. Ayusheev, A.N. Zagoruyko, S.A. Yashnik, R.V. Prihod’ko, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon // IV Russian–Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering, St.–Petersburg, Russia, 15–16 September 2013. – P. 45–46.
481. Taran O.P. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: reaction kinetics / O.P. Taran, A.N. Zagoruyko, A.B. Ayusheev, S.A. Yashnik, R.V. Prihod’ko, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon // Res Chem Intermed. – 2015. – V 41. – P. 9521–9537.
482. Yashnik S.A. Catalytic peroxide oxidation of organic contaminants over Cu–ZSM–5 / S.A. Yashnik, O.P. Taran, A.S. Piskun, R.V. Prihod’ko, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon // 6–th All–Russian Conference

- with International Participation “Zeolites and mesoporous materials: achievements and prospects”, 14–16 June 2011. In Proceedings. – P. 75–76.
483. Treacy M.M.J. Explanatory notes. Zeolites, Incorporated into Microporous and Mesoporous Materials / M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, R. von Ballmoos // Zeolites. – 1996. – V. 16, № 5–6. – P. 522–525.
484. Hensen E.J.M. Extraframework Fe–Al–O species occluded in MFI zeolite as the active species in the oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide / E.J.M. Hensen, Q. Zhu, R.A. van Santen // J. Catal. – 2003. – V. 220, № 2. – P. 260–265.
485. Ma D. An Investigation of the Roles of Surface Aluminum and Acid Sites in the Zeolite MCM–22 / D. Ma, X. Han, S. Xie, X. Bao, H. Hu, S.C.F. Au–Yeung // Chem. A Eur. J. – 2002. – V. 8. – P. 162–170.
486. Sulikowski B. Improved method for dealumination of faujasite–type zeolites with silicon tetrachloride / B. Sulikowski, G. Borbely, H.K. Beyer, H.G. Karge, I.W. Mishin // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, № 8. – P. 3240–3243.
487. Murtarano P. Binuclear oxo–Fe species in Fe/ZSM–5 catalyst prepared by chemical vapour deposition / P. Murtarano, L. Drozdova, A. Kogelbauer // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2001. – V. 135. – P. 143–151.
488. Ferretti A.M. Evolution of extraframework iron species in Fe silicalite: 2. Effect of steaming / A.M. Ferretti, C. Oliva, L. Forni // J. Catal. – 2002. – V. 208, № 1. – P. 83–88.
489. Centi G. Influence of the preparation methodology on the reactivity and characteristics of Fe–Mo–oxide nanocrystals stabilized inside pentasyl–type zeolites / G. Centi, F. Fazzini, J.L.G. Fierro // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1998. – V. 118. – P. 577–585.
490. Canizares P. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study / P. Canizares, J.L. Valverde, M.R. Sun Kou // Micropor. Mesopor. Materials. – 1999. – V. 29, № 3. – P. 267–281.
491. El–Malki E.M. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM–5 Cavities by

- Sublimation: Identification of Acid Sites / E.M. El-Malki, R.A. Van Santen, W.M.H. Sachtler // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, № 22. – P. 4611–4622.
492. Hensen E.J.M. Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl₃: I. Physicochemical characterization / E.J.M. Hensen, Q. Zhu, M.M.R.M. Hendrix // *J. Catal.* – 2004. – V. 221, № 2. – P. 560–574.
493. Lobree L.J. Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5 / L.J. Lobree, I.-C. Hwang, J.A. Reimer // *J. Catal.* – 1999. – V. 186, № 2. – P. 242–253.
494. Webb P.A. / *Analytical methods in fine particles technology* / P.A. Webb, C. Orr. – Norcross, USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. – P. 59–73.
495. Cundy C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Micropor. Mesopor. Materials.* – 2005. – V. 82, № 1–2. – P. 1–78.
496. Максимов Н.Г. Изучение методом ЭПР взаимодействия ионов Cu²⁺ с аммиаком в Cu-Y-цеолитах / Н.Г. Максимов, В.Ф. Ануфриенко, К.Г. Ионе // *Докл. АН СССР.* – 1973. – Т. 212, № 1. – С. 142–145.
497. Yashnik S.A. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5 / S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.F. Anufrienko // *Catal. Today.* – 2005. – V. 110. – P. 310–322.
498. Кучеров А.В. О координации и реактивной способности катионов Си(2+) в мордените и ZSM-5 / А.В. Кучеров, А.А. Слинкин, Д.А. Кондратьев, Т.Н. Бондаренко, А.М. Рубинштейн, Х.М. Миначев // *Кинетика и катализ.* – Т. XXVI, вып. 2. – 1985. – С. 409–415.
499. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер // *Пер. с англ.* — М.: Мир, 1987. — 493 с.
500. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – С. 312–350.
501. Kucherov A.V. Cu(2+)–cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5:

- ESR–study / A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, Kh.M. Minachev // *Zeolite*. – 1985. – V. 5. – P. 320–324.
502. Sass C.E. Electron spin echo modulation of the interaction of Cu^{+2} with framework Al in ZSM–5 zeolite / C.E. Sass, L. Kevan // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P.7856–7859.
- 503 Centi G. Adsorption and reactivity of NO on copper–on–alumina catalysts: I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH_3 conversion / G. Centi, E. Giambello // *J. Catal.* – 1995. – V. 152. – P. 75–92.
504. Marion M.C. Physicochemical properties of copper oxide loaded alumina in methane combustion / M.C. Marion, E. Garboeski, M. Primet // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – V. 86. – P. 3027–3032.
505. Shimokawabe M. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method / M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 59. – P. 45–58.
506. Liu Z. Characterization of CuO supported on tetragonal ZrO_2 catalysts for N_2O decomposition to N_2 / Z. Liu, M.D. Amiridis, Y. Chen J. // *Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 5. – P. 1253–1255.
507. Pérez–Ramírez J. Physicochemical characterization of isomorphously substituted FeZSM–5 during activation / J. Perez–Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn // *J. Catal.* – 2002. – V. 207, № 1. – P. 113–126.
508. Hu Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low–temperature NO+CO reaction / Y. Hu, L. Dong, M. Shen, D. Liu, J. Wang, W. Ding, Y. Chen // *Appl.Catal. B: Envir.* – 2001. – V. 31. – P. 61–69.
509. Kavitha V. Destruction of cresols by Fenton oxidation process / V. Kavitha, K. Palanivelu // *Water Research.* – 2005. – V. 39, № 13. – P. 3062–3072.
510. da Costa P. Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu–ZSM5 / P. da Costa, B. Moden, G.D. Meitzner // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4. – P. 4590–4601.

511. Fanning P.E. A DRIFTS study of Cu–ZSM–5 prior to and during its use for N₂O decomposition / P.E. Fanning, M.A. Vannice / *J. of Catal.* – 2002. – V. 207. – P. 166–182.
512. Sayle D.C. Active site configurations within the NO decomposition catalyst, Cu–ZSM–5; the role of framework aluminium / D.C. Sayle, C.R. Catlow, J.D. Gale / *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7, № 8. – P. 1635–1639.
513. Kuroba Y. A more efficient copper–ion–exchanged ZSM–5 zeolite for N₂ adsorption at room temperature: Ion–exchange in an aqueous solution of Cu(CH₃COO)₂ / Y. Kuroba, R. Kumashiro, A. Itadani / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 1383–1390.
514. Perez–Ramirez J. Ex–framework FeZSM–5 for control of N₂O in tail–gases / J. Perez–Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, Xi. Xu, J.A. Moulijn // *Catal. Today.* – 2002. – V. 76. – P. 55–74.
515. Schwidder M. Selective reduction of NO with Fe–ZSM–5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance / M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M.M. Phol, A. Bruckner, W. Grunert // *Journal of Catalysis.* – 2005. – V. 231. – P. 314–330.
516. Phu N.H. Characterization and activity of Fe–ZSM–5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions / N.H. Phu, T.T.K. Hoa, N. Van Tan, H.V. Thang, P. Le Ha // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2001. – V. 34. – P. 267–275.
517. Ali I.O. Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM–5 zeolite and NO adsorption / I.O. Ali // *Materials Science and Engineering A.* – 2007. – V. 459. – P. 294–302.
518. Mohammed M.M. Structural and acidic characteristics of Cu–Ni–modified acid–leached mordenites / M.M. Mohammed // *Journal of Colloid Interface Science.* – 2003. – V. 265. – P. 106–114.
519. Tolman W.B. Activation of small molecules, organometallic and bioinorganic perspectives / W.B. Tolman. – Wiley & Sons: Weinheim, 2006. – 382 p.
520. Сычев А.Я. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа

- активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов / А.Я. Сычев, В.Г. Исак // *Успехи химии*. – 1995. Т. 64, № 12. – С. 1183–1198.
521. Martinez F. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst / F. Martinez, G. Calleja, J.A. Malero, R. Molina // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2005. – V. 60, № 3–4. – P. 181–190.
522. Ramirez J.H. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent / J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira // *Catal. Today*. – 2005. – V. 107–108. – P. 68–76.
523. Zhilinskaya E.A. EPR investigation of Fe-exchanged beta-zeolites / E.A. Zhilinskaya, G. Delahay, M. Mauvezin // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 3596–3602.
524. Mauvezin M. Identification of iron Species in Fe-BEA: Influence of the exchange level / M. Mauvezin, G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105, № 5. – P. 928–935.
525. Kuznetsova E.V. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/ H_2O_2 / E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – V. 51, № 3. – P. 165–170.
526. Khan A.I. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications / A.I. Khan, D. O'Hare // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 3191–3198.
527. Sideris P.J. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy / P.J. Sideris, U.G. Nielsen, Z. Gan, C.P. Grey // *Science*. – 2008. – V. 321. – P. 113–117.
528. Choi S.-J. Human-related application and nanotoxicology of inorganic particles: Complementary aspects / S.-J. Choi, J.-M. Oh, J.-H. Choy // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 615–620.
529. Oh J.-M. Layered nanomaterials for green materials / J.-M. Oh, T.T. Biswick, J.-H. Choy // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 2553–2563.

530. Williams G.R. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry / G.R. Williams, D. O'Hare // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 3065–3074.
531. Xu Z.P. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery / Z.P. Xu, H.Z. Qing, Q.L. Gao, B.Y. Ai // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – V. 61. – P. 1027–1040.
532. Guo X. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications / X. Guo, F. Zhang, D.G. Evans, X. Duan // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5197–5210.
533. Constantino V.R.L. Basic properties of $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride and sulfate anions / V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 883–892.
534. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // *Catal. Today.* – 1991. – V. 11. – P. 173–301.
535. Aramendia M.A. Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides, / M.A. Aramendia, Y. Aviles, J.A. Benitez, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 29. – P. 319–328.
536. Rebours B. Decoration of nickel and magnesium oxide crystallites with spinel-type phases / B. Rebours, J.-B. dEspinose de la Caillerie, O. Clause // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 1707–1717.
537. Lopez-Salinas E. Formation of base sites on calcined Mg-Ga hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ / E. Lopez-Salinas, M. Garcia-Sanchez, M.E. Lanos-Serrano, J. Navarrete-Bolanoz // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 5112–5117.
538. Beres A. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization / A. Beres, I. Palinko,

- I. Kiricsi, J. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami // *Appl. Catal.: General.* – 1999. – V. 182. – P. 237–247.
539. Belova V.V. Mg–Al layered double hydroxides: synthesis, structure, and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile / V. V. Belova, V. I. Markova, S. B. Sovaa, I. V. Stolyarovab, R. V. Prikhod'ko // *Rus. J. App. Chemistry.* – 2014. – V. 87, №. 8. – P. 1013–1020.
540. del Arco M. Characterization of porous solids III, in: J.Rouquerol, F.Rodriguez–Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.) / M. del Arco, V. Rives, R. Trujilano // *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam: Elsevier, 1994. – V. 87. – P. 507.
541. Di Cosimo J.I. Structure and surface and catalytic properties of Mg–Al basic oxides / J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia // *J. Catal.* – 1998. – V. 178. – P. 499–510.
542. Nakatsuka T. Polymerization of beta–propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite / T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjia // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1979. – V. 52. – P. 2449–2450.
543. Fishel C.T. Characterization of magnesium–aluminum mixed oxides by temperature–programmed reaction of 2–propanol / C.T. Fishel, R. Devis, *Langmuir.* – 1994. – V. 10, № 1. – P. 159–165.
544. Hattori H. Heterogeneous basic catalysis / H. Hattori // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 537–558.
545. Kagunya W. Aldol condensation of acetaldehyde using calcined layered double hydroxides / W. Kagunya, W. Jones // *Appl. Clay Sci.* 1995. – V. 10. – P. 95–102.
546. Aramendia M.A. Synthesis, characterization, and ^1H and ^{71}Ga MAS NMR spectroscopy of a novel Mg/Ga double layered hydroxide / M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero, J.R. Ruiz // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 131. – P. 78–83.
547. Carà P.D. Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids / P.D. Carà,

- M. Pagliaro, A. Elmekawy, D.R. Brown, P. Verschuren, N.R. Shiju, G. Rothenberg // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 2057–2061.
548. Izumi Y. Hydration/hydrolysis by solid acids / Y. Izumi // *Catal. Today.* – 1997. – V. 33. – P. 371–409.
549. Brown B.R. The organic chemistry of aliphatic nitrogen compounds (International series of monographs on chemistry) / B.R. Brown. – New York: Oxford Univ. Press, 1994. – 800 p.
550. Wiberg K.B. The mechanisms of hydrogen peroxide reactions. I. The conversion of benzonitrile to benzamide / Wiberg K.B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – P. 3961–3964.
551. Rao K. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions / K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez Valente, F. Figueras // *J. Catal.* – 1998. – V. 173. – P. 115–121.
552. Weisz P. B. Polyfunctional heterogeneous catalysis / P.B. Weisz // *Adv. Catal.* – 1962. – V. 13. – P. 137–190.
553. Fraile J.M. Basic solids in the oxidation of organic compounds / J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral // *Catal. Today.* – 2000. – V. 57. – P. 3–16.
554. Prihod'ko R.V. Photocatalysis: oxidative processes in water treatment / R.V. Prihod'ko, N.M. Soboleva // *J. Chem.* – 2013. – P. 1–8.
555. Lozovskyi O. Preparation and characterisation of silver- or copper-doped TiO₂ catalysts and their catalytic activity in dye degradation / O. Lozovskyi, G. Gunduz, M. Dukkanci, R. Prihod'ko // *Color. Technol.* – 2015 – V. 131. – P. 245–254.
556. Dzis'ko V.A. Physicochemistry foundations of the synthesis of oxide catalysts / V.A. Dzis'ko, A.P. Karnaukhov, D.V. Tarasova. – Novosibirsk: Nauka, 1978. – 46 p.
557. Губин С.П. Магнитные наночастицы, методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю. Юрков / *Научная сессия МИФИ.* — 2007. – Т. 9. — С. 210—395.
558. Борисевич В.Б. Нанотехнологія у ветеринарній медицині (впровадження

- інноваційних технологій) / під ред. В.Б. Борисевич, Б.В. Борисевич, В.Г. Каплуненко. — К.: ТОВ Наноматеріали і нанотехнології. — 2009. — 232 с.
559. Xu Q. Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO_2 and ZrO_2 xerogels / Q. Xu, M.A. Anderson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – V. 77. – P. 1939–1945.
560. Barb C. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications / Barb C., Arendse F., Comte P., Jirousek M., Lenzenmann F., Shklover V., Gratzel M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V. 80. – P. 3157–3171.
561. Tonejc A.M. HREM, TEM and XRD observation of nanocrystalline phases in TiO_2 obtained by the sol-gel method / A.M. Tonejc, A. Turkovic, M. Gotic, S. Music, M. Vukovic, R. Trojko, A. Tonejc // *Mater. Lett.* – 1997. – V. 31. – P. 127–131.
562. Stonehart P. Development of alloy electrocatalysts for phosphoric acid fuel cells (PAFC) / P. Stonehart // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 1992. – V. 22, № 11. – P. 995–1001.
563. Collins A. Spontaneous template-free assembly of ordered macroporous titania / A. Collins, D. Carriazo, S.A. Davis, S. Mann // *Chem. Commun.* – 2004. – V. – 5. – P. 568–569.
564. Jose A.N. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties / A.N. Jose, J.T. Juan, D. Pablo, R.P. Javier, R. Diana, I.L. Marta // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1999. – V. 178. – P. 191–203.
565. Zhao Y. Synthesis and optical properties of TiO_2 nanoparticles / Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H. Jiang, W. Shao, L. Zhang, Y. He // *Mater. Letter.* – 2007. – V. 61. – P. 79–83.
566. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays] / P. Scherrer. – *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys German. Kl.* 1918;1918:98–100.
567. Lowell S. Powder surface area and porosity / S. Lowell, J.E. Shields. – London:

- Chapman & Hall, 1984. – 235 p.
568. Borgarello E. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles / E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti, M. Viscald // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – V. 104. – P. 2996–3002.
569. Bhatkhande D.S. Photocatalytic degradation for environmental applications—a review / D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A. Beenackers // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2001. – V. 77. – P. 102–116.
570. Reddy K.M. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles / K.M. Reddy, S.V. Panorama, A.R. Reddy // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 78. – P. 239–245.
571. Nichols W.T. Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol / W.T. Nichols, John W. Keto, D.E. Henneke, J. R. Brock, G. Malyavanatham, M. F. Becker, H.D. Glicksman // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 1128–1130.
572. Antonietti M. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles / M. Antonietti, E. Wenz, L.M. Bronstein, M.V. Seregina // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7. – P. 1000–1005.
573. Bahadur R.K.C. Novel amphiphilic triblock copolymer based on PPDO, PCL, and PEG: Synthesis, characterization, and aqueous dispersion/ R.K.C. Bahadur, S.R. Bhattarai, S. Aryal, M.S. Khil, N. Dharmaraj, H.Y. Kim // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – V. 292. – P. 69–78.
574. Warshawsky A. Polymeric pseudocrown ethers. 1. Synthesis and complexation with transition metal anions / A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – P. 4249–4258.
575. Borgarello E. Micellized sequestered silver atoms and small silver clusters / E. Borgarello, E. Pelizzetti, D. Lawless, N. Serpone, D. Meisel // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5048–5051.
576. Huang Z.Y. Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol / Z.Y. Huang, G. Mills, B. Hajek // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 11542–

- 11550.
577. Tani T. Photographic sensitivity: theory and mechanisms / T. Tani. – New York: Oxford University Press. – 1995. – 254 p.
578. Creighton J.A. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements / J.A. Creighton, D.G. Eadon // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – P. 3881–3891.
579. Iwamoto M. Production of gold nanoparticles–polymer composite by quite simple method / M. Iwamoto, K. Kuroda, V. Zaporozhchenko, S. Hayashi, F. Faupel // *Eur. Phys. J. Atom. Mol. Opt. Phys.* – 2003. – V. 24. – P. 365–367.
580. Sreethawong T. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single–step sol–gel process with surfactant template / T. Sreethawong, S. Yoshikawa // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2006. – V. 31. – P. 786 – 796.
581. Park J.–W. Synthesis and characterization of Ag_xO, and hydrogen production from methanol photodecomposition over the mixture of AgO and TiO₂ / J.–W. Park, M. Kang // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – P. 4840–4846.
582. Kumar P. Photocatalytic degradation of Acid Red 88 using Au–TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions / P. Kumar, R. Sivakumar, S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, M. Ashokkumar // *Water research.* – 2008. – V. 42. – P. 4878–4884.
583. Bronstein L.M. Induced micellization by interaction of poly(2–vinylpyridine)–block–poly(ethylene oxide) with metal compounds. Micelle characteristics and metal nanoparticle formation / L.M. Bronstein, S.N. Sidorov, P.M. Valetsky // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – P. 6256–6262.
584. Zhang L. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver–coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bactericidal activities / L. Zhang, J.C. Yu, H.Y. Yip, Q. Li, K.W. Kwong, A. Xu, P.K. Wong // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 10372–10380.
585. Shrimali M. New methods of nitrate removal from water/ M. Shrimali,

- K.P. Singh // *Environ. Pollut.* – 2001. – V. 112. – P. 351–359.
586. Sá J. Can TiO_2 promote the reduction of nitrates in water? / J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek // *J. Catal.* – 2005. – V. 234, №. 2. – P. 282–292.
587. Prusse U. Supported bimetallic palladium catalysts for water–phase nitrate reduction / U. Prusse, K.–D. Vorlop // *J. Mol. Catal. A.* – 2001. – V. 173. – P. 313–328.
588. Li F.B. Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+} – TiO_2 for 2–mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control / F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 285. – P. 181–189.
589. Tong T. Preparation of Ce– TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity / T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, M. Anpo // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 315. – P. 382–388.
590. Silva A.M.T. Ce–doped TiO_2 for photocatalytic degradation of chlorophenol / A.M.T. Silva, C.G. Silva, G. Dražič, J.L. Faria // *Catal. Today.* – 2009. – V. 144. – P.13–18.
591. Zhang F. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/ TiO_2 catalyst with fine silver clusters / F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, L. Li // *J. Catal.* – 2005. – V. 232. – P. 424–431.
592. Doudrick K. Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by–product selectivity / K. Doudrick, T. Yang, K. Hristovski, P. Westerhoff // *Appl. Catal. B.* – 2013. – V. 136– 137. – P. 40– 47.
593. Prussee U. Supported bimetallic palladium catalysts for water–phase nitrate reduction / U. Prussee, K.D. Vorlop // *J. Mol. Cat. A.* – 2001. – V. 173, № 1–2. – P. 313–328.
594. Милне А. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник / А. Милне, Д. Фойхт. – М.: Мир, 1975. – 435 с.