

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

На правах рукописи

Серых Александр Иванович

ФОРМИРОВАНИЕ, ПРИРОДА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КАТИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА
ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2014

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Общие сведения о цеолитах	12
1.1. Общие сведения о структуре некоторых цеолитов	12
1.1.1. Фожазит (FAU)	16
1.1.2. Морденит (MOR)	18
1.1.3. ZSM-5 (MFI)	20
1.2. Распределение атомов алюминия в каркасе цеолитов	22
1.3. Ионный обмен в цеолитах	25
1.3.1. Ионный обмен в водных растворах	25
1.3.1.1. Ионный обмен в фожазитах	26
1.3.1.2. Ионный обмен в мордените	29
1.3.1.3. Ионный обмен в ZSM-5	30
1.3.2. Твердофазный ионный обмен в цеолитах	34
1.3.2.1. Введение цинка в цеолиты методом твердофазного ионного обмена	35
1.3.2.2. Введение кадмия в цеолиты методом твердофазного ионного обмена	38
1.3.2.3. Введение галлия в цеолиты методом твердофазного ионного обмена	38
1.4. Введение обменных катионов методом химического газофазного нанесения	42
1.5. Введение обменных катионов в цеолиты методом пропитки	45
1.6. Кислотность цеолитов	46
1.7. Применение ИК-спектроскопии адсорбированных тестовых молекул для исследования цеолитов	55
1.7.1. Использование монооксида углерода в качестве молекулярного теста	57
1.7.2. Использование метана в качестве молекулярного теста	60

1.7.3. Использование водорода в качестве молекулярного теста	62
1.7.4. Использование азота в качестве молекулярного теста	64
Глава 2. Роль наноразмерных металлоксидных кластеров в формировании катионных центров Me^{2+} в цеолитах, модифицированных двухвалентными ионами металлов	68
2.1. Используемые в работе цеолиты и методы их исследования	69
2.2. Изучение формирования катионных центров Zn^{2+} в процессе высокотемпературной дегидратации $ZnNaY$	72
2.2.1. ИК-спектроскопическое охарактеризование исходного цеолита NaY с помощью адсорбции молекулярного водорода и CO . .	72
2.2.2. Гидроксильные группы в дегидратированном цеолите $ZnNaY$. .	75
2.2.3. ИК-спектроскопическое охарактеризование цеолита $ZnNaY$ с помощью адсорбции молекулярного водорода и CO	77
2.2.4. УФ-спектроскопическое обнаружение образования частиц оксида цинка в $ZnNaY$	81
2.3. Изучение формирования катионных центров Ni^{2+} в $NiNaY$ в процессе высокотемпературной дегидратации	85
2.3.1. Гидроксильные группы в дегидратированном цеолите $NiNaY$. .	85
2.3.2. ИК-спектроскопическое детектирование различных никельсодержащих структур, образующихся в процессе дегидратации $NiNaY$, с помощью адсорбции CO и молекулярного водорода	86
Глава 3. Особенности локализации и физико-химических свойств катионов цинка в высококремнеземных цеолитах $ZSM-5$	93
3.1. Современные представления о природе центров активации парафинов в цинксодержащих цеолитах $ZSM-5$	93
3.2. ИК-спектроскопическое исследование адсорбции молекулярного водорода и метана на цинксодержащих цеолитах $ZSM-5$	100
3.2.1. Используемые в работе цеолиты и методы их исследования . .	100

3.2.2. Природа центров адсорбции и диссоциации водорода в цеолите Zn-ZSM-5	103
3.2.3. Природа центров и механизм активации и диссоциации метана на Zn-ZSM-5	131
Глава 4. Природа катионных центров в Cd-ZSM-5	144
4.1. Приготовление кадмийсодержащих ZSM-5 и способы их исследования	145
4.2. Исследование природы кадмийсодержащих структур в Cd-ZSM-5 с помощью ИК спектроскопии адсорбированного водорода и УФ спектроскопии	148
Глава 5. Особенности адсорбционных свойств обменных катионов Cu ⁺ в Cu-ZSM-5. ИК-спектроскопическое исследование адсорбции водорода и азота	162
5.1. Обзор литературы	162
5.2. Используемые материалы и методы исследования	169
5.3. Изучение адсорбции молекулярного водорода на Cu-ZSM-5	171
5.4. ИК-спектроскопическое и квантовохимическое исследование адсорбционных комплексов молекулярного азота с катионами Cu ⁺ в Cu-ZSM-5	187
Глава 6. Формирование, термостабильность и адсорбционные свойства катионных центров Ni ⁺ в Ni-ZSM-5	200
6.1. Используемые материалы и методы исследования	202
6.2. Исследование формирования и стабильности обменных катионов Ni ⁺ в Ni-ZSM-5 с использованием молекул-тестов CO, N ₂ и H ₂	202
Глава 7. Исследование природы различных форм галлия в галлийсодержащих цеолитах и нанесенных галлийоксидных системах	214
7.1. Современные представления о природе активных центров дегидрирования алканов в галлийсодержащих цеолитах ZSM-5 и	

нанесенных галлиевых катализаторах	214
7.2. Используемые в работе объекты и методы их исследования	225
7.3. <i>In situ</i> РФЭС-исследование Ga-ZSM-5	228
7.4. Природа галлийсодержащих структур в Ga-MOR и Ga-ZSM-5. Данные ИК-спектроскопических исследований адсорбции монооксида углерода и диссоциации водорода	239
7.5. <i>In situ</i> РФЭС исследование нанесенных галлийоксидных систем . . .	260
7.6. Диссоциативная адсорбция водорода на нанесенных галлийоксидных системах	271
Глава 8. Оптические свойства Ga-ZSM-5	280
8.1. Приготовление образцов и методы их исследование	281
8.2. Оптические спектры поглощения и спектры фотолюминесценции Ga-ZSM-5	281
Заключение	289
Выводы	295
Литература	298

Введение

Цеолиты – большая группа микропористых кристаллических алюмосиликатов, трехмерный каркас которых пронизан полостями и каналами нанометрических размеров. Физико-химические свойства этих материалов зависят от геометрии их пористой структуры, химии каркаса и от природы внекаркасных структур. Растущий спрос на материалы с высокоспецифическими химическими и физическими свойствами, какими являются цеолиты, вдохновляет исследователей на разработку новых цеолитных материалов и более глубокое исследование уже известных.

Благодаря своим уникальным свойствам цеолиты нашли множество применений в различных отраслях производства, и их годичный оборот на мировом рынке составляет несколько миллионов тонн. Наиболее широко цеолиты используются в газонефтехимии, ионном обмене (очистка и умягчение воды), адсорбции и разделении паров и газов и удалении примесей (в частности, вредных и экологически опасных) из газов и растворов. Помимо этого цеолиты находят все более широкое применение в сельском хозяйстве, животноводстве, бумажной промышленности и строительстве.

Цеолиты обладают способностью действовать как катализаторы различных химических реакций, которые протекают или внутри полостей, или в устьях пор их пористо-канальной структуры. Важным классом реакций являются реакции, катализируемые водородно-обменными (или просто водородными) формами цеолитов, чьи протоны, связанные с каркасом, обладают высокой кислотностью. Это свойство используется во многих органических реакциях, включая крекинг сырой нефти, изомеризацию углеводородов и синтез топлива. Цеолиты могут также служить катализаторами окисления или восстановления, обычно после введения ионов переходных металлов. Примерами могут служить использование титансодержащего ZSM-5 в производстве капролактама и медьсодержащих

цеолитов в каталитическом разложении окислов азота. Большой интерес привлекают высококремнистые цеолиты, модифицированные ионами цинка или галлия, проявляющие высокую активность и селективность в реакции дегидроциклизации легких парафинов (Циклар процесс). В основе большей части промышленных каталитических реакций, проводимых с использованием цеолитов, лежит уникальный микропористый характер их каркасной структуры, в каждой из которых форма и размер конкретной системы пор оказывает стерическое влияние на реакцию, управляя доступом реагентов и продуктов. Таким образом, цеолиты выступают в качестве класса селективных катализаторов, селективность которых обусловлена формой пористой структуры цеолитов (конфигурационная селективность). Особенно все большее внимание уделяется цеолитным катализаторам и «настройке» их селективных свойств в фармацевтической и косметической промышленности с целью выполнения синтезов ценных химических веществ. Другим важным аспектом использования цеолитов в катализе является необычное окружение внекаркасных обменных катионов, являющееся причиной их необычных каталитических свойств. Особенно ярко это проявляется в случае высококремнеземных цеолитов (морденит, ZSM-5, бета) модифицированных мультивалентными катионами различных металлов.

В связи с тем, что внекаркасные катионы металлов в катионных формах цеолитов относительно слабо связаны с цеолитным каркасом, они часто легко обмениваются в водных растворах на другие типы металлов. Это свойство используется для умягчения воды. В этом случае катионы щелочных металлов, такие как натрий и калий (например, в NaA), предпочтительно обмениваются из цеолита, замещаясь «жесткими» ионами кальция и магния из воды. Многие стиральные порошки, таким образом, содержат значительное количество цеолита. Ионообменные свойства цеолитов широко используются для очистки промышленных сточных вод, загрязненных солями тяжелых

металлов. Ядерные отходы, содержащие радиоактивные изотопы, также могут быть удалены с использованием цеолитов.

Конфигурационно-селективные свойства цеолитов являются также основой для их использования в молекулярной адсорбции. Способность цеолитов адсорбировать преимущественно молекулы определенного размера и формы определяет их широкие возможности в области молекулярно-ситовых приложений. В одних случаях молекулярно-ситовые свойства цеолитов позволяют проникать в их поры только молекулам определенного размера и формы. В других случаях такие свойства цеолитов определяют различную скорость диффузии различных молекул, как это имеет место в случае пара- и метаксилола. Катионсодержащие цеолиты широко используются в качестве осушителей в связи с их высокой гидрофильностью. Они также нашли широкое применение в разделении газов в газовых смесях. В данном случае молекулы газов разделяются на основе их разного электростатического взаимодействия с катионами металлов. С другой стороны, гидрофобные цеолиты, богатые диоксидом кремния, поглощают преимущественно органические растворители. Цеолиты, таким образом, разделяют молекулы на основе различий их размеров, формы и полярности.

Помимо интереса, вызванного расширением промышленного применения, цеолиты сами по себе являются интересными объектами для научных исследований: они представляют собой пористые тела, характеризующиеся определенной структурой каркаса и регулярной геометрией полостей и каналов. Важной особенностью цеолитов является возможность варьирования химического состава кристаллов и геометрических параметров (формы и размеров) внутрикристаллических пор, т.е. возможность их структурного и химического модифицирования, что можно осуществлять либо варьируя условия прямого синтеза цеолитов, либо изменяя химический состав кристаллов цеолитов одного и того же структурного типа. Это обстоятельство делает цеолиты весьма удобными объектами для исследования

адсорбционных равновесий, природы адсорбционных взаимодействий, механизма и кинетики каталитических реакций, молекулярно-ситовых эффектов, диффузии молекул в тонких порах контролируемых размеров, химических и физических свойств изолированных катионов металлов и инкапсулированных низкоразмерных кластеров металлов и полупроводников (нанометрических и субнанометрических размеров). В 1980-1990 годах возникло новое научное направление исследования молекулярных сит как передовых материалов. В 1989 году Озин с соавторами [1] обсуждая перспективы применения цеолитов, отмечали, что цеолиты, как микропористые молекулярные электронные материалы с нанометрической архитектурой окон, каналов и полостей, представляют собой «новые рубежи» химии твердого тела с большими возможностями для инновационных исследований и разработок. Предполагаемые новые области применения цеолитов, описанные в литературе, включают: молекулярную электронику, квантовые точки/цепи, цеолитные электроды, батареи, нелинейно-оптические материалы и химические сенсоры. В последнее время появились сообщения об исследованиях, связанных с использованием цеолитов в качестве материалов с низкой диэлектрической постоянной для микропроцессоров [2]. Таким образом, актуальность дальнейших исследований цеолитов не вызывает сомнений. Это тем более очевидно, что количество научных публикаций, посвященных исследованию химических и физических свойств цеолитных материалов, постоянно растет. Большая часть этих публикаций посвящена исследованию каталитических свойств цеолитных материалов в различных промышленно важных реакциях. Параллельно с изучением каталитических свойств цеолитных материалов интенсивно ведутся исследования природы каталитически активных центров в этих материалах, а также механизмов каталитических реакций, происходящих с участием этих центров. Вместе с тем, не смотря на длительные исследования и многочисленные публикации, в научной литературе до настоящего не

сложилось единого мнения о природе каталитически активных центров и механизмах каталитических реакций даже в наиболее широко исследуемых цеолитных катализаторах. Это прежде всего касается цинк- и галлийсодержащих цеолитов ZSM-5, являющихся активными и селективными катализаторами в реакции дегидроциклизации легких алканов. То же можно сказать о медьсодержащем ZSM-5, проявляющем активность в реакции разложения NO. В связи с необычными каталитическими свойствами катионных центров в цеолитах все большее внимание уделяется исследованию их адсорбционных свойств. В частности, способности катионов переходных металлов к фиксации и активации разных молекул.

Целью настоящей работы является исследование природы и свойств различных катионных структур в цеолитах, содержащих катионы различных металлов и проявляющих активность в промышленно важных каталитических реакциях. А также, на основе сопоставления результатов исследований с литературными данными, установление природы каталитически активных структур в этих цеолитах. В работе исследовались высококремнеземные цеолиты, содержащие обменные катионы цинка, кадмия, галлия, меди и никеля. Цинк-, кадмий- и галлийсодержащие цеолиты ZSM-5 хорошо известны высокой активностью и селективностью в дегидроциклизации легких алканов. Цеолиты ZSM-5, содержащие катионы переходных металлов Cu и Ni, активны как в селективном каталитическом восстановлении (СКВ) окислов азота углеводородами, так и в каталитическом разложении NO.

В результате исследований, представленных в диссертации, впервые были получены новые сведения о природе активных центров в высококремнистых цеолитах, содержащих обменные катионы цинка, кадмия, меди, никеля и галлия. Сделаны важные выводы о механизмах формирования таких центров, их роли в активации различных молекул и механизмах каталитических реакций, протекающих с участием этих центров. Помимо

этого, были обнаружены новые интересные физические и химические свойства этих центров.

Диссертация состоит из восьми глав. В первой главе даны общие сведения о структуре разных цеолитов, рассмотрены способы введения в них обменных катионов. Кратко рассмотрены вопросы собственной кислотности цеолитов. Дан обзор применения ИК-спектроскопии адсорбированных тестовых молекул как одного из основных способов исследования активных центров в цеолитных катализаторах. Вторая глава посвящена исследованию механизма формирования катионных центров в процессе дегидратации цеолитов, содержащих двухвалентные катионы переходных металлов (на примере цеолитов ZnNaY и NiNaY) и роли промежуточных оксидных форм металлов в процессе их формирования. В третьей главе исследована природа катионных центров Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 и их роль в процессе активации водорода и алканов. Установлены механизмы диссоциативной адсорбции этих молекул. Четвертая глава посвящена исследованию природы и свойств катионных структур в кадмийсодержащем ZSM-5. В пятой главе приведены результаты исследования адсорбция водорода и азота на Cu-ZSM-5. Обнаружены необычные формы адсорбции этих молекул на катионах Cu^+ . В шестой главе приведены результаты исследования формирования и стабильности катионов одновалентного никеля в Ni-ZSM-5, их адсорционных свойств. Седьмая глава посвящена исследованию природы и свойств различных форм галлия, присутствующих в галлийсодержащих цеолитах (ZSM-5, морденит) и на поверхности оксидных носителей в нанесенных галлиевых катализаторах. Сделаны выводы о природе центров активации водорода и углеводородов в галлийсодержащих катализаторах. В восьмой главе приведены результаты исследования оптических свойств галлийсодержащего цеолита ZSM-5. В каждой из глав имеется краткий обзор современной литературы по соответствующей тематике. Все результаты настоящей работы в основном получены впервые.

Глава 1. Общие сведения о цеолитах

1.1. Общие сведения о структуре некоторых цеолитов

Химический состав цеолитов в упрощенном виде может быть представлен формулой: $[M_{x/n}] \cdot [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где M – катионы с валентностью n (обычно это Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}), z – число молекул адсорбированной воды, а отношение y/x может изменяться в широких пределах от 1 в случае низкокремнистых цеолитов А и Х до ∞ , как это имеет место в случае кристаллических силикалитов. В последнем случае концентрация катионов M в цеолите стремится к нулю.

Структурно, цеолиты являются сложными кристаллическими неорганическими полимерами, элементарными строительными блоками в которых являются тетраэдры AlO_4 и SiO_4 (атомы Al и Si принято идентифицировать как T атомы), связанные друг с другом общим ионом кислорода. Каждый тетраэдр AlO_4 несет отрицательный заряд, компенсирующийся внекаркасными катионами. Важно отметить, что, согласно Ловенштейну [3], смежное расположение тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолитов невозможно из-за электростатического отталкивания отрицательных зарядов этих тетраэдров. Поэтому, отношение числа атомов кремния в каркасе цеолита к числу атомов алюминия не может быть меньше единицы. Бесконечно простирающийся трехмерный четырехсвязный каркас, образованный тетраэдрами AlO_4 и SiO_4 , формирует пористую структуру цеолита. Каркасная структура цеолита, таким образом, включает внутрикристаллитные каналы или связанные между собой пустоты, в которых локализуются компенсирующие внекаркасные катионы, а также адсорбированные молекулы воды. В большинстве цеолитных структур первичные структурные блоки AlO_4 и/или SiO_4 объединены во вторичные, являющиеся простыми многогранниками, такими как кубы, гексагональные призмы или кубооктаэдры. Например, шесть тетраэдров

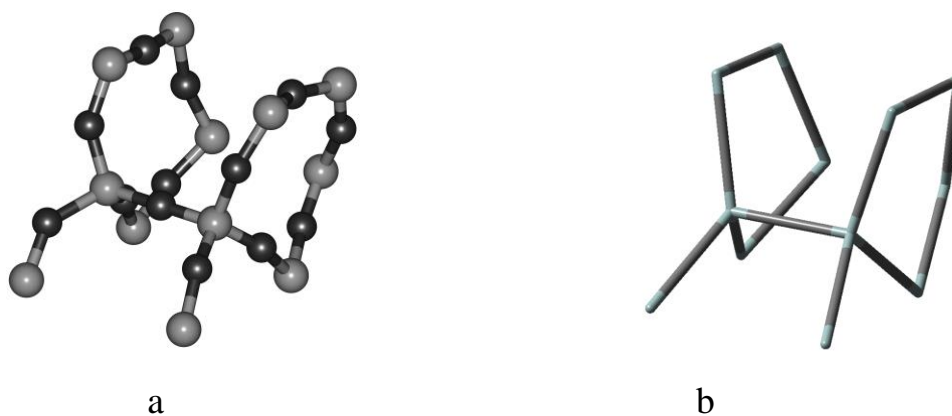


Рис. 1. Общепринятые способы представления составных частей цеолитов.

могут быть объединены через вершины в куб или двойное четырехчленное кольцо (d4r). В литературе обычно используются три способа схематического представления составляющих частей цеолитов (рис.1). На рис. 1а Т и О атомы изображены как сферы. Такое представление удобно для детального рассмотрения локальных структур в цеолите. Более упрощенное каркасное представление изображает Т-Т связи с Т атомами в вершинах (рис. 1 б и рис. 2). Атомы кислорода в таком представлении расположены на серединах каждого из ребер. Последнее представление используется для изображения общей топологии сложных структур. На рис. 2 в качестве примеров изображены вторичные составные блоки различных цеолитов. Результирующая структура каркаса состоит из объединенных вторичных блоков. Цеолиты могут быть классифицированы исходя из топологии каркаса безотносительно к химическому составу и выбору наивысшей возможной симметрии рассматриваемой топологии. Все цеолиты, имеющие одинаковую топологию, образуют тип цеолитного каркаса. В настоящее время известен 191 тип каркасов, признанные Структурной Комиссией Международной Цеолитной ассоциации. Каждому типу приписан код из трех букв [4,5].

Порами в цеолитах называют n -членные кольца (n – число Т атомов в кольце), образующие грани многогранников вторичных составных блоков.

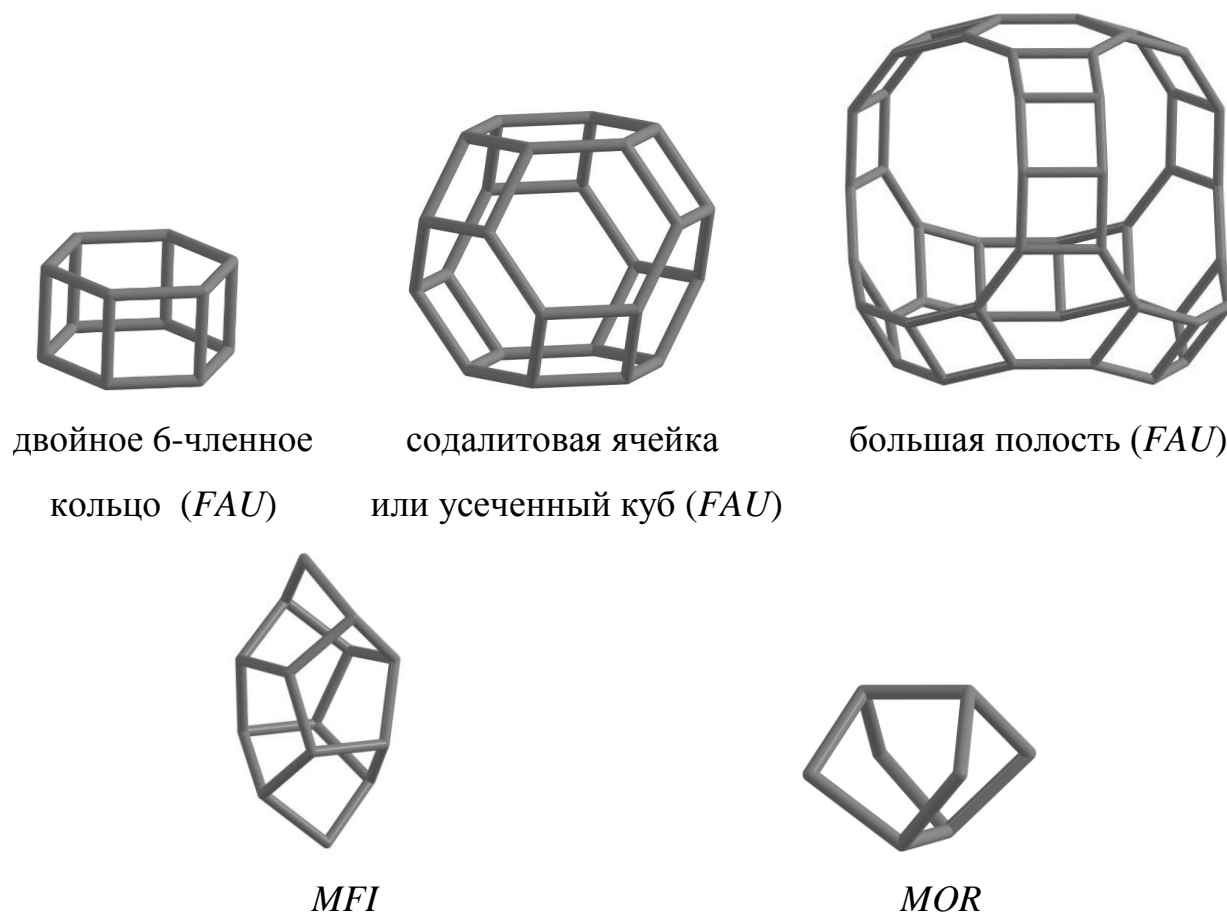


Рис. 2. Примеры многогранников, являющихся составными блоками в различных цеолитах. Прописными буквами указаны общепринятые названия структур цеолитов, для которых характерны изображенные блоки.

Пористая структура цеолитов весьма разнообразна. Размер пор варьируется от 0.3 до 1.0 нм, а объем – от 0.1 до 0.35 см³/г. Наиболее типичными примерами цеолитов с точки зрения размеров пор могут быть: (1) узкопористые цеолиты с порами в виде шестичленных колец и свободным диаметром 0.3 – 0.45 нм (цеолит А); (2) цеолиты со средним размером пор – пор, составленных из 10-членных колец размером 0.45-0.60 нм (ZSM-5); (3) крупнопористые цеолиты с порами, образуемыми 12-членными кольцами, размером 0.6 – 0.8 нм (цеолиты X, Y – фожазиты).

Многогранники, грани которых состоят менее чем из 6 тетраэдров, называют ячейками, так как их грани слишком узки для проникновения молекул размером большим, чем молекулы воды. Структурные

многогранники цеолитов, имеющие хотя бы одну грань, составленную более чем из 6 тетраэдров, называют полостями. Поры, неограниченно распространяющиеся в одном направлении и имеющие размер, достаточный для проникновения посторонних молекул (т.е. больше, чем 6-членные кольца), называются каналами.

Различные типы цеолитных каркасов могут иметь одно-, двух- или трехмерную систему каналов.

Важной характеристикой цеолитов является эффективная ширина каналов, определяющая их доступность для посторонних молекул. Эффективная ширина канала ограничивается наименьшей апертурой вдоль канала. Апертура вычисляется вычитанием диаметра иона кислорода, характерного для силикатных структур (2.7 Å), из расстояния между противоположными атомами кислорода в кольце.

Таким образом, зная тип каркаса цеолита, можно оценить размер молекул, которые может адсорбировать цеолит. Следует иметь в виду, что такие оценки весьма приблизительны, так как реальные размеры молекул адсорбата и пор могут изменяться в зависимости от условий. Так, например, некоторые молекулы адсорбата могут быть более гибкими, в то время как другие – менее. Кроме этого, температура и тепловые колебания также могут влиять на размер пор цеолита.

Промышленно-важные цеолиты включают синтетические цеолиты типа А (LTA), X (FAU), Y (FAU), морденит (MOR), ZSM-5 (MFI), бета (BEA), MCM-22 (MTW), цеолит F (EDI) и природные цеолиты - шабазит (CHA), эрионит (ERI) и клиноптилолит (HEU).

Рассмотрим более подробно структуру цеолитов, наиболее часто используемых в промышленности, а также исследованных в настоящей работе: Y (фожазита), морденита и ZSM-5 (MFI).

1.1.1. Фожазит (FAU)

Каркас цеолитов типа FAU может быть построен сочленением содалитовых ячеек через гексагональные призмы (двойные шестичленные кольца). Такое построение приводит к созданию большой полости в фожазитах, называемой в международной литературе «суперполостью». Эта большая полость доступна через трехмерную систему пор, образуемую 12-членными кольцами (рис. 3). Пространственная группа симметрии - кубическая, $Fd - 3m$, размер элементарной ячейки $a = 24.74 \text{ \AA}$.

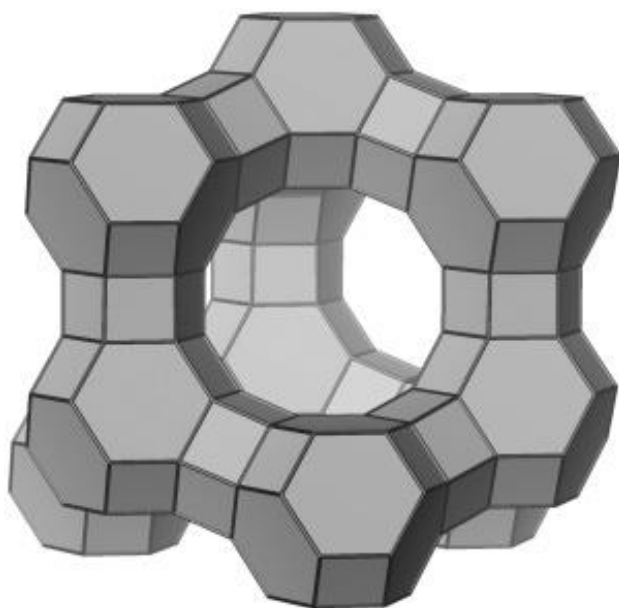


Рис. 3. Каркасная структура фожазита, образованная содалитовыми ячейками, сочлененными гексагональными призмами.

Размер 12-членных пор/каналов, соединяющих большие полости, $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$. Цеолиты типа FAU, содержащие различные катионы (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Cs^+ и др.), широко исследованы. Содержание элементарной ячейки гидратированного фожазита может быть представлена формулой: $[\text{M}_{x/n}(\text{H}_2\text{O})_y] | [\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}]$, где x – число атомов Al в

элементарной ячейке, M – n -валентный катион. Число атомов алюминия на элементарную ячейку может меняться от 96 до менее чем 4 (отношение Si/Al от 1 до выше 50). К цеолитам X относятся фожазиты с отношением Si/Al от 1 до 1,5. К цеолитам Y относятся цеолиты с отношением Si/Al выше 1,5 (обычно 1,5-3 для не dealюминированных цеолитов).

Основными местами локализации катионов (рис. 5) являются: положение S1 (согласно обозначениям [6]) возле центра шестигранной призмы, положение S1' внутри содалитовой ячейки на грани шестичленного кольца призмы, положение S2' в содалитовой ячейке на шестичленном кольце, смотрящем в большую полость, положение S2 в большой полости возле шестичленного кольца и положение S3 в большой полости возле четырехчленных колец.

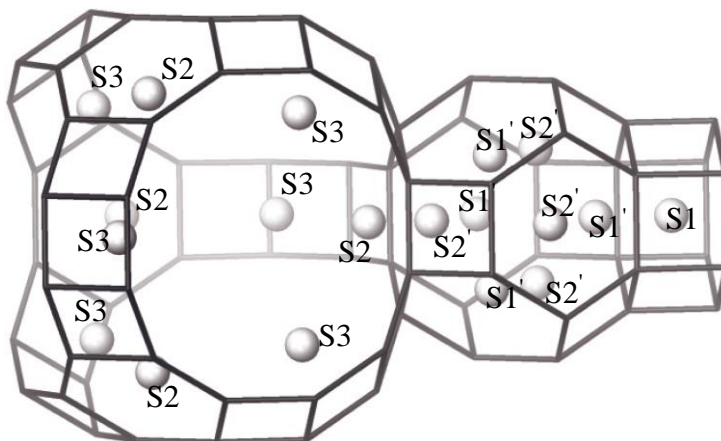


Рис. 4. Места локализации катионов Na в полостях фожазита.

Детальное описание распределения катионов по позициям дано в обзоре Фрисинга и Лефлайва [7]. Элементарная ячейка фожазита содержит 16 гексагональных призм, 8 содалитовых ячеек и 8 больших полостей. В местах S1, S1', S2', S2 и S3 могут находиться 16, 32, 32, 32 и 96 катионов соответственно (рис. 4). В дегидратированных Na-содержащих цеолитах,

катионы стремятся занимать места, в которых их взаимодействие с атомами кислорода каркаса максимально, а катион-катионное отталкивание минимально. Это значит, что места S1 и S2 занимают в первую очередь (48 катионов). После заполнения этих мест заполняются места S1', вплоть до 64 катионов. Свыше 64 катионов начинают заполняться места S3 в большой полости. В случае других катионов заполнение происходит по-другому вследствие других размеров и заряда катиона.

Алюминий может быть частично удален из каркаса фожазита с использованием тепловой, гидротермальной и химической обработок. Так получают высококремнистый цеолит Y. Высококремнистые цеолиты Y в декатионированной форме (водородной) или содержащие катионы редкоземельных металлов применяются в качестве катализаторов в промышленных реакциях крекинга и гидрокрекинга [8,9].

1.1.2. Морденит (MOR)

Каркас морденита построен из цепочек пятичленных колец, сочлененных по бокам через атомы кислорода (элементарный строительный блок морденита изображен на рис. 3 – *Mor*). Трехмерная система каркаса морденита образует одномерную систему 12-членных каналов шириной 7.0 x 6.5 Å, связанных между собой в одном направлении восьмичленными каналами шириной 2.6 x 5.7 Å (рис. 5). В природном мордените отношение Si/Al равно пяти. Такое постоянство может указывать на упорядоченное распределение атомов Si и Al в каркасе. В синтетических морденитах отношение Si/Al варьируется от 4 до 12 [10].

Основные места локализации [11] одновалентных катионов Na показаны на рисунке 6.

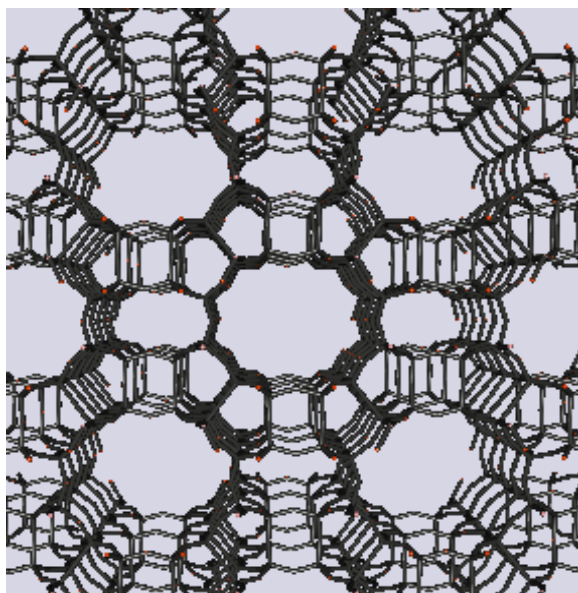


Рис. 5. Каркасная структура морденита. Вид в направлении 12-членной каканальной структуры.

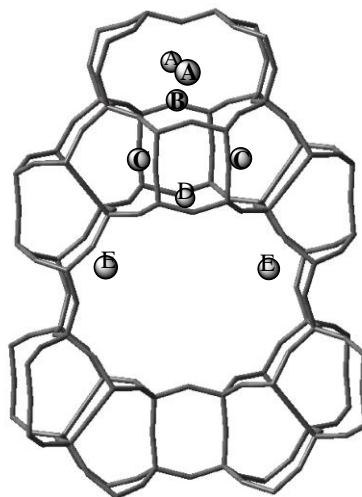


Рис. 6. Основные места локализации катионов в мордените.

Места А, В и С расположены в восьмичленных каналах. Места D и E – в 12 членных каналах. В дегидратированном цеолите одновалентные катионы преимущественно располагаются в местах типа А. В присутствии молекул воды часть катионов из мест А имеет тенденцию к перемещению в большие каналы (12-членные), где они координируются водой. Для большинства применений канальная система морденита может рассматриваться как

одномерная, так как диффузия больших молекул через малые (8-членные) каналы затруднена.

Одномерная морфология морденита может неблагоприятно сказываться на его адсорбционной способности. Действительно, блокировка каналов в одном месте блокирует доступ молекул в весь канал. В природных морденитах диффузия часто бывает затрудненной. Такие мордениты называют узкопористыми. Причина этого до конца не ясна и обычно объясняется структурными дефектами каркаса [12-14]. Синтетические мордениты могут быть синтезированы как с узкими, так и с широкими порами [15]. Также, узкопористый морденит может быть превращен в широкопористый кислотной обработкой или прокаливанием [16,17].

1.1.3. ZSM-5 (MFI)

Цеолит ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil – 5, (структурный тип MFI – Morденite framework inverted) – алюмосиликатный цеолитный минерал, принадлежащий к семейству пентасилов. Был впервые синтезирован Ангауэром и Лэндолтом в 1972 году и запатентован компанией Mobile Oil в 1975 году. Каркас цеолита ZSM-5 может быть построен из 5-членных колец, соединенных между собой атомами кислорода (рис.7). Канальная система ZSM-5 трехмерная (рис. 7) и образована двумя типами пересекающихся каналов: прямые, эллиптического сечения, в направлении оси [010] и синусоидальные в направлении [001]. Размер их составляет 5,1 x 5,5 Å и 5,3 x 5,6 Å, соответственно. Кристаллическая структура ZSM-5 орторомбическая; пространственная группа симметрии P_{nma} ; размеры элементарной ячейки $a = 20.07\text{Å}$, $b = 19.92\text{Å}$, $c = 13.42\text{Å}$.

Отношение Si/Al в ZSM-5 может меняться от 10 до ∞ . Цеолиты со структурой ZSM-5, в решетке которых алюминий отсутствует, получили название силикалиты.

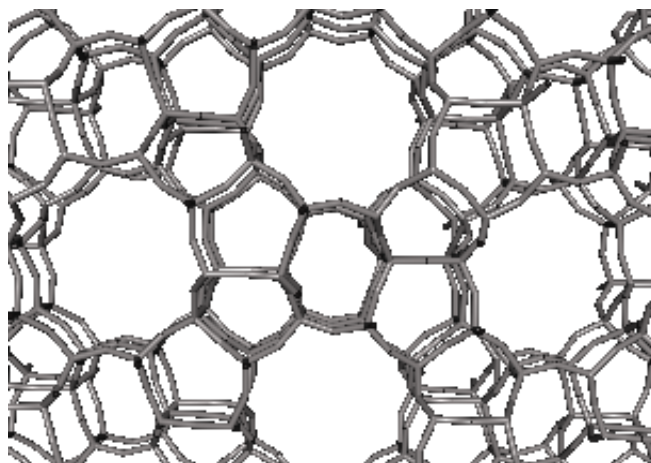


Рис. 7. Каркасная структура ZSM-5. Вид в направлении прямых 10-членных каналов.

Так как отношение Si/Al в ZSM-5 велико, количество компенсирующих катионов в катионсодержащих ZSM-5 мало. Большая часть катионов расположена в каналах цеолита и доступна для проникающих молекул. Возможна также локализация катионов в узких пятичленных каналах. Пространственно одновалентные компенсирующие катионы могут быть удалены друг от друга, так же как и алюминий-кислородные тетраэдры, заряды которых они компенсируют.

Следует отметить, что высококремнистые цеолиты обладают высокой термостабильностью (до 1300°C) и кислотоустойчивостью, в отличие от низкокремнистых цеолитов, разрушающихся при температурах $650-700^{\circ}\text{C}$. Протонная (декаатионированная) форма цеолита ZSM-5 обладает высокой бренстедовской кислотностью. Содержание кислотных протонов в ZSM-5 пропорционально содержанию алюминия в каркасе цеолита. Сочетание кислотных свойств HZSM-5 и регулярной трехмерной канальной структуры может быть использовано в кислотно-катализируемых реакциях, таких как изомеризация и алкилирование углеводородов. Примером такой реакции может служить изомеризация мета-ксилола в пара-ксилол. Внутри пор ZSM-5 пара-ксилол имеет значительно более высокий коэффициент диффузии, чем

мета-ксилол, так что в процессе реакции изомеризации пара-ксилол способен быстро проникать через каналы цеолита. Такая селективная пропускная способность ZSM-5 дает возможность проводить реакцию изомеризации с высокой скоростью и выходом [18].

Многовалентные катионы в ZSM-5, компенсирующие заряды удаленных алюминий-кислородных тетраэдров, могут обладать необычными физико-химическими свойствами.

1.2. Распределение атомов алюминия в каркасе цеолитов

Исследование распределения алюминия по объему цеолита и по кристаллографическим позициям тесно связано с пониманием как природы их кислотно-основных свойств, так и природы и физико-химических свойств катионных центров в этих цеолитах.

Так как правило Ловенштейна запрещает смежное расположение тетраэдров AlO_4 в структуре цеолитов, особое внимание в литературе уделяется присутствию пар атомов алюминия в последовательностях Al-O-Si-O-Al и Al-O-Si-O-Si-O-Al, а также изолированных атомов алюминия. Из исследований методом ЯМР (ядерный магнитный резонанс) на ядрах ^{29}Si было установлено [19-22], что последовательности Al-O-Si-O-Al доминируют в низкокремнистых цеолитах (фожазитах, цеолите А). Присутствие алюминиевых пар Al-O-Si-O-Al обнаружено также в ферриерите и мордените [23, 24]. В высококремнистых цеолитах с отношением $Si/Al > 8$ концентрация таких последовательностей пренебрежимо мала. Исследование координационного окружения атомов Si с помощью ЯМР спектроскопии показало, что в мордените [25] и в цеолитах типа ZSM-5 [26] возможно присутствие во второй координационной сфере атомов Si по 2 или даже 3 атома алюминия ($Si/Al < 7$). В ранних исследованиях часто для описания распределения алюминия в каркасе высококремнистых цеолитов

использовалась статистическая модель распределения алюминия [27,28]. Вместе с тем известно, что в высококремнистых цеолитах существуют неэквивалентные позиции атомов Al, различающиеся геометрией расположения ближайших атомов кислорода и кремния. В мордените, по данным рентгеноструктурного анализа, были обнаружены 4 кристаллографически различных позиции для атомов Al [29]. В решетке ZSM-5 неэквивалентных позиций для T-атомов 12 [30]. С помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al показано [31], что в ZSM-5 присутствуют два типа неэквивалентных AlO_4 тетраэдров. Квантовохимические расчеты [32] также свидетельствуют о существовании предпочтительных по энергии мест локализации атомов Al в решетке цеолита ZSM-5. Авторы [24] предложили новое правило (в дополнение к правилу Ловенштейна), согласно которому в мордените и высококремнистых цеолитах два атома алюминия не могут находиться в одном пятичленном кольце. Авторы [33, 34], исследуя ионообменную емкость ZSM-5 по отношению к ионам кобальта и распределение кобальта по различным позициям методом оптической спектроскопии, пришли к выводу, что до 70% атомов алюминия в ZSM-5 с $\text{Si}/\text{Al} \approx 15$ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы заряд Co^{2+} был эффективно компенсирован отрицательными зарядами алюминий-кислородных тетраэдров. Большая часть пар атомов алюминия, таким образом, располагалась в одном шестичленном кольце структуры каркаса ZSM-5, что благоприятствовало высокой степени ионного обмена на ионы Co^{2+} (выше 70%). В более поздней работе [35], однако, где были использованы несколько разных ZSM-5 от различных производителей, максимальные степени обмена кобальта варьировались от 10 до 26%. Различные максимальные степени обмена объяснялись различным распределением атомов алюминия в различных образцах цеолитов. Исследование распределения алюминия в разных образцах цеолитов методом ЯМР на ядрах ^{27}Al показало, что даже образцы с одинаковым содержанием алюминия имеют

различные места локализации атомов Al, а также различное распределение алюминия по разным кристаллографическим позициям. Этот факт позволил заключить, что локализация атомов алюминия в разных T-позициях каркаса или беспорядочна, или контролируется термодинамической стабильностью. Это показывает, что условия синтеза цеолита ответственны за распределение алюминия в образце.

Распределение атомов алюминия по объему высококремнистых цеолитов зависит, как было установлено в ряде других работ, от способа синтеза цеолита [36-39], размера кристаллитов [40], отношения Si/Al [41], компенсирующих катионов [42]. Ряд исследований с использованием различных физико-химических методов показывает, что распределение алюминия по объему ZSM-5 равномерно [37, 38, 43-45]. С другой стороны, сообщалось об обогащении поверхности кристаллитов ZSM-5 как кремнием [46, 47], так и алюминием по краю кристаллитов [48-50]. Обогащенность краев кристаллитов ZSM-5 алюминием наблюдается при использовании в качестве темплата TPA+ (иодид тетрапропиламмония), тогда как использование 1,6-гександиола приводит к равномерному распределению элементов внутри кристаллитов [37,50].

В процессе деалюминирования цеолитов удаление алюминия происходит прежде всего из областей, наиболее обогащенных алюминием [51]. Поэтому, следует ожидать, что в результате деалюминирования распределение алюминия по объему цеолита будет более однородным. С другой стороны, вследствие разной вероятности выхода алюминия из различных кристаллографических позиций, следует ожидать уменьшения однородности распределения алюминия по разным позициям.

1.3. Ионный обмен в цеолитах

1.3.1. Ионный обмен в водных растворах

Цеолиты являются типичными представителями ионообменных материалов. Действительно, отрицательный заряд каркаса цеолита и малые по размеру положительно заряженные катионы, которые чрезвычайно подвижны в гидратированном состоянии, весьма благоприятствуют ионному обмену в цеолитах. Действительно, цеолиты широко используются в производстве моющих средств, где они выполняют роль смягчителей воды (удаляя из нее ионы кальция и магния). Для подобных целей требуются цеолиты с наивысшей обменной емкостью, каковыми являются цеолиты типа А, имеющие отношение $Si/Al=1$. Годовое промышленное производство таких цеолитов близко к миллиону тонн в год.

В производстве катализаторов ионный обмен в цеолитах играет очень важную роль. Для многих каталитических процессов требуются декатионированные формы цеолитов, в которых роль компенсирующих катионов играют протоны, расположенные вблизи алюминий-кислородных тетраэдров. Такие протоны обладают брэнстедовской кислотностью. Поэтому, по сути, декатионированные формы цеолитов являются твердыми брэнстедовскими кислотами. Водородные формы цеолитов могут быть легко приготовлены обменом исходных компенсирующих катионов на ионы аммония или на многовалентные катионы металлов с последующей термообработкой. Цеолиты, модифицированные катионами различных металлов или содержащие благородные металлы, также широко используются в катализе.

Традиционный ионный обмен проводится простым способом: цеолиты суспендируются в водных растворах солей металлов, содержащих требуемые катионы, и выдерживаются длительное время при непрерывном

перемешивании при температуре, благоприятной для массопереноса (обычно 80-90⁰ С). Несмотря на простоту, этот процесс имеет некоторые ограничения.

Рассмотрим коротко ионообменные свойства некоторых цеолитов.

1.3.1.1. Ионный обмен в фожазитах

Одновалентные катионы

Тщательное исследование ионообменных свойств синтетических цеолитов X и Y проведено в работах Шерри [52] и Бэраера и Риса [53-55]. Изучение обменных свойств натриевых форм цеолитов X и Y проведено на катионах Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ и Tl⁺. Изотермы ионного обмена Li-Na и K-Na имеют одинаковый вид для X и Y цеолитов. Изотермы обмена Rb-Na и Cs-Na для цеолита Y сильно отличаются от изотерм для цеолита X. Согласно этим изотермам, наибольшая степень обмена Na на катионы Rb и Cs в цеолите Y – 68%. В случае цеолита X граница предела обмениваемости не определена так четко, как для Y. Подобное ограничение имеет место и для обмена Tl-Na в цеолите Y, хотя в цеолите X достигается полный обмен Tl-Na.

Разница в ионообменных свойствах цеолитов X и Y по отношению к Rb⁺ и Cs⁺ можно объяснить с точки зрения их каркасной структуры. Тип каркаса у цеолитов X и Y одинаков (FAU). В гидратированных цеолитах X и Y 16 катионов Na находятся в содалитовых ячейках и/или шестигранных призмах [56, 57]. При отношении Si/Al=2.8 NaY содержит 50 ионов Na на элементарную ячейку. Из 50 катионов Na не могут быть обменены на Rb и Cs 32% или 16 катионов. Причину этого можно понять, принимая во внимание большой кристаллический радиус катионов Rb и Cs (1,48 и 1,69 Å соответственно), не позволяющий им проникнуть через 6-членные кольца в содалитовые ячейки и гексагональные призмы и заместить находящиеся там ионы Na⁺. В случае цеолита X, размытость границы предела обмениваемости

может быть объяснена большим содержанием (скученностью) катионов Na в больших полостях цеолита X. Сравнение изотерм ионного обмена для одновалентных катионов в цеолитах X и Y при малых степенях обмена позволяет получить следующий ряд селективности по катионам: Cs>Rb>K>Na>>Li. Такая последовательность ожидается при замещении подвижных гидратированных ионов в большой полости цеолитов. При степенях обмена 50-60% ряды селективности для цеолитов X и Y оказываются разными: Na>K>Rb>Cs>>Li и Cs>Rb>K>Na>>Li соответственно. В цеолите X ряд селективности можно объяснить обменом ионов, локализованных в большой полости и координированных к атомам кислорода шестичленных колец каркаса. Таким образом, за исключением ионов Li⁺, селективность ионов уменьшается с увеличением ионного радиуса, так как негидратированные или частично гидратированные ионы должны взаимодействовать с атомами кислорода каркаса. Ионы Li⁺ являются исключением, так как обладают высокой энергией гидратации [57]. Обратная последовательность имеет место для цеолита Y, так как все ионы в большой полости гидратированы и не локализованы.

Ионы Tl⁺ и Ag⁺ выпадают из ряда селективностей, исходя из их кристаллического радиуса и энергии гидратации. Эти катионы, как известно, обладают высокой поляризуемостью вследствие их электронного строения. Они сильно поляризуются внутрикристаллическим полем цеолита и прочно связываются анионами каркаса.

Таким образом, для исследованных катионов при низких степенях обмена может быть построен следующий ряд селективности: Ag>>Tl(I)>Cs>Rb>K>Na>>Li.

Двухвалентные катионы

Исчерпывающее исследование ионного обмена щелочноземельных катионов в цеолитах X и Y было проведено в работах [53, 55, 59]. Изучение ионного обмена катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в NaX показало, что 100% обмен при комнатной температуре не может быть достигнут ни с одним из этих катионов (удается обменять только 82% катионов Na). Особенно трудно протекает обмен с ионами Ba^{2+} . Однако при 50°C удается обменять все катионы Na. Такое поведение объясняется трудностью проникновения этих катионов в содалитовые ячейки и гексагональные призмы. При повышенной температуре обмена условия для диффузии этих катионов становятся более благоприятными. Авторы предположили три возможных механизма влияния температуры на скорость и степень обмена. Увеличение температуры обеспечивает энергию для дегидратации ионов; увеличение температуры дает увеличение кинетической энергии катионов свободных от гидратной оболочки; увеличение температуры вызывает большую амплитуду колебаний алюмосиликатного каркаса.

Исследование обменных свойств цеолита NaY показало, что только 68% ионов Na может быть замещено на катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} . Ряд селективности для исследованных катионов при степенях обмена ниже 50% одинаков для цеолитов X и Y: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Трехвалентные катионы

Изучение обмена катионов редкоземельных металлов было проведено в работе [60]. В случае обмена с ионами лантана La^{3+} при комнатной температуре удается заместить 85% ионов Na в NaX и 68% ионов Na в NaY. Увеличение температуры до 82°C ведет лишь к небольшому увеличению степени обмена. Ионный обмен при более высоких температурах в условиях

автоклава приводит к потере кристалличности цеолитов. Более широко используется метод, предложенный в работе [61]. Сначала проводится ионный обмен на катионы La^{3+} в обычных условиях, чтобы обменять все ионы Na, находящиеся в больших полостях цеолита. После этого цеолит прокаливается в течение 40 минут при 370°C или в течение 20 минут при 480°C . И, наконец, цеолит подвергается повторному ионному обмену в 0.3 N растворе LaCl_3 . С использованием такой методики удается достичь практически 100% степени обмена. На стадии прокаливания происходит внутрицеолитный междуячеечный обмен катионов La и Na: ионы La^{3+} диффундируют в содалитовые ячейки, обменивая в них ионы Na. Ионный обмен редкоземельных элементов дает возможность для демонстрации «эффекта электроселективности». Изучение обмена La-Na в цеолите X показывает, что селективность обмена ионов La^{3+} по сравнению с Na^{+} уменьшается при увеличении нормальности раствора содержащего ионы лантана. Эффект электроселективности состоит в том, что когда входящие катионы имеют более высокий заряд, чем выходящие, предпочтение для входящих катионов уменьшается с увеличением нормальности раствора. Справедливо и обратное утверждение. Увеличение нормальности благоприятствует ионам с меньшим зарядом.

1.3.1.2. Ионный обмен в мордените

Детальное исследование ионного обмена ионов Na на одновалентные ионы NH_4^{+} , Cs^{+} , K^{+} , Li^{+} в мордените проведено в работе [62]. Подобно другим цеолитам, для обмена ионов Na^{+} была построена следующая последовательность сродства катионов к цеолиту: $\text{Cs}^{+} > \text{K}^{+} > \text{NH}_4^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$. Ионы щелочных металлов большего радиуса показывают большее сродство. Напротив, ионы наименьшего размера (Li) всегда показывают наименьшее сродство.

Изучение ионного обмена с щелочноземельными катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} показало, что полного обмена не достигается ни с одним из этих ионов. Наибольшие достигнутые степени обмена составляют 60%, 62% и 84%, соответственно. Такое поведение, по крайней мере, отчасти может быть связано с сильной гидратацией ионов щелочноземельных металлов, что делает затруднительным проникновение этих ионов в боковые карманы каналов морденита. Действительно, трудность проникновения в боковые карманы каналов не может быть объяснена большим радиусом дегидратированных ионов, так как катионы большого размера (Cs^+) легко замещают катионы Na^+ .

1.3.1.3. Ионный обмен в ZSM-5

Впервые результаты исследования ионообменных свойств цеолитов ZSM-5 сообщались в работе Чу и Дуайера [63]. Они приготовили аммонийную и натриевую формы цеолитов ZSM-5 с отношениями Si/Al равными 40 и 70. Была установлена более высокая селективность для ионов NH_4^+ , чем для Na^+ . Селективность по отношению к NH_4^+ мало изменялась при изменении отношения Si/Al и уменьшалась с увеличением температуры. Ионы Cs^+ имеют более высокое сродство (селективность) по сравнению с NH_4^+ . Авторами получен следующий ряд селективностей для одновалентных ионов: $\text{Cs} > \text{H}_3\text{O} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Этот ряд совпадает с порядком уменьшения размеров одновалентных катионов. Изотермы обмена для ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} показывают некоторое предпочтение по сравнению с ионами Na^+ . В то же время, ионы Ni^{2+} несколько менее предпочтительны. Наиболее интересным оказалось то, что для всех двухвалентных переходных металлов достижимо почти полное замещение катионов Na.

В более поздних работах Мэтьюс и Рис [64] и МакАлир, Рис и Новак [65] также изучали ионный обмен двухвалентных катионов как функцию

отношения Si/Al. Мэтьюс и Рис подтвердили, что все ионы Na^+ могут быть замещены ионами щелочных металлов в независимости от отношения Si/Al в ZSM-5. Также МакАлир, Рис и Новак нашли, что ионы Na^+ могут быть полностью замещены ионами большого размера Cs^+ . Этот факт свидетельствует, что все ионы Na^+ в ZSM-5 доступны для обмена, и стерические препятствия отсутствуют даже для больших ионов. Вместе с тем, МакАлир, Рис и Новак [65] нашли, что степень обмена со щелочноземельными катионами зависит от отношения Si/Al в каркасе ZSM-5 и ионных радиусов «голых» (негидратированных) катионов. Они показали, что максимальная степень обмена двухвалентных ионов увеличивается с уменьшением отношения Si/Al и возрастает с увеличением размера иона. Эти результаты противоречат данным Чу и Дуайера. Для их объяснения авторы [65] провели моделирование распределения расстояний Al-Al в ZSM-5 в зависимости от отношения Si/Al методом Монте-Карло. При увеличении отношения Si/Al в ZSM-5 среднее расстояние между атомами алюминия в каркасе цеолита возрастает. Основываясь на этом факте, они сделали заключение, что чем выше размер двухвалентного катиона, тем большее расстояние Al-Al он может покрыть. Если «голый» катион может покрыть два алюминиевых центра, тогда он способен заместить два иона Na^+ , связанных с этими центрами. Степень обмена для исследованных катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} увеличивалась в следующей последовательности: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. С увеличением температуры степень обмена также возрастала. Меньшая степень обмена для катионов Ca^{2+} объяснялась с помощью простой электростатической модели. Молекулы воды в каналах цеолита сильно связаны с небольшим по размеру катионом Ca^{2+} , и эта гидратационная оболочка экранирует положительный заряд катиона, уменьшая, таким образом, его размер. Соответственно, максимальное расстояние Al-Al, которое могут покрывать ионы Ca^{2+} , уменьшается с увеличением степени гидратации этого иона. Такой экранирующий эффект воды значительно менее

выражен в случае катионов большого размера Sr^{2+} и Ba^{2+} , имеющих очень малую энергию гидратации. Увеличение температуры приводит к делокализации молекул воды, координирующих ион Ca^{2+} , так, что при повышенных температурах ионного обмена расстояние Al-Al, которое способен покрыть ион Ca^{2+} , значительно выше и степень обмена также выше. В таблице 1 приведены степени обмена для катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} из работы [65].

Таблица 1

Максимальные степени обмена цеолитов NaZSM-5 на двухвалентные катионы в зависимости от отношения Si/Al и температуры

Отношение Si/Al	Температура обмена	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
87	25 ⁰ C	0,28	0,31	0,36
48		0,31	0,36	0,56
23		0,37	0,42	0,90
87	65 ⁰ C	0,50	0,51	0,52
48		0,54	0,64	0,76
23		0,62	0,85	0,93

Сопоставляя данные по степеням для различных катионов с модельными оценками распределения расстояний Al-Al в цеолитах ZSM-5, авторы сделали вывод, что максимальное расстояние, которое может покрыть двухвалентный катион, компенсируя отрицательные заряды двух алюминий-кислородных тетраэдров, составляет 11-12 Å.

Различия в максимальной степени обмена высококремнистых цеолитов ZSM-5, встречающиеся в литературе, могут быть следствием как разного распределения алюминия по объему конкретного образца цеолита, так и исходной формой цеолита, использованной для обмена. Так, в случае использования в качестве исходной формы NaZSM-5, может происходить частичный гидролиз соли вводимого двухвалентного металла, что приводит к

кажущейся более высокой степени обмена, чем при использовании в качестве исходной формы HZSM-5 или NH₄ZSM-5. Влияние распределения алюминия по объему цеолита наглядно следует из работ по изучению кобальтсодержащих цеолитов ZSM-5 [33-35,66], в которых максимальные степени обмена варьировались от 10-30 [35] до 80% [34,66].

Шерри [67] обобщил данные по изучению ионного обмена в цеолитах и вывел набор правил. С учетом более поздних исследований ионного обмена в высококремнистых цеолитах, эти правила состоят в следующем.

1. Все цеолиты предпочитают Na⁺ больше, чем Li⁺.
2. Все цеолиты предпочитают NH₄ больше, чем Na⁺.
3. Цеолиты с наибольшим содержанием Al имеют наивысшую селективность к Ca²⁺ и другим щелочноземельным катионам. Эта селективность уменьшается с увеличением отношения Si/Al. Эта тенденция еще более выражена для трехвалентных катионов.
4. Цеолиты с высоким содержанием Si имеют наивысшую селективность к Cs⁺, Rb⁺, NH₄⁺ и K⁺. Эта селективность уменьшается с уменьшением отношения Si/Al.
5. Селективность увеличивается с уменьшением концентрации, если входящие катионы имеют более высокий заряд, чем выходящие. Селективность уменьшается с увеличением концентрации соли.
6. В цеолитах с очень высоким отношением Si/Al полный ионный обмен на двухвалентные катионы затруднен. Селективность и степень обмена увеличиваются с увеличением размера двухвалентного иона и отношения Si/Al. Трехвалентные катионы обмениваются еще труднее в цеолиты с высоким отношением Si/Al. Неоднородное распределение алюминия по объему цеолита может благоприятствовать обмену на двухвалентные катионы, если обеспечивается достаточно близкое расположение атомов алюминия в цеолите.

7. Все цеолиты высокоселективны для ионов Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , и Cd^{2+} . Однако селективность уменьшается с увеличением Si/Al .
8. Неполный ионный обмен может иметь место, если входящие катионы гидратированные или дегидратированные («голые») слишком велики, чтобы проникнуть в малые ячейки цеолитов.
9. Перераспределение катионов, присутствующих в исходной форме цеолита может происходить, если вводимые катионы имеют большой размер. Поэтому, неполный обмен может быть следствием не ионно-ситового эффекта, а результатом большой скученности катионов.

1.3.2. Твердофазный ионный обмен в цеолитах

При модифицировании цеолитов методом твердофазного ионного обмена обычно используют сухой порошок цеолита и соль или оксид, содержащие вводимые катионы. При таком способе введения катионов, как правило, используют или водородную или аммонийную форму цеолита. Часто вместо соли или оксида металла используют сам металл. При модифицировании цеолитов методом твердофазного ионного обмена удается достичь высоких степеней обмена в одну стадию. Некоторые катионы могут быть введены в узкопористые цеолиты, в которые их невозможно ввести методом традиционного ионного обмена. Твердофазный ионный обмен, таким образом, во многих случаях оказывается более эффективной альтернативой для обычного ионного обмена.

Для успешного протекания твердофазного ионного обмена, прежде всего, необходим максимальный контакт между порошком цеолита и компонентом, содержащим вводимый катион. Такой контакт может быть достигнут тщательным перемалыванием смеси цеолита и компонента. Интенсивное механическое воздействие, однако, может приводить к частичному разрушению кристаллической структуры цеолита [68,69]. В таком

случае порошки цеолита и соли (или оксида) суспендируют в инертной жидкости и перемешивают [70]. После этого жидкость выпаривают, и смесь подвергают дальнейшей обработке. Часто смешивают сухие порошки, и далее более тесный контакт достигается перемешиванием под действием ультразвука [71].

Смесь цеолита и компонента, содержащего вводимый катион, далее нагревают до температуры реакции (обычно 400-600⁰ С). Нагрев проводят или в токе инертного газа или в вакууме. В большинстве случаев обмен происходит за несколько часов, хотя в случаях, когда подвижность вводимых катионов низка, может потребоваться длительное время и максимальная температура.

1.3.2.1. Введение цинка в цеолиты методом твердофазного ионного обмена

Введение цинка в цеолит Y методом твердофазного ионного обмена изучалось Зайделем с соавторами [72], Бодденбергом [73]. Полный ионный обмен достигался взаимодействием хлорида цинка $ZnCl_2$ и аммонийной формой цеолита NH_4Y при 693 К в условиях высокого вакуума. В цеолите ZnY , полученном таким методом, распределение катионов было более однородным, чем в образцах, приготовленных обычным ионным обменом в водном растворе. Анализ данных по адсорбции СО и ксенона вместе с использованием результатов метода ЯМР ^{129}Xe показал [74] заселенность позиций II и III в большой полости цеолита катионами Zn^{2+} . Было обнаружено, что вплоть до степени обмена 50% заселяются позиции II. При более высоких содержаниях цинка вплоть до 100% происходит увеличение заселенности позиций III. Избыток $ZnCl_2$ в смеси с цеолитом NH_4Y сосредотачивается в больших полостях цеолита, уменьшая, таким образом, доступность молекул СО и Хе к компенсирующим катионам цинка.

Максимальная степень обмена соответствовала отношению количества введенных ионов цинка к количеству атомов алюминия в каркасе $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Al}} = 0,5$ [73].

Ферстер и Хатъе [75] исследовали координацию катионов цинка в ZnY , приготовленном способом твердофазного ионного обмена, методом EXAFS. Авторы предположили образование комплексов $\text{Zn}^{2+}\text{-O-Zn}^{2+}$. Эземанн и Ферстер [76,77] изучали заселенность различных позиций в ZnY , приготовленном взаимодействием ZnCl с NH_4Y , методом ИК спектроскопии, изучая спектры колебаний каркаса в дальней ИК области.

Бэйер с соавторами [78] производили твердофазный ионный обмен между металлическим цинком (цинковой пудрой) и водородными формами фожазитов и морденита. Смесь порошков цеолита и цинка дегидратировали при 523 К и затем нагревали до 873 К в вакууме или в токе азота. Рентгенофазовый анализ смеси показал исчезновение рефлексов, характерных для цинка, из дифрактограммы смеси в процессе нагрева. Сравнение спектров дифракции образца, полученного таким способом, и образца, приготовленного традиционным ионным обменом, показало внедрение катионов цинка в ионообменные позиции. Полное количественное замещение протонов катионами цинка подтверждалось измерением количества выделяемого водорода в процессе реакции $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+\text{Z}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{Z}_2^- + \text{H}_2$ (где Z обозначает заряд цеолитного каркаса). Аналогичная реакция окисления металлических Ag и Cu при взаимодействии с водородной формой цеолита сообщалась в работах [79] и [80], соответственно. Интересно отметить, что Бэйер [78] сообщал, что твердофазный ионный обмен между оксидом цинка ZnO и водородными формами цеолитов не происходит, что расходится с результатами исследований Залцера [81] и Рёсснера с соавторами [82]. Бэйер также предложил возможное использование реакции взаимодействия металла с водородной формой цеолитов для развития нового метода определения количества кислотных гидроксильных групп и распределение по силе их

кислотности по спектру выделения водорода в процессе термопрограммируемого нагрева.

Введение цинка методом твердофазного ионного обмена в цеолит ZSM-5 исследовалось Залцером с соавторами [81] и Рёсснером с соавторами [82] с использованием ИК спектроскопии диффузного отражения. Смесь оксида цинка ZnO и водородной формы цеолита HZSM-5 подвергалась термической обработке при 823 К (что существенно ниже температуры сублимации ZnO – 2223 К). Было показано, что (1) твердофазный обмен проходит за 1 час, (2) мигрирующей формой является оксид цинка ZnO, и (3) все типы гидроксильных групп, присутствующих в цеолите, реагируют одновременно [82]. Модифицированный цинком ZSM-5 был также получен Хагеном и Рёсснером [83] путем взаимодействия ZnO и HZSM-5. Изучение термодесорбции аммиака показало отсутствие в образце, приготовленном таким способом, кислотных гидроксильных групп, что свидетельствовало о 100% степени обмена. Образование катионов Zn^{2+} было подтверждено методом XANES (околокраевая структура спектров рентгеновского поглощения).

Рёсснер с соавторами [82] установил, что как Zn-ZSM-5, полученный методом твердофазного ионного обмена, так и Zn-ZSM-5, приготовленные способом традиционного ионного обмена или пропиткой HZSM-5 раствором $Zn(NO_3)_2$, обладают практически одинаковой каталитической активностью в дегидрировании/дегидроциклизации этана. В процессе твердофазного ионного обмена ZnO и HZSM-5 [83] происходит миграция ZnO в каналы цеолита, взаимодействие с кислотными гидроксильными группами и образование обменных катионов цинка.

1.3.2.2. Введение кадмия в цеолиты методом твердофазного ионного обмена

Онъестяк с соавторами [84] вводил кадмий в цеолиты NH_4X , NH_4Y и NH_4MOR твердотельным ионным обменом с использованием разных солей. Реакция контролировалась методом ИК спектроскопии. Так же, как и в случае твердофазного ионного обмена с соединениями цинка, были достигнуты высокие степени обмена. В зависимости от использованного соединения степень обмена уменьшалась в следующей последовательности $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdO} > \text{CdS} > \text{CdSO}_4$. Кадмийсодержащие цеолиты, полученные таким способом, сопоставлялись с образцами, полученными традиционным ионным обменом в реакциях диссоциативной адсорбции H_2S , гидросульфидирования олефинов и разложении этилтиола или этилтиоэфира. Оказалось, что катализатор Cd-Y , приготовленный методом твердофазного ионного обмена, более активен в этих реакциях, чем Cd-Y , приготовленный обычным ионным обменом.

1.3.2.3. Введения галлия методом твердофазного ионного обмена

Возможность введения ионов галлия Ga^{3+} в пористую систему цеолитов путем ионного обмена изучена мало. Так, Китагава с соавторами [85] вводил галлий в ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=31$) традиционным ионным обменом в водном растворе нитрата галлия в течение 24 часов в условиях кипячения. Количество введенного галлия составляло 1,6% масс., что приблизительно соответствовало отношению $\text{Ga}/\text{Al}=1/3$. Таким же способом вводил галлий в ZSM-5 и другие цеолиты Його с соавторами [86, 87]. Гнеп с соавторами [88] вводил галлий несколько необычным способом: сначала производился ионный обмен в водном растворе нитрата галлия, а после этого раствор выпаривался. Якерсон с соавторами [89] вводил галлий сначала ионным

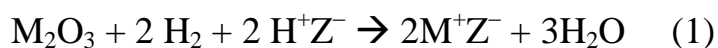
обменом, а затем пропиткой материнским раствором. Авторы этой работы провели тщательное ИК спектроскопическое и электронно-микроскопическое исследование цеолита Ga-ZSM-5. Было обнаружено, что содержание кислотных ОН групп, характеризующихся полосой поглощения 3610 см^{-1} , приблизительно одинаковое в исходном цеолите HZSM-5 и в Ga-ZSM-5. Кроме этого, по данным электронной микроскопии, галлий в Ga-ZSM-5 был обнаружен только как индивидуальные морфологические образования на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Таким образом, в процессе ионного обмена при комнатной температуре галлий не обменивался с протонами цеолита. А в результате последующей пропитки материнским раствором галлий отлагался на внешней поверхности цеолита. Гнеп с соавторами [88] пришел к подобным выводам, так как введение галлия не вызывало каких-либо изменений в кислотности цеолита, и активность Ga-ZSM-5 в дегидроциклизации алканов продолжала расти с увеличением содержания галлия даже после достижения концентрации, необходимой для полного обмена HZSM-5. Позднее Абдул Хамид [90] с соавторами исследовали катализаторы Ga-ZSM-5, приготовленные обычным ионным обменом, методом РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния альфа частиц. Поверхность свежеприготовленных катализаторов также была обогащена галлием. К сожалению, авторы работ [86,87] не исследовали распределение галлия в своих образцах Ga-ZSM-5, полученных ионным обменом в условиях кипячения. О локализации галлия на внешней поверхности цеолита в образцах, приготовленных пропиткой носителя водным раствором азотнокислого галлия с последующим прокаливанием, сообщалось также в работах [91-93]. Таким образом, способность ионов Ga^{3+} проникать в пористую систему цеолитов со средним размером пор по мнению авторов [94] вызывает сомнения. Трудность проникновения ионов Ga^{3+} в поры цеолитов в процессе обычного ионного обмена и пропитки может быть объяснена

большим радиусом этих ионов в гидратированном состоянии, а также электростатическими затруднениями, вызванными необходимостью компенсировать три удаленных отрицательных заряда каркаса, связанных с атомами алюминия. Затруднение компенсации трех удаленных отрицательных зарядов каркаса выглядит наиболее вероятной причиной отсутствия заметного ионного обмена с ионами Ga^{3+} . Действительно, нагревание Ga_2O_3 , нанесенного на HZSM-5, не приводит к проникновению галлия внутрь цеолита и замещению кислотных протонов, в отличие от того, как это имеет место при термообработке смеси ZnO и ZSM-5 [81].

В работе [95] была предложена твердофазная реакция между металлическим галлием и кислотной формой цеолита ZSM-5 для введения галлия в катионные позиции. Взаимодействие металлического галлия с цеолитом контролировали по выделению водорода, который образовывался в результате замещения галлием кислотных протонов. Два максимума выделяющегося водорода наблюдались при двух температурах при 400° и 700° C. Низкотемпературный максимум был отнесен к образованию одновалентного галлия, высокотемпературный максимум – трехвалентного галлия. При введении достаточного количества галлия может быть достигнута 100% степень обмена кислотных протонов на катионы Ga^{+} . Позднее Хаген с соавторами также исследовал твердофазный ионный обмен металлического галлия с кислотной формой ZSM-5 [96]. По данным этого исследования в процессе программируемого нагрева Ga^0 с HZSM-5 максимум выделения водорода наблюдался только при одной температуре 420° C. В этой же работе исследовался твердофазный ионный обмен металлических Zn, Mg, Mn, Fe с разными цеолитами и оксидными носителями (SiO_2 , Al_2O_3). Во всех случаях наблюдалось выделение водорода. Температура выделения водорода зависела от реагентов – как металла, так и носителя.

Особый интерес представляет разновидность твердофазного ионного обмена – восстановительный твердофазный ионный обмен, который проводят

в восстановительной атмосфере. Реагентами в такой реакции являются оксид вводимого металла и водородная форма цеолита. Впервые восстановительный твердофазный ионный обмен был применен для систем Ga₂O₃/HZSM-5, In₂O₃/HZSM-5 и CuO/HZSM-5 в работах Прайса и Каназирева с соавторами [97-103]. Предположительно, такой процесс происходит согласно одному из следующих уравнений:



где Z⁻ - одновалентный отрицательно заряженный фрагмент каркаса цеолита.

Авторы [97] получали галлийсодержащие катализаторы перемалыванием Ga₂O₃ с HZSM-5. Было показано, что тщательное смешивание тонкомолотых порошков оксида и цеолита необходимо для последующего восстановления до Ga⁺Z⁻. В отсутствие плотного контакта между Ga₂O₃ и HZSM-5 восстановление оксида галлия не происходит. Также не происходит восстановление оксида галлия, если вместо HZSM-5 использовать NaZSM-5. Таким образом, для восстановительного твердофазного обмена оксида галлия с цеолитом требуется кислотность цеолита. При восстановительном твердотельном ионном обмене может быть достигнута степень обмена близкая к 100% [102]. Термопрограммированное восстановление смеси Ga₂O₃ и HZSM-5 показало, что стехиометрия процесса взаимодействия протекает по уравнениям:



Только малая доля Ga₂O₃ может взаимодействовать с HZSM-5 с образованием катионов Ga³⁺:



Дальнейшее восстановление Ga₂O до нуль-валентного галлия нельзя

исключать, хотя представляется маловероятным, так как даже при большом избытке Ga_2O_3 оказывается невозможным превысить некий предельный уровень восстановления. Цеолит ZSM-5, таким образом, представляет собой особый стехиометрический реагент, в матрице которого стабилизируется галлий в состоянии Ga^+ . Если Ga_2O_3 находится в избытке, то его восстановление происходит до предельного уровня, соответствующего содержанию Al в каркасе цеолита или кислотных гидроксильных групп [99]. ИК исследование показывает, что восстановительный твердофазный обмен Ga_2O_3 с HZSM-5 происходит с уменьшением интенсивности полос поглощения кислотных гидроксильных групп.

Интересным и несколько неожиданным свойством оксида галлия является его диспергирование по поверхности цеолита (носителя) в восстановительных условиях [103]. Такое диспергирование предшествует восстановлению Ga_2O_3 до Ga_2O и последующему взаимодействию с кислотными гидроксильными группами цеолита. Каназирев с соавторами, изучая восстановление смеси $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ в водороде методом РФЭС, наблюдал резкое увеличение интенсивности пика фотоэмиссии Ga 3d (галлия в состоянии Ga^{3+}) в восстановленном $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, по сравнению с исходным. Изучение распределения галлия по объему цеолита методом аргонного травления показало, что увеличение дисперсности Ga_2O_3 сопровождается его диффузией в каналы цеолита. Механизм такого диспергирования не обсуждается. Однако ясно, что этот процесс связан с термодинамикой механизма восстановления оксида галлия.

1.4. Введение обменных катионов методом химического газофазного нанесения

Химическое газофазное нанесение (ХГН), то есть введение катионов в цеолиты взаимодействием функциональных групп цеолита с парами реагента,

часто может быть разновидностью метода твердотельного ионного обмена. Действительно реагент, содержащий ионы вводимого металла может находиться как в твердом, так и в сублимированном состоянии в зависимости от температуры.

Также, находясь в твердом или жидком состоянии, этот реагент может частично сублимироваться, так что в таких случаях трудно провести границу между твердофазным ионным обменом и ХГН. Это касается, в частности, использования в качестве реагентов хлоридов цинка, галлия, железа ($ZnCl_2$, $GaCl_3$, $FeCl_3$), обладающих заметной упругостью паров при температурах, используемых при твердофазном ионном обмене. Введение цинка, галлия и железа в цеолиты через газофазное нанесение хлоридов этих металлов исследовалось в работах [104-106].

В упомянутой выше работе Хагена с соавторами [96] высокотемпературное взаимодействие HZSM-5 и других носителей с металлическим цинком можно рассматривать как химическое нанесение цинка из газовой фазы, так как при температурах выделения водорода упругость паров цинка составляет несколько Торр. Взаимодействие паров цинка или кадмия с цеолитами HY или HZSM-5 исследовалось в работах [72, 107-109]. Согласно [72], газообразный цинк не взаимодействует с NaY. В то же время, при взаимодействии паров цинка с HY достигалась степень обмена кислотных протонов 90% (от изначально присутствующих). Исследования методом ЯМР ^{29}Xe , изучение адсорбции CO и Xe на полученном ZnY с использованием многоцентровой модели адсорбции [73] позволило определить распределение катионов в большой полости цеолита. В отсутствие следов воды имела место высокая заселенность позиций S3 и S2 [107], что заметно выше, чем в образцах, приготовленных обычным ионным обменом или твердофазным ионным обменом [72]. Подобные результаты были получены в случае введения кадмия в HY из паров металлического кадмия [109]. Использование методики газофазного нанесения цинка из паров

металлического цинка позволяло получить значительно более однородное распределение катионов Zn^{2+} по объему образца, чем при ионном обмене в водном растворе $Zn(NO_3)_2$ [72]. Риттер с соавторами [108] обнаружил, что при введении паров металлического цинка в H γ , в полостях цеолита помимо катионов Zn^{2+} могут образовываться кластеры Zn_x^{2+} со связью Zn-Zn. Такие кластеры, однако, неустойчивы и разлагаются на Zn^{2+} и Zn^0 . В случае кадмийсодержащего γ дикатионы кадмия Cd_2^{2+} оказываются стабильными.

Озин с соавторами вводил цинк и кадмий в катионные позиции цеолита HNa γ с использованием газофазного нанесения летучих диметилцинка и диметилкадмия [110]. При таком нанесении связь Me-CH₃ гидролизуется кислотными гидроксильными группами с образованием метана и алкильного катиона $Z-(Me-CH_3)^+$. Последующая обработка полученных материалов халькогенидами водорода (H₂S и H₂Se) позволяла получить субнанометрические кластеры халькогенидов кадмия и цинка.

Алмутайри с соавторами [111] также использовал диметилцинк для газофазного нанесения цинка в HZSM-5. Катионы аклилцинка, образующиеся в результате взаимодействия диметилцинка с гидроксильными группами, удалялись либо нагревом образца в водороде, либо прокаливанием в кислороде. В результате восстановительной обработки часть цинка удалялась испарением, другая часть образовывала обменные катионы Zn^{2+} . В результате окислительной обработки в получившемся образце ZnZSM-5 были обнаружены, по сообщению авторов, оксокатионные комплексы цинка. Отношение Zn/Al в образце, полученном окислительной обработкой Zn(CH₃)ZSM-5, было близко к 1.

Гарсиа-Санчес с соавторами [112] использовали для введения галлия в цеолиты HZSM-5 и HMOR химическое газофазное нанесение триметилгаллия. Полученные образцы исследовались совокупностью физико-химических методов – РФЭС, ЯМР, ИК. При взаимодействии триметилгаллия с гидроксильными группами цеолита образовывались катионы диметилгаллия

$[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]^+$. Для удаления метильных групп образцы подвергались нагреву в токе водорода. При таком способе введения галлия отношение Ga/Al в GaZSM-5 было близко к единице, что свидетельствовало об однородном распределении галлия в каналах цеолита ZSM-5. Напротив, блокирование пор в одномерной системе каналов морденита приводило к неоднородному распределению и низкому содержанию галлия в GaMOR.

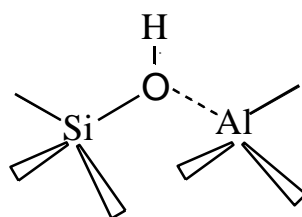
1.5. Введение обменных катионов в цеолиты методом пропитки

Пропитка цеолитов водными растворами солей металлов, катионы которых требуется ввести в цеолит, является, пожалуй, наиболее распространенным способом модифицирования цеолитов. Как правило, этот способ является промежуточным между традиционным ионным обменом и твердофазным ионным обменом. Действительно, во влажном образце в присутствии воды может происходить частичный водный ионный обмен. При дальнейших обработках образца, таких как высушивание и прокаливание с целью удаления анионов, происходит дальнейший ионный обмен по твердофазному механизму. Часто, однако, пропитка является лишь способом взаимного диспергирования реагентов для дальнейшего твердофазного ионного обмена, а точнее, способом получения плотного контакта между реагентами. Это как раз имеет место при приготовлении галлийсодержащих ZSM-5 пропиткой HZSM-5 водным раствором азотнокислого галлия. Действительно, в результате пропитки HZSM-5, высушивания и последующего прокаливания Ga-ZSM-5 ионного обмена не происходит, так как галлий находится на внешней поверхности кристаллитов цеолита в форме частичек оксида галлия Ga_2O_3 [89, 91]. Ионный обмен происходит только в условиях последующей восстановительной обработки образца.

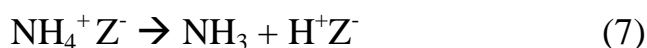
1.6. Кислотность цеолитов

Одним из наиболее важных свойств цеолитов с точки зрения их использования в катализе является их кислотность. Для правильного описания кислотности цеолитов необходимо отчетливо различать (1) природу кислотных центров (т.е. кислотность Бренстеда от кислотности Льюиса), (2) плотность (или концентрацию) этих центров, (3) их силу или распределение кислотных центров по силе и, наконец, (4) точное местоположение кислотных центров.

В цеолитах могут присутствовать как бренстедовские, так и льюисовские кислотные центры. Кислотными центрами Бренстеда, то есть протонами, обладающими кислотными свойствами, в цеолитах являются протоны, находящиеся вблизи алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита, и компенсирующие их отрицательный заряд. Атом каркасного кислорода, связанный с кислотным протоном и с атомом кремния каркаса, одновременно координирует атом алюминия каркаса, обеспечивая его тетраэдрическую координацию.



Как отмечалось выше, бренстедовские кислотные центры в большинстве случаев получают с помощью ионного обмена катионов натрия на катионы аммония с последующей термической обработкой, в результате которой происходит разложение аммонийной формы цеолита с выделением газообразного аммиака и образованием водородной (протонной) формы цеолита:



где Z обозначает фрагмент цеолитного каркаса. Прямой ионный обмен с минеральными кислотами используется значительно реже, так как выдерживание цеолитов в таких кислотах часто приводит к нежелательным явлениям, таким как dealюминирование цеолитного каркаса, или к полному разрушению каркаса, как это происходит в случае низкокремнистых цеолитов.

Считается, что кислотность мостиковых $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ групп зависит от состава каркаса (отношения Si/Al) [113], присутствия обменных катионов [114, 115] и типа кристаллической структуры цеолита [116]. Среди этих факторов, как полагают, тип цеолита значительно влияет на кислотность даже при одинаковом химическом составе (одинаковом отношении Si/Al) [116]. Распределение по силе кислотных центров в цеолитах с высокой степенью кристалличности, как показано в [117], является узким, по сравнению с аморфными алюмосиликатами или цеолитами, имеющими дефекты. Это наблюдение указывает на заметный вклад геометрических параметров, таких как длины и углы связей вокруг кислотного центра, на силу кислотного центра. По сравнению с аморфными алюмосиликатами или смешанными оксидами, в которых структура не может быть точно определена, кристалличность цеолитов позволяет довольно точно определять структуру брэнстедовских кислотных центров. Для изучения зависимости силы кислотных центров от их геометрии и локального окружения широко используются методы квантовохимического моделирования. Так, в работах исследовались кластеры малых размеров, содержащие фрагменты $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ [118]. Влияние геометрических параметров кислотного центра на его силу изучалось, в частности, в работах [118-124].

Согласно принципам, основанным на сохранении порядка связи [125], во фрагменте $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ должен соблюдаться баланс между силами связей $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, так что, чем короче (сильнее) связь $\text{Al}-\text{O}$, тем слабее связь $\text{O}-\text{H}$. Слабая связь $\text{O}-\text{H}$ соответствует высокой способности фрагмента $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ отдавать протон другим молекулам, т. е. высокой кислотности Брэнстеда

[119]. Иной способ объяснения заключается в следующем: четырехкоординированный Al является кислотным центром Льюиса, способным оттягивать электроны от соседней OH группы, увеличивая, таким образом, положительный заряд на кислотном атоме водорода H: чем короче (сильнее) связь Al-O, тем выше кислотность фрагмента Si(OH)Al [118]. Угол Si-O-Al связи также влияет на бренстедовскую кислотность. С увеличением угла Si-O-Al р-характер связи O-H должен увеличиваться (s-характер должен уменьшаться). И наоборот, увеличение р-характера связи O-H связано с ослаблением связи [119, 126].

Сенченя с соавторами [119] провел детальное квантовохимическое исследование соотношения между кислотностью и структурными параметрами на малом кластере и показал, что большим углом Si-O-Al (при фиксированных других параметрах) соответствует низкая энергия диссоциации связи O-H. Подобным образом низким энергиям диссоциации O-H связи соответствует короткая связь Al-O. Значение этих структурных параметров сравнивалось для разных составов кластеров. Влияние количества и вида вне решеточных катионов оказалось малым, в то время как увеличение числа атомов алюминия в кластере имело более существенный эффект [127]. Однако величина этого эффекта была ниже влияния структурных параметров [128]. В реальности, однако, каркас цеолита обладает гибкостью, и поэтому, длины связей Al-O и углы Si-O-Al должны меняться одновременно вследствие внутреннего силового поля реального каркаса цеолита. Это обстоятельство вносит сложность в соотношения между силой кислотности и структурными параметрами.

Из работы Бартомеуф [129] известно, что при уменьшении количества каркасного алюминия сила кислотных центров Бренстеда растет. Чен с соавторами, также сообщали, что [130] протоны, связанные с изолированными атомами алюминия (не имеющими атомов алюминия во второй координационной сфере), имеют наивысшую кислотность. При увеличении

содержания атомов алюминия во второй координационной сфере кислотность Бренстеда уменьшается.

Бренстедовские кислотные гидроксильные группы могут быть непосредственно обнаружены с помощью ИК спектроскопии и спектроскопии ^1H -ЯМР (ядерного магнитного резонанса на ядрах протона).

В области валентных колебаний гидроксильных групп ИК спектры декатионированных фожазитов показывают полосы поглощения при $\sim 3540\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3640\text{ см}^{-1}$ [131-134]. Эти полосы характеризуют гидроксильные группы, локализованные в содалитовых ячейках и больших полостях цеолита соответственно. В согласии с этим отнесением, полоса поглощения при 3640 см^{-1} исчезает при адсорбции пиридина, являющегося основанием, тогда как полоса при 3540 см^{-1} остается. Очевидно, что молекулы пиридина имеют слишком большой размер, чтобы проникнуть в содалитовые ячейки, так что такие изменения в ИК спектрах кислотных гидроксильных групп при адсорбции пиридина является примером молекулярно-ситового эффекта. Различие частот ОН групп, локализованных в больших полостях и в содалитовых ячейках в ИК-спектре, соответствует различным химическим сдвигам в ^1H ЯМР спектре с вращением под магическим углом [135-137]. Высокочастотной полосе 3640 см^{-1} соответствует ^1H ЯМР сигнал (так называемая линия b) при $d(\text{TMS}) = 3.9\text{ ppm}$, низкочастотной полосе при 3540 см^{-1} соответствует линия (c) в положении $d(\text{TMS}) = 4,8\text{ ppm}$ (TMS означает, что положение линий отнесено к тетраметилсилану).

В ИК-спектрах декатионированного морденита колебаниям кислотных гидроксильных групп соответствует полоса поглощения при 3610 см^{-1} [138-140]. В мордените кислотные гидроксильные группы могут находиться как в главных каналах, так и в боковых карманах. Moreau с соавторами [141] установили, что полосы поглощения в ИК спектрах при $\sim 3585\text{ см}^{-1}$ относятся к кислотным гидроксильным группам, локализованным в боковых карманах

канальной структуры морденита, тогда как полоса поглощения при 3610 см^{-1} характеризует кислотные гидроксильные группы в главных каналах.

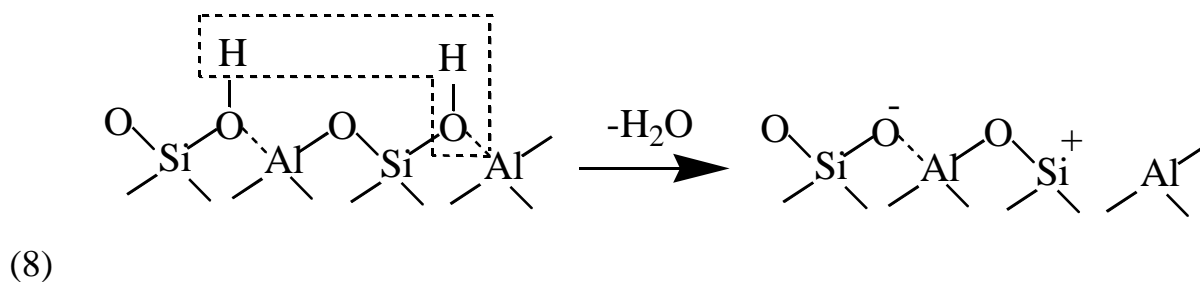
Кислотные гидроксильные группы в декатионированных ZSM-5 также характеризуются полосами поглощения в области валентных колебаний при $\sim 3610\text{ см}^{-1}$ [142-144]. Кроме этого, в ИК спектрах декатионированных ZSM-5 присутствует широкая полоса поглощения при 3250 см^{-1} [145]. Эта полоса была отнесена к водородно-связанным кислотным гидроксильным группам.

Помимо структурных кислотных гидроксильных групп во всех цеолитах присутствуют гидроксильные группы, ассоциированные с дефектами каркаса цеолита и внекаркасными включениями. Так, в фожазитах полосы поглощения при $3740\text{-}3745\text{ см}^{-1}$ были отнесены к О-Н колебаниям силанольных Si-OH групп на внешней поверхности кристаллитов цеолита [131]. Позднее, однако, было показано, что гидроксильные группы с подобными свойствами присутствуют также внутри кристаллитов цеолита [146]. Якобс и Уйтерхоэвен [134] отнесли полосу поглощения при 3727 см^{-1} гидроксильным группам, ассоциированным с алюминий-дефицитными центрами внутри каркаса (внутренние силанольные группы). Кроме этого, в ИК спектрах фожазитов могут присутствовать полосы в области $3670\text{-}3690\text{ см}^{-1}$, которые также были отнесены к некислотным гидроксильным Al-OH группам, связанным с внеклеточными Al-содержащими структурами [134, 146-148]. Как полосы поглощения при $3740\text{-}3745\text{ см}^{-1}$, так и полосы в области $3660\text{-}3680\text{ см}^{-1}$ часто наблюдаются в ИК спектрах разных цеолитов, в частности, когда эти цеолиты подвергались термической обработке или каким-либо другим обработкам, способным привести к их деалюминированию. Лутц с соавторами [147] в исследованиях по гидротермальному деалюминированию HZSM-5 отнес полосу при 3665 см^{-1} к колебаниям OH групп, связанных с тетраэдрами AlO_4 , в которых атомы алюминия частично связаны с цеолитным каркасом. Другая полоса поглощения при 3780 см^{-1} была отнесена к слабокислотным OH группам

внерешеточных алюминийсодержащих структур. Уорд [149] с соавторами интерпретировал ИК полосы в области 3660-3670 см⁻¹ как характеризующие ОН колебания в Al(OH)₃, Al(OH)₂⁺ или Al(OH)²⁺.

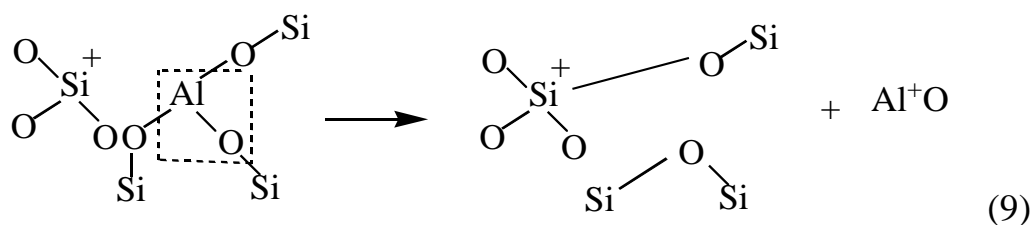
Кислотные центры Льюиса являются электроноакцепторными центрами. В цеолитах такими центрами могут являться или обменные катионы или различные алюминийсодержащие структуры, образующие дефекты, - так называемые истинные льюисовские центры. Происхождение льюисовской кислотности в цеолитах может быть разным и зависит от структуры и химического состава материалов. В отличие от льюисовских катионных центров, структура истинных льюисовских центров остается дискуссионной до настоящего времени.

В процессе высокотемпературной активации цеолитов происходит их дегидроксилирование, в результате которого могут образовываться льюисовские кислотные центры. Впервые механизм дегидроксилирования водородной формы цеолитов был предложен Шиманским [150] и Рабо [151]:

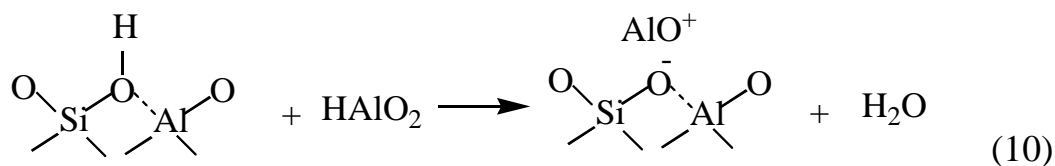


Уйтгерхоэвен с соавторами [131] также предположили, что льюисовская кислотность в цеолитах может быть отнесена к трехкоординированным атомам алюминия каркаса цеолита, образующимся в результате дегидроксилирования согласно схеме (8). Позднее Якобс и Бейер [152] предположили, что за льюисовскую кислотность в цеолитах ответственны внерешеточные алюминийсодержащие структуры, образующиеся в процессе высокотемпературного дегидроксилирования. Подобным образом, Степанов [51] и Ионе [153] с соавторами предположили, что льюисовская кислотность в цеолитах может быть связана с внерешеточными атомами алюминия, которые обнаружены в спектрах ²⁷Al ЯМР. Кюль [154] методом

рентгенофлюоресцентной спектроскопии показал, что при дегидроксилировании водородной формы фожазитов происходит dealюминирование их каркаса. Кюль предположил, что образующиеся в результате дегидроксилирования тригонально-координированные атомы кремния и алюминия неустойчивы. Поэтому, в процессе дегидроксилирования образуются вне решеточные структуры AlO^+ . Вакансия, которая возникает в результате удаления атома алюминия, «залечивается» за счет образования двух напряженных кислородных мостиков.



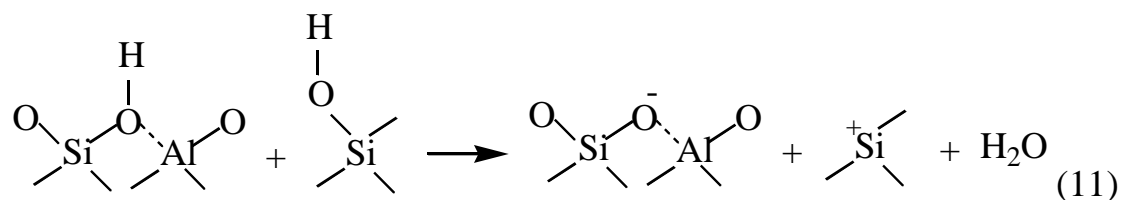
Взаимодействие AlO^+ с остаточными молекулами воды приводит к образованию нейтральных фрагментов $HAlO_2$. Этим структурам в ИК спектрах соответствуют полосы поглощения $3660-3690\text{ см}^{-1}$. $HAlO_2$ может взаимодействовать с кислотной гидроксильной группой, занимая катионную позицию согласно следующей схеме:



Зекина и Отеро Ареан [155] также полагали, что формирование льюисовских кислотных центров в декатионированных цеолитах происходит за счет dealюминирования каркаса и формирования фазы Al_2O_3 в результате гидролиза каркаса молекулами воды и последующего дегидроксилирования. Таким образом, согласно этим авторам, природа льюисовских кислотных центров одинакова как в фожазитах, так и в цеолитах с более высоким отношением Si/Al . В ИК спектрах CO , адсорбированного на дегидроксилированный морденит, такие льюисовские центры характеризуются полосой поглощения 2225 см^{-1} . Подобные высокочастотные полосы в ИК спектрах CO , адсорбированного на дегидроксилированных цеолитах Y и

мордените наблюдал также Солтанов с соавторами [156]. Однако природа адсорбционных центров, характеризующихся этими полосами, авторами не обсуждалась.

Кустов с соавторами [157] и Боровков [158], связывают льюисовскую кислотность в высококремнистых цеолитах с решеточными трехкоординированными ионами алюминия и кремния, что согласуется с предложенной ранее Шиманским [150] и Рабо [151] схемой (8). Согласно результатам изучения водородных форм цеолитов методом ИК-спектроскопии с использованием молекулярного водорода в качестве теста, в дегидроксилированных HMOR и HZSM-5 присутствуют три типа льюисовских центров. К дефектам каркаса цеолита относятся трехкоординированные ионы алюминия и кремния. Кроме этого, в дегидроксилированных HZSM-5 могут присутствовать льюисовские центры, связанные с внекаркасными структурами, образующимися в результате dealюминирования каркаса, как это имеет место в случае дегидроксилирования фожазитов. Боровков с соавторами показал [158,159], что льюисовские кислотные центры, образующиеся при дегидроксилировании dealюминированного морденита, подобны центрам, образующимся в HZSM-5. Их формирование происходит при одновременном удалении кислотных протонов и силанольных гидроксильных групп согласно следующей схеме:



При этом, в согласии с экспериментом, образуется лишь один тип решеточных льюисовских кислотных центров, каковыми, по мнению авторов, являются катионы Si^{4+} в тригональном окружении. Квантово-химические расчеты показали [160], что такой гетеролитический механизм дегидроксилирования энергетически выгоднее, чем образование воды из двух кислотных мостиковых гидроксильных групп. При этом удаленность

кислотных и силанольных групп друг от друга не может служить препятствием для протекания реакции (11), поскольку из данных ЯМР известно, что протоны кислотных ОН групп обладают значительной подвижностью и могут мигрировать в полостях цеолитов.

В настоящее время большинство исследователей полагают, что каталитическая активность водородной формы цеолитов связана скорее с бренстедовскими кислотными центрами, чем с льюисовскими. Существенная роль льюисовских кислотных центров в кислотно-катализируемых реакциях является сомнительной. Вместе с тем, отмечалось [161], что при определенных обстоятельствах льюисовские кислотные центры могут усиливать близлежащие бренстедовские центры, оказывая, таким образом, косвенное влияние на каталитическую активность. Помимо этого, отмечалось возможное участие льюисовских кислотных центров в дегидрировании парафинов в процессе каталиического крекинга [162].

Роль основных центров в цеолитах изучена меньше, чем кислотных. Обзоры по основности и основным свойствам цеолитах даны в работах Бартомеуф [163], Оно [164], Вейткампа [165]. В обзоре Санчес-Санчеса и Биаско [166] суммированы результаты ИК и ЯМР исследований адсорбции различных пробных молекул (пиррола, хлороформа, метанола а также метокси- и нитрозильных групп) для охарактеризования основных центров цеолитов.

Основность каркаса молекулярных сит связана с анионами O^- , AlO_4^- или ОН. В цеолитах каркасный кислород является носителем отрицательного заряда, и когда этот заряд компенсируется катионами с низкой электроотрицательностью (такими как катионы щелочных металлов), отрицательный заряд может быть достаточно высоким для появления основных свойств. Компенсирующие катионы в таком случае действуют как льюисовские кислоты, тогда как связанный с ним каркасный кислород – как льюисовское основание. Как обсуждалось выше, заряд каркасных атомов

кислорода варьируется в зависимости от угла Si – O – Al и расстояния T-O. Одновременно с этим заряд кислорода также зависит от расстояния до обменного катиона. Сила и плотность основных центров увеличивается с увеличением отношения Si/Al в каркасе, тогда как сила основных центров возрастает с увеличением электроположительности компенсирующих катионов в ряду Li < Na < K < Rb < Cs для щелочных металлов [163].

1.7. Применение ИК спектроскопии адсорбированных тестовых молекул для исследования цеолитов.

Для исследования природы, концентрации и силы активных центров в цеолитах разработаны и используются разные методики [167]. Большинство из них основаны на адсорбции пробных молекул, которые выбирают, исходя из их реактивности и размера. Обычные методы, такие как температурно-программируемая десорбция (ТПД) и адсорбционная калориметрия адсорбированных пробных молекул дают информацию о силе и распределении активных центров по свойствам. Широко используемым методом для исследования активных центров в цеолитах является ИК спектроскопия адсорбированных пробных молекул. Еще более информативным является сочетание ТПД и микрокалориметрии с ИК спектроскопией [168-171].

Одним из наиболее широко используемых молекулярных тестов для изучения кислотных центров на поверхности оксидов и цеолитов является пиридин. По ИК спектрам адсорбированного пиридина можно различать кислотные центры Бренстеда [131, 172-174], «истинные» кислотные центры Льюиса [154, 173] и катионные льюисовские кислотные центры [175-177]. Бренстедовским кислотным центрам соответствует полоса поглощения около 1540 см⁻¹ в ИК спектрах адсорбированного пиридина, «истинным» льюисовским кислотным центрам – полосы поглощения около 1450 см⁻¹,

катионным льюисовским кислотным центрам – поглощение в области 1430-1450 см^{-1} . Полоса поглощения при 1490 см^{-1} в спектрах адсорбированного пиридина неспецифична и появляется в результате взаимодействия пиридина со всеми центрами и также при возникновении водородной связи. Для пиридина, взаимодействующего с обменными катионами [178], было показано, что положение полос поглощения линейно зависит от величины электрического поля катиона.

Одним из недостатков пиридина как молекулы-теста является ее весьма большой размер, затрудняющий проникновение в малые полости и узкие каналы цеолитов. Пиридин, таким образом, не способен детектировать кислотные центры в содалитовых ячейках, каналах клиноптилолита и боковых «карманах» морденита.

В этом отношении в качестве молекулярного теста часто используется аммиак. В ИК спектрах адсорбированного аммиака брэнстедовские кислотные центры характеризуются полосами поглощения около 1445 см^{-1} (см. например [179]), льюисовские кислотные центры – полосами поглощения около 1620 см^{-1} , катионные центры – поглощением в области 1600-1650 см^{-1} . Полосы поглощения в ИК спектрах адсорбированного аммиака, однако, весьма широки, что затрудняет количественные оценки. При использовании аммиака в качестве молекулярного теста необходимо иметь в виду, что при определенных условиях NH_3 способен взаимодействовать с гидроксильными группами с образованием NH_2 групп (с полосами поглощения при 1530 см^{-1} и 3280 и 3330 см^{-1} соответствующим деформационным и валентным колебаниям NH_2 групп). Это, в частности, показано в работе Финка и Датки [180].

Пиридин и аммиак также широко используются в экспериментах по определению силы кислотных центров. Такие исследования проводят с использованием термопрограммируемой десорбции тестовых молекул, контролируемой как с помощью газовой хроматографии или масс-

спектрометрии, так и посредством ИК измерений. Так, Жанг с соавторами [181] использовал эту методику при изучении кислотности ультрастабильного цеолита Y, морденита и ZSM-5. Это позволило авторам провести различие между брэнстедовскими и льюисовскими кислотными центрами и сделать соотношение полос поглощения в ИК спектрах и соответствующих ТПД пиков.

Пиридин и аммиак являются весьма сильными основаниями. Поэтому, они могут обнаруживать даже очень слабые кислотные центры. Такие центры, однако, часто не имеют отношения к каталитической активности изучаемых цеолитов и оксидов. Более того, адсорбция очень сильных оснований может существенно влиять на свойства самого адсорбента.

Для избежания трудностей, возникающих при использовании сильных оснований, были предложены и широко используются неполярные или слабоосновные тестовые молекулы, такие как монооксид углерода, метан, водород, азот, бензол, ацетонитрил, и другие.

1.7.1. Использование монооксида углерода в качестве молекулярного теста

Монооксид углерода является наиболее распространенным молекулярным тестом, как для исследования поверхности металлов, так и для тестирования кислотных и основных центров на поверхности твердых тел (оксидов, цеолитов). Ряд литературных обзоров посвящен исследованию адсорбции монооксида углерода на металлах [182-185] и на оксидах и цеолитах [155, 186-188].

По сравнению с другими тестовыми молекулами, используемыми для изучения поверхностной кислотности оксидов и цеолитов, монооксид углерода имеет малый молекулярный размер, низкую величину дипольного момента (0,1 D) и высокую поляризуемость. Частота колебаний свободных молекул CO в газовой фазе составляет $2143,16 \text{ см}^{-1}$. Существует много факторов,

влияющих на величину частоты колебаний адсорбированных молекул CO. Исходя из электронной структуры молекулы, рассматриваются три возможных механизма взаимодействия монооксида углерода с центрами адсорбции: (1) электростатическое взаимодействие молекул CO с полем центра адсорбции, (2) образование σ связи между орбиталями центра адсорбента с 5σ орбиталью молекулы CO как донора электронов, (3) образование π связи с CO, выступающим в этом случае акцептором электронов.

Наиболее характерным механизмом взаимодействия монооксида углерода с кислотными центрами в цеолитах является электростатическое взаимодействие. Наиболее упрощенной моделью, объясняющей сдвиг частоты колебаний молекул CO, адсорбированных на катионных центрах является колебательный эффект Штарка, когда CO рассматривается как колеблющийся диполь в однородном электрическом поле, и сдвиг частоты колебаний молекулы CO пропорционален величине дипольного момента и напряженности электрического поля. Такая модель объясняет высокочастотный сдвиг частоты колебания молекулы CO в электрическом поле катиона при адсорбции CO через атом углерода. Помимо электростатического поля положительно заряженного катиона на молекулу CO действует также электростатическое поле отрицательно заряженных анионов кислорода каркаса цеолита. Таким образом, частота колебаний адсорбированной молекулы CO будет определяться также основностью цеолита [186].

Взаимодействие 5σ орбитали молекулы CO с вакантными орбиталями щелочных и щелочноземельных металлов весьма слабо. При взаимодействии с катионами переходных металлов образованию σ связи благоприятствуют свободные d-орбитали подходящей симметрии (d_z^2). Для образования σ комплекса молекулы CO с катионом металла необходима линейная координация катиона через атом углерода. Следует отметить, что в отличие от

классических оснований, таких как вода или аммиак, СО является слабым σ -донором. Так что такие σ -комплексы легко разрушаются (если не происходит дополнительной стабилизации обратным π -дониrowанием).

Образование π связи между катионом металла и СО имеет место при наличии электронов на d орбиталях подходящей симметрии d_{xz} и d_{yz} . Дониrowание электронов с d орбиталей металла на разрыхляющие орбитали СО приводит к ослаблению связи углерод-кислород и понижению частоты колебаний адсорбированного СО. Важной особенностью взаимодействия СО с ионами переходных металлов является синергетический эффект σ и π связей. Образование σ связи уменьшает заряд на ионе, способствуя, таким образом, увеличению обратного дониrowания и усилению π связи. С другой стороны, образование π связи приводит к увеличению электронной плотности на молекуле СО и благоприятствует более сильной σ связи. Способность к образованию сильной π связи зависит от способности катионов отдавать d электроны. Стабильность d орбиталей увеличивается с числом d электронов в ряду переходных металлов в периодической таблице элементов в результате возрастания заряда ядра элемента. Таким образом, некоторые d электроны являются химически инертными и не принимают участие в ионизации. Этот эффект является одним из факторов, определяющим наиболее стабильную степень окисления переходного металла. Поэтому разные ионы переходных металлов в наиболее стабильном окислительном состоянии не образуют сильных π связей с СО. Типичными примерами таких катионов, имеющих d электроны и слабую π связь с СО, являются Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Интересной особенностью взаимодействия молекул монооксида углерода с компенсирующими обменными катионами в цеолитах является образование изокарбониллов, то есть связывание молекулы СО с катионом металла через атом кислорода. Анализ ИК спектров СО, адсорбированного на катионах щелочных и щелочноземельных металлов в цеолитах [188-194], и некоторые теоретические исследования [195, 196] указывают на образование

изокарбониллов. Частоты колебаний молекул CO, адсорбированных на катионах через кислород, ниже частоты колебаний CO в газовой фазе и находятся в области 2111-2123 см⁻¹ для катионов щелочных металлов. Ангел и Шаффер [197] наблюдали подобные полосы поглощения в спектрах CO, адсорбированного на двухвалентные катионы переходных металлов. Присутствие полос поглощения при 2120 см⁻¹ в спектре CO, адсорбированного на водородной форме цеолита ZSM-5 [192], указывает на возможную адсорбцию CO на кислотных протонах через атом кислорода. Интересно отметить, что образование изокарбониллов при адсорбции CO на обменных катионах в мордените не сообщалось. Вместо этого полоса поглощения при 2138 см⁻¹ в спектре CO, адсорбированного на NaMOR, была отнесена физически адсорбированному CO в квазижидком состоянии [198]. Позднее, однако, Шалла с соавторами [199] предположил, что частично эта полоса может быть ассоциирована с адсорбцией CO на катионах Na.

Адсорбция CO на катионах в цеолитах может происходить с образованием поликарбонильных форм. Образование поликарбонильных комплексов наблюдалось, например, при адсорбции монооксида углерода на обменных катионах Cu⁺ [200, 201], Ni⁺ [202] и Co⁺ [203] в различных цеолитах.

1.7.2. Использование метана в качестве молекулярного теста

Молекула метана является слабым основанием и может быть использована для тестирования как кислотных протонов, так и льюисовских кислотных центров. В свободном состоянии молекула метана обладает тетраэдрической симметрией. Соответственно, дипольный момент, а также квадрупольный момент CH₄ равны нулю. CH₄ имеет четыре основные колебательные моды: ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 . Соответствующие им частоты имеют значения 2914, 1526, 3020 и 1306 см⁻¹. Из четырех колебаний свободной

молекулы метана ИК-активными являются колебания ν_3 и ν_4 , симметричные колебания ν_1 и ν_2 запрещены в ИК спектрах. При взаимодействии с центром адсорбции молекулы метана могут поляризоваться, что ведет к появлению индуцированного дипольного момента. Соответственно, в результате изменения симметрии, колебания, ИК-неактивные для свободных молекул, становятся ИК-активными для адсорбированных молекул метана. В работах [204-210] изучена адсорбция метана на различных катионах в разных цеолитах. Показано, что интенсивность и положение ИК полосы поглощения, соответствующей колебанию ν_1 , запрещенному для свободных молекул, зависит как от катиона металла, так и от цеолита. Низкочастотный сдвиг полосы ν_1 увеличивается с уменьшением температуры [204-206]. Сообщалось [208], что при адсорбции метана на цеолит NaY происходит понижение симметрии адсорбированных молекул до C_{3v} . Расщепление полосы поглощения ν_1 в ИК спектре объяснялось адсорбцией метана на катионах Na^+ в различных позициях. Подобным образом, расщепление частоты колебаний адсорбированного метана наблюдалось при адсорбции на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5 [210]. При адсорбции метана на катионах Cu^+ в данном случае наблюдался сильный низкочастотный сдвиг C-H колебаний (около 300 см^{-1}), который авторы [210] объясняли ослаблением связей C-H в результате взаимодействия 2p орбиталей атома углерода с 3d орбиталями катиона меди.

Метан, таким образом, может являться весьма информативным молекулярным тестом для исследования кислотных центров в цеолитах. Малый размер молекул метана (кинетический диаметр 0,4 нм) позволяет им проникать даже в α -полости цеолита A. Помимо этого, метан, являясь низкомолекулярным парафином, может быть использован для тестирования центров, активных в каталитических превращениях алканов (каталитическое дегидрирование/дегидроциклизация).

1.7.3. Использование водорода в качестве молекулярного теста

В последние годы большой интерес уделялся изучению взаимодействия молекулярного водорода с активными центрами цеолитов и оксидов металлов. Такой интерес появился в связи с исследованием электростатических полей в полостях цеолитов, создаваемых различными обменными катионами, определением подвижности и энергетических барьеров для внутрицеолитного движения адсорбированных молекул. Исследование электростатических полей в цеолитах в свою очередь имеет прикладной аспект, связанный как с адсорбционными свойствами цеолитов, так и с их способностью активировать различные молекулы в каталитических процессах с участием этих цеолитов в качестве катализаторов.

Молекула водорода в свободном состоянии не имеет дипольного момента. В присутствии внешнего электрического поля, однако, может возникать индуцированный дипольный момент, связанный с ее поляризацией. Впервые ИК спектры молекулярного водорода, адсорбированного при низких температурах в цеолитах Na-A и NaCa-A, наблюдал Форстер с соавторами [211, 212]. Частота колебаний молекул водорода, возмущенных электрическим полем цеолита, оказалась ниже частоты колебаний молекул водорода в газовой фазе (4161 и 4155 см^{-1} пара- и орто- изомеров, соответственно), измеренной с применением рамановской спектроскопии. Помимо основной полосы поглощения, в ИК спектрах адсорбированного водорода могут наблюдаться менее интенсивные низкочастотные полосы с частотами выше 4160 см^{-1} , отнесенные Форстером [211] к составным колебаниям, являющимися комбинацией валентного Н-Н колебания и низкочастотного колебания молекулы как целого относительно центра адсорбции. В некоторых случаях [213] в ИК спектрах водорода, адсорбированного на катионах металлов, помимо основной полосы поглощения наблюдаются сателлитные полосы, расположенные симметрично

основного поглощения. Такие полосы могут возникать благодаря трансляционному движению молекул водорода вдоль стен полостей цеолита. Помимо этого, в ИК спектрах адсорбированного водорода может наблюдаться колебательно-вращательная структура, вызванная заторможенным вращением молекул водорода в электрическом поле в полостях цеолита [214, 215].

В работе [216] Кустовым с соавторами было показано, что молекулярный водород как простой молекулярный тест может быть использован для изучения локализации обменных катионов в цеолитах А, Х, Y, ZSM-5, мордените. Было установлено, что величина низкочастотного сдвига Н-Н колебаний зависит от основности кислорода каркаса цеолита. Исследование высококремнистых цеолитов, модифицированных катионами щелочноземельных металлов [217] показало, что низкочастотный сдвиг колебаний адсорбированных молекул водорода коррелирует с поляризующей способностью катиона (отношением заряда катиона к его радиусу).

Боровков [158, 218] отмечает следующие преимущества использования молекулярного водорода в качестве теста на поверхностные центры.

1. В силу высокой симметрии молекулы водорода колебание Н-Н связи будет активно в ИК спектре только в том случае, если молекула при взаимодействии с активным центром поляризуется. Поэтому водород в газовой фазе и слабо адсорбированные молекулы в ИК спектрах наблюдаться не должны. Это дает возможность исследовать даже очень слабые взаимодействия H_2 с активными центрами, проявляющиеся, например, при высоких давлениях водорода и низких температурах.
2. Поскольку поляризация молекулы H_2 при адсорбции сопровождается сдвигом частот Н-Н колебаний и изменением интенсивностей линий, то ИК спектры адсорбированного водорода должны достаточно тонко отражать характер его взаимодействия с активными центрами поверхности.

3. В силу низкой химической активности водорода для большинства адсорбентов и катализаторов его адсорбция (особенно при низких температурах) не приводит к модификации и необратимым изменениям поверхности. Весь же адсорбированный водород, как правило, может быть легко удален с поверхности при комнатной или даже более низкой температуре.
4. В широком диапазоне температур водород газообразен, а его молекулы обладают малым газокинетическим диаметром. Поэтому почти всегда все активные центры катализатора доступны для его адсорбции даже при низких температурах.

Помимо этого важной особенностью молекулярного водорода как тестовой молекулы является большая абсолютная величина низкочастотного сдвига адсорбированных молекул благодаря их малой массе. Такое свойство молекулярного водорода делает его во многих случаях более чувствительным тестом по сравнению со многими другими тестовыми молекулами. Иллюстрацией такого свойства молекулярного водорода может быть, например, наблюдавшееся Форстером [211] и Беком [213] расщепление «орто-пара водород» основной полосы поглощения величиной $4,5-6 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре молекулярного водорода, адсорбированного в цеолите NaCa-A и NaY.

1.7.4. Использование азота в качестве молекулярного теста

Молекулярный азот также может быть использован в качестве теста для исследования апротонных и протонных центров в цеолитах. Моделирование взаимодействия молекул азота с положительно заряженными катионами проводилось в работах [219] и [220]. Коэн де Лара и Делавал [219] для описания взаимодействия азота с катионом Na^+ в цеолите NaA разработали модель потенциала взаимодействия атом-ион, хорошо описывающую энергию

взаимодействия и сдвиг частоты колебаний молекулы азота, адсорбированной на Na^+ . Сдвиг частоты колебаний адсорбированной молекулы азота определяется, согласно этой модели, вкладом, связанным с электростатическим взаимодействием (определяемым квадрупольным моментом молекулы и ее поляризуемостью) и короткодействующим ван-дер-ваальсовым взаимодействием (дисперсионным и отталкивающим) молекулы азота с катионом. Согласно этой модели положительный сдвиг частоты колебаний молекулы азота в результате адсорбции обусловлен в значительной степени отталкивающим членом ван-дер-ваальсова взаимодействия, что свидетельствует о важности короткодействующих взаимодействий. При этом молекула азота адсорбирована перпендикулярно стенке полости цеолита. Авторы определили, что наиболее сильная адсорбция азота происходит на катионах Na^+ , локализованных в положениях S3.

Боровков с соавторами [220], используя эту модель, оценил параметры ван-дер-ваальсового взаимодействия молекулы азота с ионом алюминия на поверхности $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его эффективный заряд. Важным результатом этого исследования явился вывод, что если ось молекулы азота совпадает с направлением на адсорбирующий катион (параллельная посадка), то наблюдается высокочастотный сдвиг колебаний. При перпендикулярной посадке должен наблюдаться отрицательный сдвиг частоты колебаний. Поэтому, знак сдвига частоты N-N колебаний азота может служить критерием ориентации молекулы относительно центра ее адсорбции.

Ямазаки с соавторами [221] использовал азот в качестве молекулярного теста для оценки электрического поля, создаваемого протонами и щелочными катионами в цеолите ZSM-5. Исходя из количественных измерений адсорбционной емкости и величин сдвига частоты колебаний адсорбированного N_2 (при температурах 196-273 К), было установлено, что в случае адсорбции на малых и сильных катионных центрах (Li^+ , Na^+) молекула азота ориентирована так, что длинная ось молекулы расположена параллельно

направлению электрического поля катиона. В то же время, молекула азота, адсорбированная на больших катионах (K^+ , Rb^+ , Cs^+) или на слабых (H^+), не имеет определенной ориентации.

Вакабайаши с соавторами [222-224] показал, что азот может быть с успехом использован в качестве теста для кислотных центров в цеолитах (как бренстедовских, так и льюисовских). Они изучали адсорбцию азота на цеолитах H-MOR, HZSM-5, H-Y с помощью ИК-спектроскопии при низких температурах (110-160 K) и наблюдали два основных валентных колебания адсорбированных молекул азота с частотами 2335 и 2352 cm^{-1} , отнесенными к бренстедовским и льюисовским кислотным центрам, соответственно.

Сипорин с соавторами [225] изучал адсорбцию азота на цеолите X после ионного обмена на катионы K, Ba и La. Было установлено, что цеолит BaX имеет наибольшую адсорбционную емкость. Кроме этого, частота колебаний адсорбированного N_2 наиболее сильно возмущалась катионами Ba^{2+} .

Исследование внутрицеолитных электрических полей с помощью молекул азота возможно, если взаимодействие молекулы азота с центром адсорбции определяется только электростатическим взаимодействием. Более сильное взаимодействие между молекулой азота и центром адсорбции может иметь место в случае электронного взаимодействия между ними. Сильное взаимодействие между молекулой азота и катионом Cu^+ в мордените и цеолите ZSM-5 было обнаружено Куродой с соавторами [226, 227] и Спото с соавторами [228]. Такое взаимодействие связано с перераспределением заряда между молекулярными орбиталями азота и d электронами катиона Cu^+ . В ИК спектрах адсорбированного азота такое взаимодействие проявляется в сильном понижении частоты валентных N-N колебаний молекулы азота. Важно отметить, что такое взаимодействие между молекулами N_2 и катионом Cu^+ наблюдалось только в мордените и ZSM-5. Этот факт свидетельствует о важности геометрического окружения катионов Cu^+ , которое должно обеспечивать возможность взаимодействия орбиталей молекулы азота и

катиона меди. Такая геометрия не реализуется, по-видимому, в цеолите CuY , для которого сильное взаимодействие Cu^+ с молекулярным азотом не наблюдается.

Изложенные в настоящем разделе сведения показывают, что локализация обменных катионов в цеолитах и их состояние, могут в значительной степени зависеть от способа их введения и условий обработки. Это, в свою очередь, может влиять на свойства цеолитов, включая каталитические и адсорбционные. Использование определенного способа введения катионов, а также условий обработки цеолита, таким образом, может позволить целенаправленно получать преимущественно определенный тип катионных структур.

Основным методом, использованным для идентификации катионных структур в цеолитах, в настоящей работе является метод ИК спектроскопии адсорбированных пробных молекул. Рассмотренные выше пробные молекулы CO , CH_4 , H_2 и N_2 были использованы для изучения природы и свойств катионных центров в цеолитах, модифицированных катионами цинка, кадмия, меди, никеля и галлия. При выборе молекул-тестов для исследования цеолитов, содержащих перечисленные катионы, учитывались литературные данные, а также предшествующий опыт применения различных пробных молекул для ИК исследования цеолитов в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. При этом важно отметить, что помимо исследования природы катионных центров в цеолитах, исследование взаимодействия молекул метана, водорода и азота с этими центрами и их активация представляют самостоятельный научный интерес.

Глава 2. Роль наноразмерных металлоксидных кластеров в формировании катионных центров Me^{2+} в цеолитах, модифицированных двухвалентными ионами металлов.

Каталитические и адсорбционные свойства цеолитов сильно зависят от природы внекаркасных структур в полостях цеолитов, каковыми могут быть как обменные катионы, так и наночастицы металлов или их оксидов (гидроксидов). Компенсирующие катионы металлов, введенные в цеолит способом водного ионного обмена, первоначально находятся в окружении молекул воды, т. е. в гидратированной форме $Me^{n+}(H_2O)_x$, где x зависит от места локализации катиона, вида катиона и степени гидратации цеолита. Так, для катионов цинка Zn^{2+} сообщалось существование гексааквакомплексов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ [229], которые могут гидролизироваться с образованием $Zn(OH)_2(H_2O)_4$. Подобным образом, гексааквакомплексы $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ были обнаружены в цеолитах NiY и NiX [230]. В процессе высокотемпературной дегидратации фожазитов, содержащих щелочноземельные катионы, происходит гидролиз этих катионов молекулами воды с образованием кислотных мостиковых гидроксильных групп и гидроксид-катиона металла [6, 175, 231]:



Процесс формирования катионных центров в цеолитах, содержащих переходные металлы, практически не изучен. Формирование таких центров в процессе дегидратации цеолитов может протекать с образованием промежуточных структур, отличных от гидроксил-катионов. Между тем, знание природы таких промежуточных структур, а также механизма их образования и условий существования (пределы температуры, окружающая атмосфера) необходимо для понимания того, с какой именно из внекаркасных структур связано то или иное свойство цеолита.

Настоящая глава посвящена исследованию формирования катионных центров в цеолитах, содержащих двухвалентные катионы переходных металлов, на примере цеолита Y, модифицированного ионами Zn^{2+} и Ni^{2+} традиционным способом водного ионного обмена. Цеолит Y относится к группе широкопористых цеолитов со структурой типа фожазита. Кристаллическая структура цеолитов этого типа, а также места локализации обменных катионов хорошо изучены [7]. Никельсодержащий цеолит Y проявляет высокую каталитическую активность в реакциях метанирования [232], гидрировании [233], окислении [234], полимеризации [235] и олигомеризации [236] ацетиленов. Цинксодержащие фожазиты, хотя и не являются катализаторами важных каталитических процессов, представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований, нацеленных на определение концентрации и адсорбционного поведения каталитически-активных центров в цеолитах. Кроме этого, пористая система фожазитов может служить матрицей для формирования нанометрических полупроводниковых частиц ZnO, представляющих интерес, благодаря их необычным оптическим свойствам [237-239].

2.1. Используемые в работе цеолиты и методы их исследования

В качестве исходного материала использовался цеолит NaY (от компании AKZO Nobel) с отношением Si/Al = 2,4. Цинксодержащий цеолит ZnNaY был приготовлен из исходного цеолита путем ионного обмена в водном растворе нитрата цинка (0.1 M). Обмен производили три раза по 8 часов при комнатной температуре. После проведения ионного обмена ионы NO_3^- удаляли трехкратной промывкой цеолита дистиллированной водой. Полученные образцы сушили при температуре 383 K в течение 15 часов. Степень обмена катионов Na^+ на катионы Zn^{2+} составляла 76% (согласно данным атомного абсорбционного спектрального анализа -ААС).

Подобным образом готовили никельсодержащий цеолит Y. Для ионного обмена использовали водный раствор азотнокислого никеля с молярностью $6 \cdot 10^{-2}$ М. Степень обмена катионов Na^+ на катионы Ni^{2+} составила, согласно данным химического анализа методом ААС, 64%.

Частично декатионированную форму цеолита Y готовили трехкратным ионным обменом (длительность каждой процедуры ионного обмена составляла 8 часов) исходной натриевой формы на катионы NH_4 в водном растворе NH_4NO_3 (0,1 М) с последующим высушиванием при 383 К и разложением аммонийной формы прокаливанием в токе сухого воздуха при 780 К (скорость подъема температуры при нагревании составляла 5 К/мин). Степень обмена катионов натрия на протоны в полученном образце составляла 75%.

Вещества, используемые для приготовления образцов (NH_4NO_3 , азотнокислый цинк и азотнокислый никель), имели степень чистоты ЧДА.

Высушенные цеолиты прессовали, а затем перемалывали для получения гранул размером 0,2 – 0,5 мм. Далее образцы помещали в стеклянную ампулу (рис. 8), снабженную двумя отростками: одним - с окном из фторида кальция для измерения ИК спектров, вторым – из оптического кварца (КУ-1) для измерения оптических спектров в УФ и видимом диапазонах спектра. Термовакuumную обработку образцов проводили в нижней части ампулы, изготовленной из кварца.

Водород для адсорбционных измерений очищали от кислорода, пропуская через никель-хромовый катализатор. Последовательно, для очистки от следов воды водород пропускали через цеолит СаХ. Моноксид углерода получали, разложением карбонила вольфрама при 400^0 С. Следы карбонила вольфрама удаляли, пропуская полученный газ через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

ИК спектры образцов в диапазоне $1000-7000 \text{ см}^{-1}$ измеряли в диффузно-рассеянном свете (ИК спектры диффузного отражения ИКСДО) с

использованием самодельной приставки для измерения ИК спектров в диффузно-рассеянном свете, описанной в работе [158]. Спектры регистрировали на ИК спектрофотометре IMPACT-410 Nicolet. ИК спектры адсорбированного СО регистрировали при комнатной температуре. ИК спектры адсорбированного водорода измеряли при 77 К. Для охлаждения образцов до 77 К ампулу (нижнюю кварцевую часть) помещали в кварцевый сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Для записи фона в геометрии диффузного отражения использовали дегидратированный в вакууме при 773 К порошок фторида кальция CaF_2 . Отражающую способность порошка фторида кальция при 4000 см^{-1} принимали равной 80% (эта величина определялась исходя из значения альбедо для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, равным приблизительно 0,9 [158]). Поглощение рассчитывали согласно уравнению Кубелки –Мунка:

$$F(R) = (1-R)^2/2R \quad (13)$$

где R – коэффициент отражения образца (альбедо).

Оптические спектры диффузного отражения образцов в УФ и видимой частях спектра измеряли с использованием спектрофотометра SPECORD М-40, снабженного интегрирующей сферой.

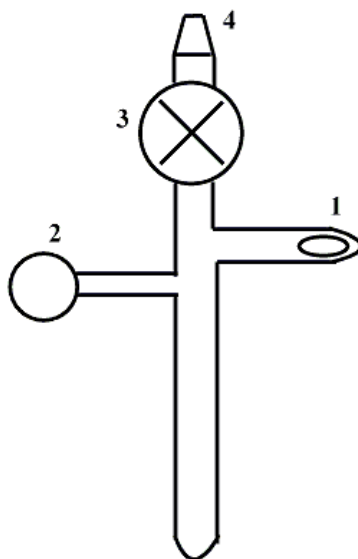


Рис. 8. Схема вакуумной ампулы, используемой для термовакuumной обработки образцов и измерения ИК и УФ спектров в диффузно-отраженном свете: 1 – отрезок с окном из CaF_2 ; 2 – отрезок с окном из оптического кварца; 3 – вакуумный кран; 4 – шлиф.

2.2. Изучение формирования катионных центров Zn^{2+} в процессе высокотемпературной дегидратации $ZnNaY$

2.2.1. ИК-спектроскопическое охарактеризование исходного цеолита NaY с помощью адсорбции молекулярного водорода и CO .

На рисунке 9 представлены ИК спектры диффузного отражения (ИКСДО) молекулярного водорода, адсорбированного при различных давлениях на исходный цеолит NaY , дегидратированный в вакууме при 673 К. Все спектры состоят из трех полос поглощения с максимумами при 4095, 4117 и 4145 cm^{-1} , соответствующих колебаниям Н-Н связи молекул водорода, возмущенных взаимодействием с катионами Na^+ (точнее, с кислотно-основными парами, образованными катионами Na^+ и соседними анионами кислорода цеолитного каркаса [214, 216]). Учитывая тот факт, что кинетический диаметр молекулы водорода (3,2 Å) больше, чем диаметр входного окна в содалитовую ячейку цеолита NaY (2,2 Å), можно утверждать, что только катионы Na^+ , находящиеся в больших полостях цеолита, доступны для адсорбции тестовых молекул водорода. Согласно [6, 7], в больших полостях цеолита Y катионы натрия занимают положения S2 (рис. 5), то есть, локализованы возле центров шестигранных колец содалитовых ячеек. Таким образом, центрами адсорбции молекулярного водорода в NaY являются катионы Na^+ в положении S2. Существование нескольких полос поглощения от адсорбированных молекул водорода указывает на неоднородность центров адсорбции. Такая неоднородность может быть обусловлена различным локальным отношением Si/Al в шестичленном кольце, вблизи которого расположен центр адсорбции Na^+ [216, 240]. Исходя из правила Ловенштейна для цеолитов, в шестичленном кольце цеолита Y можно ожидать существования трех различных типов позиций S2, для которых количество атомов алюминия в этом кольце равно 1, 2 или 3. Так как увеличение числа

атомов алюминия в шестигранном кольце приводит к увеличению основности соседних анионов кислорода, адсорбция водорода на катионах Na^+ , окруженных наибольшим числом атомов алюминия, сопровождается наиболее высокой поляризацией связи Н-Н и, соответственно, наибольшим понижением частоты Н-Н колебаний. Поэтому, полосы поглощения при 4095, 4116 и 4145 см^{-1} вероятнее всего соответствуют молекулам водорода, адсорбированным на катионах Na^+ , стабилизированным в положениях $S2_3$, $S2_2$ и $S2_1$, соответственно (где индексы 3, 2 и 1 обозначают количество атомов алюминия в ближайшем шестичленном кольце). При высоких давлениях адсорбированного водорода полоса 4116 см^{-1} является наиболее интенсивной, в то время как при наиболее низком давлении водорода 10 Торр полоса при 4095 см^{-1} становится более интенсивной. Из этого факта можно заключить, что водород адсорбируется сильнее на катионах Na^+ , расположенных в положении $S2_3$. Таким образом, основность анионов кислорода каркаса цеолита влияет на силу адсорбции водорода на катионах натрия.

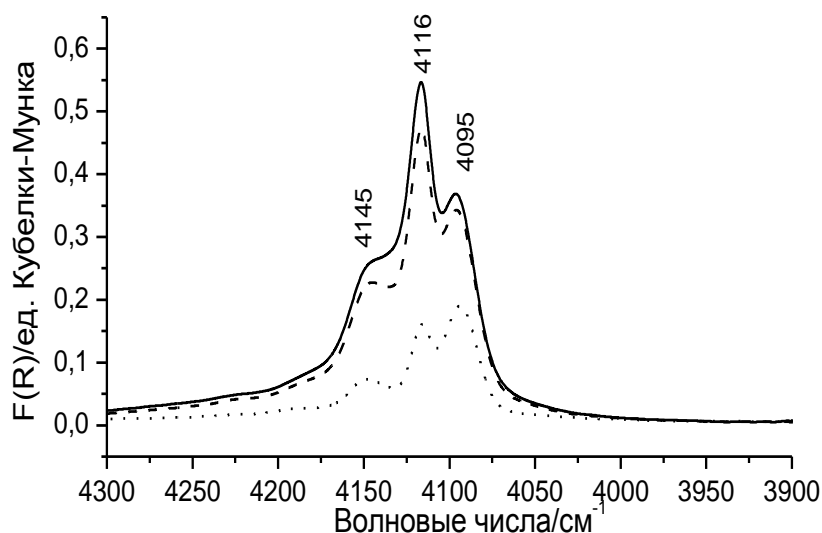


Рис. 9. ИК спектры диффузного отражения водорода (ИКСДО), адсорбированного при 77 К и разных равновесных давлениях 200 (—), 100 (----) и 10 (.....) Торр на цеолите NaY, дегидратированном при 673 К.

На рисунке 10 показан ИК спектр CO, адсорбированного при комнатной температуре на NaY, дегидратированный при 673 К, и равновесном давлении 20 Торр. В согласии с результатами Анджела и Шаффлера [197] он состоит из двух полос с максимумами при 2120 и 2170 см⁻¹. Следует отметить, что, за небольшим исключением, подобные полосы были обнаружены в ИК спектрах CO, адсорбированного на цеолите Y, содержащем одно- и двухвалентные катионы металлов, а также на декатионированных образцах. Высокочастотная полоса была отнесена [241] молекулам CO, линейно координированным катионами Na⁺ в положениях S2 на стенках суперполости. Повышение частоты колебаний связи C=O относительно газовой фазы 2143 см⁻¹ может быть объяснено поляризацией молекулы электростатическим полем катиона. Низкочастотная полоса при 2120 см⁻¹ может быть отнесена комплексу CO с Na⁺, в котором молекула CO взаимодействует с катионом через атом кислорода [192].

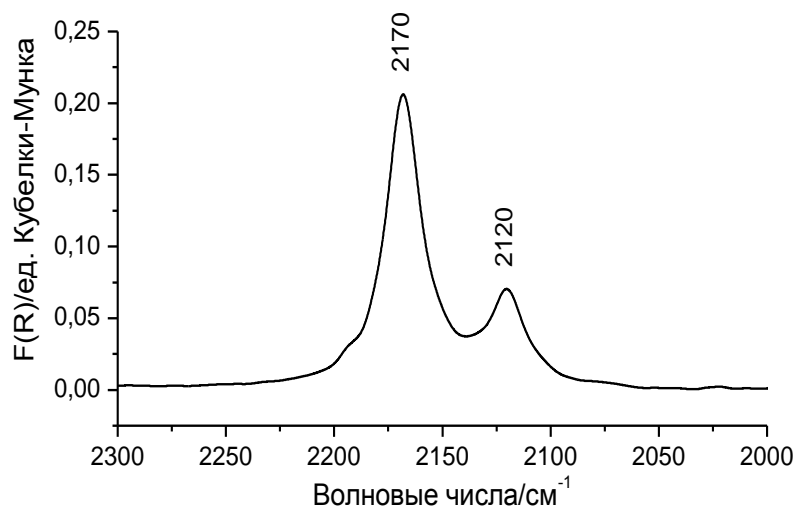


Рис. 10. ИКСДО монооксида углерода, адсорбированного на цеолите NaY при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр.

2.2.2. Гидроксильные группы в дегидратированном цеолите ZnNaY

На рисунке 11 представлен ИКСДО цеолита ZnNaY, дегидратированного при различных температурах в области валентных колебаний гидроксильных групп. На рисунке 12 приведен ИКСДО спектр ZnNaY в области составных (сумма валентных и деформационных) колебаний гидроксильных групп.

Полосы поглощения при 3645 и 3545 см^{-1} (рис.11) аналогичны полосам поглощения ОН групп водородной формы HY [174] и характеризуют валентные колебания мостиковых гидроксильных групп, локализованных в содалитовых ячейках и больших полостях, соответственно. Этим полосам соответствуют полосы поглощения при 4570 и 4660 см^{-1} в области составных колебаний кислотных гидроксильных групп (рис. 12) [242]. Помимо этих полос в ИК спектре ZnNaY, дегидратированного при 573 К , присутствует очень слабая полоса при 4250 см^{-1} . Эта полоса может быть отнесена составным колебаниям гидроксильных форм цинка (остаточного гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$), для которых деформационные колебания гидроксильных групп имеют более низкую частоту, чем деформационные колебания кислотных гидроксильных групп цеолита.

Как можно видеть из рисунков 11 и 12, увеличение температуры дегидратации ZnNaY от 573 К до 773 К приводит к сильному уменьшению интенсивностей полос от кислотных ОН групп. При 773 К в ИК спектре валентных колебаний гидроксильных групп (рис. 11) проявляется полоса поглощения при 3670 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям AlOH групп аморфной фазы цеолита. Однако полос, которые могли бы быть отнесены к колебаниям гидроксидкатионов $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, в спектрах не наблюдается.

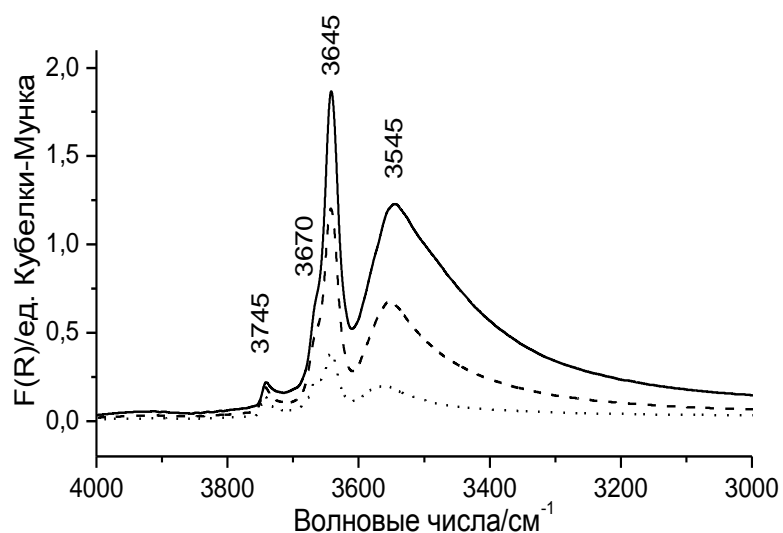


Рис. 11. ИКСДО гидроксильных групп $ZnNaY$ в основной области валентных колебаний связи OH . Цеолит дегидратирован при разных температурах: 573 (—), 673 (-----) и 773 К (.....).

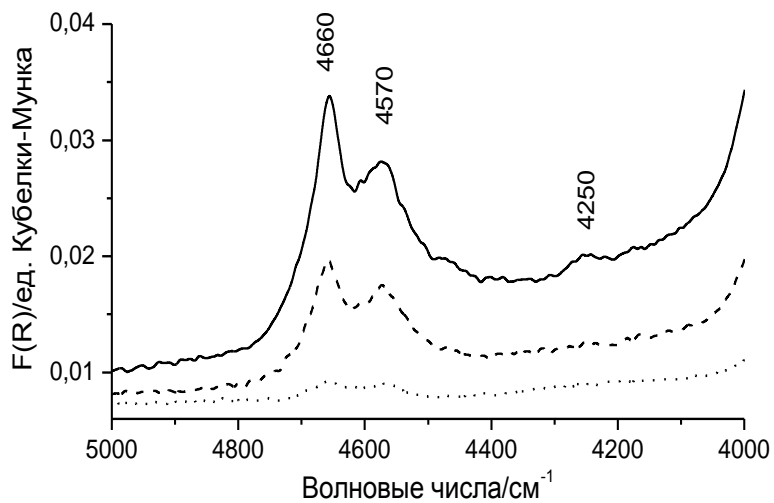


Рис. 12. ИКСДО цеолита $ZnNaY$ в области составных колебаний гидроксильных групп, измеренный для цеолита, дегидратированного при 573 (—), 673 (----) и 773 К (.....).

2.2.3. ИК-спектроскопическое охарактеризование цеолита ZnNaY с помощью адсорбции молекулярного водорода и CO.

На рисунке 13 показаны ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при температуре жидкого азота на цеолит ZnNaY, прогретый в вакууме при 673 К. При давлениях 100 и 10 Торр спектры содержат пять полос поглощения при 4037, 4090, 4116, 4146 и 4185 см^{-1} . Интенсивность полос поглощения при 4090, 4116 и 4146 см^{-1} быстро уменьшается с уменьшением давления водорода. При давлении водорода 1 Торр в спектре присутствуют, главным образом, две полосы поглощения: 4037 и 4185 см^{-1} . Эти полосы исчезают из ИК спектра водорода, адсорбированного на ZnNaY, только после продолжительного вакуумирования. Полосы поглощения при 4037 и 4185 см^{-1} , таким

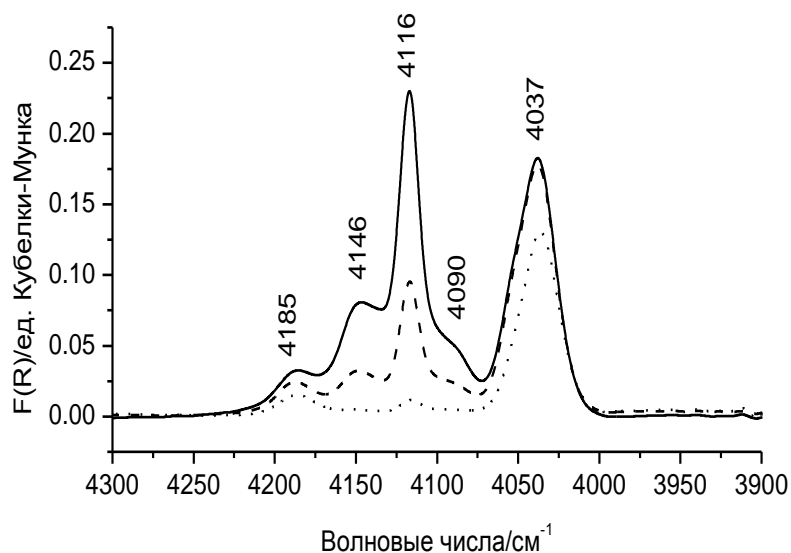


Рис. 13. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и равновесных давлениях 100 (—), 10 (----) и 1 (.....)Торр на цеолите ZnNaY, дегидратированном в вакууме при 673 К.

образом, определено возникают в результате адсорбции водорода на катионах Zn^{2+} , так как они отсутствуют в ИК спектрах водорода, адсорбированного на исходный цеолит NaY. Более интенсивную полосу при

4037 см^{-1} следует отнести валентным колебаниям Н-Н связи молекул H_2 , координированным катионами Zn^{2+} . Менее интенсивную полосу при 4185 см^{-1} с частотой более высокой, чем частота колебаний Н-Н связи газообразного водорода, следует отнести к высокочастотному сателлиту, то есть составному колебанию, являющемуся суммой валентного Н-Н колебания и низкочастотных осцилляций молекулы водорода относительно центра адсорбции, как это сообщалось ранее для адсорбции водорода на щелочных формах фожазитов [214]. Полосы поглощения при 4090, 4116 и 4146 см^{-1} присутствуют в ИКСДО водорода, адсорбированного на ZnNaY , благодаря адсорбции молекул водорода на остаточных катионах Na^+ , локализованных в больших полостях цеолита в положениях S_{23} , S_{22} и S_{21} . Действительно, такое отнесение подтверждается тем, что эти частоты хорошо совпадают с частотами полос поглощения в спектре H_2 , адсорбированного как на NaY , так и на декатионированный (не полностью) цеолит HNaY (рис. 14).

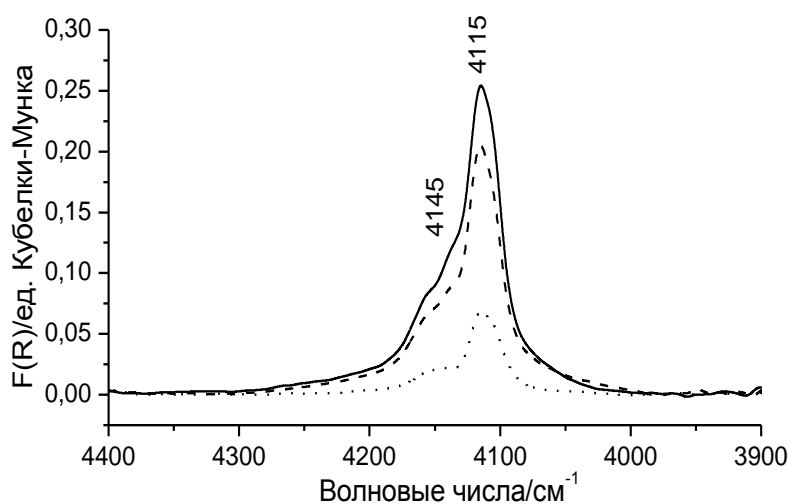


Рис. 14. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и равновесных давлениях 100 (—), 10 (----) и 1 (.....) Торр на цеолите HNaY , дегидратированном в вакууме при 673 К.

Таким образом, исходя из рисунков 11 и 13, можно заключить, что в цеолите ZnNaY , дегидратированном при 673 К, присутствуют обменные

катионы натрия, кислотные гидроксильные группы и обменные катионы цинка.

Измерение ИК спектров водорода, адсорбированного на цеолите ZnNaY, дегидратированном при разных температурах, показывает (рис. 15), что повышение температуры дегидратации приводит к увеличению концентрации катионных центров Zn^{2+} . Действительно, как видно из рисунка 15, увеличение температуры дегидратации от 573 до 773 К приводит к сильному возрастанию интенсивности (на порядок величины) полос поглощения при 4037 и 4185 cm^{-1} в спектре адсорбированного водорода, характеризующих катионные центры Zn^{2+} .

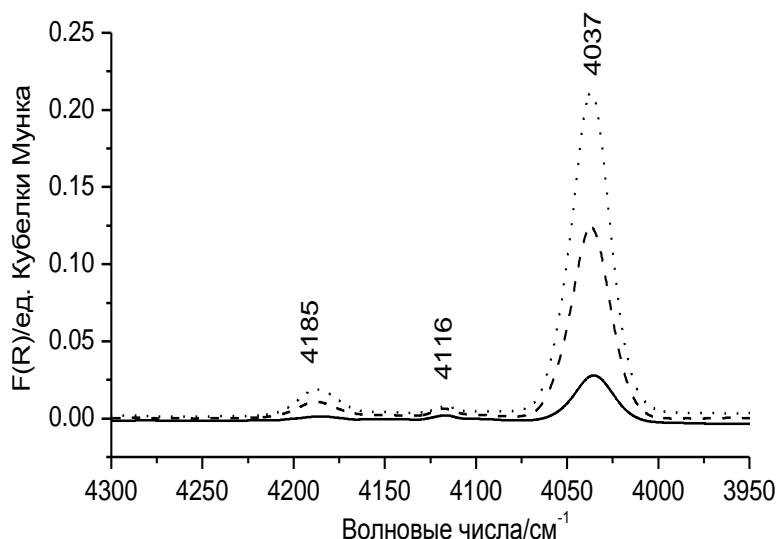


Рис. 15. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и равновесном давлении 1 Торр на ZnNaY дегидратированном при 573 (—), 673 (----) и 773 К (·····).

Катионные центры Zn^{2+} значительно прочнее адсорбируют водород по сравнению с катионами Na^+ , а частота Н-Н колебаний молекул водорода, адсорбированного на Zn^{2+} значительно ниже, чем на Na^+ . Этот факт легко можно объяснить более высоким отношением заряда катиона Zn^{2+} к его радиусу (более чем в 2 раза [197]), чем для Na^+ . Следует отметить, что ранее

изучение адсорбции молекулярного водорода на цинксодержащем цеолите NY проводили в работе [93]. Однако полосы при 4037 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода авторы не наблюдали. Вероятно, содержание цинка в исследованном цеолите было слишком низким (не более 3%), и все катионы цинка находились в недоступных для водорода позициях.

Увеличение концентрации катионов Zn^{2+} с ростом температуры дегидратации ZnNaY подтверждается также изучением адсорбции CO (рис. 16).

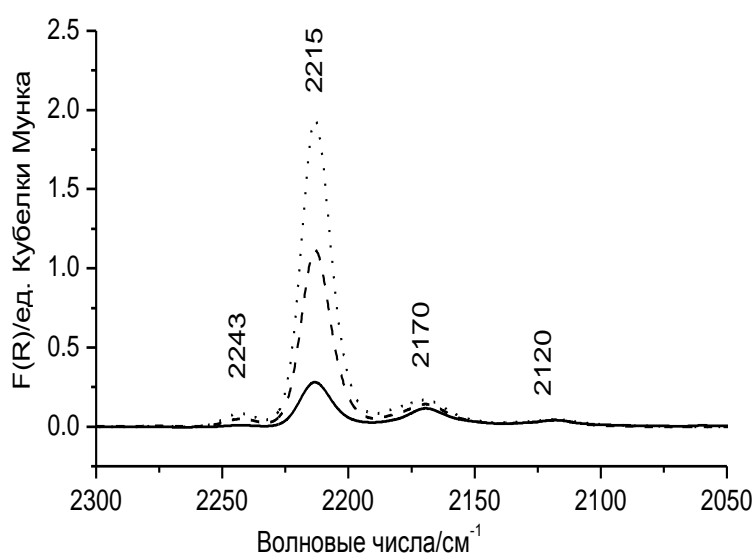


Рис. 16. ИКСДО монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр на ZnNaY дегидратированном при 573 (—), 673 (----) и 773 К (.....).

ИК спектры CO, адсорбированного на ZnNaY , дегидратированном при разных температурах, содержит три слабые полосы поглощения при 2120, 2170 и 2245 см^{-1} и интенсивную полосу при 2215 см^{-1} . Так как последняя полоса отсутствует в спектре CO, адсорбированного на цеолит NaY , то ее следует отнести к молекулам CO, координированным катионами цинка [197]. Увеличение интенсивности полосы при 2215 см^{-1} с увеличением температуры термовакуумной обработки цеолита от 573 до 823 К также определенно указывает на увеличение концентрации катионов Zn^{2+} в образцах,

дегидратированных при высоких температурах. Полосы поглощения при 2120 и 2170 см^{-1} , совпадающие по положению с полосами поглощения CO , адсорбированного на NaY , относятся к молекулам CO , адсорбированным на остаточных катионах Na^+ . Их интенсивность при увеличении температуры дегидратации ZnNaY не изменяется. Слабая полоса поглощения при 2245 см^{-1} вероятнее всего относится к молекулами CO , адсорбированным на внекаркасных катионах Al^{3+} , которые появляются при высокотемпературном дегидроксилировании цеолита, так как совпадает по частоте с полосой поглощения в спектрах CO , адсорбированного на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, дегидроксилированном при высоких температурах [243].

2.2.4. УФ-спектроскопическое обнаружение образования цинк-оксидных частиц в ZnNaY .

На рисунке 17 приведен оптический спектр в ультрафиолетовой области (УФ спектр) ZnNaY , дегидратированного в вакууме при разных температурах. Видно, что после вакуумирования образца при 573 К в спектре появляется полоса поглощения около 40000 см^{-1} . При более высоких температурах термовакuumной обработки интенсивность этой полосы уменьшается, и после вакуумирования при 773 К она почти исчезает. Такая полоса поглощения может наблюдаться благодаря электронным переходам из валентной зоны в зону проводимости в малых частицах оксида цинка (размером менее размера больших полостей), которые возникают в результате прогрева образца в вакууме при повышенных температурах. Действительно, хорошо известно, что для массивного ZnO характерен оптический спектр поглощения с острым краем поглощения около 380 нм (28000 см^{-1}). Было показано с использованием квантово-химических вычислений [244, 245] и экспериментально [239, 246, 247], что энергия первого возбужденного состояния экситона увеличивается с уменьшением размера частиц полупроводника,

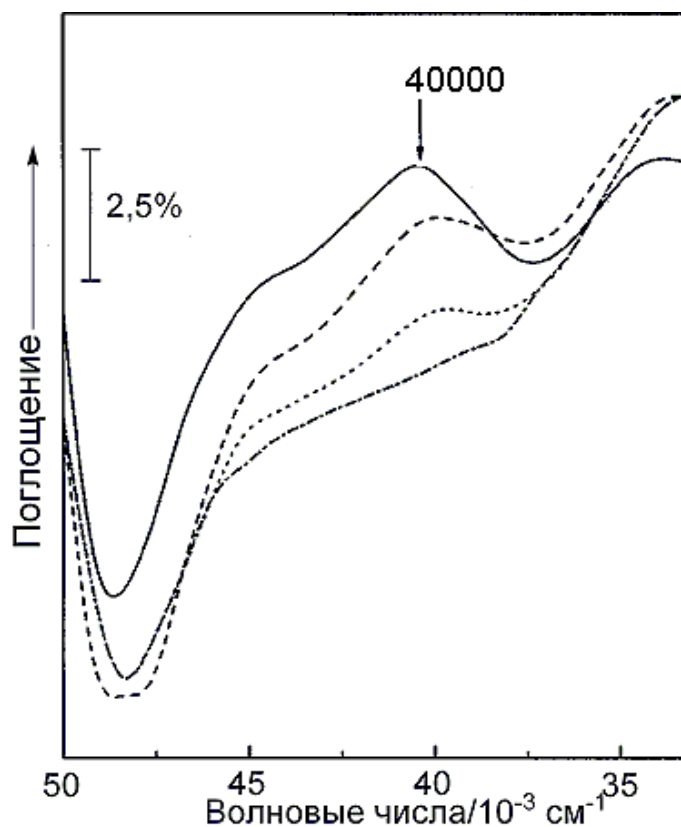


Рис. 17. УФ-Вид спектр цеолита ZnNaY дегидратированного в вакууме при 373 К (.....), 573 (—), 673 (----) и 773 К (— · — · —).

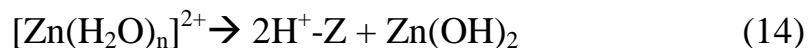
приводя к голубому сдвигу поглощения в УФ спектре. Простое теоретическое обоснование этого эффекта было дано Брюсом [245], установившим корреляцию между увеличением энергетической щели в полупроводниках и радиусами частиц с помощью «приближения эффективной массы», с использованием модели «частицы в потенциальном ящике». Применение этой теории к наночастицам оксида цинка, полученным в больших полостях цеолитов X и Y введением Zn^{2+} способом ионного обмена с последующей обработкой цеолита в растворе гидроксида натрия и прокаливанием образца при 673 К, показало, что полученные частицы ZnO характеризуются краем поглощения в УФ спектре с точкой перегиба при 31000 см^{-1} (322 нм), что соответствует размеру кластеров ZnO около 3 нм. Это значение превышает размер больших полостей фожазитов, что позволило сделать вывод о том, что наночастицы оксида цинка формируются в мезопорах цеолита. В нашем случае положение УФ полосы поглощения существенно выше — около

40000 см⁻¹ (250 нм). Это позволяет полагать, что размер кластеров ZnO существенно меньше, чем 1 нм. Таким образом, кластеры ZnO могут находиться в больших полостях цеолита.

Результаты исследования цинк-обменного цеолита ZnNaY, таким образом, позволяют заключить, что процесс дегидратации этого цеолита проходит по иному пути, чем дегидратация фожазитов, содержащих щелочноземельные катионы [6, 175, 231], обсуждавшемся выше. Действительно, хотя дегидратация цеолита ZnNaY при 573 К и приводит к образованию кислотных гидроксильных групп, подобно тому, как это имеет место при дегидратации щелочноземельных форм фожазитов, тем не менее, в цинксодержащем цеолите Y практически не обнаружено присутствие [Zn(OH)]⁺ форм. Это видно из ИК спектров гидроксильных групп, как в основной области валентных колебаний, так и в области составных колебаний (рис. 11 и 12). Вместо гидроксид-катионов образуются наноразмерные частицы оксида цинка. Причина такого различия в процессах дегидратации связана с разными химическими свойствами гидроксида цинка и гидроксидов щелочноземельных металлов. Действительно, гидроксиды кальция и магния являются сильными основаниями, у которых вторые константы диссоциации равны $k_2 = 4 \times 10^{-2}$ для Ca(OH)₂ и $k_2 = 3 \times 10^{-3}$ для Mg(OH)₂. Гидроксид цинка Zn(OH)₂ является амфотерным соединением с очень слабо выраженными основными свойствами и очень низким произведением растворимости, равным 5×10^{-17} . Кроме того, Zn(OH)₂ образуется при значении pH, близком к 6, а разложение его происходит при температуре около 620 К [248]. Принимая во внимания эти различия, можно предложить схему ионного обмена и последующих превращений гидратированных ионов Zn²⁺ в процессе дегидратации цеолита ZnNaY при повышенных температурах.

После процедуры водного ионного обмена катионы цинка Zn²⁺, замещающие катионы Na⁺ в больших полостях каркаса цеолита, находятся в виде гидратированных катионов [Zn(H₂O)_n]²⁺. При последующей

дегидратации при повышенных температурах молекулы воды гидролизуют ионы Zn^{2+} с образованием кислотных гидроксильных групп и кластеров гидроксида цинка:

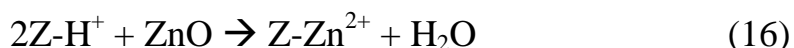


Последующее разложение гидроксида цинка приводит к образованию кластеров оксида цинка нанометрических или субнанометрических размеров, локализованных в больших полостях цеолита:



Образование кислотных гидроксильных групп сопровождается появлением соответствующих полос поглощения при 3545 и 3645 cm^{-1} в ИК спектре цеолита. Образование наноразмерных частиц оксида цинка сопровождается появлением полосы поглощения в УФ спектре около 40000 cm^{-1} (250 нм).

Последующая термовакuumная обработка ZnNaY ведет к дальнейшей дегидратации цеолита, которая протекает через взаимодействие кислотных гидроксильных групп с частицами оксида цинка:



Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности ИК полос от кислотных гидроксильных групп и УФ-полос поглощения от кластеров оксида цинка ZnO. В то же время концентрация катионов Zn^{2+} возрастает, как это видно из ИК спектров адсорбированного водорода и CO.

Следует, отметить, что катионы Zn^{2+} по своим свойствам отличаются от катионов Zn^{2+} на поверхности массивного оксида цинка. Действительно, было обнаружено, что нагревание дегидратированного цеолита ZnNaY в присутствии водорода вплоть до 573К не приводит к образованию гидридов цинка, как это имеет место в случае массивного ZnO [249]. Такое отличие можно объяснить различной ковалентностью связи цинк-кислород в оксиде цинка и в ZnNaY, так и разной геометрией катионных центров Zn^{2+} на поверхности ZnO и в ZnNaY.

2.3. Изучение образования катионных центров Ni^{2+} в процессе высокотемпературной дегидратации NiNaY

2.3.1. Гидроксильные группы в дегидратированном цеолите NiNaY

На рисунке 18 представлены ИК спектры гидроксильных групп в образцах цеолита NiNaY , обработанных в вакууме при различных температурах. Полосы поглощения при 3645 и 3545 cm^{-1} , как отмечалось выше, относятся к кислотным гидроксильным группам мостикового типа, локализованным соответственно в больших полостях и в содалитовых ячейках цеолита. Малоинтенсивная полоса при 3745 cm^{-1} принадлежит силанольным группам. Из рисунка видно, что интенсивность полос поглощения кислотных гидроксильных групп резко уменьшается при увеличении температуры прогрева образца в вакууме с 573 до 773 К.

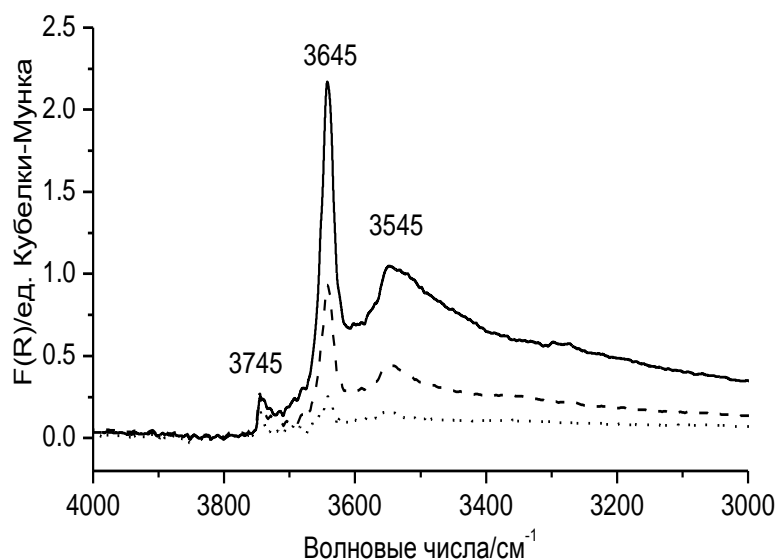


Рис. 18. ИКСДО гидроксильных групп цеолита NiNaY в области валентных колебаний связи OH . Цеолит дегидратирован при разных температурах 573 (—), 673 (----) и 773 К (.....).

Поведение NiNaY при высокотемпературной дегидратации, таким образом, аналогично поведению цеолита ZnNaY. Отсутствие полос поглощения в области колебаний гидроксильных групп помимо полос, характерных для водородной формы цеолита, указывает на то, что гидроксикатионы $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ в NiNaY в заметных количествах не образуются.

2.3.2. ИК-спектроскопическое детектирование различных никельсодержащих структур, образующихся в процессе дегидратации NiNaY, с помощью адсорбции CO и молекулярного водорода

На рисунке 19 приведены ИК спектры монооксида углерода, адсорбированного на цеолите NiNaY, дегидратированном в вакууме при различных температурах: 573, 673 и 773 К.

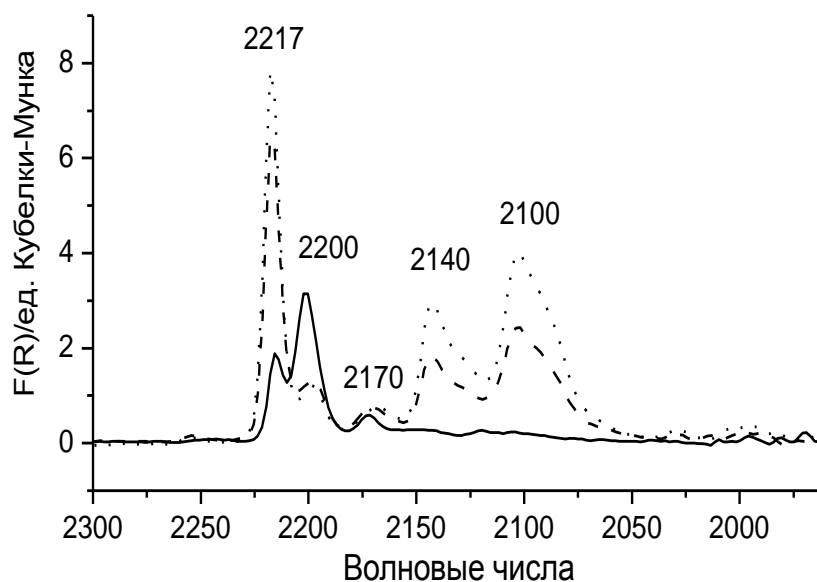
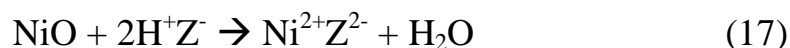


Рис. 19. ИКСДО монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр на NiNaY, дегидратированном в вакууме при 573 (—), 673 (----) и 773 К (.....).

ИК спектр CO, адсорбированного на NiNaY, вакуумированный при 573 К представлен, в основном, тремя полосами поглощения при 2217, 2200 и

2170 см⁻¹. Полоса поглощения при 2170 см⁻¹ характерна также для CO, адсорбированного на исходной форме цеолита NaY и, следовательно, может быть отнесена к молекулам CO, адсорбированным на остаточных катионах Na⁺. Полоса поглощения при 2200 см⁻¹ может быть отнесена к комплексам CO с катионами Ni²⁺ на поверхности частиц оксида никеля [250, 251]. Полоса поглощения при 2217 см⁻¹ принадлежит молекулам CO, координированным катионами Ni²⁺, которые стабилизируются в местах S2 цеолитного каркаса [132]. При повышении температуры дегидратации цеолита интенсивность полосы поглощения при 2000 см⁻¹ убывает параллельно с увеличением интенсивности полосы при 2217 см⁻¹. Это позволяет сделать вывод, что катионные центры Ni²⁺ в больших полостях цеолита появляются в результате взаимодействия частиц оксида никеля NiO с кислотными гидроксильными группами:



Помимо полос поглощения при 2217, 2200 и 2170 см⁻¹ в ИК спектре CO, адсорбированного на NiNaY, дегидратированном при 673 и 773 К, присутствуют также полосы при 2140 и 2100 см⁻¹ (с низкочастотным плечом). Эти полосы могут быть отнесены к симметричным и асимметричным колебаниям дикарбонильных комплексов Ni⁺(CO)₂. Плечо ниже 2100 см⁻¹ возникает благодаря образованию линейных комплексов CO с атомами Ni⁰ [186, 252, 253]. Восстановленные формы никеля могут образовываться в NiNaY в результате высокотемпературной термовакуумной обработки образца. Помимо этого, частичное восстановление частиц оксида никеля может происходить при взаимодействии с CO.

Увеличение концентрации катионов Ni²⁺ в ионообменных позициях S2 с увеличением температуры дегидратирования NiNaY подтверждается также ИК-спектроскопическим изучением адсорбции молекулярного водорода. На рисунке 20 приведены спектры молекулярного водорода, адсорбированного при температуре жидкого азота на образце NiNaY, дегидратированном при

различных температурах. Спектр цеолита NiNaY, вакуумированного при 573 К, состоит из полос поглощения при 4145, 4116 и 4095 см^{-1} и слабой полосы при 3950 см^{-1} . Полосы поглощения 4145, 4116 и 4095 см^{-1} вероятнее всего относятся к молекулам H_2 , координированным остаточными ионами Na^+ в различном локальном окружении, так как подобные полосы присутствуют в исходном цеолите NaY и в частично обмененном ZnNaY. При увеличении температуры дегидратации интенсивности полос 4145, 4116 и 4095 см^{-1} в спектре адсорбированного водорода практически не изменяются. В то же время интенсивность полосы поглощения при 3950 см^{-1} резко возрастает. Эта полоса может быть отнесена к молекулам водорода, адсорбированным на катионах Ni^{2+} . Действительно, интенсивность этой полосы растет при увеличении температуры дегидратации параллельно с увеличением

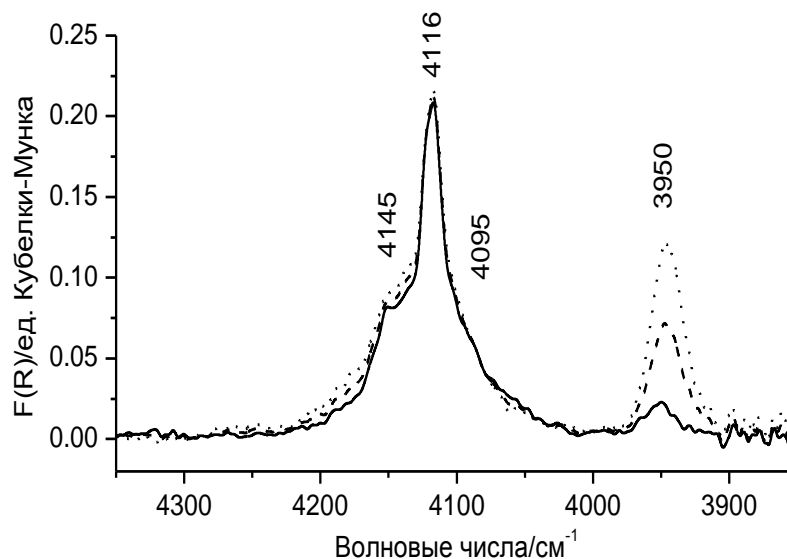


Рис. 20. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при температуре 77 К и равновесном давлении 100 Торр на цеолите NiNaY, дегидратированном в вакууме при 573 К (—), 673 К (----) и 773 К (.....).

интенсивности полосы при 2217 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO . Кроме этого, появление низкочастотной полосы поглощения при 3950 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного на NiNaY, аналогично появлению

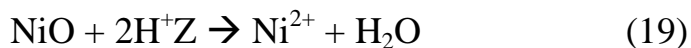
полосы поглощения при 4030 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного на дегидратированном ZnNaY . Существенно более низкое значение частоты колебаний молекул водорода в случае адсорбции на катионы Ni^{2+} по сравнению с частотой колебаний в случае адсорбции водорода на катионы Zn^{2+} может быть объяснено меньшим значением радиуса катиона Ni^{2+} по сравнению с радиусом Zn^{2+} [132]. Действительно, как было показано Фёрстером с соавторами [254, 255], благодаря знаку квадрупольного момента молекулы водорода адсорбируются на катионах в цеолитах, образуя T-образный комплекс. Такая модель адсорбции предсказывает более сильную адсорбцию молекул водорода и более сильное понижение частоты их колебаний на катионах меньшего радиуса или большего заряда. Дополнительную роль в понижении частоты колебаний молекул водорода, адсорбированных на катионах Ni^{2+} , может играть перераспределение электронной плотности между молекулой H_2 и d-орбиталями катиона. Такое перераспределение отчетливо проявляется, как было показано [256], в спектрах ЯМР водорода, адсорбированного на NiNaY .

Таким образом, образование катионных центров Ni^{2+} в цеолите NiNaY происходит аналогично образованию катионных центров Zn^{2+} в цеолите ZnNaY . А именно, первоначально при дегидратации цеолита при температурах ниже 573K , происходит образование частиц оксида никеля NiO из гидратированных катионов Ni^{2+} :



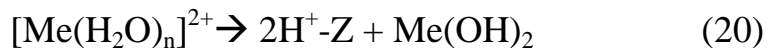
Образующиеся при этом протоны, входящие в состав кислотных гидроксильных групп, выполняют роль катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюминий-кислородных тетраэдров цеолитного каркаса. Гидроксид никеля при температурах выше 500 K превращается в оксид никеля [248]. Это подтверждается присутствием в ИК спектре адсорбированного CO полосы поглощения при 2200 см^{-1} , характерной для комплексов CO с катионами Ni^{2+} на поверхности оксида никеля. При более высоких

температурах происходит дегидроксилирование цеолита за счет взаимодействия частиц оксида никеля с кислотными протонами:



О возможности такого процесса свидетельствует увеличение интенсивностей полос поглощения при 2217 и 3950 см^{-1} в ИК спектрах адсорбированного СО и водорода соответственно, а также резкое уменьшение интенсивности полос поглощения от кислотных гидроксильных групп при увеличении температуры дегидратации.

Механизм образования катионных центров при высокотемпературной дегидратации катионных форм цеолитов может быть общим, как для переходных металлов, так и для металлов, образующих амфотерные оксиды. Особенностью этого механизма является то, что гидратированные обменные катионы в процессе термической дегидратации цеолитов не превращаются непосредственно в обменные катионы или гидроксид-катионы, непосредственно химически связанные с кислородом цеолитного каркаса, а образуют промежуточные формы – частицы оксидов обмениваемых металлов, локализованные в больших полостях цеолитов. Одновременно с образованием оксидных частиц происходит и образование кислотных протонов – мостиковых гидроксильных групп. Катионные центры образуются путем взаимодействия оксидных частиц с кислотными гидроксильными группами при дальнейшей термической дегидратации. Для двухвалентных металлов Zn и Ni (Me), таким образом, образование катионных центров происходит согласно следующей схеме:



Важно отметить, что рассмотренный в данной главе механизм формирования катионных центров в цеолитах аналогичен процессу твердофазного ионного обмена, протекающему при нагревании оксидов металлов с водородной

формой цеолита. Существенным отличием, однако, является непосредственная близость реагирующих частиц оксида металла и кислотных гидроксильных групп в случае получения катионных форм цеолита путем водного ионного обмена.

Представляется вполне очевидным, что механизм формирования катионных центров Me^{2+} , установленный в настоящем разделе для цеолита Y, имеет место также для цеолитов с более высоким отношением Si/Al в каркасе. Действительно, так как среднее расстояние между алюминий-кислородными тетраэдрами, заряды которых компенсируют катионы Me^{2+} , в таких цеолитах больше, то формирование катионных центров в этом случае будет более затрудненным (соответственно, как ожидается, может происходить при более высоких температурах). Поэтому частицы оксидов металлов, образующиеся в высококремнистых цеолитах в процессе дегидратации исходных гидратированных форм Me^{2+} , могут быть даже более термостабильными, чем в цеолите Y.

Интересно отметить, что, как частицы оксида цинка ZnO, так и оксида никеля NiO не обнаруживают себя в ИК спектрах водорода, адсорбированного при низких температурах. Этот факт может быть связан с тем, что катионы Zn^{2+} и Ni^{2+} на поверхности малых частиц оксидов не являются в достаточной степени координационно-ненасыщенными и не создают вокруг себя электрическое поле, достаточно сильно возмущающее молекулы водорода. Этот факт сам по себе весьма интересен. Действительно, на поверхности массивного оксида цинка присутствуют адсорбционные центры, возмущающие адсорбированный водород. Такие центры характеризуются полосами поглощения при 4016, 4040, 4075 и 4150 cm^{-1} [257]. Отсутствие в ИК спектрах полос поглощения, принадлежащих H_2 , адсорбированному на частицах оксида цинка, свидетельствует о различной морфологии поверхностей массивного оксида цинка и малых частиц оксида цинка. В случае массивных оксидов центрами адсорбции молекулярного водорода

могут выступать различные поверхностные дефекты. Молекулярный водород, таким образом, является селективным тестом на обменные катионы металлов в цеолитах, а также на координационно-ненасыщенные катионы металлов в составе поверхностных дефектов на поверхности оксидов.

Таким образом, в настоящей главе на примере цеолитов ZnNaY и NiNaY впервые установлен механизм формирования катионных центров в процессе высокотемпературной дегидратации цеолитов, модифицированных двухвалентными катионами переходных металлов путем водного ионного обмена, а также природа образующихся в процессе такой дегидратации промежуточных металлсодержащих структур. Полученные результаты имеют важное значение при исследовании физико-химических свойств катионных форм цеолитов и понимания их происхождения. А именно, при объяснении происхождения тех или иных физико-химических свойств катионсодержащих цеолитов необходимо принимать во внимание, что катионы введенных металлов, в зависимости от условий обработки цеолита, могут входить в состав различных внекаркасных структур, обладающих разными свойствами.

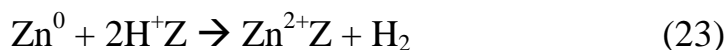
Глава 3. Особенности локализации и физико-химических свойств катионов цинка в высококремнеземных цеолитах ZSM-5

3.1. Современные представления о природе активных центров активации парафинов в цинксодержащих цеолитах ZSM-5

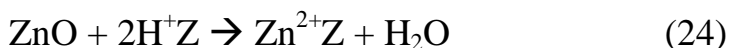
В последние два десятилетия цинксодержащие цеолиты ZSM-5 привлекают большой интерес различных исследовательских групп в связи с их высокой активностью и селективностью в каталитическом превращении легких алканов в ароматические углеводороды по сравнению с декатионированным ZSM-5 [258]. Цинксодержащие ZSM-5 готовят ионным обменом в водном растворе солей цинка, пропиткой водородной формы ZSM-5 водными растворами солей цинка или твердофазным ионным обменом. Способом водного ионного обмена в цеолит обычно удается ввести не более, чем 50-60% от теоретически возможного количества. Количество введенного цинка зависит от продолжительности, температуры ионного обмена, и, как отмечалось выше, от распределения алюминия в каркасе цеолита. Так, Бискарди с соавторами [259] путем ионного обмена в течение 9 часов при температуре 343 К вводил в HZSM-5 (Si/Al=15) приблизительно 40% от теоретически возможного количества. Хаген с соавторами [260] готовил Zn-ZSM-5 трехкратным ионным обменом в насыщенном растворе нитрата цинка водородной формы HZSM-5 (Si/Al=13.5) при 358 К. Содержание цинка в образце соответствовало степени обмена 66%. В то же время, Берндт с соавторами [261] сообщает о степени обмена более 70% в Zn-ZSM-5 (Si/Al=23), приготовленном ионным обменом при комнатной температуре в течение 2 часов. Полный обмен удается достичь при твердофазном ионном обмене с использованием металлического цинка и водородной формы ZSM-5 [262]. Салцер с соавторами сообщал о практически полном ионном обмене кислотных протонов на катионы цинка при твердофазном ионном обмене при

773 К с использованием оксида цинка [81]. Однако при этом использовался 10-кратный избыток оксида цинка.

В процессе твердофазного ионного обмена происходит взаимодействие металлического цинка или оксида цинка с кислотными гидроксильными группами согласно следующим уравнениям:



и



соответственно (Z обозначает кислород каркаса цеолита).

При введении цинка способом пропитки водородной формы цеолита водным раствором нитрата цинка с последующим прокаливанием в цеолите формируются как внутрицеолитные катионы цинка Zn^{2+} , так и частицы оксида цинка на внешней поверхности цеолитных кристаллитов [263].

Литературные данные о влиянии способа приготовления Zn-ZSM-5 на их каталитическое поведение противоречивы. Так, Бискарди и Иглесиа сообщают, что катализаторы, приготовленные как ионным обменом, так и пропиткой, показывают одинаковую активность в превращении этана [263]. Химсот с соавторами [262] также установил, что Zn-ZSM-5, полученный твердофазным ионным обменом металлического цинка с HZSM-5, проявляет каталитические свойства, подобные Zn-ZSM-5, приготовленному способом пропитки. В то же время, Берндт с соавторами сообщают [261], что при высоких количествах вводимого цинка активность Zn-ZSM-5 зависит от способа приготовления: ионообменные катализаторы проявляют более высокую активность, чем катализаторы, приготовленные способом пропитки. Авторы полагают, что в последнем случае образующиеся в больших количествах частицы оксида цинка могут блокировать доступ реагирующих молекул к внутрицеолитным активным центрам.

Большинство исследователей считает, что активными центрами в реакции дегидрирования алканов являются внутрицеолитные обменные

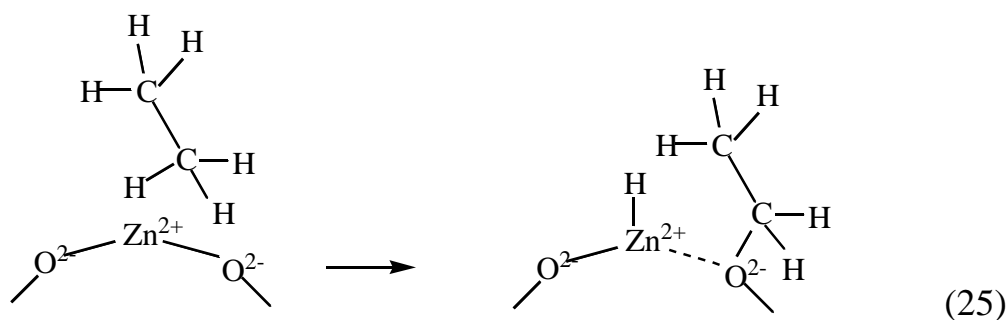
катионы цинка Zn^{2+} , связанные с анионами кислорода каркаса цеолита ($O^- - Zn^{2+} - O^-$) [89, 96, 258-260, 262, 263]. В то же время, Берндт с соавторами [264] предположили, что активными центрами являются гидроксидкатионы цинка $[Zn(OH)]^+$. Однако, в ИК спектрах цинксодержащих ZSM-5 полосы поглощения, которые можно было бы отнести к таким гидроксидкатионам, обнаружены не были. Бискарди [259] также показал, что структуры $[Zn(OH)]^+$ являются нестабильными, и если существуют, то разлагаются при нагревании.

Ван Сантен [265] и Яковлев [266] с соавторами рассмотрели возможность образования мостиковых оксокатионов цинка $[Zn-O-Zn]^{2+}$. Такие оксокатионы, как установили авторы путем квантовохимического моделирования, должны проявлять высокую активность в диссоциации водорода и легких парафинов. Пензиен с соавторами [267], основываясь на данных EXAFS, сделал заключение об образовании мостиковых $[Zn-O-Zn]^{2+}$ структур в цеолите ZnBEA. Белл с соавторами [268], однако, на основе квантовохимических расчетов пришел к заключению, что образование мостиковых оксоионов цинка из двух соседних гидроксидкатионов цинка $[Zn(OH)]^+$ - процесс сильно эндотермический и поэтому маловероятен.

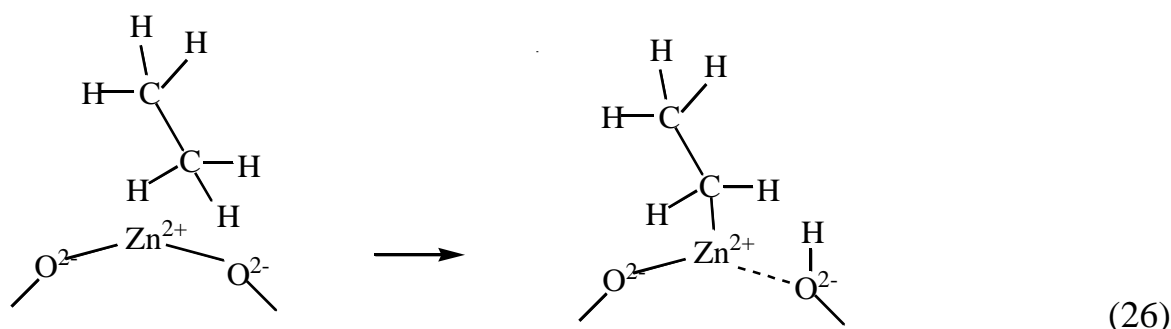
Казанский и Кустов с соавторами [93, 269] предположили, что активными центрами в активации водорода и низших алканов могут быть частицы оксида цинка ZnO. Казанский с соавторами [270], основываясь на результатах изучения формирования катионных центров в дегидратированном ZnNaY [271], также предположил, что в дегидратированных Zn-ZSM-5, в которых среднее расстояние между ближайшими алюминий-кислородными тетраэдрами существенно больше, чем в цеолите Y, частицы ZnO, образующиеся при дегидратации Zn-ZSM-5, более термостабильны и труднее взаимодействуют с кислотными протонами, чем в цеолите Y. Поэтому эти частицы, вероятнее всего, ответственны за каталитическую активность Zn-ZSM-5 в дегидрировании алканов. Такое предположение, однако, находится в

противоречии с экспериментальными результатами Сальцера с соавторами [81]. Кроме этого, Хаген [96] и Химсот с соавторами [262] провели каталитическое и структурное исследование образцов Zn-ZSM-5 методом спектроскопии К-края рентгеновского поглощения Zn, приготовленных тремя способами: водного ионного обмена, пропитки и твердофазной реакцией металлического цинка с HZSM-5. Последний способ приготовления позволяет избежать возможного образования кислород-содержащих структур (ZnO и $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$). Исследователи сделали вывод, что активными центрами в дегидрировании алканов являются внутрицеолитные обменные катионы цинка Zn^{2+} .

Каталитическая роль катионов цинка Zn^{2+} на первой стадии реакции дегидрирования заключается, как полагал Моул [258], в диссоциации алкана с образованием гидроксида цинка и карбениевого иона:



Такой же механизм предположил Хаген с соавторами [260]. Фраш и ван Сантен [271] провели квантово-химическое исследование дегидрирования этана на катионах Zn^{2+} в ZSM-5. Полученные результаты показали, что первой стадией реакции дегидрирования этана является “алкильный” разрыв С-Н связи этана ($\text{C}_2\text{H}_5^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$). Катион цинка при этом выступает акцептором алкильной группы:



Каталитический цикл “алкильной” активации состоит из трех элементарных стадий: (i) разрыв C-H связи этана на кислотно-основной паре $Zn^{2+}-O^{2-}$, (ii) образование этилена из алкильной группы, связанной с цинком, и гидрода цинка $Zn^{2+}-H$, и (iii) образование водорода из кислотной гидроксильной группы и водорода, связанного с цинком. Альтернативный механизм, первой стадией которого является “карбениевая” активация ($C_2H_5^{\delta+}-H^{\delta-}$), происходящая с образованием гидрода цинка, невыгоден, так как имеет слишком высокий активационный барьер (67,6 ккал/моль)

Кустов и Казанский с соавторами [93, 269], проводили изучение взаимодействия Zn-ZSM-5 с молекулами водорода, метана и этана. В ИК спектрах молекулярного водорода, адсорбированного при температуре кипения жидкого азота, наряду с полосами поглощения, характерными для водорода, возмущенного гидроксильными группами цеолита, были обнаружены низкочастотные полосы поглощения при 4015 и 3955 cm^{-1} . Полосу поглощения при 4015 cm^{-1} авторы отнесли к водороду, адсорбированному на обменных катионах Zn^{2+} . Полоса поглощения при 3955 cm^{-1} сдвинута в область низких частот на 208 cm^{-1} по сравнению с колебаниями свободных молекул водорода. Такой низкочастотный сдвиг в ИК спектрах водорода, адсорбированного на катионах в цеолитах, ранее не наблюдался. Поэтому авторы заключили, что полоса поглощения при 3955 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода может возникать в результате адсорбции водорода на кластерах оксида цинка, содержащих всего несколько ионов Zn^{2+} . В ИК спектрах метана, адсорбированного при

комнатной температуре на цеолит Zn-ZSM-5, наряду с полосами поглощения, характерными для физически адсорбированного метана, авторы наблюдали интенсивную низкочастотную полосу поглощения при 2805 см^{-1} . Эту полосу авторы также отнесли к колебаниям молекул метана, адсорбированных на кластерах оксида цинка. Нагревание цеолита в водороде при умеренно повышенных температурах приводило к исчезновению полосы при 3955 см^{-1} в спектре адсорбированного водорода и полосы при 2908 см^{-1} в спектре адсорбированного метана. Авторы объяснили это явление диссоциацией водорода на кислотно-основной паре $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$. Однако авторы не наблюдали образования гидридов цинка, как это происходит при диссоциации водорода на массивном оксиде цинка ZnO. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что цеолит ZSM-5, модифицированный цинком содержит очень сильные Льюисовские кислотные центры, способные к активации и диссоциации связей H-H и C-H.

Колягин с соавторами [273] исследовали активацию пропана на Zn-ZSM-5 и цинксодержащем силикалите методом ЯМР и ИК-спектроскопии. Они обнаружили образование пропила цинка и гидроксильных групп, отнесенных авторами к моногидроксилу цинка ZnOH. Авторы заключили, что активация и дегидрирование пропана происходят на кластерах оксида цинка. Следует отметить, что авторы изучали Zn-ZSM-5 с содержанием цинка в 5-6 раз превышающем обменную емкость используемого цеолита ZSM-5. Кроме этого, полоса поглощения в ИК спектрах цеолита Zn-ZSM-5, отнесенная авторами к O-H колебаниям ZnOH групп, совпадает с положением полосы поглощения, характерной для O-H колебаний некислотных гидроксильных Al-OH групп, связанных с внекаркасными Al-содержащими структурами [134, 146, 149, 150].

Алмутаири с соавторами [111] исследовал каталитическое поведение Zn-ZSM-5, приготовленного путем химического газофазного нанесения диметилцинка на HZSM-5. После нанесения диметилцинка образец

восстанавливали в водороде, так что избыток цинка удаляли вследствие испарения, и содержание цинка в образце соответствовало степени обмена, близкой к 100%. Такой образец содержал в основном изолированные катионы Zn^{2+} . Оказалось, что после окисления этого образца его начальная активность в дегидрировании пропана возрастает вдвое. Авторы объяснили такой эффект образованием кислородсодержащих комплексов цинка, более высокая активность которых связана с более высокой основностью кислорода в них. Эти комплексы, однако, оказались нестабильными и разлагались в процессе реакции, так что активность окисленного катализатора понижалась до активности исходного. К сожалению, авторы не обсуждают механизм образования кислородсодержащих комплексов цинка при окислении изолированных двухвалентных катионов цинка Zn^{2+} . Такое окисление предполагает разрыв связи катиона цинка с кислородом каркаса цеолита при взаимодействии с газообразным кислородом.

Таким образом, в литературе, посвященной исследованию природы цинксодержащих структур в Zn-ZSM-5 и их активности в каталитическом дегидрировании предельных углеводородов, в настоящее время имеются разные точки зрения на природу активных центров в этих цеолитах и механизм их каталитического действия. Это в некоторой мере может быть обусловлено тем фактом, что одновременно разные цинксодержащие формы, присутствующие в цинксодержащих катализаторах, могут проявлять активность (хотя и разную) в активации углеводородов.

Целью проведенных в настоящей главе исследований было выявление природы цинксодержащих структур в Zn-ZSM-5, ответственных за активацию водорода и алканов, а также установление механизма активации алканов.

Для исследования природы структур, способных активировать углеводороды и водород, использовали молекулярный водород и метан в качестве ИК тестов. Механизм активации алканов изучали на примере простейшего алкана – метана.

Для правильного отнесения полос поглощения в ИК спектрах адсорбированного водорода в работе исследовали образцы, приготовленные разными способами, с разным содержанием активного компонента (Zn) и с разным отношением Si/Al в каркасе ZSM-5.

3.2. ИК - спектроскопическое исследование адсорбции молекулярного водорода и метана на цинксодержащих цеолитах ZSM-5

3.2.1. Используемые в работе цеолиты и методы их исследования

Для приготовления цинксодержащих образцов в качестве исходных материалов использовали следующие цеолиты (аммонийные или водородные формы): ZSM-5 (Si/Al=15) и ZSM-5 (Si/Al=40) от Akzo Chemical, ZSM-5 (Si/Al=25) от Alsipenta и HNaY (приготовление описано в главе 2). Введение цинка в исходные цеолиты осуществляли тремя способами: водным ионным обменом, пропиткой и высокотемпературным взаимодействием водородной формы цеолита (HZSM-5) с парами металлического цинка (ХГН паров металлического цинка). Для приготовления образцов использовали азотнокислый цинк и металлический цинк марки ЧДА.

Ионный обмен аммонийной формы цеолита ZSM-5 проводили в водном растворе азотнокислого цинка (с концентрацией 0,2 М) при комнатной температуре. Обмен производили три раза по 8 часов каждый. После обмена образцы промывали в дистиллированной воде, высушивали сначала при комнатной температуре, затем при 390 К в течение 6 часов.

Пропитку водородной формы цеолитов проводили с использованием водного раствора азотнокислого цинка по влагоемкости. Перед пропиткой исходные цеолиты высушивали при 473 К в течение 8 часов. Пропитку проводили, добавляя раствор азотнокислого цинка по каплям, одновременно перемешивая. Полученные образцы высушивали при 393 К в течение 6-8

часов и прокаливали на воздухе при 773 К в течение 3 часов (скорость увеличения температуры 2⁰/мин). Перед проведением ИК измерений образцы, приготовленные ионным обменом или пропиткой (“пропиточные” образцы), подвергали термовакuumной обработке при требуемой температуре в вакуумной ампуле (гранулированные образцы с размером зерен 0,2-0,5 мм), снабженной отростком и окном из CaF₂ (описана в предыдущей главе).

Взаимодействие водородной формы цеолита с парами цинка проводили в вакуумной ампуле, изображенной на рисунке 21. Водородную форму

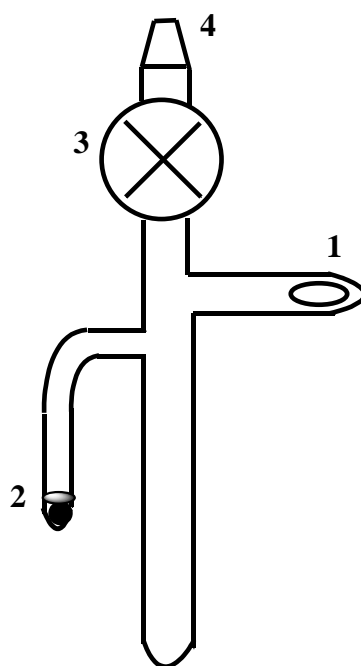


Рис. 21. Схема ампулы для приготовления Zn-ZSM-5 способом ХГН (взаимодействием водородной формы цеолита ZSM-5 с парами металлического цинка) и измерения ИК спектров диффузного отражения. 1 – отросток с окном из CaF₂; 2 – отросток с металлическим цинком; 3 – вакуумный кран; 4 – шлиф.

цеолита (гранулированный цеолит, с размером зерен 0,2-0,5 мм) загружали в основную часть ампулы и дегидратировали в вакууме сначала при 390 К в течение 2 часов, затем при 823 К в течение 2 часов (скорость нагрева от 390 до 773 К составляла 2 К/мин). После этого цеолит охлаждали до комнатной

температуры и пересыпали в отросток (2) с гранулой металлического цинка. В этой части ампулы цеолит с цинком нагревали до 773 К и выдерживали до окончания реакции паров металлического цинка с цеолитом, сопровождающейся выделением водорода. Выделяющийся водород собирали в ловушку с цеолитом NaX, охлаждаемую жидким азотом. Количество выделившегося водорода рассчитывали, исходя из давления и объема измерительной части вакуумной установки. Для удаления избытка цинка цеолит пересыпали в основную часть ампулы и грели в вакууме при 800 К в течение 2 часов. При этом непрореагировавший цинк возгонялся и оседал на стенках холодной части ампулы. В результате такого способа введения цинка в образцах оставался только цинк в форме компенсирующих обменных катионов, связанных только с кислородом каркаса цеолита.

Состав приготовленных образцов и способы введения цинка приведены в таблице 2. Количество цинка в образцах, приготовленных способами ионного обмена и ХГН, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

ИК-спектроскопическое изучение адсорбции молекулярного водорода, метана и монооксида углерода проводили в геометрии диффузного отражения и в геометрии пропускания. ИК спектры диффузного отражения измеряли по методике, описанной в главе 2. Водород адсорбировали как при 77 К, так и при комнатной и повышенных температурах (до 473 К). Метан адсорбировали при температурах от комнатной до 473 К. ИК спектры в геометрии пропускания измеряли с использованием кварцевой вакуумной кюветы, снабженной окнами из CaF₂. Для таких измерений образцы прессовали в тонкие таблетки (толщиной 10-15 мг/см²) и помещали в вакуумную кювету, где проводили термовакуумную обработку и адсорбцию водорода. Водород очищали от следов кислорода и воды как описано в предыдущей главе. Метан очищали многократными циклами замораживания (с последующим

вакуумированием) и размораживания над оттренированным цеолитом NaX в вакуумной установке.

Таблица 2

Список приготовленных образцов Zn-ZSM-5.

№		Способ приготовления	Si/Al	Содержание Zn (масс. %)	Zn/2Al Атомное отношение
1	Zn-ZSM-5	пропитка	15	1.0	≈0,3
2	Zn-ZSM-5	пропитка	25	1.0	≈0,5
3	Zn-ZSM-5	пропитка	25	2.0	≈1,0
4	Zn-ZSM-5	ионный обмен	25	0,8	≈0,4
5	Zn-ZSM-5	XГН Zn ⁰	25	1,9	≈1,0
6	Zn-ZSM-5	пропитка	40	1.0	≈0,8
7	Zn-ZSM-5	пропитка	40	2.0	≈1,6
8	Zn-ZSM-5	пропитка	40	4.0	≈3,2
9	Zn-ZSM-5	XГН Zn ⁰	40	1,2	≈1,0
10	ZnNaY	XГН Zn ⁰	2,4	12,5	≈0,8

3.2.2. Природа центров адсорбции и диссоциации водорода в цеолите Zn-ZSM-5

На рисунках 22-24 представлены ИКСДО исходных цеолитов HZSM-5 (с отношениями Si/Al в каркасе равными соответственно 15, 25 и 40) в области валентных колебаний гидроксильных групп. Спектры получены для образцов, дегидратированных в вакууме при температурах 573, 673, 773 и 873 К. Во всех спектрах наиболее интенсивная полоса поглощения при 3610 см⁻¹ характеризует валентные O-H колебания мостиковых (кислотных) OH групп [142-144]. Полоса при 3740 см⁻¹ принадлежит силанольным гидроксильным

группам Si-OH, расположенным на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Полоса поглощения при 3660 см^{-1} характеризует не кислотные гидроксильные группы в Al-OH, связанные с вне решеточными Al-содержащими структурами [134, 146, 149-151]. Широкие полосы в области $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к OH колебаниям кислотных гидроксильных групп, водородно-связанных с основным кислородом каркаса цеолита [145, 148]. Кроме этого, при невысоких температурах дегидратации (573-673 К), широкая полоса поглощения в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к O-H колебаниям кислотных гидроксильных групп, водородно-связанных с остаточными молекулами воды в полостях цеолита. Из рисунков видно, что увеличение температуры термовакuumной обработки цеолитов приводит, главным образом, к уменьшению интенсивности широкой полосы поглощения. Интенсивность полосы при 3610 см^{-1} , характеризующей OH колебания кислотных гидроксидов, изменяется лишь в небольшой степени даже при увеличении температуры вакуумирования до 873К.

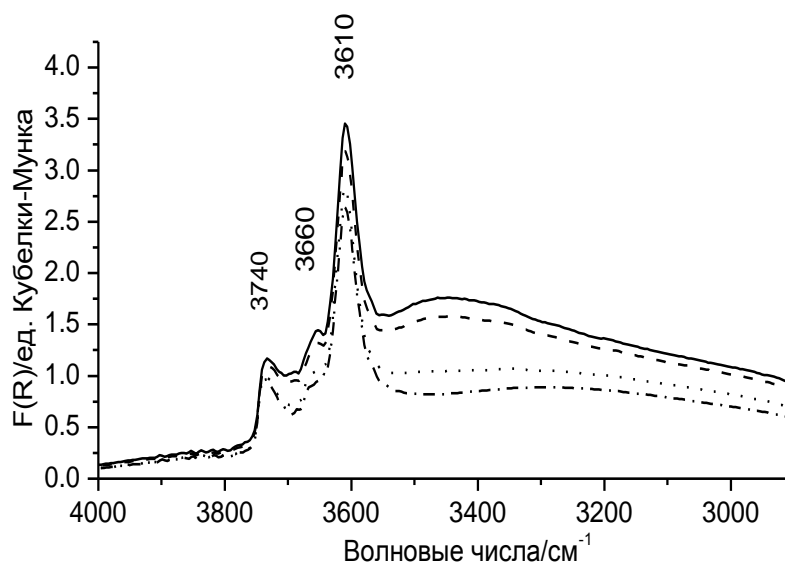


Рис. 22. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита HZSM-5 с Si/Al=15, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-·).

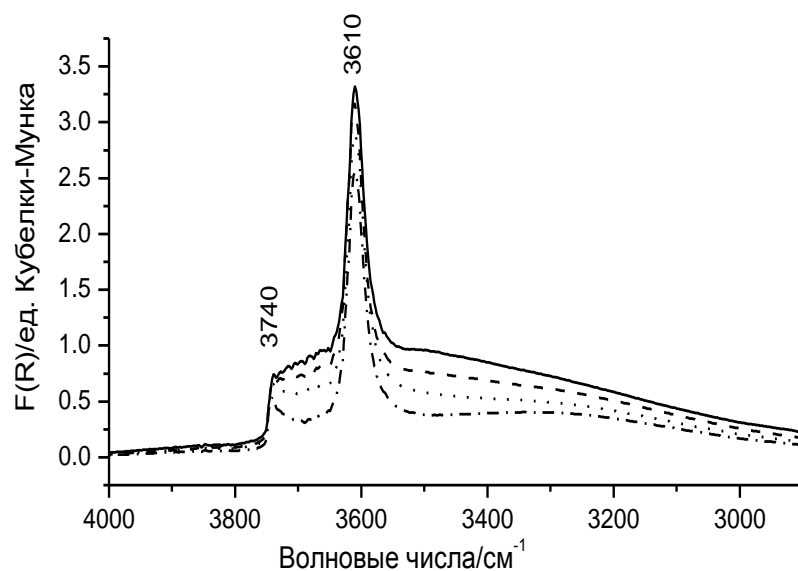


Рис. 23. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита HZSM-5 с Si/Al=25, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

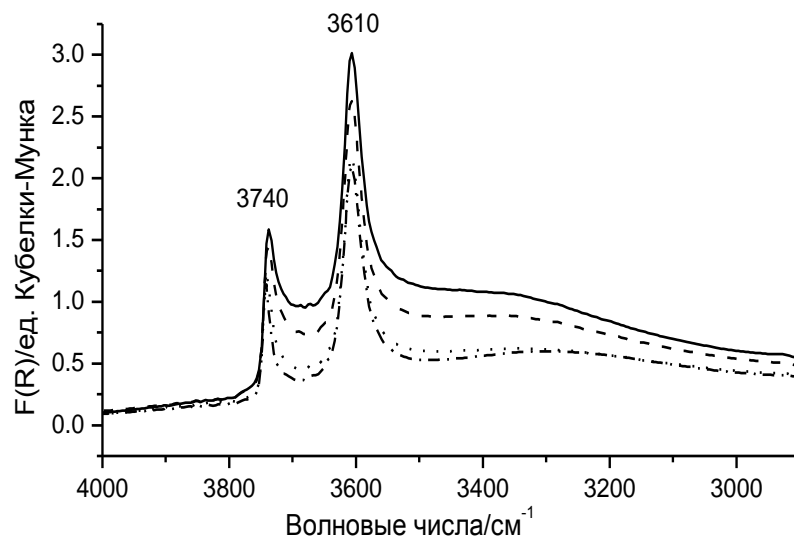


Рис. 24. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита HZSM-5 с Si/Al=40, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

Исходные водородные формы цеолитов были охарактеризованы с использованием низкотемпературной адсорбции молекулярного водорода. ИК спектры диффузного отражения молекулярного водорода, адсорбированного

при 77 К на HZSM-5, приведены на рисунках 25-27 для цеолитов с отношениями Si/Al равными 15, 25 и 40, соответственно. Спектры всех трех образцов похожи и представлены полосами поглощения при 4175, 4125, 4105 см^{-1} , а также широкой полосой поглощения в области 4030 см^{-1} . Полоса поглощения при 4105 см^{-1} ранее [157] была отнесена к Н-Н колебаниям молекул водорода, возмущенных кислотными гидроксильными группами. Полоса при 4125 см^{-1} возникает благодаря адсорбции водорода на силанольных гидроксильных группах. Слабая высокочастотная полоса при 4175 см^{-1} является высокочастотным сателлитом полосы при 4105 см^{-1} . Она характеризует составное колебание, являющееся суммой Н-Н колебания и низкочастотного колебания молекулы водорода относительно центра адсорбции. Широкая полоса поглощения около 4030 см^{-1} принадлежит молекулам водорода, адсорбированным на льюисовских кислотных центрах, возникающих в результате частичного дегидроксилирования цеолитов. Боровков [158] предположил, что эта полоса может относиться к водороду, адсорбированному на трехкоординированных ионах $\equiv\text{Si}^{4+}$. Одновременно с этой полосой может наблюдаться также полоса поглощения при 4010 см^{-1} , соответствующая молекулам водорода, координированным тригональными ионами алюминия. Из рисунков видно, что с увеличением температуры дегидроксилирования интенсивности полос поглощения при 4105 и 4125 см^{-1} в ИК спектрах адсорбированного водорода слегка уменьшаются, в то время как интенсивность полосы около 4030 см^{-1} растет. Вместе с этим, положение максимума полосы смещается в низкочастотную область. Так, у образцов, дегидроксилированных при 673 К, положение максимума низкочастотной полосы соответствует 4035 см^{-1} . При дальнейшем повышении температуры (до 873 К) максимум низкочастотной полосы смещается к 4030 см^{-1} . Кроме этого, становится заметным низкочастотное плечо около 4010-4000 см^{-1} (особенно в ИК спектре водорода, адсорбированного на HZSM-5 с Si/Al=15).

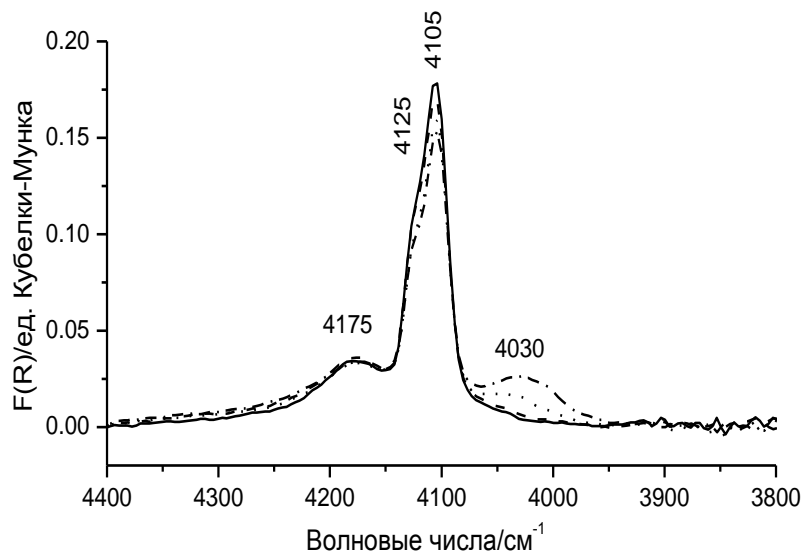


Рис. 25. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на цеолите HZSM-5 с Si/Al=15, вакуумированном при 573 (—), 673 (----), 773 (·····) и 873 К (-·-·-).

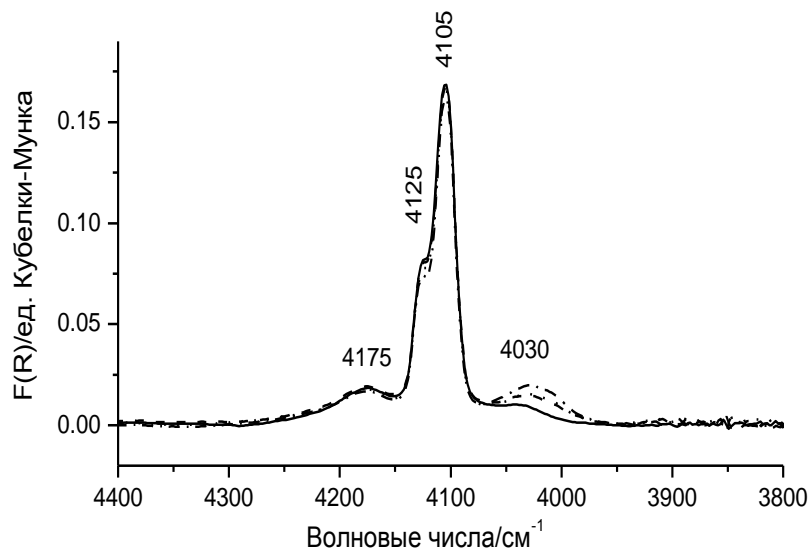


Рис. 26. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на цеолите HZSM-5 с Si/Al=25, вакуумированном при 573 (—), 673 (----), 773 (·····) и 873 К (-·-·-).

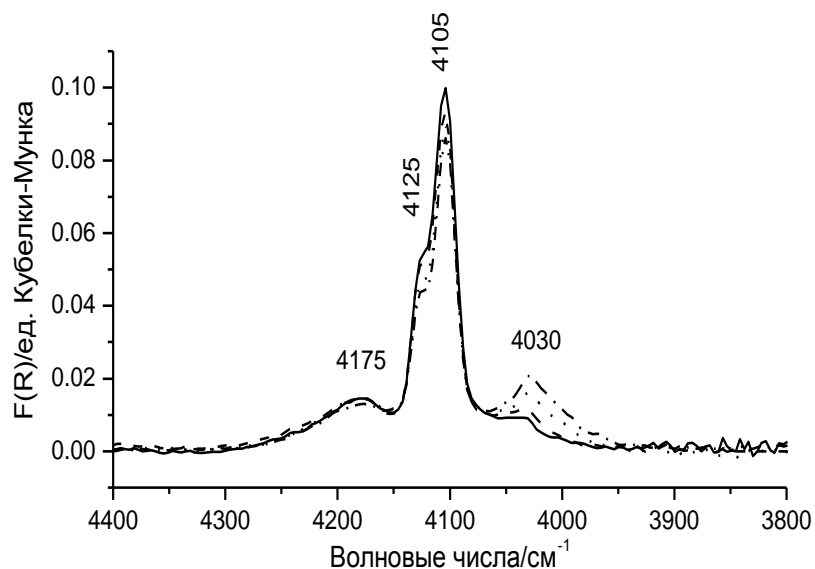


Рис. 27. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на цеолите HZSM-5 с Si/Al=40, вакуумированном при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

Появление такого плеча связано с образованием низкокоординированных ионов алюминия Al^{3+} и согласуется с результатами работ [157, 158] о формировании параллельно двух типов апротонных центров при дегидроксилировании высококремнистых цеолитов.

Рассмотрим теперь, как меняются ИК спектры гидроксильных групп и адсорбированного молекулярного водорода при введении цинка способом пропитки в охарактеризованные выше цеолиты HZSM-5.

На рисунках 28-30 приведены ИК спектры в области колебаний OH групп цинксодержащих цеолитов Zn-ZSM-5 с отношениями Si/Al, равными 15, 25 и 40, соответственно. Содержание цинка во всех образцах одинаково и равно 1 вес. %. Как и для исходных цеолитов HZSM-5, эти спектры были получены для образцов, дегидроксилированных в вакууме при разных температурах: 573, 673, 773 и 873 К. Можно видеть, что ИК спектры гидроксильных групп для Zn-ZSM-5 приведенного состава подобны спектрам гидроксильных групп исходных цеолитов. Однако, относительные

интенсивности полос поглощения при 3610 см^{-1} от кислотных ОН групп в ИК спектрах этих образцов несколько ниже, чем в ИК спектрах исходных цеолитов, и скорость уменьшения их интенсивности с увеличением температуры дегидроксилирования выше, чем для исходных цеолитов. Особенно это заметно для образца Zn-ZSM-5 с Si/Al=40, вакуумированного при 873 К. Таким образом, введение цинка в цеолиты HZSM-5 приводит к уменьшению концентрации кислотных гидроксильных групп. Такое уменьшение может быть объяснено замещением части кислотных протонов катионами цинка. Степень замещения кислотных протонов катионами Zn^{2+} увеличивается с увеличением температуры дегидроксилирования цеолитов, что согласуется с результатами, полученными для ионообменного ZnNaY, описанными в предыдущей главе. Следует, однако, обратить внимание, что несмотря на то, что содержание цинка в последнем образце (Zn-ZSM-5, Si/Al=40, 1 масс. % Zn) составляет 80% от теоретически необходимого для полного замещения кислотных гидроксильных групп, интенсивность полосы поглощения от кислотных гидроксильных групп в ИК спектре этого образца всего в 1,5-2 раза ниже, чем в исходном цеолите HZSM-5. Более того, увеличение содержания цинка до 2 и даже 4 весовых процентов не приводит к полному исчезновению кислотных гидроксильных групп даже при вакуумировании образца при 873 К. Это можно видеть из рисунка 31, на котором сопоставлены ИК спектры HZSM-5 и Zn-ZSM-5 (Si/Al=40) с содержанием цинка 1, 2 и 4 масс. %, дегидроксилированных при 873 К. Таким образом, при введения цинка в ZSM-5 способом пропитки не удастся достичь полного замещения кислотных протонов катионами цинка даже при избыточном количестве цинка. А это значит, что в цинксодержащих образцах, приготовленных таким способом, часть введенного цинка остается в виде частиц оксида цинка ZnO, которые вероятнее всего располагаются на внешней поверхности цеолита.

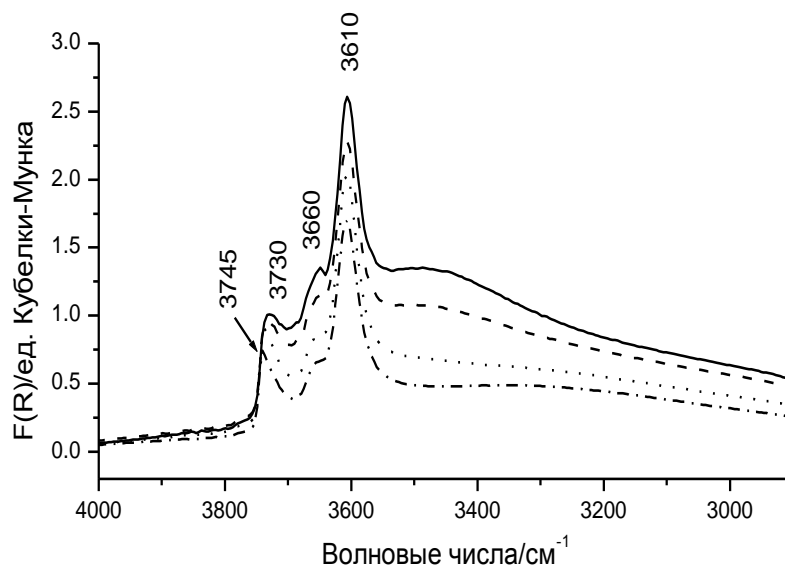


Рис. 28. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита Zn-ZSM-5 (Si/Al=15), приготовленного способом пропитки, с содержанием цинка 1,0 масс. %, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

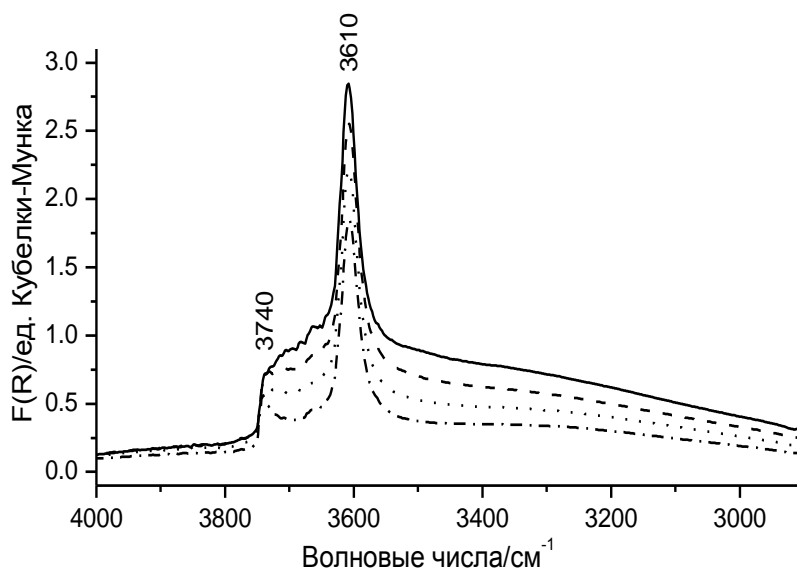


Рис. 29. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита Zn-ZSM-5 (Si/Al=25), приготовленного способом пропитки, с содержанием цинка 1,0 масс. %, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

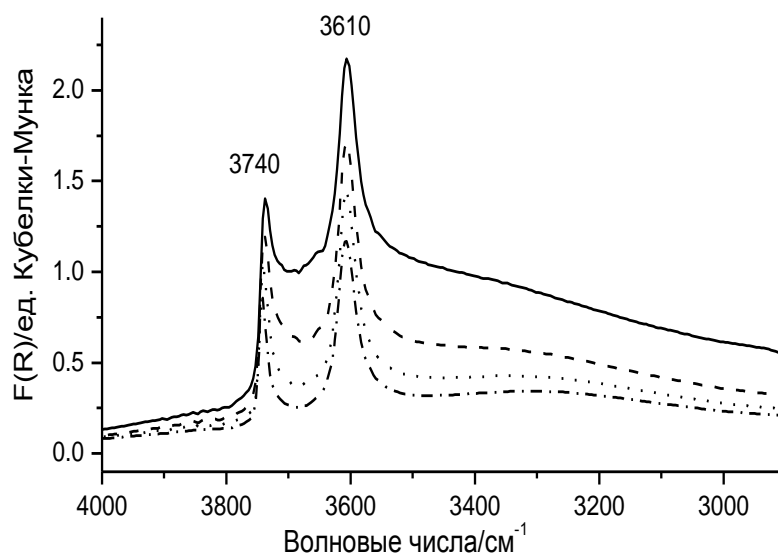


Рис. 30. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолита Zn-ZSM-5 (Si/Al=40), приготовленного способом пропитки, с содержанием цинка 1,0 масс. %, вакуумированного при 573 (—), 673 (----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-).

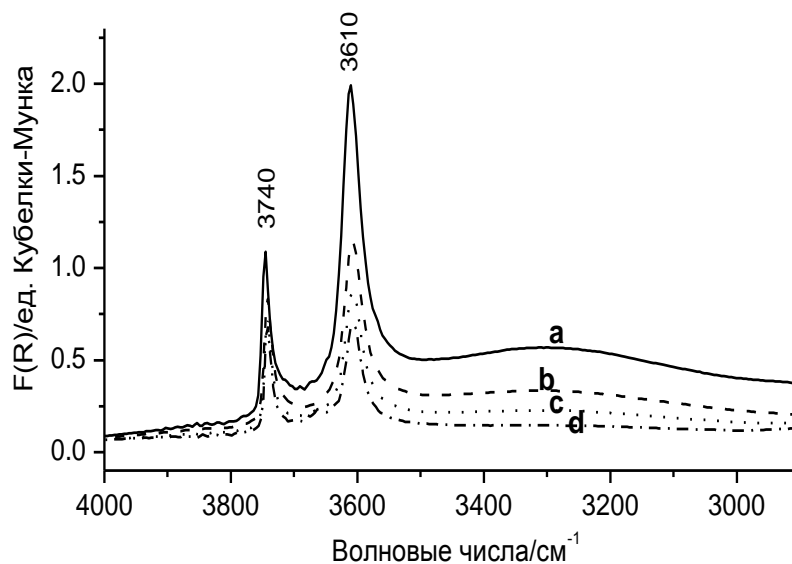


Рис. 31. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп цеолитов: HZSM-5 (Si/Al=40) (a) и “пропиточных” Zn-ZSM-5 (Si/Al=40) с содержанием цинка 1,0, 2,0 и 4,0 масс. % (b, c и d, соответственно), вакуумированных при 873 К.

На рисунках 32-34 представлены ИК-спектры водорода, адсорбированного на цинксодержащих цеолитах Zn-ZSM-5 с отношениями Si/Al в каркасе, равными соответственно 15, 25 и 40, и одинаковым содержанием цинка, равным 1 масс.%. Спектры получены для образцов, прогретых в вакууме при температурах 573, 673, 773 и 873 К. Во всех этих спектрах, как и в спектрах водорода, адсорбированного на исходные HZSM-5, присутствуют полосы поглощения при 4105, 4125 и 4175 см^{-1} , а также при 4030 см^{-1} (в спектре Zn-ZSM-5 с Si/Al=40). Помимо этих полос в ИК спектрах водорода, адсорбированного на цинксодержащих цеолитах, появляются две полосы поглощения в низкочастотной области приблизительно при 4000-4010 см^{-1} и 3940-3955 см^{-1} . Интенсивности этих полос растут при увеличении температуры вакуумирования цеолитов. Параллельно с этим интенсивности полосы при 4105 см^{-1} , уменьшаются. Следует отметить, что уменьшение интенсивностей этой полосы с ростом температуры дегидроксилирования происходит заметно быстрее, чем в случае исходных водородных форм HZSM-5 (рис. 25-27). Присутствие двух низкочастотных полос поглощения свидетельствует о существовании по меньшей мере двух типов центров адсорбции водорода, связанных с присутствием цинка в исследуемых Zn-ZSM-5. Увеличение концентрации цинка в цеолите сопровождается увеличением интенсивности низкочастотных полос поглощения. Это видно из рисунка 35, на котором приведены ИК спектры водорода, адсорбированного на Zn-ZSM-5 (Si/Al=40) с разным содержанием цинка (1,0, 2,0 и 4,0 масс. %). Помимо увеличения интенсивности полос поглощения при 4000 и 3934 см^{-1} с увеличением содержания цинка наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 4030 см^{-1} от молекул H_2 , адсорбированных на льюисовских кислотных центрах, образующихся в результате дегидроксилирования цеолита. Так как появление полосы поглощения при 4030 см^{-1} связано с дегидроксилированием цеолита, то такое уменьшение ее интенсивности в ИК спектрах H_2 , адсорбированного при 77 К на Zn-ZSM-5, можно объяснить

уменьшением концентрации ОН групп при увеличении содержания цинка, что указывает на их замещение катионами Zn^{2+} .

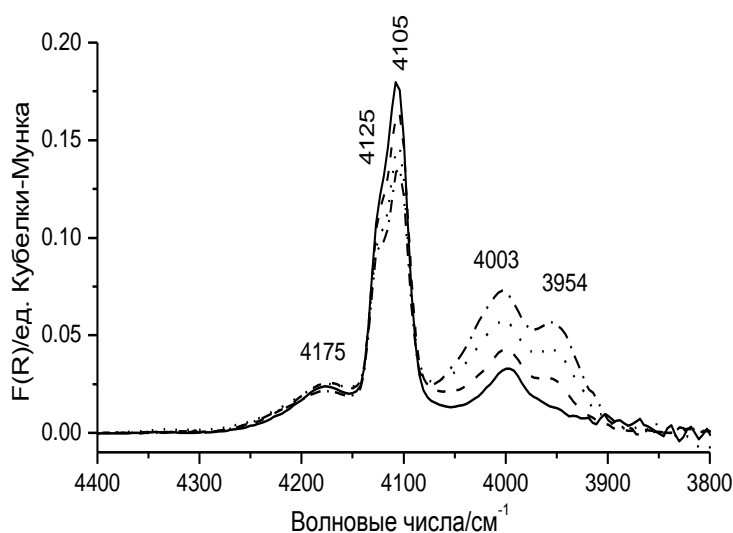


Рис. 32. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Zn-ZSM-5, приготовленном способом пропитки (Si/Al=15, 1,0 масс. % Zn), вакуумированном при 573 (—), 673 (-----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-·).

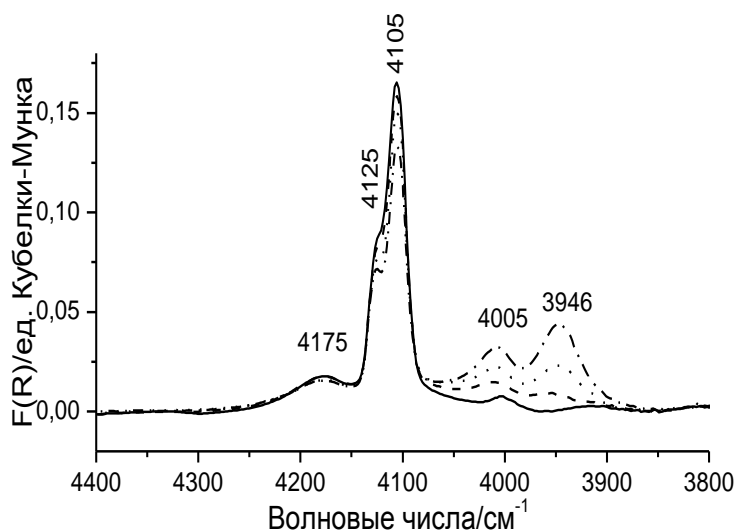


Рис. 33. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Zn-ZSM-5, приготовленном способом пропитки (Si/Al=25, 1,0 масс.% Zn), вакуумированном при 573 (—), 673 (-----), 773 (.....) и 873 К (-·-·-·).

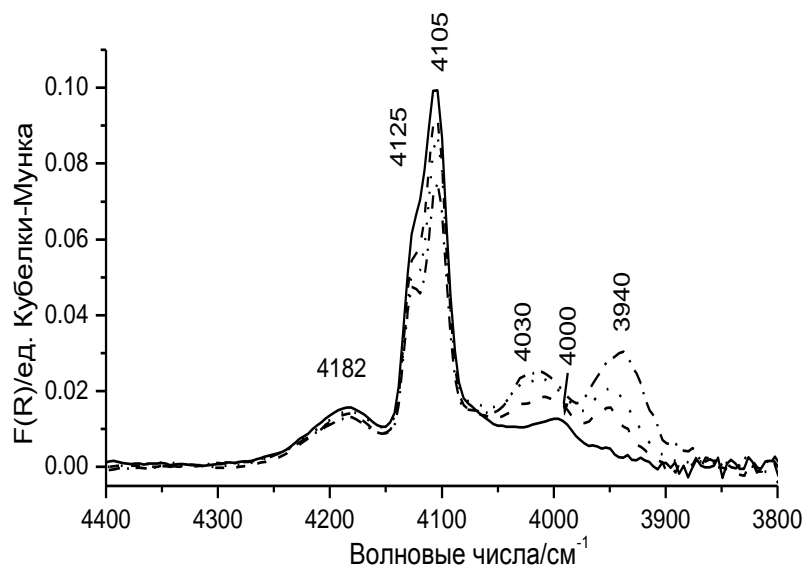


Рис. 34. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и равновесном давлении 100 Торр на Zn-ZSM-5, приготовленном способом пропитки (Si/Al=40, 1,0 масс.% Zn), вакуумированном при 573 (—), 673 (-----), 773 (·····) и 873 К (-·-·-·-).

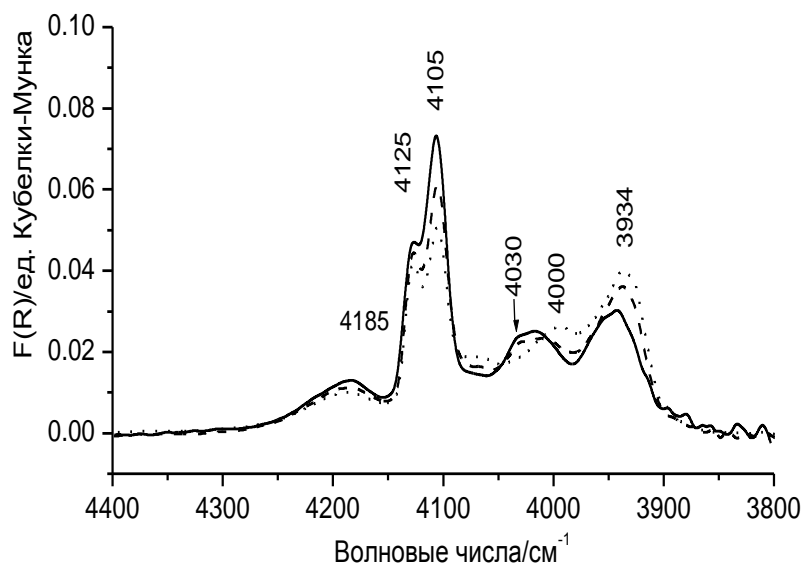


Рис. 35. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и равновесном давлении 100 Торр на образцах Zn-ZSM-5, приготовленных способом пропитки (Si/Al=40, вакуумированном при 873 К, с разным содержанием цинка 1,0 (—), 2,0 (-----) и 4,0 масс.% (·····),

Полосы поглощения при $4000-4010\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах адсорбированного водорода на цинксодержащих Zn-ZSM-5 вероятнее всего принадлежат молекулам водорода, координированных обменными катионами Zn^{2+} . Подобное отнесение было ранее сделано в работах Казанского и Кустова с соавторами [93, 269]. Кроме того, положение этой полосы близко к положению полосы поглощения при 4037 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного на катионах цинка в цинксодержащем цеолите Y (глава 2, стр. 77). Отнесение наиболее низкочастотных полос поглощения в области $3930-3955\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах водорода более проблематично. Согласно исследованиям Казанского и Кустова [93], центры адсорбции водорода, характеризуемые полосой поглощения при 3955 см^{-1} в ИК спектре H_2 , адсорбированного на Zn-ZSM-5 при 77 K , являются активными в диссоциативной адсорбции метана и этана [93], так как они исчезают после прогрева Zn-ZSM-5 в присутствии этих газов. Такими центрами, как предположили Казанский и Кустов, могут являться катионы цинка Zn^{2+} в составе кластеров оксида цинка, локализованных в каналах цеолита. Помимо этого, нельзя исключить, что такими центрами могут быть мостиковые оксокатионы $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ существование которых предполагали некоторые исследователи [265-268].

Для правильного отнесения низкочастотной полосы поглощения в области $3935-3955\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах адсорбированного водорода важно проанализировать поведение этих спектров вместе с поведением спектров кислотных гидроксильных групп в зависимости от концентрации вводимого цинка, температуры термовакuumной обработки, а также в зависимости от способа введения катионов цинка в цеолит.

Положим, что полоса поглощения при $3935-3955\text{ см}^{-1}$ характеризует катионы цинка в составе кластеров оксида цинка (согласно [93]), локализованных в каналах цеолита. Изучение низкотемпературной адсорбции водорода на Zn-ZSM-5, приготовленном способом водного ионного обмена

(образец 4 в Табл.2), однако показывает, что при таком способе приготовления в ИК спектре адсорбированного водорода присутствуют те же полосы поглощения, что и в образцах, приготовленных способом пропитки. Это видно из сопоставления ИК спектров цеолита Zn-ZSM-5 (Si/Al=25), приготовленного ионным обменом, (рис. 36) с ИК спектром водорода, адсорбированного на “пропиточном” Zn-ZSM-5 (рис. 34). Изменения в ИК

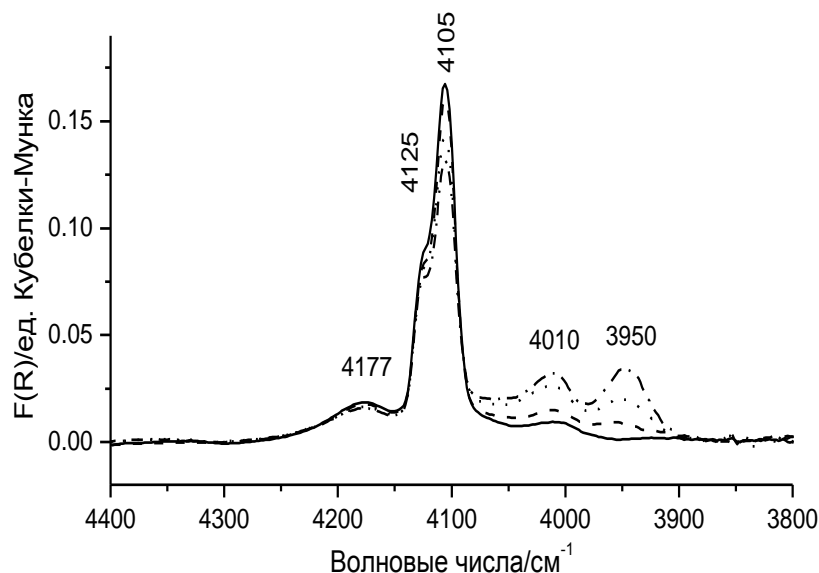


Рис. 36. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на цеолите Zn-ZSM-5 (Si/Al=25, 0,8 масс.% Zn), приготовленном способом водного ионного обмена, вакуумированном при 573 (—), 673 (-----), 773 (·····) и 873 К (·-·-·-·).

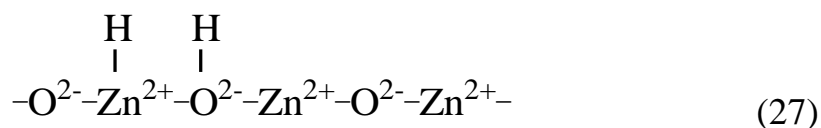
спектрах водорода, адсорбированного на образец Zn-ZSM-5, приготовленный способом водного ионного обмена, при увеличении температуры дегидроксилирования (а именно, возрастание интенсивности низкочастотных полос поглощения, связанных с адсорбцией водорода на цинксодержащих структурах), с одной стороны, аналогичны изменениям в ИК спектрах водорода, адсорбированного на “пропиточный” образец Zn-ZSM-5, а с другой – изменениям в ИК спектре водорода, адсорбированного на ZnNaY (рис. 15). Такое сходство позволяет предположить, что во всех случаях центрами

адсорбции, характеризуемыми низкочастотными полосами в ИК спектрах адсорбированного водорода, являются компенсирующие обменные катионы Zn^{2+} , связанные с кислородом цеолитного каркаса, а не катионы в составе кластеров оксида цинка. Действительно, согласно результатам, описанным в предыдущей главе, с увеличением температуры термовакuumной обработки содержание частиц оксида цинка должно уменьшаться, а количество катионных центров Zn^{2+} , напротив, возрастать. Более того, согласно результатам главы 2, наноразмерные частицы ZnO в полостях ZnNaY не проявляются в ИК спектрах адсорбированного водорода.

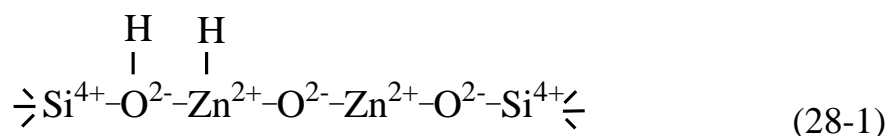
Далее, дополнительная информация о природе центров адсорбции молекулярного водорода в Zn-ZSM-5 может быть получена из исследования активации и диссоциации водорода на этих центрах. На рисунке 37 приведены ИК спектры молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К на «пропиточном» Zn-ZSM-5 (Si/Al=40, 4,0 масс. % Zn), подвергнутом дегидроксилированию в вакууме при 873 К, а также спектры молекулярного водорода, адсорбированного на этот же образец после выдерживания в водороде при комнатной температуре и при 373 К. Из рисунка можно видеть, что при выдерживании образца в водороде центры Zn^{2+} , характеризующиеся полосой поглощения при 3934 см^{-1} , разрушаются. Такое разрушение может происходить в результате диссоциации на них молекул водорода.

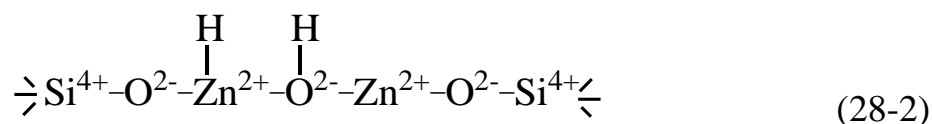
Диссоциация водорода на различных возможных структурах, содержащих катионные центры Zn^{2+} , может происходить согласно следующим схемам:

на кластерах оксида цинка:



на мостиковых оксокатионах $[-\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}]^{2+}$:





на изолированных обменных катионах Zn^{2+} :

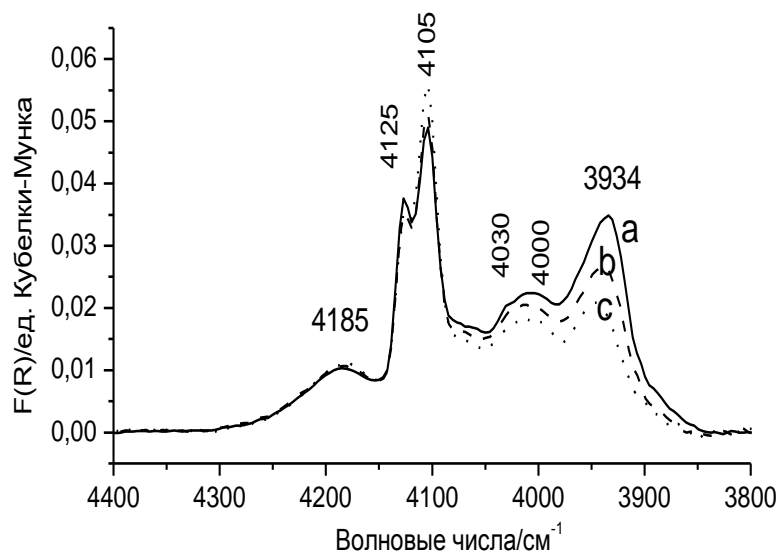
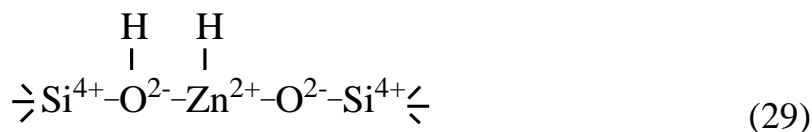


Рис. 37. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на цеолите Zn-ZSM-5 (Si/Al=40, 4,0 масс.% Zn), приготовленном способом пропитки, вакуумированном при 873 К (a); после выдерживания в водороде при комнатной температуре в течение 12 часов (b); после выдерживания в водороде при 373 К в течение 1 часа (c).

При диссоциации водорода на частицах оксида цинка (схема 27) и при диссоциации водорода на оксокатионах цинка по схеме (28-2) наряду с образованием гидроксида цинка должно происходить образование гидроксильной группы, связанной с соседним катионом цинка: Zn-OH. При диссоциации водорода на оксокатионах по схеме (28-1), а также при диссоциации водорода на изолированных обменных катионах Zn^{2+} (29) должно происходить образование катиона гидроксида цинка и кислотной гидроксильной группы цеолита.

Для исследования образования гидридов цинка в процессе диссоциации молекулярного водорода на «пропиточном» Zn-ZSM-5 был использован образец с содержанием цинка 4 масс.%, в котором вследствие избыточного содержания цинка могут присутствовать как обменные катионы Zn^{2+} , так и частицы ZnO. ИК исследования образца проводили в геометрии пропускания, так как в геометрии диффузного отражения регистрация слабых полос поглощения в области ниже 2000 см^{-1} затруднена вследствие сильного поглощения обусловленного колебаниями каркасом цеолита. ИК спектры продуктов диссоциации водорода и дейтерия, адсорбированных на Zn-ZSM-5 при комнатной температуре показаны на рисунке 38.

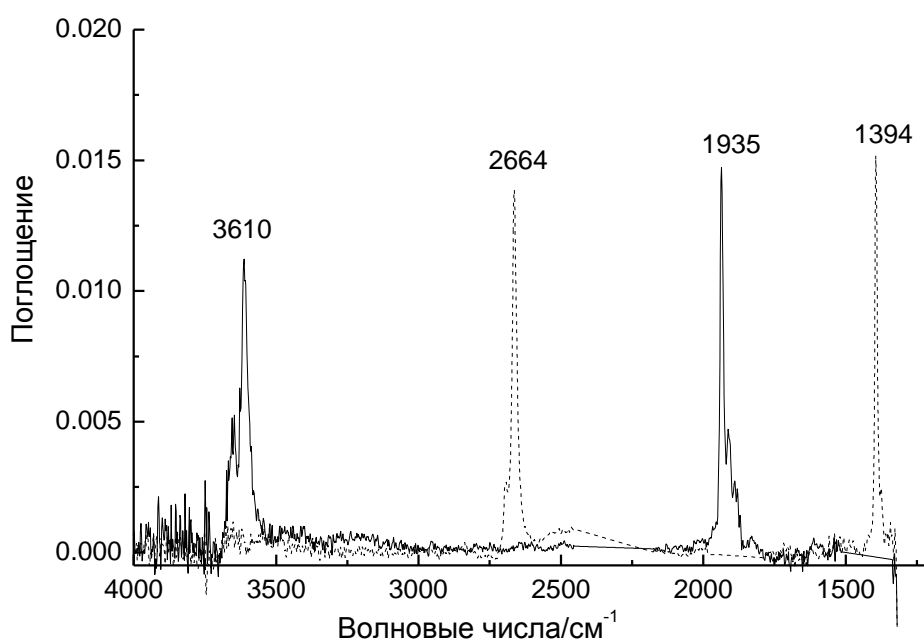


Рис. 38. ИК спектры продуктов диссоциации водорода (сплошная линия) и дейтерия (штриховая линия), адсорбированных при комнатной температуре и равновесном давлении 50 Торр на Zn-ZSM-5, приготовленный способом пропитки (Si/Al=40; 4,0 масс.% Zn) и вакуумированный при 823 К.

Из рисунка видно, что адсорбция водорода на Zn-ZSM-5 при комнатной температуре приводит к появлению двух полос поглощения: 1935 см^{-1} и 3610 см^{-1} , а адсорбция дейтерия – полос поглощения при 2664 см^{-1} и 1394 см^{-1} . Полоса поглощения при 3610 см^{-1} в спектре адсорбированного водорода совпадает с

полосой поглощения от кислотных гидроксильных групп в HZSM-5. Полоса поглощения при 1935 см^{-1} отнесена нами к колебаниям Zn-H гидрида цинка. Полосы поглощения при 2664 и 1394 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного дейтерия соответствуют колебаниям O-D кислотных дейтероксильных групп и Zn-D дейтерида цинка. Значения частот колебаний Zn-H и Zn-D весьма примечательны: они значительно выше, чем соответствующие значения 1706 - 1708 и 1231 см^{-1} , полученные ранее для диссоциативной адсорбции водорода и дейтерия на массивном оксиде цинка [249, 274]. Этот результат позволяет заключить, что диссоциативная адсорбция водорода и дейтерия происходит не на кластерах оксида цинка, а на катионных структурах Zn^{2+} , связанных с каркасом цеолита. Такой же вывод можно сделать на основании значений частот колебаний OH и OD групп, возникающих в результате диссоциации водорода и дейтерия на Zn-ZSM-5, равных 3610 и 2664 см^{-1} , соответственно. Эти значения существенно отличаются от частот колебаний OH и OD групп на поверхности ZnO (и равных 3495 и 2585 см^{-1} соответственно) и соответствуют частотам колебаний кислотных OH групп.

Таким образом, тот факт, что уменьшение интенсивности наиболее низкочастотной полосы поглощения в ИК спектре водорода при 3934 см^{-1} (рис. 38), адсорбированного при 77 K на Zn-ZSM-5 после выдерживания его в водороде при комнатной температуре, сопровождается появлением гидридов цинка и кислотных OH групп, позволяет отнести эту полосу к адсорбции водорода на компенсирующих катионах Zn^{2+} , а не на частица ZnO. Если полоса поглощения при 4000 - 4010 см^{-1} , как обсуждалось выше, характеризует изолированные обменные катионы Zn^{2+} , то такие катионы, подобно катионам Zn^{2+} в ZnY, вероятнее всего замещают близко расположенные кислотные протоны, находящиеся в одном пяти- или шестичленном кольце каркаса цеолита. Вероятность того, что в каркасе цеолита ZSM-5 два кислотных протона (и соответственно, два алюминий-кислородных тетраэдра, отрицательные заряды которых компенсируют катионы цинка) находятся в

одном пяти- или шестичленном структурном кольце ZSM-5 значительно ниже, чем в цеолите Y. С ростом отношения Si/Al в ZSM-5 эта вероятность уменьшается. Очевидно, что доля таких центров в ZSM-5 с Si/Al=15 существенно выше, чем в ZSM-5 с Si/Al=40. Действительно, в ИК спектрах H₂, адсорбированного на Zn-ZSM-5 с Si/Al=15 относительная интенсивность полосы поглощения при 4003 см⁻¹ заметно выше, чем полосы при 3954 см⁻¹ (рис. 32). Напротив, в ИК спектрах H₂, адсорбированного на Zn-ZSM-5 с Si/Al=25 и Si/Al=40 относительная интенсивность полосы поглощения при 4000-4010 см⁻¹ заметно ниже, чем полосы при 3940-3945 см⁻¹ (рис. 33-34). Полоса поглощения в области 3935-3955 см⁻¹ в ИК спектрах H₂, адсорбированного на цеолитах Zn-ZSM-5 при 77К, с учетом этого, может характеризовать некие катионные структуры Zn²⁺, компенсирующие отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров, удаленных друг от друга в каркасе цеолита и находящихся в разных структурных кольцах (пятичленных или шестичленных). Такими катионными структурами могут быть либо изолированные обменные катионы Zn²⁺, либо предполагавшиеся в работах [265-268] мостиковые оксокатионы [Zn-O-Zn]²⁺. Диссоциация водорода на таких оксокатионах может протекать согласно схемам (28-1) и (28-2). Диссоциация водорода на оксокатионах цинка согласно схеме (28-1) может объяснить появление полос 3610 и 1935 см⁻¹ при выдерживании Zn-ZSM-5 в водороде при умеренно повышенных температурах. Однако, как обсуждалось в предыдущем разделе настоящей главы, существование таких мостиковых оксокатионов противоречит результатам Хагена и Рёсснера с соавторами [96, 262], исследовавшим Zn-ZSM-5, приготовленные твердофазным ионным обменом HZSM-5 с металлическим цинком. Таким образом, наиболее низкочастотная полоса поглощения при 3940-3955 см⁻¹ в ИК спектре молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К на Zn-ZSM-5 вероятнее всего характеризует изолированные катионы Zn²⁺, компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе

цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Так что диссоциация водорода, по-видимому, происходит на таких катионных центрах. Для окончательного подтверждения этого предположения была изучена адсорбция водорода на Zn-ZSM-5, приготовленном высокотемпературным взаимодействием водородной формы цеолита ZSM-5 с парами цинка в вакууме. Такой способ приготовления позволяет исключить формирование катионных структур, содержащих внекаркасный кислород, то есть образование как частиц оксида цинка, так и оксокатионов цинка с мостиковым кислородом. ИК спектр молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К на Zn-ZSM-5, приготовленный таким способом, приведен на рисунке 39 (штриховая линия). Спектр состоит в основном из трех полос поглощения: полосы при 4125 см^{-1} , принадлежащей колебаниям молекул водорода, возмущенных силанольными гидроксильными группами, и полос при 4010 и 3938 см^{-1} , возникающих благодаря возмущению молекул водорода катионами цинка Zn^{2+} . Полоса поглощения при 4105 см^{-1} , присутствующая в ИК спектре водорода, адсорбированного на HZSM-5, и отвечающая адсорбции молекул водорода на кислотных гидроксильных группах, в спектре Zn-ZSM-5, приготовленного взаимодействием паров цинка с HZSM-5, отсутствует. Полосы поглощения при 4010 и 3938 см^{-1} подобны полосам поглощения в ИК спектрах Zn-ZSM-5, приготовленных как способом пропитки, так и способом водного ионного обмена. Этот факт позволяет, таким образом, однозначно отнести наиболее низкочастотную полосу поглощения в ИК спектрах молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К на Zn-ZSM-5, в области $3935\text{-}3955\text{ см}^{-1}$, как и полосу поглощения в области $4000\text{-}4010\text{ см}^{-1}$, колебаниям молекул водорода, взаимодействующих с изолированными обменными катионами Zn^{2+} . Таким образом, две низкочастотные полосы поглощения в области $4000\text{-}4010\text{ см}^{-1}$ и $3935\text{-}3955\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре молекулярного водорода, адсорбированного при низких температурах на Zn-ZSM-5, характеризуют два типа изолированных обменных катионов Zn^{2+} .

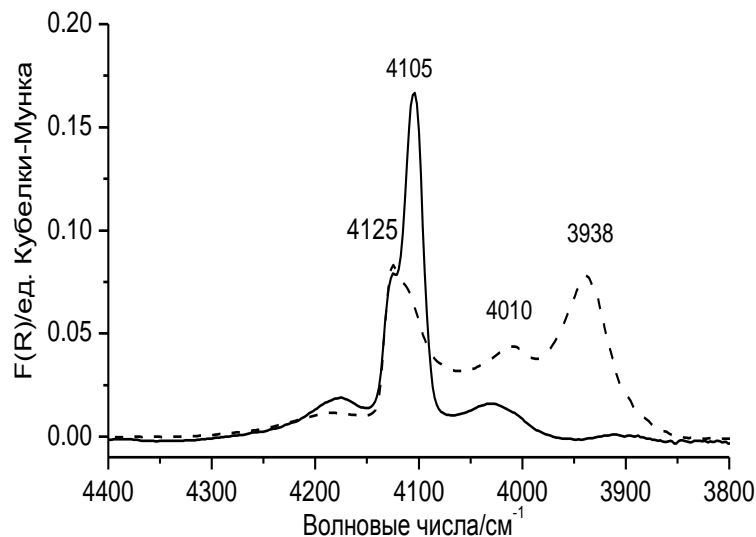
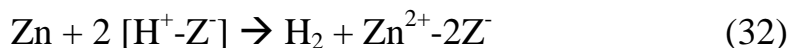


Рис. 39. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на HZSM-5 (Si/Al=25), вакуумированного при 823 К (сплошная линия) и Zn-ZSM-5 полученного взаимодействием паров цинка с тем же HZSM-5 (штриховая линия).

Интересно отметить, что отсутствие полосы поглощения при 4105 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К на данный образец Zn-ZSM-5, свидетельствует о полном замещении кислотных протонов, присутствовавших в исходном HZSM-5, катионами цинка Zn^{2+} . Действительно, это также следует из рисунка 40, на котором приведены ИК спектры гидроксильных групп исходного цеолита HZSM-5 (Si/Al=25), дегидратированного в вакууме при 823 К, и Zn-ZSM-5, полученного в результате высокотемпературного взаимодействия HZSM-5 с парами Zn. Эти спектры отчетливо демонстрируют, что реакция HZSM-5 с парами цинка полностью разрушает кислотные гидроксильные группы, характеризуемые как узкой полосой при 3610 см^{-1} , так и широкой полосой (от водородно-связанных гидроксильных групп) в области $3000\text{-}3500\text{ см}^{-1}$. Из приведенных спектров также видно, что силанольные гидроксильные группы не участвуют во взаимодействии с цинком. Полное количественное замещение кислотных гидроксильных групп катионами цинка было подтверждено также

результатами измерения количества выделяющегося водорода, а также результатами химического анализа полученного Zn-ZSM-5 на содержание цинка (Табл. 2). Эти результаты дают молярное отношение Zn/H₂ весьма близкое к 1 (0.97), что указывает на замещение одним катионом цинка двух кислотных протонов согласно уравнению:



(Z обозначает кислород каркаса цеолита).

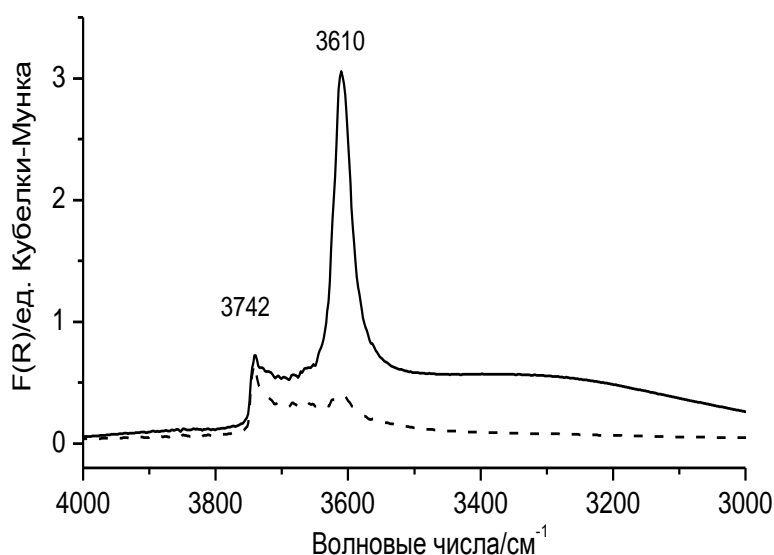


Рис. 40. ИКСДО в области валентных колебаний ОН групп цеолита HZSM-5 (Si/Al-25), вакуумированного при 823 К (сплошная линия) и Zn-ZSM-5 полученного взаимодействием паров цинка с тем же HZSM-5 (штриховая линия).

Таким образом, в результате взаимодействия паров цинка с HZSM-5 в вакууме происходит замещение двух кислотных протонов одним атомом цинка и образование компенсирующих обменных катионов Zn²⁺ связанных только с анионами кислорода каркаса цеолита.

Существенное отличие частот колебаний молекул водорода, адсорбированных на разных изолированных катионах Zn²⁺, очевидно, связано с различной локализацией этих катионов и, соответственно, с разной геометрией их окружения. Действительно, электрическое поле создаваемое

катионами Zn^{2+} , связанными с близкорасположенными алюминий-кислородными тетраэдрами может быть значительно скомпенсировано полем близкорасположенных отрицательных анионов основного кислорода. Напротив, очевидно, что необходимость компенсировать отрицательные заряды удаленных алюминий-кислородных тетраэдров приводит к меньшей локальной скомпенсированности поля катионов Zn^{2+} вследствие необычной геометрии этих центров, характеризующейся возможной большей «выпяченностью» катионов Zn^{2+} в канальную полость цеолита и, как следствие, их координационной ненасыщенностью и электрофильностью. Электрическое поле вблизи таких катионов Zn^{2+} значительно сильнее, чем вблизи катионов, связанных с близкорасположенными алюминий-кислородными тетраэдрами. Такое различие приводит к разной способности двух типов катионов Zn^{2+} возмущать молекулы водорода, адсорбированного при низких температурах, и в разной способности диссоциативно адсорбировать молекулярный водород.

Более детальное исследование диссоциации молекул водорода на катионах цинка в ZSM-5 было проведено нами на цинксодержащем ZSM-5, приготовленном высокотемпературным взаимодействием HZSM-5 с парами цинка, так как он содержит максимальное теоретически возможное количество центров Zn^{2+} , что позволяет получить наиболее интенсивный сигнал от образующихся гидридов цинка в ИК спектре образца. На рисунке 41 показан ИК спектр водорода, диссоциативно адсорбированного на таком образце в области колебаний Zn-H гидроксида цинка (рис. 41 а) и в области колебаний гидроксильных групп (рис. 41 б). Из рисунка можно видеть, что, как и в случае «пропиточного» Zn-ZSM-5 (Si/Al=40), адсорбция водорода при комнатной и умеренно повышенных температурах приводит к его диссоциации с образованием катионов гидроксида цинка (п.п. 1935 см^{-1}) и кислотных гидроксильных групп (п.п. 3610 см^{-1}). С увеличением температуры адсорбции интенсивность п.п. при 1935 и 3610 см^{-1} , а следовательно,

концентрация катионов гидроксида цинка и кислотных гидроксильных групп в образце возрастает.

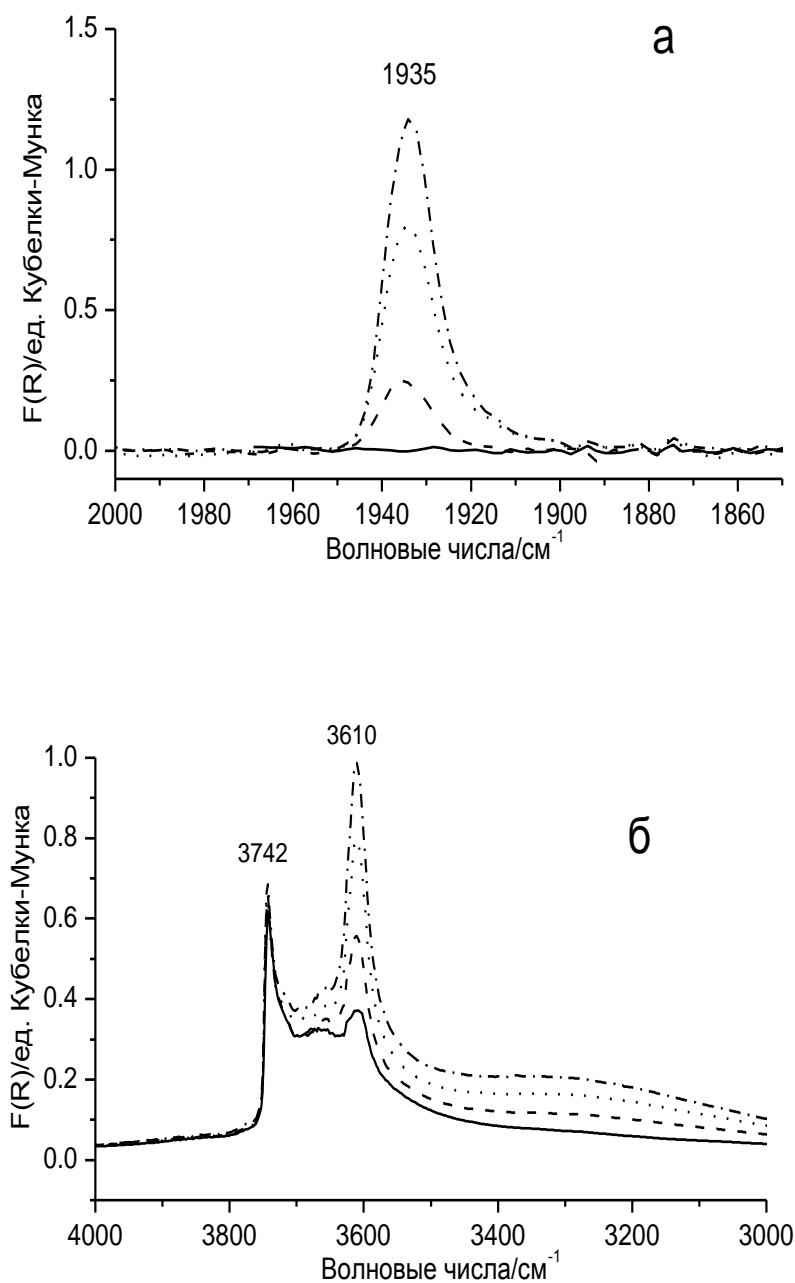


Рис. 41. ИКСДО гидридов Zn-H (а) и гидроксильных групп (б), образующихся при диссоциации водорода на Zn-ZSM-5 (Si/Al=25) приготовленном высокотемпературным взаимодействием HZSM-5 с парами цинка: (—) перед адсорбцией водорода; (-----) после адсорбции водорода при комнатной температуре; (.....) после адсорбции водорода при 373 К; (-·-·-·-) после адсорбции водорода при 473 К.

Участие различных типов катионных центров Zn^{2+} в процессе диссоциации водорода контролировали с помощью низкотемпературной адсорбции молекулярного водорода. ИК спектры молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К на образце Zn-ZSM-5, выдержанном в водороде при разных температурах показан на рисунке 42.

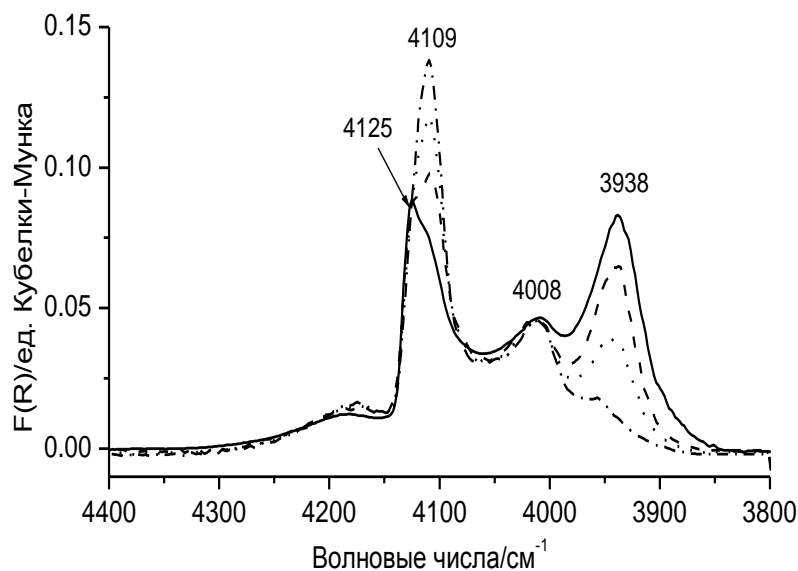


Рис. 42. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на тот же образец Zn-ZSM-5, что и на рис. 43. Спектры измерялись перед диссоциацией водорода (—); после адсорбции водорода при комнатной температуре (-----); после адсорбции водорода при 373 К (·····); после адсорбции водорода при 473 К (·-·-·-·).

Из сопоставления этих спектров со спектрами гидридов цинка и гидроксильных групп (рис. 41) можно заключить, что диссоциация водорода происходит на обменных катионах цинка Zn^{2+} , наиболее сильно возмущающих адсорбированный водород, то есть, на катионах Zn^{2+} , характеризуемых полосой поглощения 3938 см^{-1} в спектре водорода, адсорбированного при 77 К. На катионных центрах Zn^{2+} , слабо возмущающих водород (полоса поглощения 4008 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного H_2),

диссоциация водорода в указанном интервале температур и при более высоких температурах вплоть до 673 К не наблюдалась.

Важно обратить внимание, что интенсивность ИК полос продуктов диссоциации водорода (гидрида цинка и кислотных гидроксильных групп) растет с увеличением температуры адсорбции водорода. Этот факт свидетельствует о неоднородности активных катионных центров Zn^{2+} . Широкая низкочастотная полоса поглощения при 3935-3955 cm^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного при низких температурах, таким образом, характеризует набор катионных центров Zn^{2+} , отличающихся активностью в реакции диссоциации водорода. Такое отличие можно отнести к некоторому различию в геометрии окружения этих катионов. Вообще говоря, два фактора могут влиять на активность катионов цинка. Первый – это локальное окружение катиона Zn^{2+} . Так, если катион расположен вблизи пятичленного кольца, то он больше «выпячен» в канал цеолита, чем катионы, расположенные в шестичленных кольцах. Более «выпяченный» катион является более координационно-ненасыщенным и создает более сильное электростатическое поле, по сравнению с катионами, локализованными вблизи шестичленных колец. Другим фактором, влияющим на активность катионов цинка является расстояние между удаленными алюминий-кислородными тетраэдрами, отрицательные заряды которых эти катионы компенсируют.

Как уже обсуждалось выше, большой низкочастотный сдвиг колебаний молекул водорода, адсорбированных при 77 К на катионах Zn^{2+} , и их активность в диссоциации водорода и алканов связаны с особенностью их локализации по отношению к алюминий-кислородным тетраэдрам каркаса цеолита, отрицательные заряды которых эти катионы компенсируют. В силу высокого отношения Si/Al в каркасе ZSM-5, вероятность существования близкорасположенных алюминий-кислородных тетраэдров в каркасе цеолита невелика и уменьшается с увеличением отношения Si/Al. Соответственно,

бóльшая часть катионов цинка связана с алюминий-кислородными тетраэдрами, удаленными друг от друга. Для компенсации отрицательных зарядов этих тетраэдров катионы Zn^{2+} должны располагаться как можно ближе к каждому из них. А условие минимума электростатической энергии взаимодействия требуют, чтобы катион находился на одинаковом расстоянии от этих тетраэдров. Благодаря высокой гибкости каркаса цеолита [275], в результате его деформации такая конфигурация, вероятно, для части катионов может быть обеспечена. При этом, образующиеся катионные центры обладают более высокой энергией по сравнению с катионами в обычных ионообменных позициях вследствие локальной напряженности каркаса вокруг таких центров, вызванной его деформацией. Вероятно также, что когда алюминий-кислородные тетраэдры чрезвычайно удалены друг от друга, катионы Zn^{2+} могут располагаться на разных расстояниях от них (вблизи одного из таких тетраэдров). В результате этого имеет место высокая локальная нескомпенсированность зарядов, и такие центры обладают еще более высокой избыточной энергией и, как следствие, высокой активностью в реакциях с участием водорода и углеводородов, происходящих с разрывом связи $Zn^{2+}-O^{2-}$ (катион цинка - кислород каркаса цеолита. Моделирование реальной структуры катионных центров Zn^{2+} в ZSM-5 с высоким отношением Si/Al может быть осуществлено с помощью квантовохимических вычислений. Однако воспроизведение реальной гибкости каркаса цеолита требует использования молекулярных кластеров, содержащих очень большое число атомов и, соответственно, высоких вычислительных затрат.

Тот факт, что с увеличением отношения Si/Al в каркасе ZSM-5 вероятность нахождения двух атомов алюминия вблизи друг от друга уменьшается, и среднее расстояние между ними увеличивается, отражается в ИК спектрах водорода, адсорбированного при низких температурах. Это, как отмечалось, проявляется в уменьшении относительной интенсивности полосы поглощения в области $4000-4010\text{ см}^{-1}$ ИК спектра адсорбированного водорода

(рис. 32-34) и увеличении относительной интенсивности полосы в области 3930-3950 см^{-1} . Помимо этого, с увеличением отношения Si/Al, в ИК спектрах адсорбированного водорода наблюдается смещение полосы поглощения, характеризующей катионы Zn^{2+} , компенсирующих заряды удаленных тетраэдров, в область низких частот. Это можно видеть, например, из спектров водорода, адсорбированного на “пропиточные” Zn-ZSM-5, приведенных на рисунках 32-34. Максимум наиболее низкочастотной полосы поглощения смещается от 3954 см^{-1} для Zn-ZSM-5 с Si/Al=15 до 3940 см^{-1} для Zn-ZSM-5 с Si/Al=40. Таким образом, увеличение среднего расстояния между алюминий-кислородными тетраэдрами в каркасе цеолита сопровождается понижением частоты водорода, адсорбированного на катионах цинка, компенсирующих отрицательные заряды этих тетраэдров. Такая же закономерность наблюдается и для цинксодержащих ZSM-5, приготовленных высокотемпературным взаимодействием HZSM-5 с парами цинка. На рисунке 43 приведен ИК спектр водорода, адсорбированного при 77 К на Zn-ZSM-5,

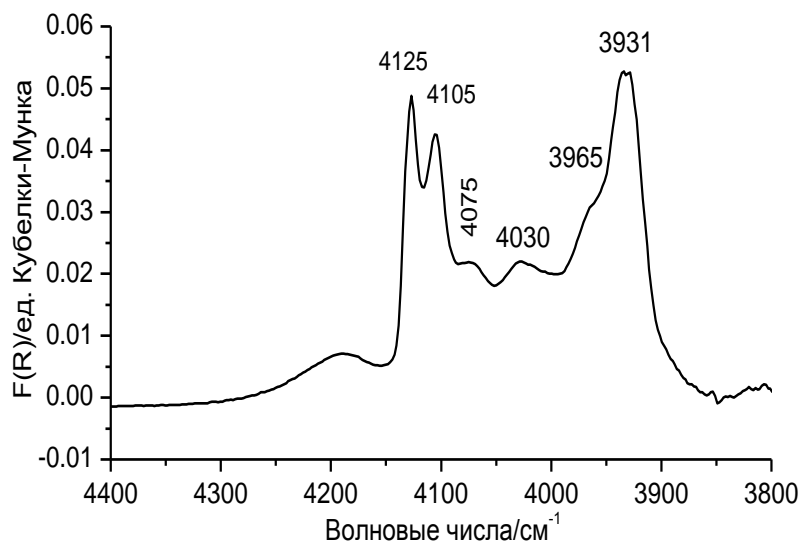


Рис. 43. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Zn-ZSM-5 (Si/Al=40) полученного взаимодействием паров цинка с HZSM-5.

приготовленном методом ХГН паров цинка на HZSM-5 с Si/Al=40. Из сопоставления этого спектра со спектром водорода, адсорбированного на Zn-ZSM-5 с Si/Al=25, приготовленного таким же способом (рис. 39) видно, что увеличение отношения Si/Al от 25 до 40 приводит к смещению наиболее низкочастотной полосы поглощения в спектре адсорбированного водорода в область низких частот с 3938 см^{-1} до 3931 см^{-1} .

3.2.3. Природа центров и механизм активации и диссоциации метана на Zn-ZSM-5

Метан является наиболее легким углеводородом в ряду предельных углеводородов. Поэтому, его использование для исследования катионов цинка в цинксодержащих катализаторах дегидрирования/дегидроциклизации парафинов может быть информативным как с точки зрения обнаружения и охарактеризования активных центров реакции дегидрирования, так и с точки зрения исследования отдельных стадий этой реакции.

Для исследования адсорбции и активации метана на Zn-ZSM-5 были использованы образцы, приготовленные как способом пропитки, так и способом высокотемпературного взаимодействия паров цинка с HZSM-5. Использование Zn-ZSM-5, приготовленного последним способом, дает возможность исследовать взаимодействие метана только с обменными катионами Zn^{2+} , так как, как обсуждалось выше, введение цинка способом ХГН паров цинка на HZSM-5 позволяет исключить образование каких-либо иных циклодержащих внекаркасных структур (частиц оксида цинка, оксокатионов).

На рисунке 44 приведен ИК спектр метана в области валентных колебаний СН групп, адсорбированного на исходный цеолит HZSM-5 (Si/Al=25). Узкая полоса поглощения при 3016 см^{-1} принадлежит Q-ветви колебательно-вращательных переходов асимметричного валентного С-Н

колебания ν_3 газообразного метана. Ряд узких пиков с частотами выше и ниже полосы поглощения при 3016 см^{-1} представляют собой P и R ветви колебательно-вращательной структуры. Более широкая полоса поглощения при 3001 см^{-1} характеризует ν_3 колебания адсорбированного метана, возмущенные взаимодействием или с кислотными гидроксильными группами или с каркасом цеолита. Широкие высокочастотное и низкочастотное плечи этой полосы поглощения возникают благодаря заторможенному вращению слабоадсорбированных молекул метана (P и R ветви колебательно-вращательной структуры). Слабая полоса поглощения при 2893 см^{-1} соответствует колебанию ν_1 (запрещенному для свободной молекулы) адсорбированных молекул метана. Появление этой полосы вызвано понижением симметрии молекул метана в результате адсорбции либо на кислотных ОН группах, либо на остаточных катионах Na^+ [276]. Адсорбция метана на водородной форме цеолита ZSM-5 является слабой; полосы поглощения от адсорбированного метана полностью исчезают из ИК спектра после кратковременного вакуумирования при комнатной температуре.

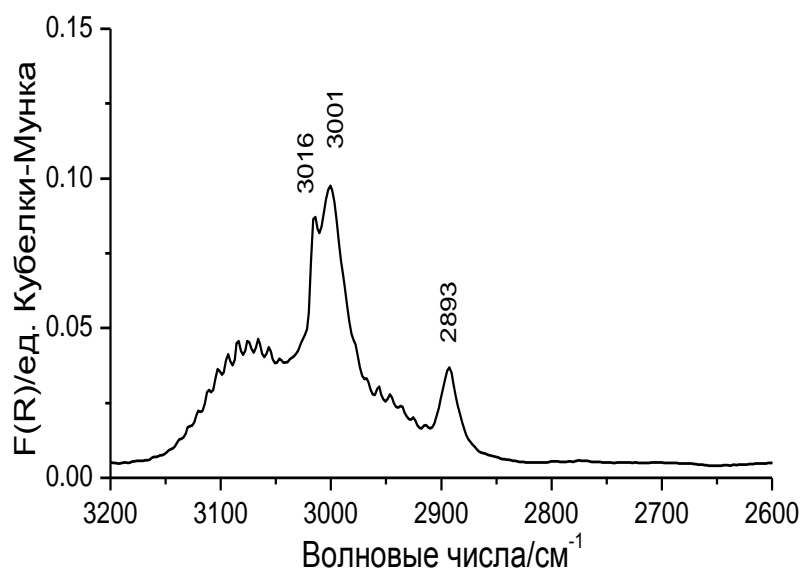


Рис. 44. ИКСДО метана, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 20 Торр на цеолите HZSM-5 (Si/Al=25), предварительно вакуумированном при 823 К.

ИК спектры метана, адсорбированного при разных давлениях на Zn-ZSM-5 (Si/Al=25), приготовленном способом ХГН паров цинка показан на рисунке 45. Полосы поглощения при 3016 и 3001 см^{-1} такие же, как и в спектре метана, адсорбированного на HZSM-5. Интенсивность этих полос быстро уменьшается с уменьшением давления метана. При давлении метана 1 Торр эти полосы практически не видны. Интенсивная широкая полоса при 2807 см^{-1} характеризует метан, адсорбированный на катионах цинка Zn^{2+} .

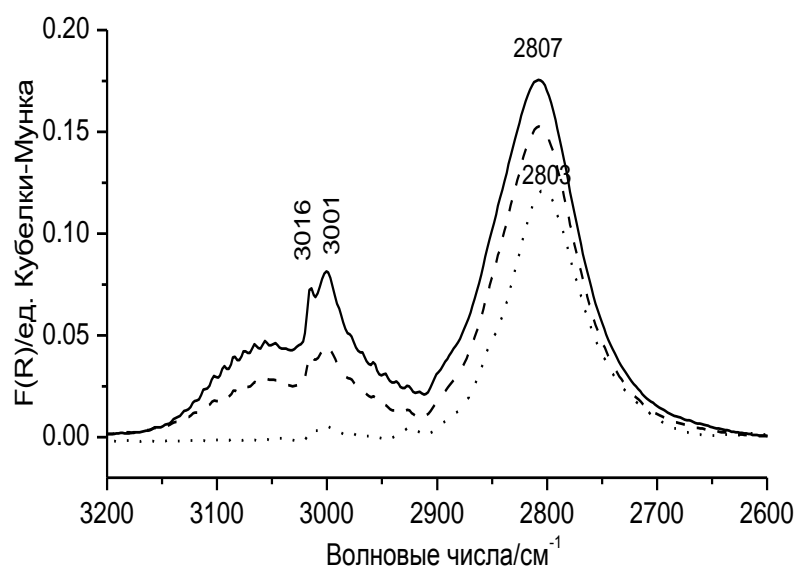


Рис. 45. ИКСДО метана, адсорбированного при комнатной температуре на цеолите Zn-ZSM-5 (Si/Al=25) методом ХГН паров цинка (взаимодействием паров цинка с HZSM-5) при разных давлениях: 20 Торр (—), 10 Торр (-----) и 1 Торр (.....).

Интенсивность этой полосы уменьшается значительно медленнее при уменьшении давления метана, чем полос, характеризующих слабо адсорбированный метан. Эта форма адсорбированного метана может быть удалена продолжительным вакуумированием цеолита при комнатной температуре. При низких давлениях ИК спектр метана представлен в основном одной полосой поглощения около 2800 см^{-1} . Большой сдвиг частоты колебаний молекул метана, адсорбированных на катионах Zn^{2+} , по сравнению

с частой колебаний свободных молекул, свидетельствует о сильном взаимодействии метана и Zn^{2+} . В результате такого взаимодействия симметрия молекулы может понижаться до C_{3v} или C_{2v} . Более того, так как в области валентных колебаний присутствует только одна полоса поглощения, то одно из валентных С-Н колебаний может замораживаться.

После прогрева Zn-ZSM-5 в присутствии метана при 473 К (рис. 46, штриховая линия) интенсивность полосы от сильно адсорбированной формы метана уменьшается, что указывает на частичное «разрушение» катионных центров Zn^{2+} в результате диссоциации на них метана. Помимо этого, диссоциация метана приводит к появлению новых полос поглощения в области валентных С-Н колебаний при 2890, 2927 и 2980 cm^{-1} (слабая полоса поглощения при 2819 cm^{-1} вероятнее всего принадлежит остаточным молекулам метана, координированным катионами Zn^{2+}).

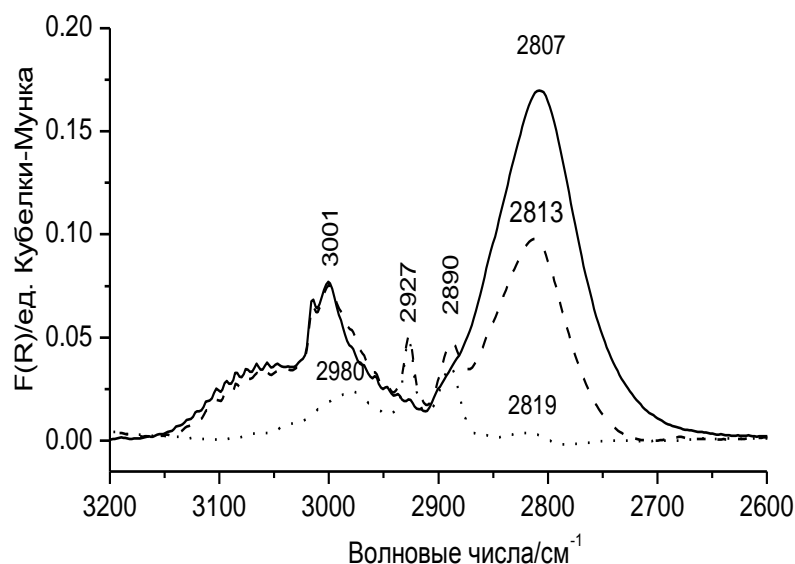


Рис. 46. Диссоциативная адсорбция метана на Zn-ZSM-5, приготовленном взаимодействием паров цинка с HZSM-5 (Si/Al=25). ИКСДО, измерены при комнатной температуре: (—) адсорбция метана при комнатной температуре и давлении 20 Торр; (-----) последующий прогрев при 473 К; (.....) последующее вакуумирование образца при комнатной температуре в течение 1 часа.

Эти полосы поглощения связаны с поверхностными фрагментами, образующимися в результате диссоциации метана (рис. 46, пунктирная линия) при умеренно повышенных температурах (473 К). Появление этих полос может происходить в результате образования или метильных групп, связанных с катионами цинка $Z\text{-Zn}(\text{CH}_3)$, или метоксильных групп, связанных с кислородом каркаса цеолита. Однако, одновременное появление в ИК спектре полосы поглощения от кислотных гидроксильных групп при 3610 см^{-1} (рис. 47) указывает на то, что полосы при 2890 , 2927 и 2980 см^{-1} принадлежат С-Н колебаниям метильных CH_3 групп, связанных с цинком. Следует

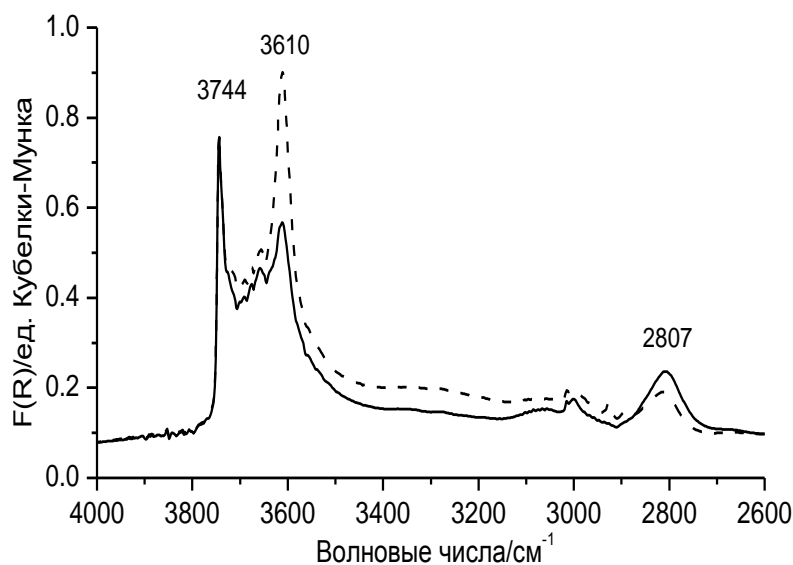


Рис. 47. ИКСДО Zn-ZSM-5 (Si/Al=25) в области валентных О-Н и С-Н колебаний в присутствии 20 Торр метана, измерены при комнатной температуре (—) и при 473 К (-----).

отметить, что для неискаженных CH_3 групп, обладающих симметрией C_{3v} , должны наблюдаться два колебания: одно симметричное и одно асимметричное. Наличие трех полос поглощения в ИК спектре CH_3 групп свидетельствует об искажении их симметрии в результате взаимодействия протонов с соседними ОН группами или основным кислородом каркаса цеолита. Альтернативным объяснением присутствия трех С-Н полос

поглощения в спектре диссоциированного метана могло бы быть образование неких вторичных продуктов диссоциации метана. Однако, веским подтверждением правильности отнесения трех полос поглощения в ИК спектре диссоциированного метана к С-Н колебаниям метильной группы, связанной с катионом цинка Zn^{2+} , является присутствие трех полос поглощения с близкими частотами в ИК спектрах $Z-Zn(CH_3)$ и $Z-Cd(CH_3)$ структур, образующихся при взаимодействии диметилцинка и диметилкадмия с цеолитом $HNaY$, наблюдавшихся Озиным с соавторами [110].

Важно отметить, что активация метана на образцах $Zn-ZSM-5$, приготовленных способом пропитки, также происходит с образованием катиона метила цинка $Z-[Zn(CH_3)]^+$ и кислотной гидроксильной группы. На рисунке 48 показаны ИК спектры метана, адсорбированного при комнатной температуре и при 473 К на «пропиточном» $Zn-ZSM-5$ (4 масс. % Zn , $Si/Al=40$), а также поверхностных продуктов диссоциации метана.

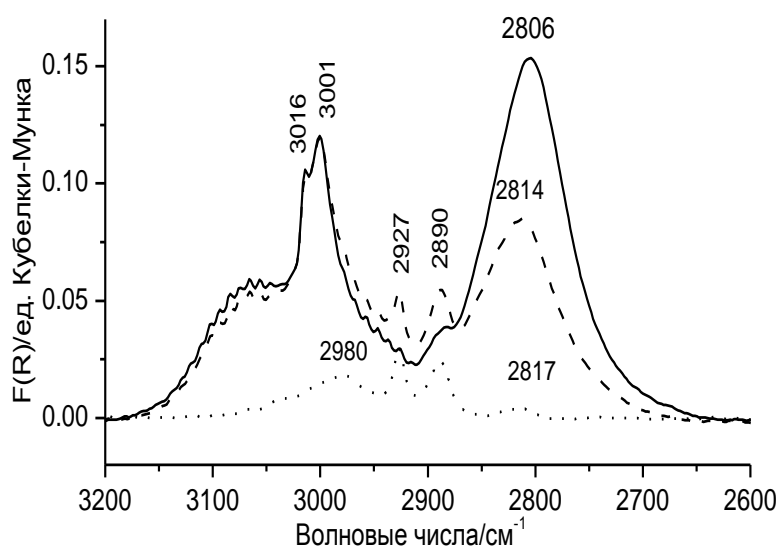


Рис. 48. Диссоциативная адсорбция метана на $Zn-ZSM-5$ (4 масс. % Zn , $Si/Al=40$), приготовленном способом пропитки, вакуумированном при 873 К. ИКСДО измерены при комнатной температуре: (—) адсорбция метана при комнатной температуре и давлении 20 Торр; (-----) последующий прогрев при 473 К; (.....) последующее вакуумирование образца при комнатной температуре в течение 1 часа.

В этом образце, как обсуждалось, вследствие избыточного содержания цинка, присутствуют как обменные катионы цинка, так и частицы оксида цинка. Видно, что ИК спектры адсорбированного метана и продуктов его диссоциации полностью аналогичны спектрам на рис. 46. Это означает, что частицы оксида цинка, присутствующие в “пропиточных” катализаторах Zn-ZSM-5 не участвуют в активации и диссоциации метана.

С учетом результатов, ранее полученных Казанским и Кустовым с соавторами [93] о диссоциации метана и этана на центрах, характеризующихся низкочастотной полосой поглощения в области $3935\text{-}3955\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре водорода, адсорбированного на Zn-ZSM-5 при 77 К, можно заключить, что активными центрами в диссоциации водорода и С-Н связей в парафинах являются изолированные обменные катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров. Этот вывод находится в согласии с заключением Хагена и Ресснера [96, 262] о том, что активными центрами в дегидрировании алканов являются обменные катионы Zn^{2+} . Вместе с тем, приведенные в предыдущем разделе настоящей главы результаты ИК-спектроскопического исследования низкотемпературной адсорбции молекулярного водорода на Zn-ZSM-5, указывающие на существование двух типов катионных центров Zn^{2+} , а также исследование диссоциации водорода, позволили конкретизировать природу таких катионных центров и заключить, что только обменные катионы Zn^{2+} второго типа (компенсирующие отрицательные заряды удаленных $[\text{AlO}_4]$ тетраэдров каркаса цеолита) являются активными в диссоциации водорода и С-Н связи алканов.

Сильное взаимодействие катионов Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 с молекулами метана, проявляющееся в большом низкочастотном сдвиге частоты валентных С-Н колебаний адсорбированных молекул метана по сравнению с частотой С-Н колебаний молекул свободного метана, может являться необходимым условием высокой активности этих катионов в расщеплении связи С-Н

парафинов. Известно, что цинксодержащие фожазиты малоактивны в реакции дегидрирования предельных углеводородов [260]. Представляется, поэтому, интересным сравнить возмущение С-Н колебаний метана, адсорбированного на катионах Zn^{2+} в цинксодержащих цеолитах Y и ZSM-5. ИК спектры метана, адсорбированного на Zn-ZSM-5 (Si/Al=25) и ZnNaY (Si/Al=2,4), приготовленных взаимодействием паров цинка с HZSM-5 и HNaY соответственно, при одинаковых равновесных давлениях приведены на рисунке 49.

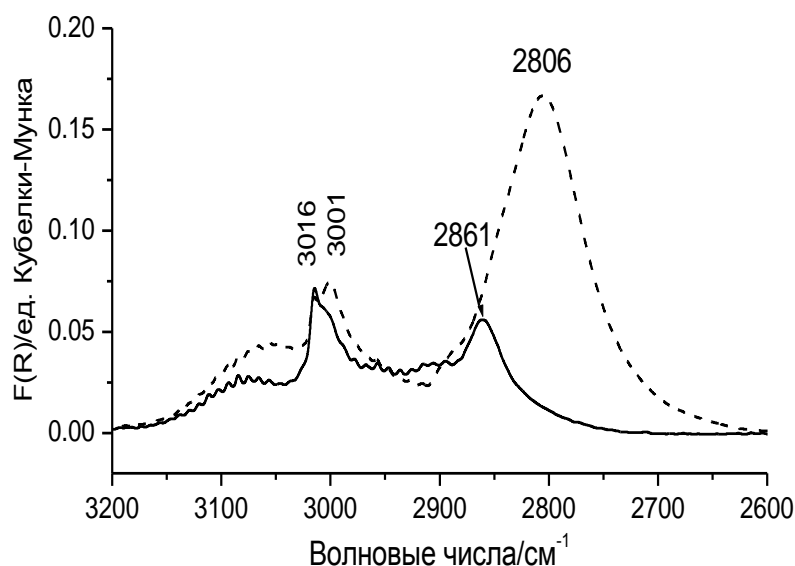


Рис. 49. ИКСДО метана, адсорбированного при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр на ZnNaY (Si/Al=2,4) (—) и Zn-ZSM-5 (Si/Al=25) (-----).

На этих спектрах полосы поглощения при 2861 и 2806 $см^{-1}$, характеризуют валентные колебания молекул метана, взаимодействующих с катионами Zn^{2+} в ZnY и в Zn-ZSM-5 соответственно. Легко видеть из сопоставления спектров, что возмущение С-Н колебаний молекул метана, адсорбированных на катионах Zn^{2+} в ZnNaY значительно слабее, чем в Zn-ZSM-5. Разница в положении полос поглощения валентных С-Н колебаний адсорбированных молекул метана составляет 54 $см^{-1}$. Сильное возмущение С-Н колебаний молекул метана, адсорбированных на катионах Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 может быть

результатом активации С-Н связи молекул метана, проявляющееся в ее ослаблении и последующей диссоциации при повышенных температурах. Действительно, избыточный положительный заряд на катионах Zn^{2+} , компенсирующих отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров в Zn-ZSM-5, может частично передаваться атому углерода молекулы метана, вызывая перераспределение электронной плотности в молекуле метана и ее активации с ослаблением С-Н связей, координирующих катион Zn^{2+} .

Установленный в настоящем исследовании механизм диссоциации метана на катионах цинка в Zn-ZSM-5 имеет прямое отношение к механизму каталитического дегидрирования парафинов на цинксодержащих ZSM-5. Очевидно, что диссоциативная адсорбция парафинов на кислотно-основной паре ($-Zn^{2+}-O^{2-}$) в Zn-ZSM-5 с образованием поверхностного катиона алкила цинка и кислотной гидроксильной группы, как и диссоциативная адсорбция метана, является первой стадией каталитического дегидрирования парафинов. Этот вывод совпадает с предположением Фраша и Ван Сантена [272] об алкильном пути реакции дегидрирования парафинов. В более поздних исследованиях Казанский и Пидько [277] также экспериментально наблюдали диссоциацию этана на Zn^{2+} в ZSM-5, происходящую с образованием поверхностного фрагмента этила цинка (катиона) и кислотной гидроксильной группы.

Результаты, представленные в настоящей главе, устанавливающие природу активности катионов цинка в высококремнистых цеолитах Zn-ZSM-5, нашли подтверждение в модельных квантовохимических исследованиях разных исследовательских групп [278, 279]. Так, Пидько исследовал кластерные модели трех разных типов активных центров: изолированных катионов цинка, связанных с близкорасположенными алюминий-кислородными тетраэдрами (в одном пятичленном структурном кольце каркаса ZSM-5); изолированных катионов цинка, компенсирующих

отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров удаленных друг от друга и расположенных в соседних пятичленных (шестичленных) кольцах; мостиковых оксокатионов $[-\text{Zn-O-Zn-}]^{2+}$ [278]. Наиболее активными в диссоциации этана оказались активные центры второго типа. Колягин с соавторами [280] исследовали взаимодействие метана, этана и пропана на Zn-ZSM-5 (был приготовлен взаимодействием ZSM-5 с парами цинка) методом ЯМР. Были подтверждены результаты нашего исследования о диссоциации C-H связи углеводородов на обменных катионах Zn^{2+} .

Вместе с этим, в литературе появляются сообщения о высокой активности других цинксодержащих форм. Авторы [111] сообщают о высокой активности некоторых кислородсодержащих поверхностных комплексов цинка, в Zn-ZSM-5, приготовленном методом ХГН паров диметилцинка с последующей окислительной обработкой, в реакции дегидрирования пропана, которые быстро дезактивируются в восстановительных условиях реакции. Активность таких структур может быть поддержана добавлением пара в реакционную смесь. К сожалению, ни природа этих комплексов ни механизм превращения парафинов авторами не изучены. Возможно, в данном случае дегидрирование пропана происходит через его окисление кислородсодержащими структурами.

В заключение настоящей главы важно еще раз обратить внимание на исключительную чувствительность водорода как молекулярного теста для исследования катионных центров на поверхности твердых тел. Действительно, с помощью молекулярного водорода удается отличить разные типы льюисовских кислотных центров в цинксодержащих ZSM-5, такие как низкокоординированные ионы кремния Si^{4+} и алюминия Al^{3+} , образующиеся при дегидроксилировании цеолита, а также катионные льюисовские кислотные центры. При этом, с помощью молекулярного водорода удается идентифицировать по меньшей мере два типа катионных центров Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 с различными отношениями Si/Al в каркасе. Интересно, что в случае

цинксодержащего Zn-ZSM-5 с отношением Si/Al = 40 в ИК спектрах водорода, адсорбированного при 77 К, удается наблюдать разрешение наиболее низкочастотной полосы поглощения. На рисунке 43 в ИК спектре водорода, адсорбированного на Zn-ZSM-5, приготовленном высокотемпературным взаимодействием паров Zn с HZSM-5 у интенсивной полосы поглощения при 3931 см^{-1} наблюдается высокочастотное плечо при 3965 см^{-1} . Это плечо свидетельствует о присутствии катионных центров Zn^{2+} , несколько отличающихся от Zn^{2+} , характеризующихся полосой поглощения при 3931 см^{-1} в ИК спектрах адсорбированного водорода.

В сопоставлении с молекулярным водородом, более традиционный молекулярный тест – монооксид углерода – оказывается значительно менее чувствительным к свойствам адсорбционных центров Zn^{2+} в Zn-ZSM-5. В качестве примера на рисунке 50 приведены ИК спектры CO, адсорбированного на HZSM-5 и Zn-ZSM-5 (Si/Al=40), вакуумированные при 873 К. На спектрах видны четыре полосы поглощения. Полосы поглощения при 2120 и 2170 см^{-1} принадлежат CO, адсорбированному на кислотных гидроксильных группах [192, 202]. Полоса поглощения при 2223 см^{-1} в спектре CO, адсорбированного на HZSM-5, вакуумированного при 873 К характеризует льюисовские Al^{3+} центры (возникающие в результате высокотемпературного дегидроксилирования цеолита или нецеолитных аморфных примесных структур). Полоса поглощения при 2190 см^{-1} характеризует или другой тип Al^{3+} или низкокоординированные Si^{4+} катионы. В ИК спектре CO, адсорбированного на цинксодержащий ZSM-5 интенсивная полоса поглощения при 2227 см^{-1} принадлежит CO, адсорбированному на катионах Zn^{2+} . Таким образом, можно видеть, что в ИК спектре CO, адсорбированного на Zn-ZSM-5 присутствует только одна полоса поглощения (2227 см^{-1}), в области частот выше 2200 см^{-1} , характерной для CO, адсорбированного на разных льюисовских кислотных центрах (включая Al^{3+} и Zn^{2+}). В спектре водорода, адсорбированного при 77 К на этот же образец

присутствуют две хорошо разрешенные полосы поглощения, характеризующие катионы Zn^{2+} в различных позициях.

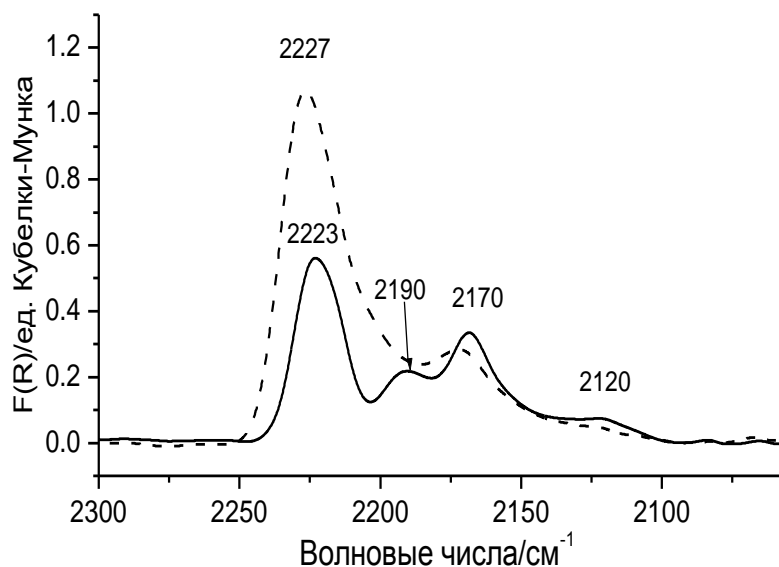


Рис. 50. ИКСДО монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр на HZSM-5 (сплошная линия) и Zn-ZSM-5 (штриховая линия), вакуумированных при 873 К.

Преимущества молекулярного водорода, как теста, перед СО для исследования изолированных катионных центров несомненны. Это, однако, не снижает ценность и информативность СО для исследования цеолитных и оксидных систем. Примером этого может служить тот факт, что катионы металлов на поверхности малых оксидных частиц слабо возмущают молекулы водорода и поэтому оказываются плохо детектируемы с их помощью. Так, в главе 2, частицы оксида никеля не обнаруживались в ИК спектрах адсорбированного водорода, однако хорошо детектировались с помощью СО.

Наконец, отметим наиболее важные выводы, сделанные на основе изложенных в этой главе результатов.

- С помощью молекулярного водорода, как спектроскопического теста, впервые установлено, что в цинксодержащих цеолитах ZSM-5

присутствуют два типа изолированных обменных катионов Zn^{2+} : слабо возмущающие и сильно возмущающие адсорбированный водород. К первому типу относятся катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды близко расположенных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита. Ко второму типу относятся катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров.

- Впервые установлено, что на катионах цинка второго типа (точнее, на катион-кислородных парах $-Zn^{2+}-O^{2-}$) происходит гетеролитическая диссоциация водорода при комнатной и умеренно повышенных температурах. При такой диссоциации образуются поверхностные катионы гидрида цинка и кислотные гидроксильные группы.
- Впервые экспериментально установлен алкильный путь диссоциации парафинов на обменных катионах Zn^{2+} (точнее, на катион-кислородных парах $-Zn^{2+}-O^{2-}$) второго типа в Zn-ZSM-5. На примере молекул метана было показано, что при такой диссоциации образуются поверхностные катионы метила цинка и кислотные гидроксильные группы. На основании последнего сделан вывод, что активными центрами в реакции дегидрирования парафинов на Zn-ZSM-5 являются обменные катионы цинка второго типа, т.е. изолированные катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса ZSM-5.

Глава 4. Природа катионных центров в Cd-ZSM-5

В отличие от цинксодержащих ZSM-5, а также высококремнистых цеолитов, модифицированных ионами других металлов, таких как медь, железо, никель, кобальт, галлий, индий, кадмийсодержащие цеолиты с высоким отношением Si/Al в каркасе (такие как морденит, ZSM-5) не исследовались с точки зрения установления природы кадмиевых структур, содержащихся в них (в доступной научной литературе сведения о таких исследования отсутствуют). Вместе с тем, кадмийсодержащий ZSM-5 обладает интересными каталитическими свойствами. Так, Калло с соавторами [281] установил, что Cd-ZSM-5 обладает высокой активностью в каталитической гидратации ацетилена, по сравнению с высококремнистыми цеолитами, модифицированными катионами других металлов. Помимо этого, установлено, что Cd-ZSM-5 проявляет высокую активность в дегидрировании этана. [282, 283]. В частности, Бандиера и Бен Таарит сообщали, что начальная активность Cd-ZSM-5 в каталитическом дегидрировании этана превышала активность Ga-ZSM-5 в четыре раза [282]. Дергачев [283] также показал, что Cd-ZSM-5, наряду с галлий- и цинксодержащим ZSM-5, наиболее активны в дегидроциклизации алканов. Недостатком этого катализатора, однако, является его низкая стабильность [283], которая объясняется высокой летучестью металлического кадмия, образующегося в результате восстановления катионных форм кадмия в процессе каталитического дегидрирования алканов, одним из продуктов которого является водород.

Высокая активность Cd –содержащего ZSM-5 в реакции дегидрирования алканов вполне ожидаема, так как Cd^{2+} и Zn^{2+} расположены в одной группе (и одной- побочной подгруппе) и имеют одинаковую электронную конфигурацию с заполненной электронной оболочкой ($d^{10} s^0$). Вместе с тем, различие в химических свойствах с цинком может приводить к формированию различных структур. Действительно, исследование

кадмийсодержащих цеолитов А [284-286] и фожазитов [287] показало, что введение кадмия путем высокотемпературного взаимодействия цеолитов с парами кадмия приводит к образованию дикатионов кадмия Cd_2^{2+} . Следует отметить, что для цинксодержащих цеолитов такие структуры значительно менее типичны и обладают низкой температурной стабильностью [108].

В данном разделе представлены результаты исследования природы кадмийсодержащих структур в Cd-ZSM-5. Были исследованы образцы, приготовленные различными способами: водным ионным обменом, высокотемпературным взаимодействием паров кадмия (ХГН) с HZSM-5 и пропиткой HZSM-5 водным раствором азотнокислого кадмия. Следует отметить, что сведения о природе кадмиевых катионных структур в Cd-ZSM-5 получены в настоящей работе впервые.

4.1. Приготовление кадмийсодержащих ZSM-5 и способы их исследования

В качестве исходного материала использовали аммонийную форму цеолита ZSM-5 (от компании Alsi-Penta) с отношением Si/Al равным 25. Водородную форму цеолита получали разложением аммонийной формы при 773 К в токе сухого воздуха. Кадмий в цеолит вводили тремя разными способами: путем ионного обмена в водном растворе азотнокислого кадмия (образец 1), взаимодействием HZSM-5 с парами металлического кадмия (образец 2) и пропиткой HZSM-5 водным раствором азотнокислого кадмия (образец 3).

Ионный обмен аммонийной формы цеолита ZSM-5 проводили в водном растворе азотнокислого кадмия (с концентрацией 0,02 М) при комнатной температуре. Обмен производили три раза по 8 часов каждый. После обмена образцы промывали в дистиллированной воде и затем высушивали сначала при комнатной температуре, затем при 390 К в течение 6 часов.

Взаимодействие водородной формы цеолита с парами цинка проводили в вакуумной ампуле, изображенной на рисунке 22. Водородную форму цеолита (гранулированный цеолит, с размером зерен 0,2-0,5 мм) загружали в основную часть ампулы и дегидратировали в вакууме сначала при 390 К в течение 2 часов, затем при 773 К в течение 2 часов (скорость нагрева от 390 до 773 К составляла 2 К/мин). После этого цеолит охлаждали до комнатной температуры и пересыпали в отросток (2) с гранулой металлического кадмия. В этой части ампулы цеолит с кадмием нагревали до 773 К и выдерживали до окончания реакции паров металлического кадмия с цеолитом, сопровождающейся выделением водорода. Выделяющийся водород собирали в ловушку с цеолитом NaX, охлаждаемую жидким азотом. Количество выделившегося водорода рассчитывали, исходя из давления водорода и объема измерительной части вакуумной установки. Для удаления избытка кадмия цеолит пересыпали в основную часть ампулы и грели в вакууме при 773 К в течение 2 часов. При этом непрореагировавший кадмий возгонялся и оседал на стенках холодной части ампулы. При таком способе введения кадмия в образце Cd-ZSM-5 формируются только катионные структуры, связанный с кислородом каркаса цеолита. Эти структуры не могут содержать внекаркасный кислород.

Пропитку водородной формы цеолитов производили с использованием водного раствора азотнокислого кадмия по влагоемкости. Перед пропиткой исходный цеолит высушивали при 473 К, охлаждали и пропитывали, добавляя раствор азотнокислого кадмия по каплям, одновременно перемешивая. Полученный образец высушивали при 393 К в течение 6-8 часов, а затем прокаливали на воздухе при 773 К в течение 2 часов (скорость увеличения температуры 2⁰/мин).

Содержание кадмия в образцах измеряли методом атомной адсорбционной спектроскопии (ААС). В таблице 3 указаны концентрации кадмия в исследованных образцах и способы их приготовления.

Состав образцов Cd-ZSM-5 и способы их приготовления.

№	Образец	Содержание Cd масс. %	Способ приготовления
1	Cd-ZSM-5	1,2	Ионный обмен NH ₄ ZSM-5 в водном растворе азотнокислого кадмия
2	Cd-ZSM-5	4,4	Высокотемпературное взаимодействие HZSM-5 с парами кадмия
3	Cd-ZSM-5	4,6	Пропитка HZSM-5 водным раствором азотнокислого кадмия с последующим прокаливанием в токе воздуха

Перед проведением ИК измерений образцы, приготовленные ионным обменом или пропиткой (гранулированные образцы, с размером зерен 0,2-0,5 мм), подвергали термовакuumной обработке при требуемой температуре в кварцевой вакуумной ампуле, снабженной отростком и окном из CaF₂ (описана в главе 2 на стр. 71).

Для охарактеризования катионных центров в кадмийсодержащих ZSM-5 в качестве молекулы-теста использовали молекулярный водород, адсорбированный при температуре кипения жидкого азота и при комнатной температуре. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Nicolet "Impact-410", оборудованном самодельной приставкой диффузного отражения.

Образец Cd-ZSM-5, приготовленный взаимодействием паров кадмия с HZSM-5 исследовали также с помощью оптической спектроскопии в УФ и видимой областях спектра. УФ-Вид спектры диффузного отражения Cd-ZSM-5 регистрировали с помощью спектрофотометра "SPECORD M-40" снабженного интегрирующей сферой.

4.2. Исследование природы кадмийсодержащих структур в Cd-ZSM-5 с помощью ИК спектроскопии адсорбированного водорода и УФ спектроскопии

Рассмотрим теперь результаты исследования кадмийсодержащих ZSM-5, приготовленных разными способами.

На рисунке 51 *a* показан ИК спектр водорода, адсорбированного при 77 К на образец Cd-ZSM-5, приготовленный водным ионным обменом и дегидратированный в вакууме при 773 К (для сопоставления здесь же приведен ИК спектр водорода, адсорбированного на водородной форме HZSM-5 этого же цеолита, – линия *b*). Полосы поглощения при 4105 и 4125 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям молекул водорода, взаимодействующим с кислотными и силанольными гидроксильными группами цеолита, соответственно [157]. Слабая высокочастотная полоса при

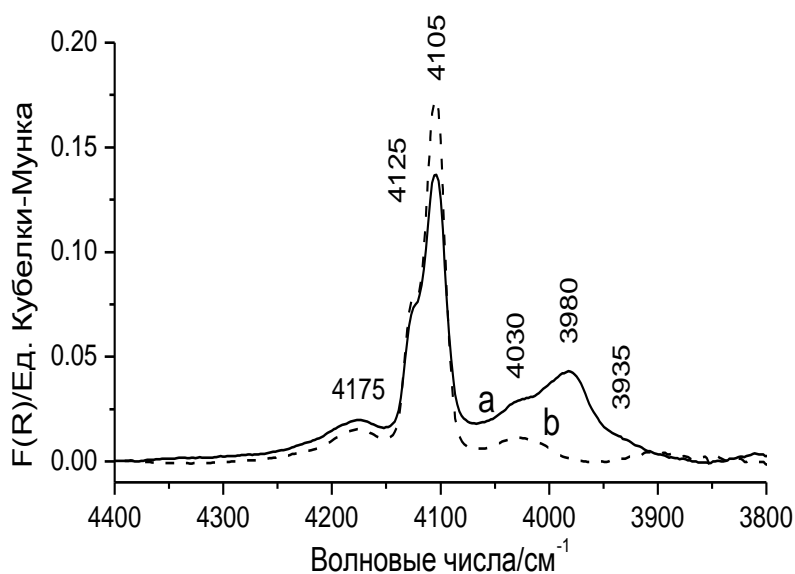


Рис. 51. ИКСДО молекулярного водорода адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на: Cd-ZSM-5, приготовленный способом водного ионного обмена и вакуумированный при 773 К в течение 3 часов (—); HZSM-5 (Si/Al=25), вакуумированный при 773 К.

4180 cm^{-1} является высокочастотным сателлитом полосы при 4105 cm^{-1} . Полоса поглощения при 4030 cm^{-1} , являющаяся низкочастотным плечом интенсивной полосы при 3982 cm^{-1} , принадлежит молекулам водорода, адсорбированным на льюисовских кислотных центрах, возникающих в результате частичного дегидроксилирования цеолита [158]. Полосы поглощения при 4175, 4125, 4105 и 4030 cm^{-1} присутствуют также в ИК спектре водорода, адсорбированного на водородной форме HZSM-5, вакуумированного при 773 К. Полосы поглощения при 3982 cm^{-1} и 3935 cm^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К на Cd-ZSM-5, очевидно характеризует валентные колебания молекул водорода, взаимодействующих с обменными катионами Cd^{2+} .

Интересно отметить, что положение полос поглощения в ИК спектрах водорода, адсорбированного на катионах кадмия в Cd-ZSM-5, приготовленном способом водного ионного обмена, (3982 и 3940 cm^{-1}), близко к положению полос поглощения в ИК спектрах водорода, адсорбированного на обменных катионах Zn^{2+} в исследованных в предыдущей главе цеолитах Zn-ZSM-5 (при 4000-4010 и при ~ 3930 -3950 cm^{-1}). Исходя из этого, можно заключить, что при введении кадмия в цеолит ZSM-5 путем водного ионного обмена, катионы кадмия Cd^{2+} локализуются в основном в двух типах в ионообменных позиций. Катионы Cd^{2+} первого типа компенсируют отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров, недалеко расположенных друг от друга. Эти катионы характеризуются п.п. при 3892 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного при 77 К водорода. Другая часть введенных ионов кадмия Cd^{2+} - катионы второго типа - локализуется в позициях, характеризующихся полосой поглощения при ~ 3940 cm^{-1} . Разумно предположить, что эти катионы, подобно катионам Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, наиболее сильно возмущающим адсорбированный водород, компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров, то есть алюминий-кислородных тетраэдров, находящихся в

различных пятичленных или шестичленных структурных кольцах каркаса ZSM-5. Использование процедуры ионного обмена в водном растворе азотнокислого кадмия позволило ввести количество катионов Cd, составляющее приблизительно 35% от теоретически возможного, принимая, что при полном ионном обмене отношение $Cd/(2Al) = 1$. Это следует как из результатов химического анализа (Таблица 3), так и из уменьшения интенсивности ИК полос поглощения кислотных гидроксильных групп в Cd-ZSM-5, вакуумированного при 773 К, по сравнению с интенсивностью полос поглощения OH групп исходного цеолита, вакуумированного при той же температуре (рис. 52).

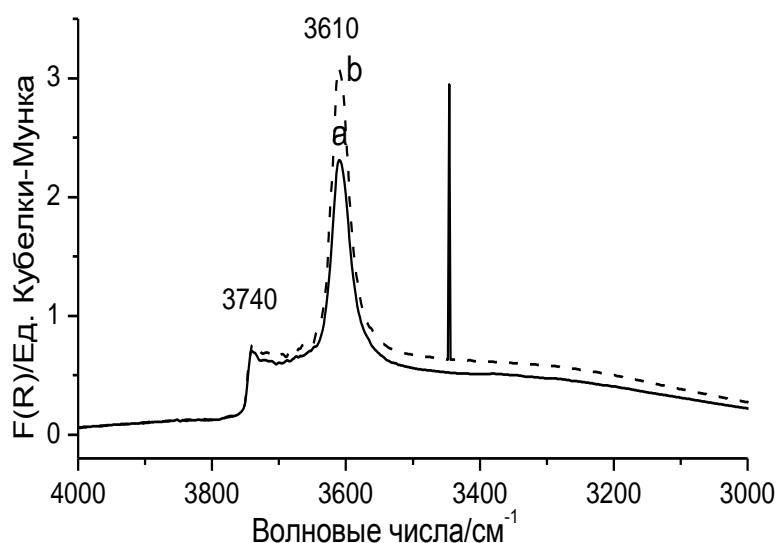


Рис. 52. ИКСДО в области валентных колебаний гидроксильных групп: (a) Cd-ZSM-5, приготовленного способом водного ионного обмена и вакуумированного при 773 К и (b) HZSM-5, вакуумированного при 773 К.

В отличие от способа водного ионного обмена, высокотемпературное взаимодействие паров кадмия с HZSM-5 имеет результатом практически полное замещение кислотных протонов ионами кадмия. Это видно из рисунка 53, на котором показаны ИК спектры гидроксильных групп HZSM-5 и Cd-ZSM-5, приготовленного таким способом (образец 2 в Таблице 3). После введения кадмия в HZSM-5 путем ХГН паров кадмия, кислотные

гидроксильные группы (полоса поглощения при 3610 см^{-1}) практически полностью исчезают в результате их замещения ионами кадмия.

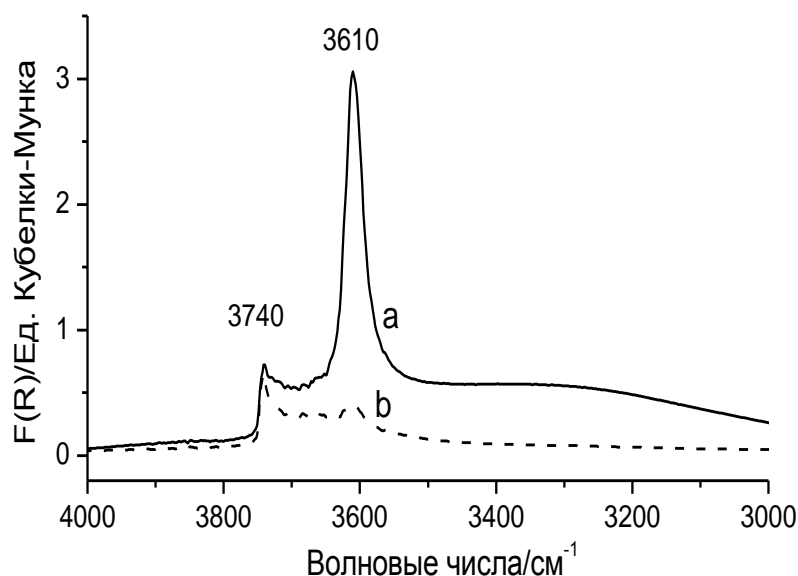


Рис. 53. ИКСДО в области валентных колебаний OH групп: (a) HZSM-5, вакуумированного при 773 К в течение 2 часов; (b) Cd-ZSM-5, полученного способом ХГН паров Cd на HZSM-5 при 773 К.

ИК спектр молекулярного водорода, адсорбированного на Cd-ZSM-5, приготовленный таким способом, показан на рисунке 54 (линия *a*). Он состоит из следующих полос поглощения: интенсивной полосы при 4102 см^{-1} и слабых полос поглощения при 4175 , 4030 , 3982 и 3935 см^{-1} . Слабые полосы при 3982 и 3935 см^{-1} следует отнести к Н-Н колебаниям молекул водорода, адсорбированных на изолированных катионах Cd^{2+} , компенсирующих отрицательные заряды близко расположенных и удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита, соответственно. Эти полосы присутствуют в ИК спектре H_2 , адсорбированного на Cd-ZSM-5, приготовленный водным ионным обменом. Слабая полоса поглощения при 4030 см^{-1} относится к молекулам водорода, адсорбированным на Льюисовских кислотных центрах, образующихся при частичном

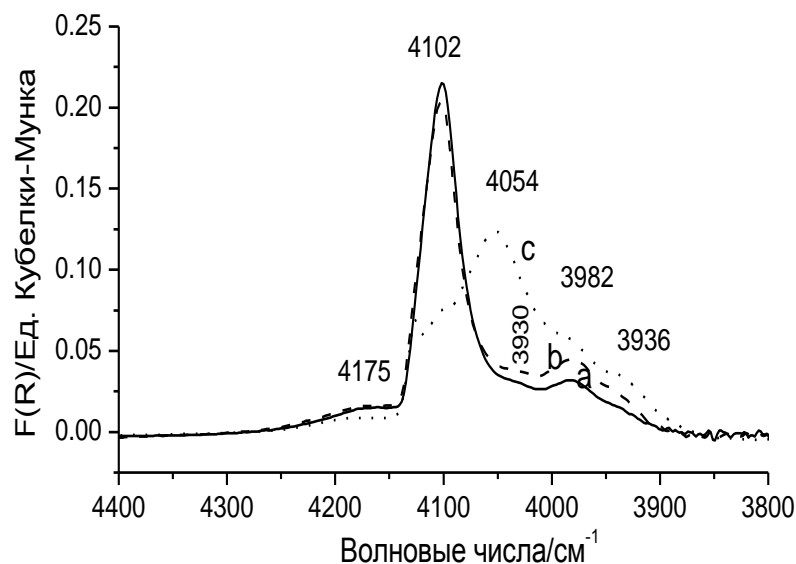
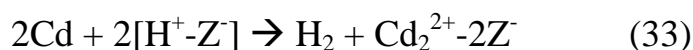


Рис. 54. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Cd-ZSM-5, приготовленный взаимодействием паров Cd с HZSM-5 (образец 2 в табл. 3): (a) вакуумированный при 773 К; (b) вакуумированный при 873 К; (c) прокаленный в кислороде при давлении 100 Торр и температуре 773 К и вакуумированный при комнатной температуре.

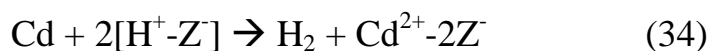
дегидроксилировании HZSM-5 (предшествующем введению кадмия). Интенсивная полоса поглощения при 4102 см^{-1} характеризует некоторые кадмиевые центры, слабо возмущающие молекулы водорода. Обычно, в ИК спектрах водорода, адсорбированного на мы цеолитах, полосы поглощения в области 4100 см^{-1} характеризуют или однозарядные катионы металлов [216] или протоны гидроксильных групп. Соответственно, полоса поглощения при 4102 см^{-1} может характеризовать одновалентные обменные катионы Cd^+ . В кадмийсодержащих цеолитах, модифицированных кадмием взаимодействием исходных цеолитов с парами металлического кадмия, согласно имеющимся литературным данным [284-287], одновалентные катионы кадмия Cd^+ могут образовывать дикадмиевые катионы Cd_2^{2+} . Исходя из этого, полоса поглощения при 4102 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного на Cd-ZSM-5, приготовленного высокотемпературным взаимодействием паров кадмия с HZSM-5, может быть отнесена к колебаниям молекул водорода,

адсорбированным на таких дикадмиевых катионах. Действительно, изолированные одновалентные обменные катионы Cd^+ должны быть парамагнитными (электронный спин $\frac{1}{2}$), и, как ожидается, могут быть обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако для этого образца сигнал ЭПР не был обнаружен ни при комнатной температуре, ни при температуре жидкого азота.

Образование одновалентных обменных катионов кадмия при взаимодействии паров кадмия с HZSM-5 можно описать следующей реакцией:



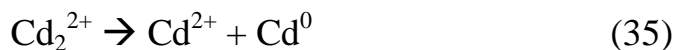
В этой реакции один атом кадмия замещает один кислотный протон цеолита. При образовании изолированных катионов Cd^{2+} один атом кадмия замещает два кислотных протона цеолита:



Содержание кадмия в Cd-ZSM-5, приготовленном способом ХГН паров кадмия (образец 2 в Таблице 3), составляет 4,4 масс. %. Эта величина меньше, чем теоретическое содержание кадмия в Cd-ZSM-5, в котором замещение кислотных протонов ионами кадмия происходит по уравнению (33), равное 6,7 % для данного ZSM-5 с $\text{Si}/\text{Al} = 25$, и больше, чем теоретическое содержание кадмия в случае, когда замещение кислотных протонов ионами кадмия происходит по уравнению (34), равное 3,3%. Это согласуется с присутствием в ИК спектре адсорбированного водорода как полос, характеризующих дикадмиевые катионы, так и изолированные катионы Cd^{2+} . Измерение количества выделяющегося водорода также дает величину молярного отношения содержания кадмия в образце 2 к количеству выделившегося водорода (Cd/H_2) равную приблизительно 1,5. Это значение также подтверждает, что в образце Cd-ZSM-5, полученном способом ХГН паров Cd, образуются как катионы Cd^+ , так и изолированные катионы Cd^{2+} .

Следует обратить внимание, что образование изолированных катионов кадмия Cd^{2+} может происходить также в результате высокотемпературного

диспропорционирования дикадмиевых катионов согласно следующей реакции:



Такое диспропорционирование действительно имеет место и проявляется в увеличении интенсивности полос поглощения при 3982 и 3936 cm^{-1} и одновременном уменьшении интенсивности полосы поглощения при 4102 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода при увеличении температуры вакуумирования Cd-ZSM-5 (рис. 54, спектры *a* и *b*).

Прокаливание образца Cd-ZSM-5, приготовленного способом ХГН паров кадмия на HZSM-5, в кислороде при 773 К, приводит к исчезновению полосы поглощения при 4102 cm^{-1} из ИК спектра адсорбированного водорода. Вместо этой полосы в ИК спектре водорода, адсорбированного на прогретый в кислороде образец, появляется полоса поглощения при 4054 cm^{-1} (рис. 54, спектр *c*). Эта полоса, очевидно, характеризует оксокатионные структуры $[\text{Cd}_2\text{O}_x]^{2+}$, возникающие в результате окисления катионов кадмия Cd^+ . Оксокатионы кадмия, характеризующиеся полосой поглощения при 4054 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода термически устойчивы в вакууме и не разрушаются при нагревании вплоть до 873 К. При нагревании в монооксиде углерода эти оксокатионы восстанавливаются в низковалентные катионы Cd^+ при умеренно повышенных температурах 573-673 К. Описанные изменения в ИК спектре адсорбированного водорода, происходящие при прокаливании Cd-ZSM-5 в кислороде, подтверждают правильность отнесения полосы поглощения при 4102 cm^{-1} к молекулярному водороду, адсорбированному на низковалентных катионах кадмия.

Еще одним подтверждением образования дикатионов кадмия Cd_2^{2+} в Cd-ZSM-5, полученном способом ХГН паров кадмия, может быть присутствие полос поглощения в УФ области оптического спектра этого образца (рис. 55). Спектр исходного непрокаленного образца Cd-ZSM-5 состоит из трех полос поглощения при 220, 250 и 270 нм. После прокаливании образца в кислороде

при 773 К последние две полосы исчезают. Поэтому, разумно предположить, что эти полосы относятся к Cd_2^{2+} структурам.

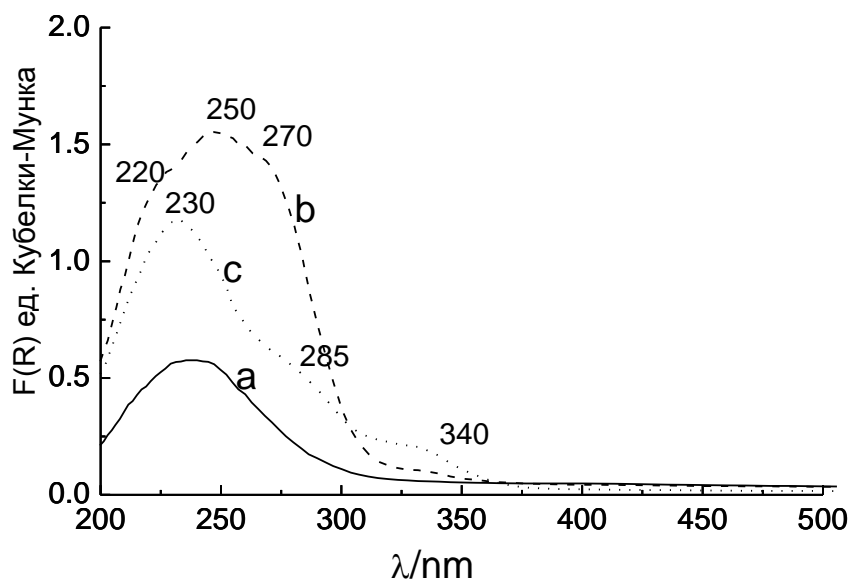
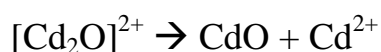


Рис. 55. УФ-Вид спектры диффузного отражения образцов: (а) исходного HZSM-5, вакуумированного при 773 К; (б) Cd-ZSM-5, полученного взаимодействием паров Cd с HZSM-5; (в) образца (б) после прокалывания в кислороде при 773 К и последующего вакуумирования при комнатной температуре.

Полосы при 285 и 340 нм, наблюдаемые в спектре поглощения Cd-ZSM-5 после прокалывания в кислороде вероятнее всего характеризуют кислородсодержащие структуры кадмия – оксокатионы и частицы CdO, которые могут образовываться в результате диспропорционирования оксокатионов:



Образование дикатионов кадмия Cd_2^{2+} при взаимодействии паров кадмия с водородной формой цеолита Y ранее было обнаружено с помощью УФ-Вид спектроскопии в работе [287]. Эти структуры характеризовались полосами поглощения при 229 и 287 нм. Разница в длинах волн, характеризующих дикатионы Cd_2^{2+} в Cd-ZSM-5 (рис. 55) и в CdY в работе [287] может объясняться различным расстоянием Cd-Cd в цеолитах

Cd-ZSM-5 и CdY. Более того, в цеолите ZSM-5, в отличие от Y, присутствуют как близко расположенные катионы Cd^+ , так и удаленные друг от друга.

Третий образец Cd-ZSM-5, исследованный в настоящей работе, это образец, приготовленный способом пропитки водородной формы ZSM-5 водным раствором азотнокислого кадмия с последующим прокаливанием на воздухе (образец 3 в табл. 3). ИК спектр водорода, адсорбированного на этот образец, подвергнутый термовакуумной обработке при 773 К, показан на рисунке 56 (спектр *a*). Спектр состоит из следующих полос поглощения:

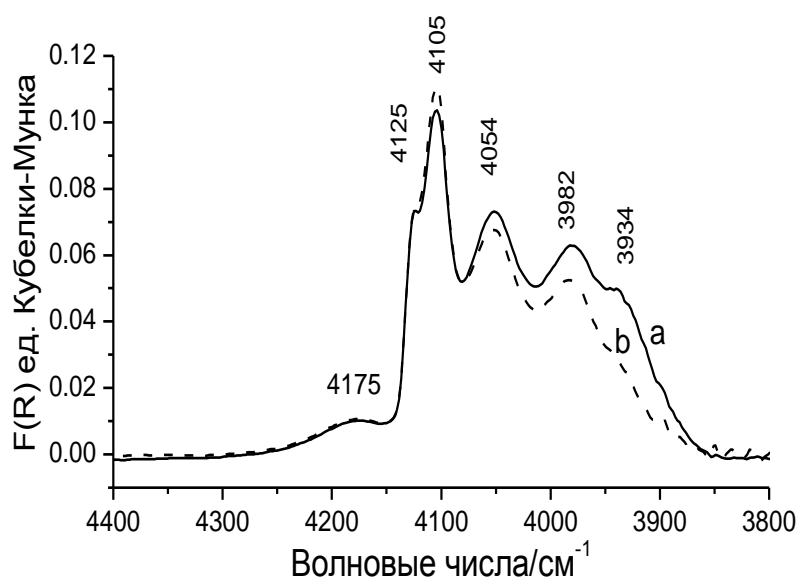


Рис. 56. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Cd-ZSM-5, приготовленном способом пропитки (образец 3 в Табл.3): (а) – вакуумированный при 773 К; (б) – после вакуумирования при 773 К и выдерживания в водороде при комнатной температуре.

4175, 4125, 4105, 4054, 3982 и 3934 cm^{-1} . Последние три полосы совпадают с полосами поглощения в ИК спектре водорода, адсорбированного на прокаленный в кислороде образец 2 (полученном способом ХГН). Соответственно, можно заключить, что «пропиточный» образец 3 содержит следующие кадмийсодержащие структуры: оксокатионы кадмия (п.п. 4054 cm^{-1}) и изолированные катионы Cd^{2+} двух типов (п.п. 3982 и 3934 cm^{-1}). Полоса

поглощения при 3982 см^{-1} , как отмечалось выше, отнесена к адсорбции H_2 на катионах Cd^{2+} , компенсирующих отрицательные заряды близко расположенных алюминий-кислородных тетраэдров, тогда как полоса при 3934 см^{-1} характеризует катионы Cd^{2+} , компенсирующие заряды удаленных от друга в каркасе цеолита тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$. Полосы при 4105 , 4125 и 4175 см^{-1} совпадают с полосами поглощения водорода, адсорбированного на HZSM-5. Полоса поглощения при 4105 см^{-1} характеризуют адсорбцию водорода на остаточных кислотных гидроксильных группах. Присутствие полосы поглощения при 4105 см^{-1} указывает на то, что не все кислотные протоны в «пропиточном» Cd-ZSM-5 замещены катионами кадмия, несмотря на то, что содержание кадмия в этом образце даже несколько выше, чем в Cd-ZSM-5, приготовленном способом ХГН паров кадмия. Неполное замещение кислотных протонов катионами кадмия в «пропиточном» Cd-ZSM-5 следует также из присутствия полосы поглощения при 3610 см^{-1} в ИК спектре образца (рис. 57 а). Этот факт можно объяснить неоднородным распределением

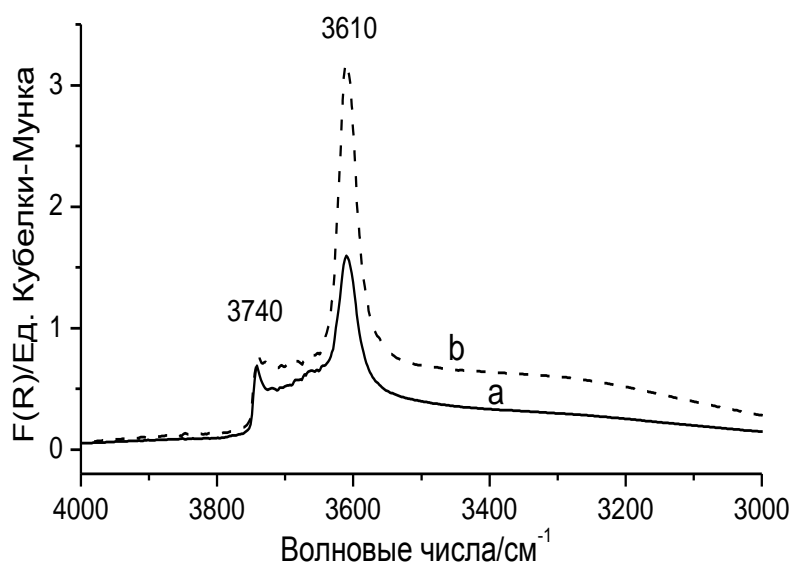


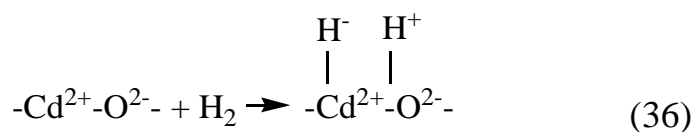
Рис. 57. ИКСДО в области валентных колебаний OH групп: (а) – «пропиточного» Cd-ZSM-5, вакуумированного при 773 К; (б) – исходного HZSM-5, вакуумированного при 773 К.

кадмия при его введении в цеолит способом пропитки. Следствием такого неоднородного распределения кадмия по объему цеолита является образование частиц оксида кадмия, локализованных на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Такие частицы оксида кадмия не обнаруживаются с помощью низкотемпературной адсорбции водорода (как и частицы оксида цинка ZnO в цинксодержащих цеолитах).

Выше обсуждалось, что согласно литературе, Cd-ZSM-5 (как и Zn-ZSM-5) обладает высокой активностью в дегидрировании алканов. Исходя из этого можно ожидать, что в Cd-ZSM-5 присутствуют катионы Cd^{2+} , активные как в диссоциации C-H связи углеводородов, так и H-H связи водорода.

Исследование диссоциации водорода проводили на «пропиточном» Cd-ZSM-5. ИК спектр водорода, адсорбированного при 77К на этом образце показан на рисунке 56 *a*. Было обнаружено, что в результате выдерживания Cd-ZSM-5 в водороде при комнатной температуре в ИК спектре образца появляется полоса поглощения при 1810 см^{-1} и увеличивается интенсивность полосы поглощения от кислотных гидроксильных групп при 3610 см^{-1} (рис. 58). Полоса поглощения при 1810 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям связи Cd-H поверхностных катионов гидрида кадмия, образующихся в результате гетеролитической диссоциации водорода на катионах Cd^{2+} (точнее, на катион-анионных парах $\text{Cd}^{2+}\text{-O}^{2-}$). В результате выдерживания образца в водороде при комнатной температуре полоса поглощения при 3935 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К исчезает. Появление полосы поглощения при 1810 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы при 3610 см^{-1} одновременно с исчезновением полосы поглощения при 3935 см^{-1} в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К, указывает, что центрами активными в диссоциации водорода являются обменные катионы кадмия Cd^{2+} , характеризующиеся п.п. при 3935 в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К. Эти катионы, как предполагается, компенсируют заряды удаленных

друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса ZSM-5. Диссоциация водорода на катионах Cd^{2+} , с образованием катионов гидрида кадмия и кислотных гидроксильных групп происходит согласно схеме:



Отнесение полосы поглощения при 1810 см^{-1} к колебаниям Cd-H поверхностных катионов гидрида кадмия $[\text{CdH}]^+$ согласуется со значением частоты колебаний Cd-H в ионах $[\text{CdH}]^+$, сообщавшейся ранее [288].

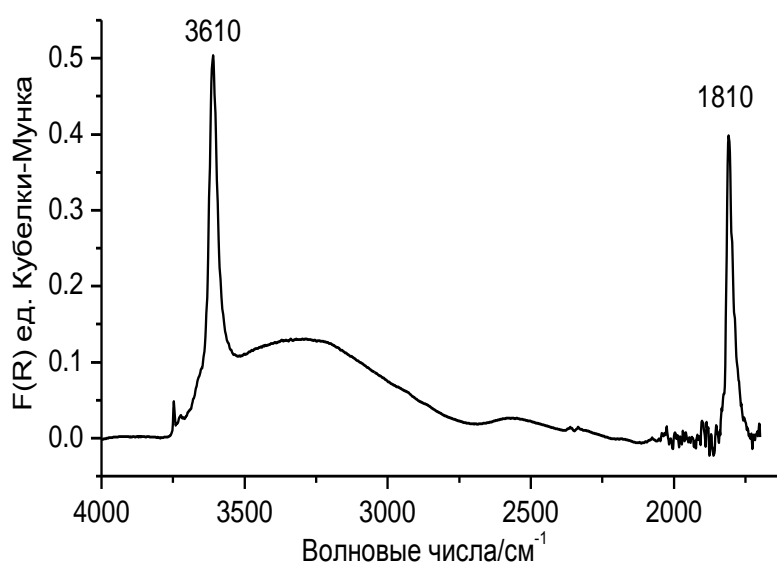


Рис. 58. ИКСДО продуктов диссоциации водорода, адсорбированного при комнатной температуре на пропиточный Cd-ZSM-5, предварительно вакуумированный при 773 К.

В предыдущей главе было показано, что центрами диссоциации водорода и алканов в Zn-ZSM-5 являются обменные катионы Zn, наиболее сильно возмущающие адсорбированный при 77 К водород. Активность изолированных катионов кадмия Cd^{2+} , наиболее сильно возмущающих адсорбированный водород, в диссоциации молекулярного водорода, таким образом, подобна активности катионов Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 и согласуется с

сообщавшейся в литературе активностью кадмийсодержащего ZSM-5 в реакции дегидрирования алканов. Таким образом, можно заключить, что каталитически активными центрами в дегидрирования алканов в кадмийсодержащих цеолитах ZSM-5, так же как и в Zn-ZSM-5, очевидно являются изолированные обменные катионы Cd^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита.

Суммируя экспериментальные результаты, представленные в настоящей главе, можно сделать следующие выводы о природе кадмиевых структур в кадмийсодержащих ZSM-5, приготовленных разными способами. В кадмийсодержащих цеолитах ZSM-5, в зависимости от способа их приготовления, могут присутствовать следующие кадмийсодержащие структуры:

- (1) одновалентные катионы кадмия Cd^+ , образующие пары Cd_2^{2+} ;
- (2) изолированные катионы Cd^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды близкорасположенных алюминий-кислородных тетраэдров, и изолированные катионы Cd^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров;
- (3) оксокатионы кадмия $[\text{Cd}_2\text{O}_x]^{2+}$, образующиеся при окислении пары катионов Cd^+ ;
- (4) частицы оксида кадмия CdO .

В Cd-ZSM-5, приготовленных способом водного ионного обмена присутствуют изолированные обменные катионы Cd^{2+} . В Cd-ZSM-5, приготовленных высокотемпературным взаимодействием паров Cd с HZSM-5 присутствуют как изолированные катионы Cd^{2+} , так и пары катионов Cd^+ . Эти пары при окислении превращаются в оксокатионы (3). И наконец, в кадмийсодержащих ZSM-5, приготовленных способом пропитки HZSM-5 водными растворами солей кадмия с последующим прокаливанием, могут содержаться как изолированные катионы кадмия, так и оксокатионы. Помимо

катионных структур, на внешней поверхности кристаллитов цеолита в Cd-ZSM-5, приготовленных таким способом, могут присутствовать частицы оксида кадмия.

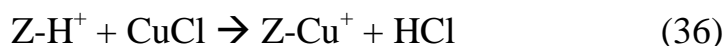
В заключение также отметим, что с практической точки зрения применение Cd-ZSM-5 в качестве катализаторов дегидрирования алканов вряд ли представляет интерес, так как образующийся в присутствии водорода металлический кадмий обладает высокой летучестью, что ведет к быстрой дезактивации катализаторов. В то же время, можно предположить, что кадмийсодержащие ZSM-5, приготовленные или способом пропитки или взаимодействием паров кадмия с HZSM-5, могут представлять интерес с точки зрения их применения в каталитических реакциях, в которых могут использоваться окислительно-восстановительные свойства дикадмиевых катионов Cd_2^{2+} .

Глава 5. Особенности адсорбционных свойств обменных катионов Cu^+ в Cu-ZSM-5. ИК-спектроскопическое исследование адсорбции водорода и азота

5.1. Обзор литературы

После открытия Ивамото с сотрудниками необычной активности медьсодержащего ZSM-5 (Cu-ZSM-5) в разложении монооксида азота NO на молекулярный азот и кислород, а также в реакции селективного каталитического восстановления NO углеводородами в избытке кислорода [289, 290], интерес к этой системе быстро возрастал. И, несмотря на то, что со времени этого открытия прошло уже более 20 лет, количество публикаций, посвященных различным аспектам применения этой системы и ее исследованию, возрастает с каждым годом. Большое количество работ посвящено изучению каталитических свойств Cu-ZSM-5 и состоянию меди в этом цеолите. Для введения в ZSM-5 катионов меди используют разные способы. При введении меди способом водного ионного обмена используют водорастворимые соли Cu(II) – нитрат, хлорид, ацетат. Содержание меди в полученных таким способом образцах зависит от прекурсора. Наиболее высокую степень обмена удается достигнуть при использовании раствора ацетата меди (II) (см. например [291]). Если принять, что в ионном обмене участвуют катионы Cu^{2+} раствора, и следовательно, как в случае двухвалентных металлов, один катион меди при ионном обмене замещает два компенсирующих катиона цеолита (Na^+ , NH_4^+ или H^+), то максимально возможная степень обмена 100% соответствует отношению $\text{Cu}/\text{Al} = 0.5$. Однако при ионном обмене цеолитов в водных растворах солей меди часто наблюдается степень обмена выше 100%. Как правило, степень обмена выше 100% достигается при использовании раствора ацетата меди (II) [291, 292]. Вместе с тем, в работе Хаджииванова и Кнёцингера [293] сообщается о

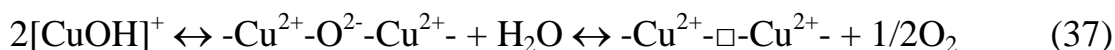
приготовлении Cu-ZSM-5 со степенью обмена 150% с использованием водного раствора нитрата меди. Очень высокую степень обмена в медьсодержащих цеолитах объясняют предположением, что в процессе обмена участвуют гидроксидкатионы меди $[\text{CuOH}]^+$, содержание которых, как сообщалось [294, 295], наиболее высоко в растворах ацетата меди. Некоторые исследователи для получения однородных структур в Cu-ZSM-5 используют метод химического газофазного нанесения одновалентного хлорида меди CuCl на HZSM-5 [201]. Нанесение осуществляют при высоких температурах в вакууме или в токе инертного газа. CuCl взаимодействует с кислотным протоном HZSM-5, при этом образуется HCl и обменные катионы Cu^+ :



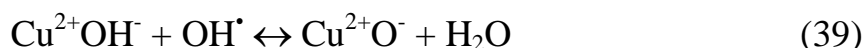
Приготовленные таким способом катализаторы рассматривают как модельные системы, содержащие только, как полагают, изолированные катионы меди Cu^+ .

В Cu-ZSM-5, приготовленных путем водного ионного обмена, медь может находиться в составе различных структур, в различных валентных состояниях, изменяющихся в процессе различных обработок и активации.

Химия окислительно-восстановительных превращения меди в цеолитах до настоящего времени является широко обсуждаемой в научной литературе. Понимание механизмов и природы таких превращений существенно для понимания природы каталитически активных центров и центров адсорбции в Cu-ZSM-5. Многие авторы сообщали, например, что при обработке в вакууме или в токе инертного газа при умеренно повышенных температурах образцов, содержащих гидратированные ионы Cu^{2+} , часть этих ионов восстанавливается до Cu^+ [289, 292, 297]. Для объяснения этого явления, часто называемого самовосстановлением Cu^{2+} , в литературе рассматривается два разных механизма. Согласно первому, происходит последовательная потеря воды и кислорода:



Здесь символ □ обозначает вакансию в оксокатионе $-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-$. Холл с соавторами [297] отнесли полосу поглощения при 910 см^{-1} в ИК спектре Cu-ZSM-5 колебаниям атома кислорода в этом оксокатионе. Второй механизм, основывающийся исключительно на удалении воды, предложен Беллом с соавторами [298] на основе данных ЭПР исследований. Он предполагает сложный путь с образованием гидроксил-радикала (OH^\bullet) и аниона кислорода:



Согласно этому механизму, часть меди восстанавливается до состояния Cu^+ , другая часть остается в состоянии Cu^{2+} в форме Cu^{2+}O^- , недетектируемой ЭПР. Адсорбция воды восстанавливает начальную степень окисления. Вторым механизмом был предложен, основываясь на том факте, что интенсивность ЭПР спектра от Cu^{2+} уменьшается при термообработке в вакууме и восстанавливается при адсорбции воды при комнатной температуре. Этот механизм противоречит выводам работы Ло Джаконо с соавторами [299], которые на основе результатов измерений магнитной восприимчивости предположили, что уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при увеличении температуры от комнатной до 473 К происходит не в результате автовосстановления ионов Cu^{2+} , а в результате изменения координации ионов Cu^{2+} , которые становятся неактивными в ЭПР даже без восстановления. Эффект реокисления водой, постулированный Беллом, на самом деле является восстановлением исходной координации ионов Cu^{2+} молекулами воды. К такому же выводу пришел Кучеров с соавторами [300]. Автовосстановление ионов Cu^{2+} , согласно утверждению этих авторов, происходит только в присутствии в образце следов органики (ацетатов).

Вообще, в Cu-ZSM-5 обнаружены следующие структуры, содержащие ионы двухвалентной меди: изолированные катионы меди Cu^{2+} , оксокатионы $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ и частицы оксида меди CuO [293]. Оксокатионы

восстанавливаются до Cu^+ в присутствии CO или NO уже при комнатной температуре. Частицы оксида меди CuO восстанавливаются до Cu_2O при нагревании в токе гелия. Все виды Cu^{2+} структур могут быть восстановлены в водороде до Cu^0 . Кислотные протоны цеолита могут окислять Cu^0 до Cu^+ , а присутствие CO ускоряет этот процесс. Кислотные протоны могут также окислять Cu^0 до Cu^{2+} (изолированные катионы).

Иглесиа с сотрудниками [301] на основе масс-спектрометрического анализа количества кислорода, выделяющегося в процессе термообработки, определил, что в Cu-ZSM-5, прокаленном в кислороде, 78% меди присутствует в форме $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$. С использованием УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения в ряде работ [302-304] было установлено присутствие полосы поглощения при 22700 см^{-1} с переносом заряда от внекаркасного кислорода O^{2-} к Cu^{2+} в оксокатионе $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$. Шпиро с соавторами [305] на основе РФЭС исследований показал присутствие как изолированных, так и многоядерных (связанных мостиковым кислородом) катионов меди.

Грутаерт [306] с соавторами исследовал Cu-ZSM-5 с помощью XAFS (тонкая структура края спектра рентгеновского поглощения) и оптической спектроскопии в УФ, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. На основании результатов этих исследований авторы пришли к выводу об образовании димерных бис(μ -оксо) комплексов меди, т. е. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, в Cu-ZSM-5, прокаленном в кислороде. Такие комплексы образуются в больших количествах в процессе разложения NO. До этого о существовании таких димерных бис(μ -оксо) комплексов меди предположил Гудман с соавторами на основе модельных квантовохимических исследований [307]. Интересно отметить, что в более позднем исследовании Ванелдерен с соавторами [308] на основе анализа спектров резонансного рамановского рассеяния заключили, что существование всех известных Cu-O₂ комплексов следует исключить, так как полоса поглощения при 870 см^{-1} не принадлежит колебанию O-O. Таким

образом, активные центры, отнесенные к новым Cu-оксокомплексам, еще не описаны в литературе, по мнению авторов [308].

Также следует отметить, что имеющиеся в литературе данные об отсутствии ЭПР сигнала (ЭПР-неактивности) от оксокатионов противоречивы. Так, в работе Престипино с соавторами [309] наблюдается увеличение сигнала ЭПР от Cu^{2+} в модельном Cu-ZSM-5, приготовленном взаимодействием CuCl с HZSM-5 в вакууме, в процессе взаимодействия с NO. Окисление Cu^+ до Cu^{2+} подтверждалось с помощью спектроскопии XANES и ростом интенсивности полос поглощения от N_2O в спектре ИК. При этом, высокая концентрация образующихся катионов Cu^{2+} и дипольное уширение линии ЭПР свидетельствовали, что эти катионы не являются изолированными.

Ануфриенко [310] и Исмагилов [311] с соавторами сообщили о существовании $\cdots\text{O}^{2-}\cdots\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}^{2-}\cdots\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}^{2-}\cdots$ цепочек в Cu-ZSM-5, обнаруженных с помощью УФ-Вид спектроскопии и спектроскопии ЭПР.

В восстановленных Cu-ZSM-5 ионы Cu^+ находятся в разном локальном окружении. Вихтерлова с соавторами [312-314] изучала восстановленные Cu-ZSM-5 с использованием спектроскопии фотолюминесценции. В спектре люминесценции восстановленного Cu-ZSM-5 наблюдались две полосы эмиссии при 540 и 480 нм. Эти две полосы авторы отнесли катионам Cu^+ , расположенным вблизи изолированных атомов Al в каркасе цеолита и вблизи пар атомов Al, соответственно. В процессе ионного обмена сначала заполняются центры, связанные с парами Al-Al. Центры, связанные с изолированными атомами Al, заполняются при высоких степенях обмена. Анпо с соавторами [315], однако, отнес пик эмиссии при 540 cm^{-1} димерным структурам $\text{Cu}^+\cdots\text{Cu}^+$. Ламберти с соавторами [201], используя спектроскопии XAS (рентгеновской спектроскопии поглощения), ИК, УФ-Вид для изучения Cu-ZSM-5, приготовленного газофазным обменом CuCl с HZSM-5, также идентифицировали два различных типа Cu^+ и предположили, что разница между этими обменными центрами Cu^+ состоит в различной координации

атомами кислорода каркаса цеолита. В первом типе центров катионы Cu^+ координированы тремя атомами кислорода каркаса, расположенными на расстоянии около 2 \AA . Во втором типе центров катионы Cu^+ координированы двумя атомами кислорода каркаса цеолита, расположенными на расстоянии около 2 \AA , в то время как третий более удаленный кислород - на расстоянии $\sim 3 \text{ \AA}$. К таким же выводам пришел Кумаширо с соавторами [316]. Изучая адсорбцию монооксида углерода на восстановленном Cu-ZSM-5, и исследуя его с помощью ИК, ЭПР, XAFS (XANES и EXAFS) авторы пришли к выводу, что катионы Cu^+ , координированные двумя атомами кислорода каркаса характеризуются полосой поглощения при 2159 см^{-1} в ИК спектре необратимо адсорбированного CO, тогда как катионы Cu^+ , координированные тремя атомами кислорода каркаса цеолита, характеризуются полосой поглощения при 2151 см^{-1} в ИК спектре необратимо адсорбированного CO. Более того, энергия связи CO с двухкоординированным Cu^+ существенно выше, чем с трехкоординированным. Пары катионов Cu^+ , способные при окислении превращаться в мостиковые $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ структуры ответственны, по предположению авторов [301], за каталитическое разложение оксида азота NO.

Помимо интересных каталитических свойств, Cu-ZSM-5 проявляет также необычные адсорбционные свойства. Спото [228] и Курода [227] с соавторами обнаружили, что Cu-ZSM-5 сильно адсорбирует азот при комнатной температуре (несколько ранее была обнаружена сильная адсорбция азота на медьсодержащем мордените [226]). В последующем, ряд исследований был проведен для выяснения природы центров, ответственных за сильную адсорбцию N_2 [201, 316-321]. Результаты этих исследований показали, что центрами сильной адсорбции азота являются обменные катионы одновалентной меди, однако конкретная природа таких катионных центров остается до конца неясной и все еще обсуждается в литературе. В частности, Курода с соавторами [317] сделал вывод, что катионы Cu^+ , координированные

три атома кислорода каркаса ответственны за сильную адсорбцию азота. До работ Реккиа с соавторами [319, 320], считалось общепринятым, что изолированные ионы Cu^+ могут адсорбировать только одну молекулу N_2 в линейной терминальной форме. Эти авторы, однако, показали, что, вероятнее всего, существуют два типа адсорбции азота на Cu^+ в Cu-ZSM-5. Относительно слабая форма адсорбции N_2 характеризуется полосой поглощения при 2294 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного N_2 , в то время как вторая форма более сильно адсорбированного азота ИК-неактивна. Моретти [321] впоследствии успешно протестировал такую форму адсорбции с помощью модельных квантовохимических вычислений. Согласно предположениям этих авторов сильная адсорбция азота происходит одновременно на двух катионах Cu^+ , с образованием “двухядерных” комплексов Cu^+ с молекулой N_2 : $\text{Z-Cu}^+-\text{N}_2-\text{Cu}^+-\text{Z}$. Спектроскопически, однако, существование такой формы адсорбированного азота подтверждено не было.

Соланс-Монфорт с соавторами [322] обнаружил с помощью ИК исследований и модельных квантовохимических вычислений, что катионы Cu^+ в Cu-ZSM-5 необычайно возмущают водород, адсорбированный при низких температурах (80 К). Две полосы при 3079 и 3130 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода, адсорбированного при 77 К, были отнесены Н-Н колебаниям молекул H_2 , адсорбированным на ионах Cu^+ , координированных, соответственно двумя и тремя атомами каркасного кислорода.

Следует отметить, что традиционные ИК-спектроскопические молекулярные тесты, такие как СО и NO, оказались малопригодными для тестирования катионных центров меди, содержащих Cu^{2+} . Действительно, NO окисляет катионы Cu^+ до Cu^{2+} [309], в то время как СО [292] может восстанавливать Cu^{2+} в оксокатионах. Только изолированные катионы Cu^{2+} удалось идентифицировать с помощью адсорбции СО при низких температурах Хаджииванову и Кнёцингеру [293]. Обнаруживать ИК-спектроскопически как катионы меди Cu^+ , так и Cu^{2+} в составе структур,

образующихся при окислении Cu^+ кислородом, удалось только с использованием ацетонитрила в качестве молекулярного теста [323]. Таким образом, дальнейший поиск тестовых молекул, эффективных для обнаружения различных катионных структур в медьсодержащих цеолитах весьма актуален.

В настоящем разделе изложены результаты исследования адсорбции водорода и азота на дегидратированном Cu-ZSM-5 с помощью высокочувствительной ИК спектроскопии диффузного отражения. Детально изучена адсорбция водорода на восстановленном Cu-ZSM-5 как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре в широком спектральном ИК диапазоне. Охарактеризованы также центры адсорбции водорода в Cu-ZSM-5, окисленном нагреванием в кислороде. Следует отметить, что все результаты по адсорбции водорода получены впервые, независимо от авторов [322] и практически одновременно. Исследована адсорбция азота на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5. В результате ИК спектроскопических и квантовохимических исследований получены новые данные о структуре адсорбционных комплексов азота с катионами Cu^+ .

5.2. Используемые материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для приготовления Cu-ZSM-5 была использована аммонийная форма цеолита ZSM-5 (Alsi-Penta) с отношением $\text{Si}/\text{Al}=25$. Медьсодержащие образцы были приготовлены трехкратным ионным обменом аммонийной формы ZSM-5 с водным раствором ацетата меди (0,02 М). После последней процедуры ионного обмена образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали при 380 К в течение 6 часов. Содержание меди в образце, согласно данным атомно-абсорбционной спектроскопии, было 2,5 масс. %. Эта величина соответствует отношению $\text{Cu}/\text{Al}=0,6$.

Приготовленные таким способом образцы помещали в вакуумные ИК кюветы и подвергали термовакuumной, окислительной или восстановительной обработкам.

ИК исследование адсорбции водорода проводили как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Запись спектров осуществляли как в геометрии диффузного отражения, так и в геометрии пропускания согласно методике, изложенной выше, в главах 2 и 3. Восстановление и окисление образцов проводили непосредственно в ИК кюветах. Окисление проводили прокаливанием в кислороде при равновесном давлении 100 Торр и температуре 773 К в течение 1 часа. Восстановление проводили в присутствии монооксида углерода при 873 К и давлении 100 Торр три раза, каждый раз по 30 минут. В конце каждого 30-минутного периода образцы вакуумировали и напускали свежую порцию СО. После восстановления образцы окончательно вакуумировали при 873 К в течение 1 часа.

Адсорбцию молекулярного азота изучали при комнатной температуре. Изотермы адсорбции водорода, азота и монооксида углерода на Cu-ZSM-5, восстановленном в СО при 873 К, измеряли при комнатной температуре с использованием вакуумной установки с калиброванными объемами.

Используемые в работе газы (водород, монооксид углерода и азот) очищали от следов кислорода, пропуская через ловушку с восстановленным медно-цинковым катализатором. Следы воды удаляли, пропуская газы через ловушку, наполненную кварцевой крошкой, охлаждаемую жидким азотом.

Модель адсорбции N_2 на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5, предложенная на основании результатов ИК исследований тестировалась с использованием квантовохимически вычислений. Вычисления выполнялись методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [324]. Все вычисления производились с использованием стандартного набора базисных функций 6-31G* для всех атомов. Все

исследования проводились с использованием программы GAUSSIAN-03 (ревизия С) [325].

5.3. Изучение адсорбции молекулярного водорода на Cu-ZSM-5

Рассмотрим результаты исследования адсорбции водорода на медьсодержащем ZSM-5, дегидратированном в вакууме при 873 К. На рисунке 59 приведены ИК спектры водорода, адсорбированного при температуре жидкого азота на Cu-ZSM-5, подвергнутый разным обработкам. ИК спектр водорода, адсорбированного на свежеприготовленный Cu-ZSM-5, вакуумированный при 873 К состоит из следующих полос поглощения: полосы при 4105 см^{-1} с плечом при 4125 см^{-1} , слабых полос при 4175 и 4030 см^{-1} , полос при 3075 и 3125 см^{-1} , слабой полосы при 2630 см^{-1} и очень слабой широкой полосы поглощения при 3300 см^{-1} . Полосы поглощения при 4106 см^{-1} возникают, вероятнее всего, благодаря адсорбции молекул водорода на кислотных гидроксильных группах цеолита, а при 4125 см^{-1} - на силанольных [157]. Слабая полоса при 4175 см^{-1} является высокочастотным сателлитом полосы поглощения при 4106 см^{-1} . Широкая слабая полоса при 4030 см^{-1} принадлежит колебаниям молекул водорода, адсорбированным на льюисовских центрах, возникающих в результате частичного дегидроксилирования цеолита в процессе высокотемпературного вакуумирования [154]. Набор низкочастотных полос поглощения при 3075 , 3125 , 3300 и 2630 см^{-1} связан с адсорбцией водорода на медьсодержащих центрах, так как эти полосы не наблюдаются в ИК спектре водорода, адсорбированного на водородную форму HZSM-5, вакуумированную при 873 К. Нагревание образца в кислороде (рис. 59 *b*) приводит к практически полному исчезновению всех низкочастотных полос из ИК спектра адсорбированного водорода. В то же время, в области высоких частот появляется полоса поглощения при 4070 см^{-1} . Эта полоса характеризует

некоторые кислородсодержащие катионные формы меди – оксокатионы меди, образующиеся в результате окисления катионов Cu^+ . Эти оксокатионы стабильны при вакуумировании при 873 К. Это видно из сопоставления спектров *b* и *c* на рисунка 59. Интенсивность полосы при 4070 см^{-1} не изменяется после вакуумирования окисленного образца Cu-ZSM-5 при 873 К. Высокотемпературное вакуумирование окисленного образца при 873 К, однако, приводит к почти полному восстановлению всех низкочастотных полос при 3075 , 3125 , 3300 и 2630 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода. А последующее восстановление образца в монооксиде углерода приводит к еще большему росту интенсивности этих полос (рис. 59, спектр *d*).

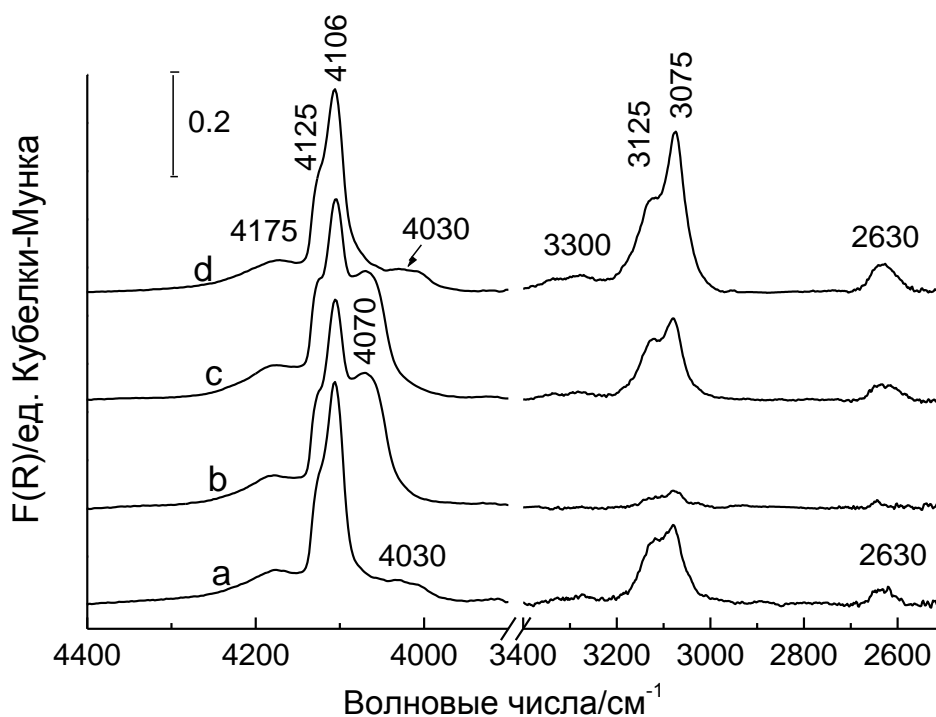


Рис. 59. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Cu-ZSM-5, после различных обработок: (а) вакуумирования свежеприготовленного образца при 873 К в течение 2 часов; (б) прокаливания образца (а) в кислороде с последующим вакуумированием при комнатной температуре в течение 15 мин; (с) вакуумирования образца (б) при 873 К в течение 1 часа; (д) восстановления образца (с) в СО при 873 К и последующего вакуумирования при 873 К в течение 1 часа.

Поскольку восстановление в СО, в отличие от Н₂, не может приводить к восстановлению катионов меди до Cu⁰, низкочастотные полосы поглощения при 3075, 3125, 3300 и 2630 см⁻¹ в ИК спектрах адсорбированного водорода следует отнести к адсорбции водорода на Cu⁺. Соланс-Монфорт с соавторами [322] также отнесли близкие по частоте полосы при 3079 и 3130 см⁻¹ к колебаниям Н-Н молекул водорода, адсорбированных на катионах Cu⁺, координированных двумя и тремя атомами кислорода, соответственно. Следует отметить, что такой большой низкочастотный сдвиг колебаний Н-Н адсорбированных молекул водорода не наблюдался ранее в спектрах водорода, адсорбированного на каких-либо катионных формах цеолитов. Подобные частоты колебаний наблюдались только для гидридных комплексов переходных металлов [326] и для комплексов CuCl с Н₂, замороженных в аргоновой матрице [327]. Отнесение двух интенсивных полос при 3075 и 3125 см⁻¹ в ИК спектре водорода, адсорбированного на Cu-ZSM-5 при 77 К, к адсорбции водорода на двух разных центрах Cu подтверждает следующий эксперимент. Образец *d* (рис. 59) с адсорбированным водородом нагревали до комнатной температуры и вакуумировали короткое время (1 минуту). После этого образец снова охлаждали до температуры жидкого азота и измеряли ИК спектр. Как видно из рисунка 60, этот спектр представлен одной полосой поглощения при 3075 см⁻¹, которая характеризует центры Cu⁺ более прочно адсорбирующие водород.

Низкочастотные полосы поглощения в ИК спектре адсорбированного водорода (ниже 4000 см⁻¹), характеризующие обменные катионы Cu⁺, сильно возмущающие адсорбированный водород, наблюдаются также при комнатной температуре. ИК спектры диффузного отражения молекулярного водорода, адсорбированного при комнатной температуре и различных давлениях на CuZSM-5, восстановленный в СО, показан на рисунке 61. Спектры представлены полосой поглощения при 3082 см⁻¹ с плохо разрешенным плечом при 3130 см⁻¹, полосой поглощения при 3300 см⁻¹ и полосой при

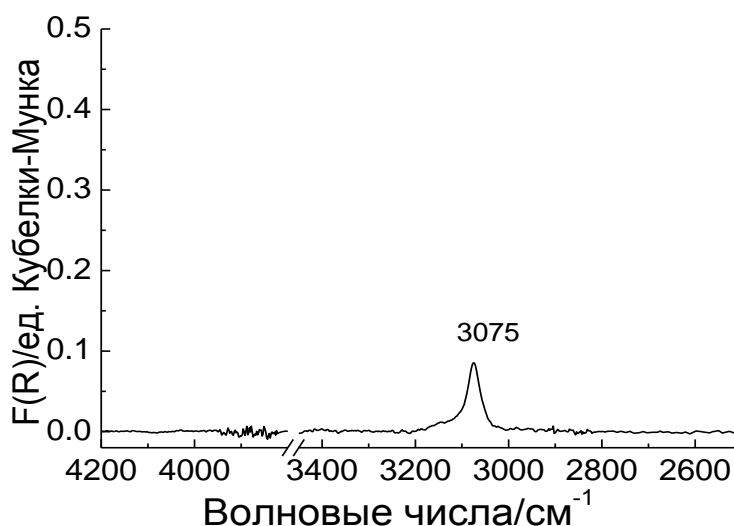


Рис. 60. ИКСДО водорода, адсорбированного при 77 К на тот же образец CuZSM-5, что и на рис. 61 *d*, после вакуумирования в течение 1 минуты при комнатной температуре.

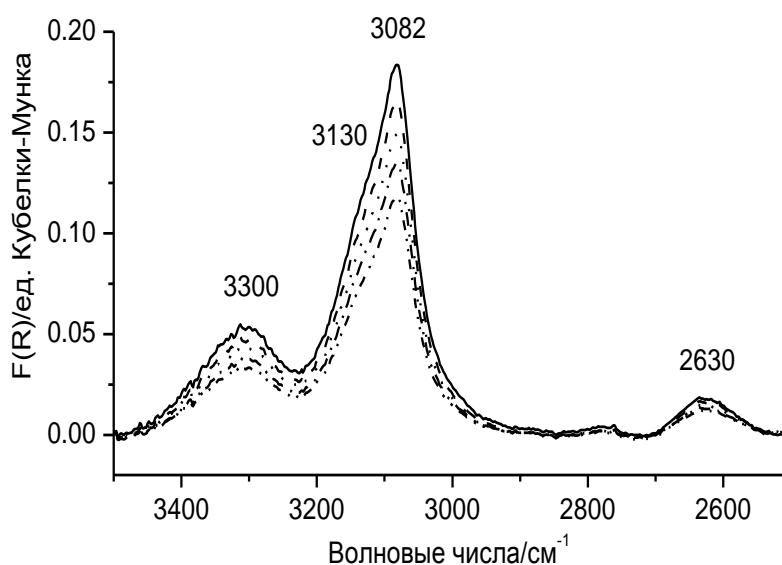


Рис.61. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при комнатной температуре на CuZSM-5, прокаленный в O₂ и затем восстановленный в CO, измеренные при разных давлениях: (a) 200 Торр; (b) 100 Торр; (c) 50 Торр; (d) 25 Торр; (e) 10 Торр (по убыванию интенсивности).

2630 cm^{-1} . Положение всех полос близко к положению полос поглощения в спектре водорода, адсорбированного при 77 К. Следует, однако, обратить внимание, что относительная интенсивность полосы при 3300 cm^{-1} в данном спектре существенно выше, чем в ИК спектре водорода, адсорбированного на этот же образец при 77 К.

Рассмотрим, далее адсорбцию дейтерия и смеси дейтерия с водородом ($\text{H}_2/\text{D}_2 \approx 1$). В ИК спектре адсорбированного D_2 (рис. 62) полоса поглощения при 2280 cm^{-1} соответствует полосе при 3082 cm^{-1} в случае адсорбированного водорода. В ИК спектре адсорбированной смеси H_2+D_2 (рис. 63) наиболее интенсивная полоса - при 2778 cm^{-1} . Эта полоса может принадлежать колебаниям адсорбированных молекул HD, появляющимся в результате H-D обмена. Отношение частот пар полос поглощения из набора 3082, 2778 и 2280 cm^{-1} ($\nu_{\text{HH}}/\nu_{\text{DD}}=1,35$; $\nu_{\text{HH}}/\nu_{\text{HD}}=1,12$; $\nu_{\text{HD}}/\nu_{\text{DD}}=1,22$) находится в хорошем соответствии с отношениями приведенных масс соответствующих молекул $\mu_{\text{D}_2}/\mu_{\text{H}_2}$, $\mu_{\text{HD}}/\mu_{\text{H}_2}$ и $\mu_{\text{D}_2}/\mu_{\text{HD}}$. Таким образом, полосы поглощения при 3082, 2778 и 2280 cm^{-1} характеризуют очень сильно возмущенные валентные колебания H_2 , D_2 и HD молекул. Как отмечалось выше, относительная интенсивность полосы при 3300 cm^{-1} в ИК спектре H_2 , адсорбированного при комнатной температуре, существенно выше, чем при 77 К. То же можно отметить, сравнивая ИК спектры адсорбированного водорода и дейтерия: относительная интенсивность полосы при 3300 cm^{-1} существенно выше, чем относительная интенсивность полосы при 2420 cm^{-1} . Однозначное отнесение полосы поглощения при 3300 cm^{-1} на данный момент затруднительно. Эта полоса может характеризовать некоторую форму адсорбции молекул H_2 , другую, по сравнению с формой адсорбции, характеризуемой полосами поглощения при 3082 и 3130 cm^{-1} . Помимо этого, полоса поглощения при 3300 cm^{-1} может характеризовать составное колебание (сумму валентных H-H колебаний с некоторыми низкочастотными колебаниями комплекса Cu- H_2). При этом, рост интенсивности этой полосы с увеличением температуры (или

массы молекулы-изотопа) может объясняться увеличением амплитуды и степени ангармоничности этих колебаний [328]. Наконец, эта полоса может характеризовать адсорбцию H_2 на других центрах адсорбции Cu^+ (в другой

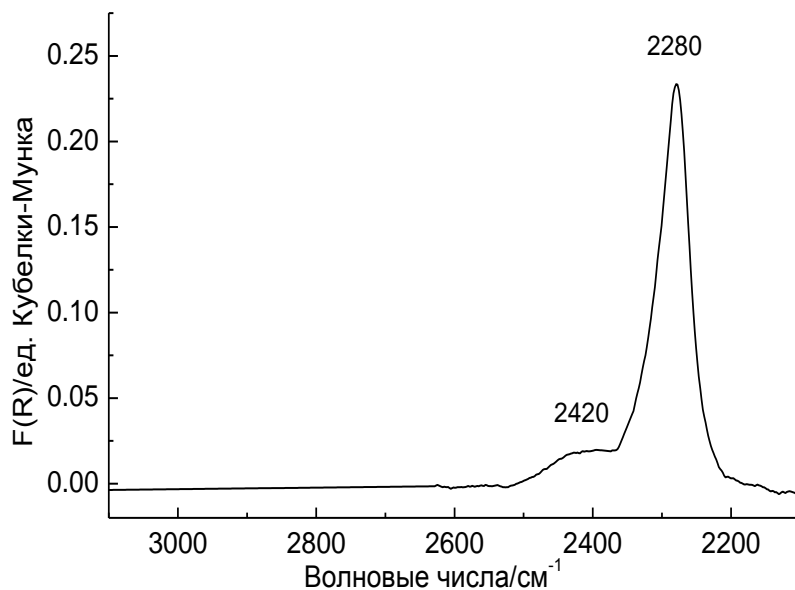


Рис. 62. ИКСДО D_2 , адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр на Cu-ZSM-5, прокаленном в O_2 , затем восстановленном при 873 К в CO.

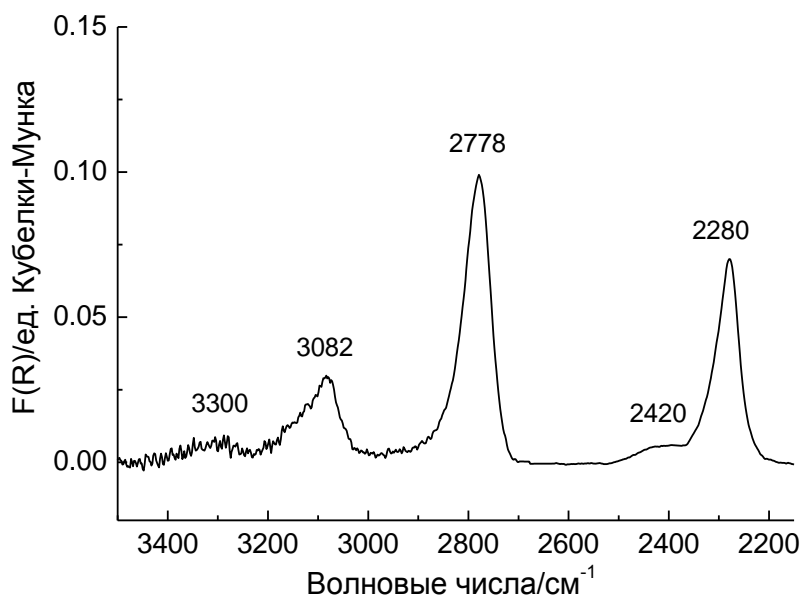


Рис. 63. ИКСДО смеси изотопов H_2+D_2 ($H_2/D_2 \approx 1$), адсорбированной при комнатной температуре и давлении 50 Торр на Cu-ZSM-5, прокаленном в O_2 и восстановленном при 873 К в CO.

геометрии). Правда, в последнем случае для объяснения увеличения интенсивности этой полосы с температурой необходимо предположить увеличение относительной заселенности этих центров адсорбированными молекулами H_2 с ростом температуры, что маловероятно.

Измерения ИК спектров адсорбированного водорода в геометрии пропускания обнаруживают полосы при 1395 и 1810 см^{-1} , помимо полос поглощения при 3300 , 3130 , 3082 и 2630 см^{-1} (Рис. 64). Все полосы поглощения в ИК спектре водорода, адсорбированного на Cu-ZSM-5 исчезают после удаления водорода вакуумированием при комнатной температуре.

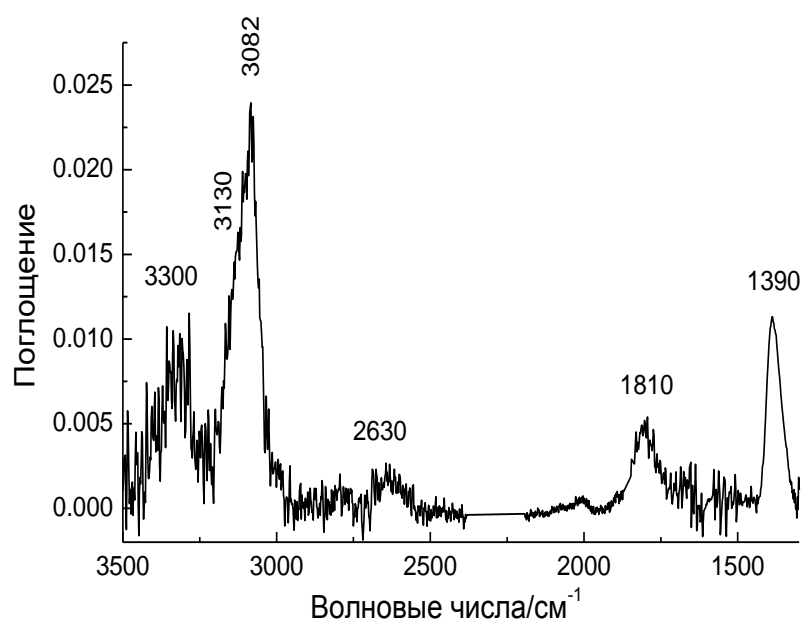


Рис. 64. ИК спектр H_2 , адсорбированной при комнатной температуре и давлении 50 Торр на Cu-ZSM-5, восстановленном при 873 К в CO.

Таким образом, полосы поглощения при 1395 и 1810 см^{-1} принадлежат колебаниям адсорбированных молекул водорода относительно центра адсорбции. Учитывая отнесение полос поглощения в ИК спектрах молекулярных комплексов водорода [326, 327] можно отнести полосу поглощения при 1390 см^{-1} асимметричному колебанию H-Cu-H комплекса Cu^+-H_2 . Соответственно, полосу поглощения при 1810 см^{-1} – симметричному

колебанию Н-Сu-Н. Используя это отнесение, можно теперь отнести слабую полосу поглощения при 2630 см⁻¹ обертону колебания асимметричного колебания Н-Сu-Н (полоса при 1390 см⁻¹). В таблице 4 приведены все ИК полосы поглощения, наблюдавшиеся в ИК спектрах Н₂, адсорбированного как на восстановленный, так и на окисленный Cu-ZSM-5.

Таблица 4.

Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК спектрах Н₂, адсорбированного на Cu-ZSM-5, и их отнесение.

П.п. (см ⁻¹)	Центр адсорбции	Колебание
4070*	[Cu-O _x -Cu] ²⁺	Н-Н
3130/3125*	Cu ⁺	Н-Н
3082/3075*	Cu ⁺	Н-Н
1390	Cu ⁺	Н-Сu-Н (as)
1810	Cu ⁺	Н-Сu-Н (s)
2630	Cu ⁺	Обертон Н-Сu-Н (as)
3300	Cu ⁺	Или Н-Н колебание Н ₂ , адсорбированного на некоторых центрах Cu ⁺ , или составное колебание ν _{НН} + ν _{Cu-H₂} (ν _{Cu-H₂} –низкочастотное (возможно крутильное) колебания комплекса Cu ⁺ -Н ₂)

*Частоты измерены при 77 К

Завершая обсуждение ИК спектров Н₂, адсорбированного на Cu-ZSM-5, еще раз обратим внимание, что с помощью молекул водорода в Cu-ZSM-5 детектируются как катионы Cu⁺ в разных координациях, так и оксокомплексы меди, характеризующиеся полосой поглощения при 4070 см⁻¹ в ИК спектрах Н₂, адсорбированного при 77 К (рис. 59). Интересно отметить, что эти оксокомплексы стабильны при вакуумировании при 873 К и не подвержены высокотемпературному автовосстановлению. Однако часть окисленных медьсодержащих структур не детектируется с помощью адсорбции водорода.

Эти структуры подвержены автовосстановлению при высокотемпературном вакуумировании. Косвенно существование таких структур проявляется в увеличении интенсивности полос поглощения при 3125 и 3075 см^{-1} от H_2 , адсорбированного на Cu^+ , в результате вакуумирования при 873 К (рис. 59). Термостабильные оксокомплексы, сохраняющиеся после высокотемпературного вакуумирования, могут быть восстановлены до Cu^+ нагреванием в CO . Это видно из рисунка 59 *d* по исчезновению полосы поглощения 4070 см^{-1} . Следует обратить внимание, что интенсивность полос поглощения водорода, адсорбированного на Cu^+ после восстановления Cu-ZSM-5 в CO , возрастает по сравнению со свежеприготовленным Cu-ZSM-5, вакуумированным при 873 К. Такое возрастание можно объяснить увеличением концентрации катионов Cu^+ за счет восстановления частиц оксида меди, которые могут присутствовать в Cu-ZSM-5, и их последующего окисления кислотными протонами в присутствии CO . Действительно, согласно [292], присутствие CO благоприятствует окислению Cu^0 кислотными гидроксильными группами. В пользу увеличения концентрации катионов Cu^+ свидетельствует некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения от кислотных гидроксильных групп вследствие восстановления Cu-ZSM-5 в CO . Другим объяснением увеличения концентрации катионов Cu^+ , активных в адсорбции водорода, в результате окислительно-восстановительной обработки Cu-ZSM-5 может быть следующее. Прокаливание Cu-ZSM-5 в кислороде может приводить к образованию оксокатионов $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ с участием катионов, ранее занимавших позиции, неактивные в сильной адсорбции водорода. Образование мостиковых структур в результате окисления таких катионов может сопровождаться изменением локализации катионов меди (их извлечением из неактивных позиций в доступные для адсорбции) так, что после последующего восстановления их позиции оказываются благоприятными для сильной адсорбции водорода. Доказательство присутствия катионов Cu^+ активных и неактивных в сильной адсорбции

водорода следует из приведенных ниже количественных оценок концентрации катионов Cu^+ , измеренных с помощью адсорбции различных газов – водорода, монооксида углерода и азота.

Изотерму адсорбции водорода на Cu-ZSM-5 (рис. 65), восстановленном в CO, измеряли при комнатной температуре (295 К). Из рисунка 65 видно, что с увеличением давления водорода количество адсорбированного водорода сначала возрастает быстро в области низких давлений, а затем постепенно до достижения насыщения. Такое поведение типично для изотермы адсорбции Ленгмюра и указывает на сильное взаимодействие между молекулами водорода и катионами Cu^+ . Измеренная таким образом концентрация центров сильной адсорбции водорода оказалась равной приблизительно 0,45 от общего содержания меди в образце. (Следует отметить, что измерение адсорбции водорода при комнатной температуре на HZSM-5, вакуумированном при 873 К, показали, что адсорбция водорода на остаточных гидроксильных группах и собственных льюисовских центрах цеолита не вносит заметный вклад в адсорбцию H_2 на Cu-ZSM-5).

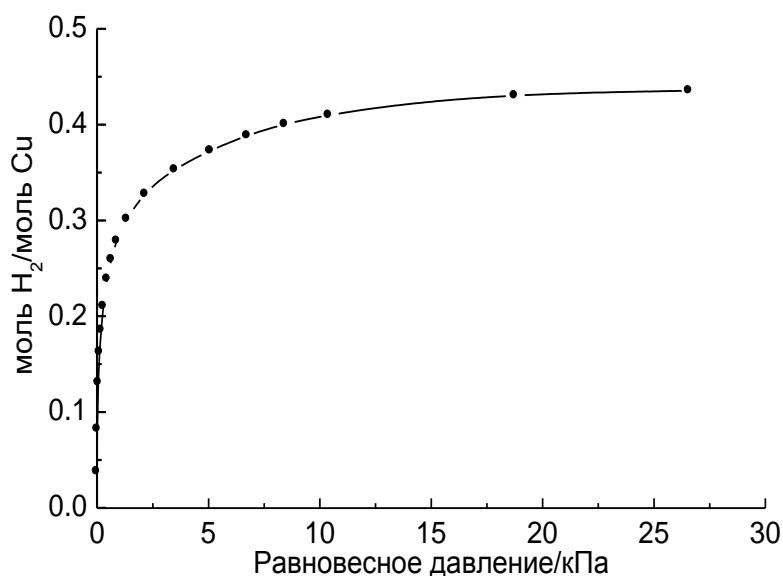


Рис. 65. Изотерма адсорбции H_2 на Cu-ZSM-5, прокаленном в O_2 и затем восстановленном в CO при 873 К, измеренная при 295 К.

Для оценки общей концентрации катионов Cu^+ (доступных для адсорбции) мы измеряли адсорбцию CO также при комнатной температуре. Аналогично тому, как это было сделано в работе [317], мы измеряли первую и вторую изотермы адсорбции CO (рис. 66). Первую изотерму измеряли, адсорбируя CO на восстановленный Cu-ZSM-5 , вакуумированный при 873 К. После измерения первой изотермы адсорбции образец вакуумировали при комнатной температуре в течение 30 минут и производили измерение второй изотермы адсорбции. Такую процедуру проводят обычно для исключения адсорбции CO в виде дикарбонила (после вакуумирования CO при комнатной температуре в Cu-ZSM-5 присутствуют только комплексы Cu^+-CO). Разность в адсорбированных количествах между первой и второй изотермами, как полагают, соответствует количеству центров адсорбции Cu^+ . Измеренная таким образом концентрация Cu^+ (доступных для адсорбции) составляет 0.75 от общего содержания меди в образце, что почти вдвое выше, чем концентрация центров Cu^+ , способных сильно адсорбировать водород.

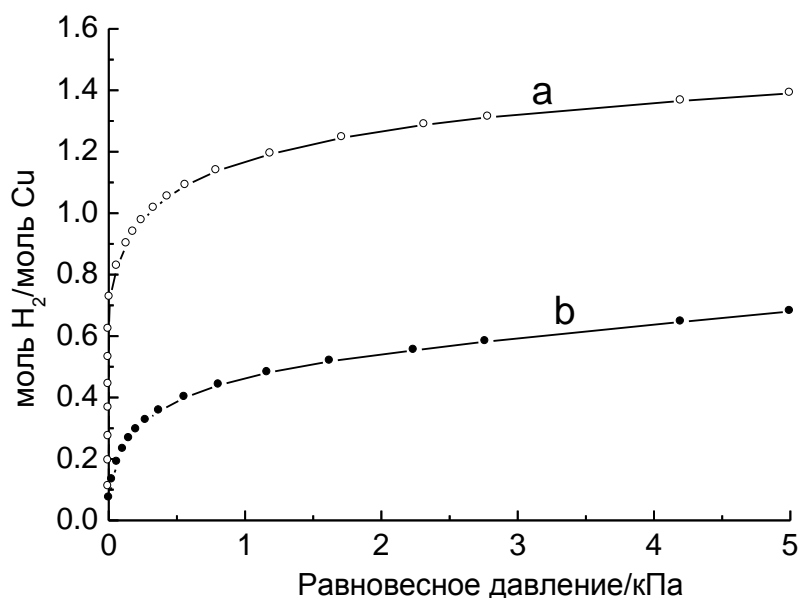


Рис. 66. Изотермы адсорбции CO на Cu-ZSM5 , прокаленном в O_2 и затем восстановленном в CO , измеренные при комнатной температуре: (a) первая адсорбция; (b) вторая адсорбция.

Таким образом, измерения концентрации катионов Cu^+ с помощью адсорбции монооксида углерода и водорода показывают, что в восстановленном Cu-ZSM-5 присутствуют катионы Cu^+ с различными адсорбционными свойствами. Только часть из этих катионов активны в сильной адсорбции водорода. Более того, 25% меди, содержащейся в восстановленном Cu-ZSM-5 образует структуры неактивные в адсорбции даже молекул CO, способных образовывать прочные комплексы с Cu^+ . Структурами, неактивными в адсорбции монооксида углерода (а, следовательно, и других молекул) могут быть обменные катионы (Cu^+ или Cu^{2+}) находящиеся в позициях, недоступных для адсорбции тестовых молекул – недоступные позиции Cu1 и Cu3 (Cu3') в 5-членных структурных каналах цеолита ZSM-5 [329].

Представляется разумным предположить, что центры Cu^+ , на которых сильно адсорбируется водород, являются также центрами сильной адсорбции азота. Для проверки этого предположения мы адсорбировали смесь водорода с азотом на Cu-ZSM-5. На рисунке 67 показан ИК спектр адсорбированной смеси $\text{N}_2\text{-H}_2$ ($\text{N}_2/\text{H}_2 \approx 1$). Спектр представлен интенсивной полосой поглощения при 2294 см^{-1} и идентичен спектру адсорбированного чистого N_2 . Полосы поглощения, характеризующей сильную адсорбцию водорода, в спектре не наблюдается. Можно заключить, поэтому, что активные центры Cu^+ адсорбируют азот более сильно, чем водород. Для сравнения концентрации центров сильной адсорбции водорода и азота мы измеряли также изотерму адсорбции азота (рис. 68). Как видно из рисунка, при увеличении давления азота количество адсорбированного азота резко увеличивается с возрастанием давления в области низких давлений, а затем постепенно увеличивается с постоянным наклоном. Такой наклон, вероятно, связан со слабой адсорбцией азота (изотерма адсорбции Генри) на собственных льюисовских кислотных центрах цеолита, остаточных кислотных протонах, а также на катионах Cu^{2+} или Cu^+ , неактивных в сильной адсорбции азота. Ранее изотерма адсорбции

подобного вида (типа Генри) наблюдалась для адсорбции азота на Na-ZSM-5 [227]. Таким образом, изотерма адсорбции N_2 на Cu-ZSM-5 представляет собой сумму изотерм адсорбции Ленгмюра и Генри. Составляющую изотерму

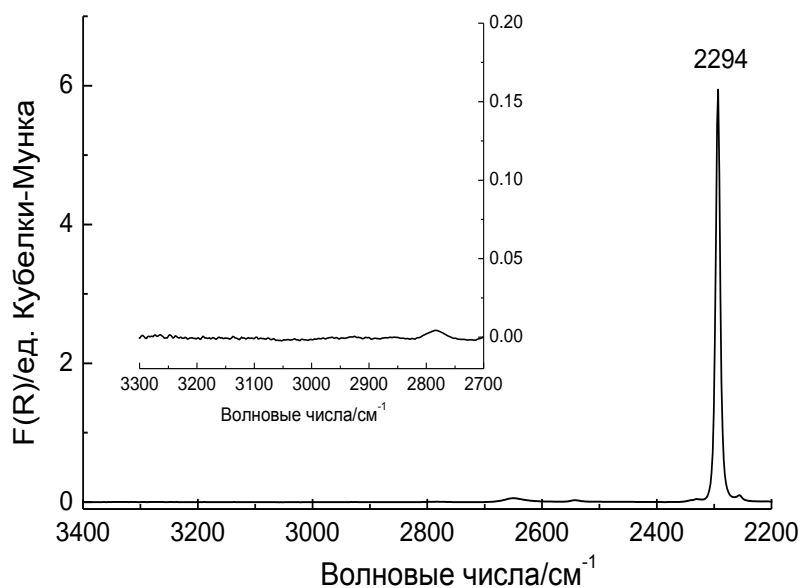


Рис. 67. ИКСДО смеси азота с водородом ($N_2/H_2 \approx 1$), адсорбированной при комнатной температуре и равновесном давлении 50 Торр на Cu-ZSM-5.

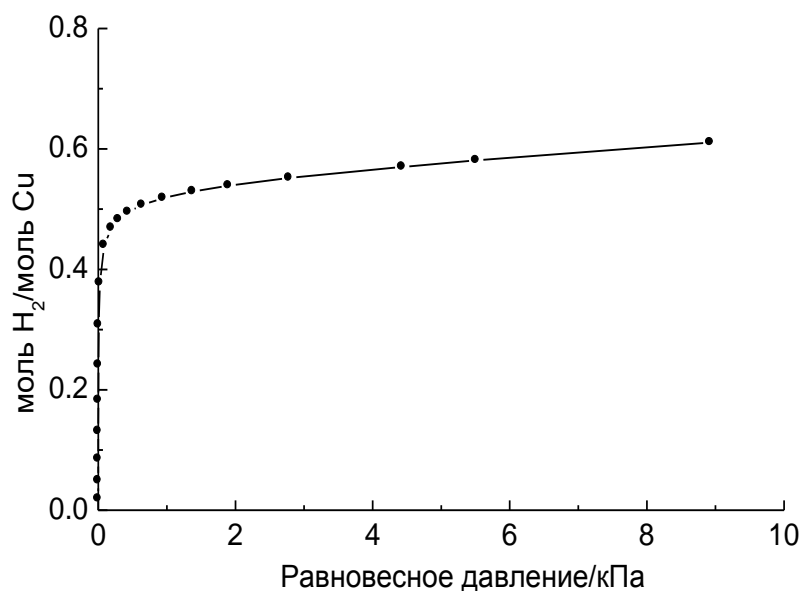


Рис. 68. Изотерма адсорбции N_2 на Cu-ZSM-5, измеренная при 295 К.

Ленгмюра извлекали из экспериментальной изотермы адсорбции путем разложения ее на две составляющие изотермы - типа Ленгмюра и типа Генри - с подгонкой параметров каждой из изотерм. Концентрацию катионов Cu^+ определяли из изотермы адсорбции Ленгмюра (экстраполяцией к нулевому давлению). Относительная концентрация катионных центров Cu^+ , сильно адсорбирующих азот, составила 0,55 от общего содержания меди.

В таблице 5 приведены концентрации катионных центров Cu^+ , участвующих в сильной адсорбции водорода, монооксида углерода и азота (выраженные через молярные отношения количества адсорбированных газов к общему содержанию меди в Cu-ZSM-5).

Таблица 5

Молярные отношения количества адсорбированных газов к содержанию меди в Cu-ZSM-5.

	H_2/Cu	CO/Cu	N_2/Cu
Cu-ZSM-5	0,45	0,75	0,55

Принимая, что одна молекула газа взаимодействует с одним центром адсорбции, можно было бы прийти к выводу, что существуют, по меньшей мере, три типа центров Cu^+ . Больше всего катионов Cu^+ доступны для адсорбции CO. Меньшее количество центров Cu^+ активно в сильной адсорбции азота. Еще меньшее количество активно в сильной адсорбции водорода. Из катионов Cu^+ , согласно выводам работы [316], сильно адсорбирующих CO, только часть способна также сильно адсорбировать N_2 [317] – это Cu^+ , координированные тремя атомами каркасного кислорода. Принимая во внимание тот факт, что центрами сильной адсорбции водорода являются также центры сильной адсорбции азота и что количество центров адсорбции водорода меньше количества центров адсорбции азота, разумно заключить, что центрами адсорбции водорода также являются катионы Cu^+ , координированные тремя атомами каркасного кислорода цеолита. Данному

выводу противоречит предположение Соланс-Монфорта с соавторами [322], согласно которому двум полосам поглощения при 3079 и 3130 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода соответствуют катионы Cu^+ , координированные двумя и тремя атомами кислорода цеолитного каркаса. Учитывая предположение авторов [322], а также то, что концентрации центров Cu^+ , сильно адсорбирующих CO , N_2 и H_2 , различны, можно заключить, что существует не менее пяти типов катионных центров Cu^+ . Такая оценка является весьма условной, однако очевидно, что количество различных центров Cu^+ в Cu-ZSM-5, отличающихся по их геометрии и, следовательно, адсорбционными свойствами, существенно выше, чем предполагается в современной литературе – два типа катионных позиций Cu^+ , в которых Cu^+ координированы двумя и тремя атомами каркасного кислорода. Таким образом, катионные центры Cu^+ в Cu-ZSM-5 являются сильно неоднородными в проявлении их адсорбционных свойств при адсорбции различных молекул. Такая неоднородность является следствием наличия большого числа различных мест локализации катионов Cu^+ в цеолите, отличающихся разной координацией, доступностью для адсорбируемых молекул, взаимным расположением и связанностью с каркасом цеолита.

Еще одним аспектом исследования взаимодействия различных молекул с катионами Cu^+ в Cu-ZSM-5 является структура адсорбционных комплексов – адсорбата с центром адсорбции. Хорошо известно, например, что при адсорбции монооксида углерода на Cu^+ при комнатной температуре могут образовываться монокарбонилы (при низких давлениях) и дикарбонильные комплексы- $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ (при наличии CO в газовой фазе). Этот факт учитывается при измерении адсорбции CO на Cu-ZSM-5. В случае адсорбции N_2 и H_2 на Cu^+ структура адсорбционных комплексов до конца не известна.

Что касается геометрии адсорбции молекул водорода, то важно отметить, что, согласно исследованиям Фёрстера [254, 255] и Полла и Ханта [330], взаимодействие квадрупольного момента молекулы водорода с

градиентом электрического поля положительно заряженного катиона обеспечивает боковую адсорбцию H_2 на катионах меди. Такая форма адсорбции обеспечивает также взаимодействие как связывающих, так и антисвязывающих молекулярных орбиталей H_2 с орбиталями катиона меди соответствующей симметрии. Боковая координация катионов Cu^+ молекулой H_2 ранее сообщалась для комплекса CuCl с водородом [327]. Соланс-Монфорт с соавторами [322] на основе квантовохимических вычислений установил, что перенос заряда с орбиталей Cu ($3d_\pi$) на антисвязывающие орбитали H_2 (σ_u) и поляризация орбиталей играют существенную роль в энергии адсорбции H_2 и обуславливают большой низкочастотный сдвиг Н-Н колебаний.

Что касается геометрии комплексов N_2 с Cu^+ , образующихся в результате сильной адсорбции N_2 , то в литературе рассматривались две формы адсорбции молекул азота на катионах Cu^+ . ИК-активной, как отмечалось выше, является терминальная линейная форма адсорбции N_2 . Кроме этого, имеются косвенные экспериментальные, а также теоретические свидетельства [319-321] образования двухядерных комплексов Cu^+ с двухцентровой формой адсорбции молекул азота, когда молекула N_2 адсорбирована противоположными концами на двух катионах Cu^+ . При формировании таких структур стехиометрия адсорбции азота N_2/Cu^+ будет равна 0,5. Если существуют одновременно несколько видов адсорбционных комплексов N_2 с Cu^+ , тогда на основании сопоставления количества различных тестовых молекул, адсорбированных на Cu(I)-ZSM-5 , нельзя сделать заключений о соотношении количества центров, активных в сильной адсорбции разных молекул, так как центры адсорбции могут состоять из более, чем одного катиона Cu^+ . Из сказанного можно заключить, что имеющиеся в литературе сведения о природе адсорбционных комплексов азота с катионами Cu^+ в Cu-ZSM-5 весьма ограничены. Существование двухцентровой формы адсорбции молекул азота на катионах Cu^+ не подтверждено спектроскопически. Не ясно, в каких случаях азот

адсорбируется в терминальной форме, а в каких в двухцентровой. Возможно ли существование комплексов, содержащих как терминально адсорбированные молекулы N_2 , так и адсорбированные в двухцентровой форме.

Следующий раздел настоящей главы посвящен исследованию структуры адсорбционных комплексов молекул азота с катионами Cu^+ в Cu-ZSM-5.

5.4. ИК спектроскопическое и квантовохимическое изучение адсорбционных комплексов N_2 с катионами Cu^+ в Cu-ZSM-5

На рисунке 69 представлены ИК спектры азота, адсорбированного на цеолите Cu-ZSM-5 (предварительно восстановленном в CO и вакуумированном при 873 К), измеренные при различных давлениях. Все спектры в основном характеризуются интенсивной полосой поглощения при 2294 см^{-1} . Эта полоса поглощения наблюдалась ранее в исследованиях адсорбции N_2 на Cu-ZSM-5 Куроды [226, 227, 316, 317] и Зекины [201, 228, 318] с соавторами и была отнесена N-N колебаниям молекул N_2 , адсорбированным на изолированных центрах Cu^+ . Помимо этой интенсивной полосы, несколько слабых, ранее не наблюдававшихся полос, также можно наблюдать, как при более низких, так и при более высоких частотах. В области частот выше 2294 см^{-1} отчетливо наблюдаются три полосы поглощения при 2540 , 2650 и 2782 см^{-1} (асимметрия полосы при 2650 см^{-1} в виде низкочастотного “хвоста” может свидетельствовать о присутствии еще одной полосы поглощения). Эти полосы могут быть отнесены к составным колебаниям адсорбированных молекул N_2 (т.е. сумме валентных N-N колебаний и низкочастотных колебаний молекул N_2 относительно центра адсорбции Cu^+). Такое отнесение сделано на основании значений частот колебаний Cu-N и N-N в комплексах $ClCu-N_2$ замороженных в аргоновой

матрице [331]. Раннее изучение ИК спектров в области составных колебаний карбонильных комплексов Cu^+ для охарактеризования природы центров адсорбции Cu^+ в разных цеолитах проводил Боровков с соавторами [332].

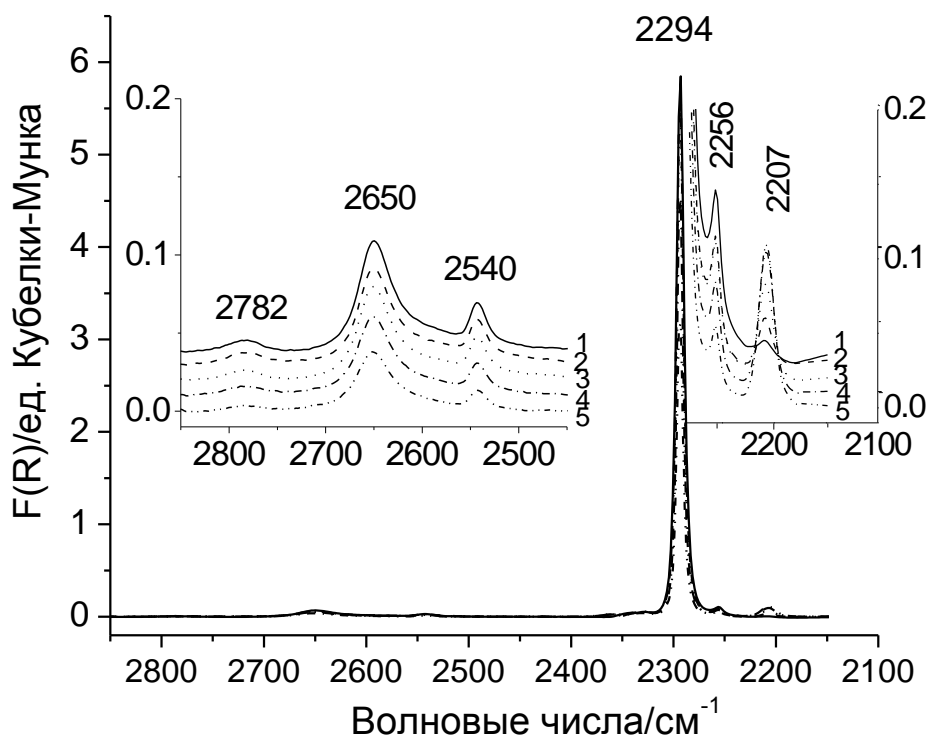


Рис. 69. ИКСДО азота, адсорбированного на Cu-ZSM-5 (восстановленный в CO и вакуумированный при 873 К) при комнатной температуре и равновесном давлении 50 Торр (1), 10 Торр (2), 1 Торр (3), 0,1 Торр (4) и 0,01 Торр (5).

В области частот ниже 2294 см^{-1} слабая полоса при 2256 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям молекул $\text{N}_{14}\text{N}_{15}$ [228], которые присутствуют в природном азоте вследствие естественного содержания изотопа N_{15} . Как видно из рисунка 69, интенсивность основной полосы поглощения при 2294 см^{-1} и слабых полос поглощения при 2540 , 2650 , 2782 и 2256 см^{-1} уменьшаются с уменьшением давления N_2 . В отличие от этих полос поглощения, интенсивность еще одной слабой полосы при 2207 см^{-1} увеличивается с уменьшением давления азота. Такое поведение является весьма необычным. Следует подчеркнуть, что ранее в литературе о

присутствии такой полосы поглощения в ИК спектрах N_2 , адсорбированного на Cu-ZSM-5, не сообщалось. Наблюдение слабых полос поглощения и, в частности, изменения их интенсивностей с изменением давления азота, в настоящей работе оказалось возможным благодаря использованию приставки диффузного отражения, разработанной Боровковым с соавторами и описанной в [158]. Слабоинтенсивная полоса поглощения при 2207 см^{-1} может быть отнесена к N-N колебаниям молекул азота, образующих структуры, предложенные Реккиа [319, 320] и Моретти [321]. А именно, к N-N колебаниям молекул азота, адсорбированным одновременно на двух катионах Cu^+ : $-Cu^+-N-N-Cu^+$. Такая двухцентровая форма адсорбции действительно может быть ответственной за необычайно большой низкочастотный сдвиг N-N колебаний молекул азота (около 130 см^{-1} по отношению к частоте колебаний свободных молекул азота). Однако, существование двух отдельных не связанных между собой центров адсорбции N_2 в терминальной и двухцентровой мостиковой формах не может объяснить наблюдавшиеся изменения в ИК спектрах при изменении давления азота. Для объяснения изменений интенсивностей полос поглощения в ИК спектре адсорбированного азота при изменении давления необходима модель адсорбционных комплексов, одновременно содержащих разные формы адсорбированных молекул N_2 . При этом структура или геометрия комплексов должна изменяться при изменении давления азота так, чтобы соответствовать изменениям в ИК спектре адсорбированного азота.

Наблюдаемые изменения в ИК спектре адсорбированного N_2 можно объяснить с помощью модели адсорбции азота изображенной на рисунке 70 (буква Z здесь обозначает кислород цеолитного каркаса). В симметричных комплексах (a) и (c) мостиковая молекула N_2 , соединяющая два катиона меди Cu^+ , должна быть ИК-неактивна. То же можно сказать и о симметричном колебании терминальных молекул N_2 в комплексе (a). Таким образом, в ИК спектре симметричного комплекса (a) может наблюдаться только

асимметричное колебание терминальных молекул азота. Полоса поглощения при 2294 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного азота (рис. 69), поэтому, может быть отнесена к этому асимметричному колебанию. При понижении давления азота, одна из терминальных молекул может десорбироваться, и в результате этого могут появляться асимметричные комплексы (b) (рис. 70). В таких несимметричных комплексах валентные колебания мостиковых молекул азота становятся ИК-активными и, таким образом, с появлением комплексов (b) в ИК спектре адсорбированного N_2 появляется полоса поглощения при 2207 см^{-1} , относящаяся к колебаниям мостиковых молекул N_2 , связанных одновременно с двумя катионами Cu^+ . При дальнейшем понижении давления азота путем продолжительного вакуумирования терминально адсорбированные молекулы N_2 удаляются и образуются ИК неактивные симметричные комплексы (c).

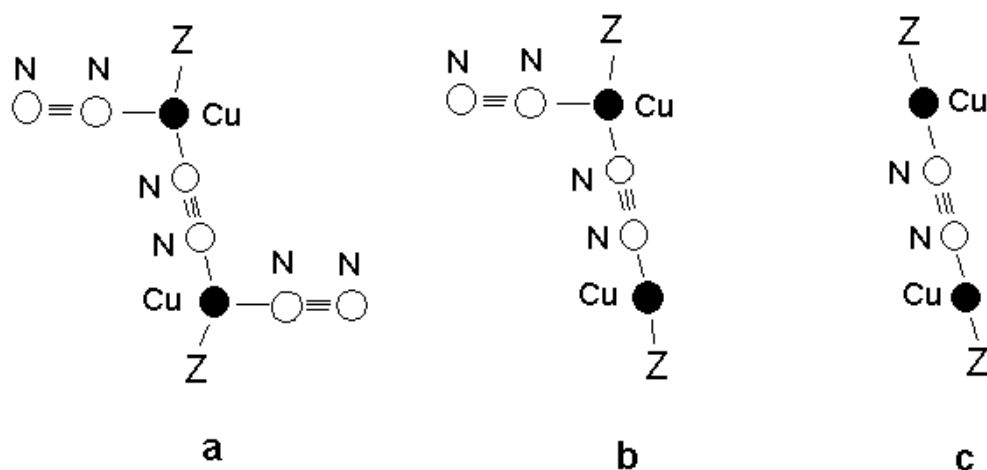


Рис. 70. Модель для адсорбции азота на Cu-ZSM-5: (a) симметричный комплекс $2\text{Z-Cu}_2\text{-3N}_2$ (Z обозначает кислород каркаса цеолита), образующийся в Cu-ZSM-5 при высоких давлениях N_2 ; (b) асимметричный комплекс $2\text{Z-Cu}_2\text{-2N}_2$, образующийся при более низких давлениях N_2 ; (c) симметричный комплекс $2\text{Z-Cu}_2\text{-N}_2$, образующийся в результате удаления терминальных молекул азота.

Предложенная модель адсорбции азота с участием двух катионов Cu^+ тестировалась нами с применением квантовохимических расчетов. В этих вычислениях для моделирования адсорбции азота использовался кластер стехиометрии $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{12}^*\text{Cu}_2$ (здесь H^* обозначает терминальные атомы водорода, пассивирующие оборванные связи Si-O и Al-O). В этом кластере катионы Cu^+ расположены на противоположных сторонах прямого канала каркаса цеолита ZSM-5 в двух соседних десятичленных кольцах (рис. 71).

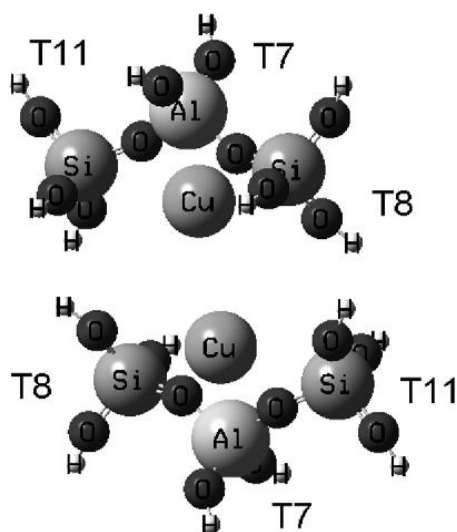


Рис. 71. Структура модельного кластера, содержащего два обменных катиона Cu^+ , использованная для моделирования адсорбции азота на Cu-ZSM-5

Каждый из катионов Cu^+ связан с 3Т фрагментами (с тремя структурными тетраэдрами), являющимися частями десятичленных 10Т колец. Таким образом, построенный «двухядерный» кластер, содержащий два катиона Cu^+ , состоит из двух «однойдерных» кластеров, в каждом из которых катионы Cu^+ координированы тремя тетраэдрами, один из которых - центральный – алюминий-кислородный, а два соседних – кремний-кислородные: $\text{Cu}[(\text{OH}^*)_3\text{SiOAl}(\text{OH}^*)_2\text{OSi}(\text{OH}^*)_3]$. Такой «однойдерный» кластер ранее успешно использовался для моделирования медьсодержащих цеолитов [333-338]. Координаты атомов Al, Si, O брались из литературных данных по исследованию цеолита ZSM-5 методом рентгеновской дифракции [339]. Специальные ограничения были наложены на координаты терминальных

атомов водорода. На первом этапе процедуры оптимизации геометрии кластера начальные положения атомов Al, Si, O, а также направления OH^* закреплялись в соответствии с кристаллографическими данными [339]. Оптимизировались только длины связей OH^* и положения катионов Cu^+ . В последующей процедуре оптимизации атомы H^* закреплялись, а положение остальных атомов оптимизировалось.

В дальнейшем, на полученном кластере исследовали адсорбцию одной, двух и трех молекул N_2 . Оптимизированные геометрии кластеров адсорбционных комплексов Cu^+-N_2 , содержащих различные количества адсорбированных молекул N_2 , показаны на рисунке 72. Вычисленные частоты N-N колебаний, их ИК интенсивности и расстояния Cu-Cu в этих комплексах суммированы в таблице 6.

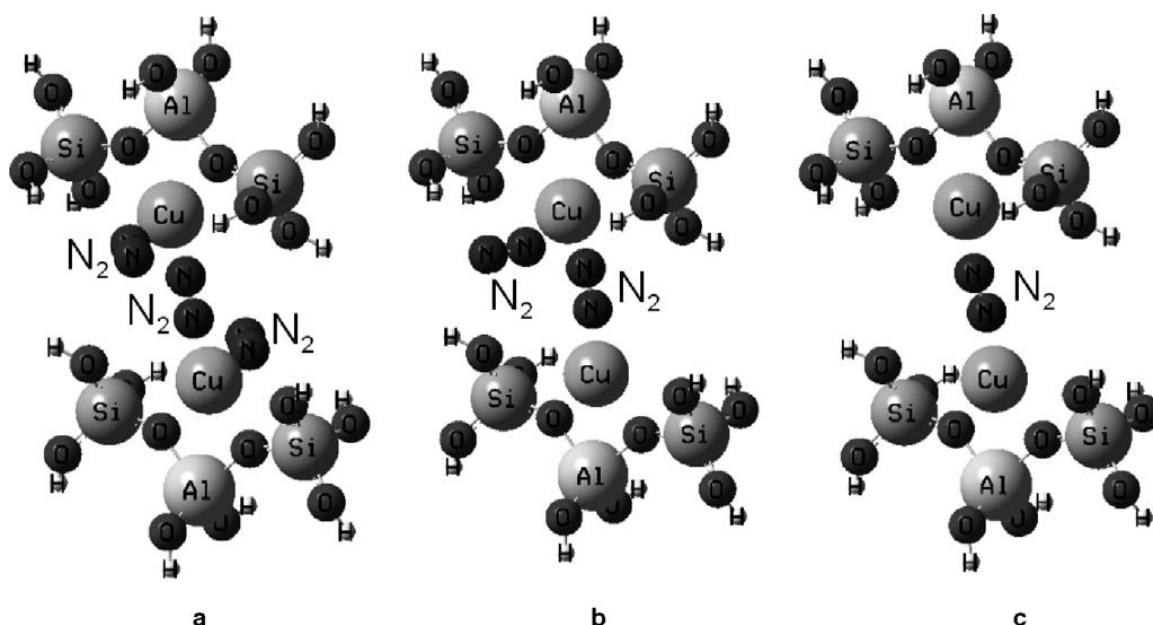


Рис. 72. Оптимизированные модельные кластеры цеолит- $2\text{Cu}^+-x\text{N}_2$ с различным числом молекул N_2 : (a) $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{12}^*\text{Cu}_2-3\text{N}_2$; (b) $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{12}^*\text{Cu}_2-2\text{N}_2$ и (c) $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_{12}^*\text{Cu}_2-\text{N}_2$.

Из таблицы 6 можно видеть, что геометрии цеолитных кластеров сильно подвержены влиянию адсорбированного азота. В результате такого влияния

расстояние Cu-Cu значительно уменьшается, когда молекула N₂ адсорбируется в мостиковом положении.

Таблица 6

Вычисленные частоты N-N колебаний, интенсивности ИК полос и расстояния Cu-Cu для различных комплексов «цеолит-Cu⁺-азот».

Кластеры Цеолит-Cu ⁺ -азот	Вычисленные частоты колебаний N-N (см ⁻¹) ^a	Вычисленные ИК интенсивности (кМ/моль)	Вычисленные расстояния Cu-Cu (Å)
Al ₂ Si ₄ O ₁₆ H ₁₂ *Cu ₂			5,61
Al ₂ Si ₄ O ₁₆ H ₁₂ *Cu ₂ -N ₂ - -комплекс (с)	2166 мостиковая	0,0	4,69
Al ₂ Si ₄ O ₁₆ H ₁₂ *Cu ₂ -2N ₂ - комплекс (b)	2184 мостиковая 2288 терминальная	70,4 143,7	4,72
Al ₂ Si ₄ O ₁₆ H ₁₂ *Cu ₂ -3N ₂ -комплекс (a)	2194 мостиковая 2297 терминальная (асимметричное) 2304 терминальная (симметричное)	0,0 304,0 0,0	4,79

^a Использовался масштабирующий множитель 0,97.

Вычисленное положение ИК полосы для симметричного комплекса Al₂Si₄O₁₆H₁₂*Cu₂-N₂ при 2166 см⁻¹ относится к колебанию N-N. Это колебание ИК-неактивно. В случае асимметричного комплекса Al₂Si₄O₁₆H₁₂*Cu₂-2N₂ колебания как терминальной, так и мостиковой молекул N₂ ИК-активны (п.п. 2288 и 2184 см⁻¹). В случае симметричного комплекса Al₂Si₄O₁₆H₁₂*Cu₂-3N₂ вычисленная ИК полоса при 2194 см⁻¹ принадлежит в основном колебанию

N-N мостиковой молекулы N_2 с малым вкладом от симметричного колебания терминальных молекул N_2 . Это колебание ИК-неактивно. Интенсивная полоса при 2297 см^{-1} относится к асимметричному колебанию терминальных молекул N_2 . Полоса при 2304 см^{-1} принадлежит в основном симметричному колебанию терминальных молекул N_2 с небольшим вкладом от колебаний N-N мостиковой N_2 . Это колебание ИК-неактивно. Из изложенного видно, что вычисленные ИК спектры предложенных модельных комплексов Cu^+ -азот, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами ИК исследований. Единственное противоречие видится в том, что интенсивность полосы поглощения при 2207 см^{-1} в экспериментальном ИК спектре очень мала, тогда как вычисленная интенсивность соответствующей полосы при 2184 см^{-1} , принадлежащей N-N колебанию мостиковой молекулы N_2 в асимметричном модельном комплексе $Al_2Si_4O_{16}H_{12}^*Cu_2-2N_2$ того же порядка величины, что и интенсивность ИК полосы при 2288 см^{-1} , относящейся к колебанию терминального N_2 . Это противоречие, однако, можно объяснить, приняв, что концентрация комплексов (b) мала вследствие, например, их относительной нестабильности. Низкая концентрация этих комплексов приводит к низкой интенсивности полосы поглощения при 2207 см^{-1} в ИК спектрах. Вычисленные частоты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными ИК спектрами. Разницу в 20 см^{-1} в случае колебаний мостиковой N_2 в комплексе (b) по сравнению с экспериментальным спектром можно объяснить, в частности, ограниченностью использованной модели (размером кластера), в которой структура исследуемого комплекса может заметно отличаться от реальной структуры и окружения комплексов Cu^+ -азот в Cu-ZSM-5. Существенное влияние на результаты вычислений может оказывать также уровень вычислений и ограниченность набора использованных базисных функций.

Важно подчеркнуть, что результаты вычислений, проведенных в настоящем исследовании, показывают, что предложенная модель

адсорбционных комплексов Cu^+ -азот (рис. 70 а-с) способна объяснить наблюдаемые изменения в ИК спектрах адсорбированного N_2 с уменьшением давления N_2 . А именно, увеличение интенсивности полосы поглощения при 2207 см^{-1} , принадлежащей N-N колебанию мостиковой N_2 , при уменьшении давления N_2 происходит благодаря образованию асимметричных комплексов (b) в результате десорбции терминальных молекул N_2 .

В представленном выше экспериментальном ИК спектре к колебаниям N-N адсорбированных молекул азота относятся интенсивная полоса поглощения при 2294 см^{-1} и очень слабая полоса поглощения при 2207 см^{-1} . Эти полосы характеризуют колебания терминальных и мостиковых молекул N_2 в двухядерных адсорбционных комплексах, рассмотренных выше. Однако, как отмечалось выше, полоса поглощения при 2294 см^{-1} в работах [227, 228] была отнесена колебаниям N-N молекул азота, линейно адсорбированных на изолированных катионах Cu^+ . Существование изолированных молекул N_2 , адсорбированных на одиночных ионах Cu^+ в изученном образце также нельзя исключить. Однако, если такие изолированные формы адсорбции азота образуются, то следует предположить, что частота колебаний молекул азота в таких комплексах имеет значение, очень близкое к частоте колебаний терминальных молекул N_2 в двухядерных адсорбционных комплексах.

В предыдущем разделе, посвященном адсорбции водорода на Cu-ZSM-5, в таблице 5 по умолчанию предполагалось, основываясь на результатах адсорбционных измерений, что число центров Cu^+ , способных сильно адсорбировать азот в Cu-ZSM-5, приблизительно на 20% выше, чем центров, способных сильно адсорбировать водород. Принимая во внимание предложенную модель адсорбции азота, такое предположение не является верным. Действительно, если при адсорбции азота происходит образование двухядерных адсорбционных комплексов, то количество адсорбированных молекул азота должно быть на 50% выше, чем количество адсорбированных

молекул водорода (при насыщении изотермы адсорбции, когда присутствуют адсорбционные комплексы азота $\text{Cu}_2\text{-3N}_2$ со стехиометрией $3/2\text{N}_2:\text{Cu}$), даже в том случае, когда число центров адсорбции водорода и азота одинаково. Можно предположить, что при адсорбции азота на Cu-ZSM-5 образуются не только двухядерные, но и многоядерные цепочки Cu^+ -азот. Тогда стехиометрия адсорбции азота на катионах Cu^+ в таких цепочках будет $(n+1)/n\text{N}_2:\text{Cu}$. Соответственно, количественные результаты по измерению адсорбции водорода и азота могут объясняться с точки зрения образования таких цепочек. В противном случае, можно предположить образование, наряду с двухядерными комплексами, изолированных форм адсорбции азота $\text{Cu}^+\text{-N}_2$. Однако, как отмечалось выше, в этом случае мы должны принять, что, как в изолированных, так и в двухядерных комплексах терминальные молекулы азота имеют одинаковые частоты колебаний.

Еще одно интересное замечание можно сделать в отношении литературных данных по изучению комплексов азота с CuCl в аргоновой матрице [331]. Считается общепринятым, что подобие частот поглощения в случае комплексов ClCu-N_2 в аргоновой матрице (поглощение при 2296 см^{-1}) и $\text{Cu}^+\text{-N}_2$ в Cu-ZSM-5 (поглощение при 2294 см^{-1}) подразумевает, что в обоих случаях образуются изолированные адсорбционные формы $\text{Cu}^+\text{-N}_2$. Однако результаты настоящего исследования показывают, что полоса поглощения при 2294 см^{-1} относится к асимметричным колебаниям терминальных молекул N_2 в двухядерных комплексах цеолит- $2\text{Cu}^+\text{-3N}_2$. Представляется разумным, поэтому, предположить, что в аргоновой матрице взаимодействие CuCl с N_2 может также приводить к образованию двухядерных структур 2CuCl-3N_2 с терминальными и мостиковыми молекулами азота.

Обнаружение двухцентровой формы адсорбированного азота может иметь важное значение для понимания механизма каталитического разложения NO на Cu-ZSM-5, а именно, свидетельствовать о том, что парные

катионные центры Cu^+ могут являться активными центрами в этой реакции. Такого же мнения придерживаются авторы [340].

Наконец, обсудим последние работы некоторых исследовательских групп, имеющие отношения к результатам наших исследований. Морпурго с соавторами [340] в своих модельных квантовохимических вычислениях обнаружили квазилинейную форму адсорбции N_2 , координирующей два катиона Cu^+ (ось молекулы N_2 находится под углом к линии, соединяющей катионы Cu^+). Такая квазилинейная форма может обладать небольшой ИК-активностью в отличие от линейной формы адсорбции мостиковой N_2 (ось молекулы совпадает с линией, соединяющей катионы Cu^+). Возможность существования квазилинейной формы адсорбции мостиковых молекул N_2 , однако, не влияет на выводы, сделанные в настоящем исследовании, так как ИК-активность мостиковых молекул N_2 возрастает параллельно с уменьшением давления и сопровождающимся появлением асимметричных комплексов (b), в которых колебания мостиковых N_2 ИК-активны. Изменение же геометрии мостиковых молекул азота из линейной в квазилинейную может быть вызвано только изменением геометрии каркаса цеолита, что трудно ожидать при небольших изменениях низкого давления газообразного азота, слабо взаимодействующего с каркасом.

Куроода с соавторами [341] провел измерения адсорбции азота на Cu-ZSM-5 при низких давлениях и сопоставил их с ИК-спектрами адсорбированного азота. Авторы отмечают, что на начальных стадиях адсорбции при очень низких давлениях азота, когда количество адсорбированного азота мало и, в соответствии с этим, ожидается образование только адсорбционных комплексов типа (c) (рис. 72), наблюдается полоса поглощения при 2294 см^{-1} . На основании этого они заключают, что образование двухядерных адсорбционных комплексов не происходит, а адсорбция азота происходит на изолированных ионах Cu^+ . При этом, надо отметить, что авторам удалось воспроизвести наши наблюдения слабой

полосы поглощения при 2207 см^{-1} , однако сделать какое-либо альтернативное отнесение этой полосы авторы не смогли. Комментируя рассуждения этих авторов относительно наблюдения полосы поглощения при 2294 см^{-1} на начальных стадиях адсорбции азота, когда, согласно стехиометрии, должны образовываться только ИК-неактивные двухядерные $\text{Cu-N}_2\text{-Cu}$ структуры, следует заметить что в реальных адсорбционных системах не все адсорбционные центры являются одинаково доступными для адсорбируемых молекул (в силу существования слоя адсорбента конечной толщины и гранул конечного размера). Поэтому, если обе формы адсорбированного азота являются достаточно прочными, возможно образование одновременно обеих форм адсорбции на наиболее доступных центрах, тогда как наименее доступные для адсорбции центры (внутри зерен образца или на дне слоя) остаются незаполненными. Так что, выводы, сделанные только на основе таких адсорбционных измерений вряд ли можно считать справедливыми.

В заключение, завершая рассмотрение полученных в настоящей главе экспериментальных и теоретических результатов по исследованию адсорбции водорода и азота на Cu-ZSM-5 , отметим наиболее важные выводы:

- Впервые, с помощью ИК спектроскопии (в геометрии диффузионного отражения и пропускания) детально исследована адсорбция молекулярного водорода на Cu-ZSM-5 . Обнаружена прочная форма адсорбция молекулярного водорода на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5 с сильно пониженной частотой Н-Н колебаний в адсорбированных молекулах H_2 (более чем на 1000 см^{-1} по сравнению с частотой колебаний свободных молекул H_2). Прочные адсорбционные комплексы водорода с катионами Cu^+ обнаружены как при низкой (77 К), так и при комнатной температурах. Установлено, что только часть катионов Cu^+ (около половины от полного содержания меди) обладает способностью сильно адсорбировать водород;

- Использование водорода в качестве молекулярного теста, в отличие от большинства традиционных тестов, позволяет спектроскопически различить адсорбцию водорода как на катионах Cu^+ в разных позициях, так и на катионах Cu^{2+} в составе термостабильных оксокомплексов (предположительно мостиковых Cu-O-Cu структурах);
- Впервые с помощью ИК спектроскопии диффузного отражения наблюдалась форма адсорбированного азота, характеризующаяся большим низкочастотным сдвигом N-N колебаний, относящаяся к адсорбции молекул N_2 в двухцентровой мостиковой форме на двух катионах Cu^+ . На основании анализа поведения ИК спектров адсорбированного азота при изменении давления предложена “двухядерная” модель адсорбционных комплексов азота с участием двух катионов меди и молекул азота, адсорбированных как в терминальной так и в двухцентровой мостиковой формах. Предложенная модель была успешно протестирована с помощью квантовохимического моделирования. Обнаружение двухцентровой формы адсорбированного азота может свидетельствовать о том, что пары катионов Cu^+ могут являться активными центрами в реакции разложения оксида азота NO .

Глава 6. Формирование, термостабильность и адсорбционные свойства катионов Ni^{+} в Ni-ZSM-5

В последние два десятилетия интерес к высококремнеземным цеолитам, содержащие обменные катионы переходных металлов обусловлен их интересными каталитическими свойствами. Одним из наиболее важных применений таких систем является селективное каталитическое восстановление окислов азота (СКВ NO_x) углеводородами. Классическим катализатором этого процесса является, как отмечалось в предыдущей главе, Cu-ZSM-5. Широко исследуется также Fe-ZSM-5 [342, 343], так как он, в отличие от Cu-ZSM-5, сохраняет свою активность в присутствии значительного количества воды. Никель- и кобальтсодержащий ZSM-5 также проявляют высокую активность в СКВ NO_x . Ценным преимуществом Ni-ZSM-5 и Co-ZSM-5 является возможность использования метана в качестве восстанавливающего агента [344, 345]. Помимо этого, в микроволновом разряде Ni-ZSM-5 проявляет высокую активность в разложении NO, достигая почти 100% превращения [202]. Другие катализаторы на основе ZSM-5, содержащие катионы разных металлов (Ga, In, Mn, Pd и т.д.), также являются активными в реакции селективного каталитического восстановления окислов азота углеводородами. Общим для всех этих катализаторов является тот факт, что они содержат катионы металлов с переменной валентностью. Михайлов и Хаджииванов [346] предположили, что в реакции селективного каталитического восстановления окислов азота углеводородами на катализаторах Co-ZSM-5 и Ni-ZSM-5 участвуют редокс-пары Co^{2+}/Co^{+} и Ni^{2+}/Ni^{+} . Низковалентные состояния для ионов кобальта и никеля нетипичны, однако, в присутствии CO, образующего прочные комплексы с низковалентными ионами Ni^{+} и Co^{+} , эти катионы стабилизируются в ZSM-5 в виде карбонильных комплексов [202, 203]. Изучение свойств низковалентных катионов переходных металлов важно для понимания механизмов

каталитических реакций с их участием. Кроме этого, интерес к изучению адсорбционных свойств таких катионов обусловлен тем, что катионы переходных металлов в низковалентном состоянии могут оказаться способными сильно адсорбировать и активировать адсорбированные молекулы простых газов (азот, водород), как это имеет место в случае низковалентных катионов Cu^+ . Это, в свою очередь, позволяет рассматривать цеолиты, содержащие низковалентные катионы переходных металлов, в качестве систем для фиксации/активации молекул N_2 и H_2 , а также для хранения этих газов.

Интерес к исследованию комплексов азота с переходными металлами стал возрастать после сообщения в 1965 году о синтезе такого комплекса (азотпентааминрутениевого комплекса) [347]. Хорошо известно, что N_2 подобен CO как лиганд, так как обе молекулы являются двухатомными с тройной связью. CO и N_2 обычно связываются с металлом в линейной форме. Однако если для CO существуют стабильные адсорбционные комплексы никеля, содержащие один или несколько CO лигандов, то для N_2 комплексы никеля, до настоящего времени были получены только в аргоновой [348, 349] или азотной [350] матрицах, или способны стабилизироваться только при низких температурах при взаимодействии N_2 с металлоорганическими соединениями [351].

Настоящий раздел посвящен исследованию формирования и термостабильности низковалентных обменных катионов Ni^+ в Ni-ZSM-5 с помощью ИК спектроскопии тестовых молекул CO , N_2 и H_2 и ЭПР спектроскопии, а также исследованию адсорбционных свойств этих катионов Ni^+ по отношению к азоту и водороду.

6.1. Используемые материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для приготовления Ni-ZSM-5 использовалась водородная форма цеолита ZSM-5 (HZSM-5, Si/Al=22) от Alsi-Penta. Никельсодержащие образцы готовили трехкратным ионным обменом HZSM-5 с 0,1 М раствором уксуснокислого никеля (ЧДА). После третьей операции обмена цеолит промывали дистиллированной водой, высушивали при 380 К в течение 8 часов и прокаливали в токе кислорода при 673 К. После охлаждения до комнатной температуры образец хранили на воздухе. Содержание никеля в полученном таким способом образце согласно данным анализа методом атомной абсорбционной спектроскопии составляло 0,85 %.

Вакуумирование образцов, а также обработку монооксидом углерода проводили в кварцевой вакуумной ампуле, снабженной отростком с окном из CaF₂ (рис. 9). Запись ИК спектров в геометрии диффузного отражения осуществляли при комнатной температуре и при температуре жидкого азота по методике, изложенной в главе 2 (стр. 71). Монооксид углерода и азот адсорбировали при комнатной температуре. Водород и дейтерий адсорбировали при температуре жидкого азота. Для спектра адсорбированного водорода в качестве фона использовали спектр адсорбированного дейтерия и наоборот. Азот, дейтерий и водород очищали по методике, описанной в предыдущей главе (стр. 171).

ЭПР спектры измеряли на спектрометре X-диапазона ER-200 (Bruker) при комнатной температуре.

6.2. Исследование формирования и стабильности обменных катионов Ni⁺ в Ni-ZSM-5 с использованием молекул-тестов CO, N₂ и H₂

ИК спектр монооксида углерода, адсорбированного на свежеприготовленный Ni-ZSM-5, вакуумированный при 673 К, показан на

рисунке 73 *a*. Спектр состоит в основном из трех полос поглощения при 2220, 2210 и 2200 см^{-1} . В спектре также присутствуют низкоинтенсивные полосы при 2170, 2135 и 2090 см^{-1} , слабо заметные на рисунке 73 *a*. Согласно литературным данным [197, 253, 352-358] полосы поглощения при 2220 и 2210 см^{-1} относятся к линейной адсорбции CO на катионах Ni^{2+} в различных положениях в каналах цеолита. Полосы при 2135 и 2090 см^{-1} относятся к симметричному и асимметричному колебанию молекул CO в дикарбонилах $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ [202, 359-362]. Наконец, полоса поглощения при 2170 см^{-1} относится к молекулам CO, адсорбированным на кислотных гидроксильных группах цеолита [202].

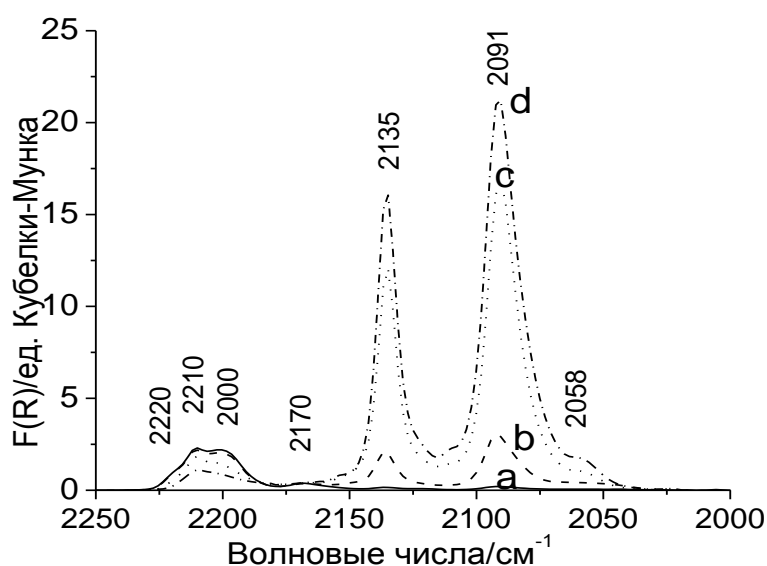


Рис. 73. ИКСДО CO, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 20 Торр на Ni-ZSM-5: (а) прокаленном на воздухе и вакуумированном при 673 К, (b) восстановленном в CO при 550 К 10 мин., (c) восстановленном в CO при 550 К в течение 2 часов, (d) восстановленном в CO при 550 К в течение 4 часов.

В процессе восстановления образца в CO в спектре адсорбированного CO происходят существенные изменения (рис. 73 *b-d*). В частности, интенсивности полос при 2135 и 2090 см^{-1} сильно увеличиваются, и появляется новая полоса поглощения при 2058 см^{-1} . Эта полоса ранее была отнесена [202] к валентным колебаниям ^{13}CO в дикарбонильных формах

$\text{Ni}^+(\text{}^{12}\text{CO})(\text{}^{13}\text{CO})$. Одновременно, интенсивность полосы поглощения при 2200 см^{-1} существенно уменьшается, указывая на постепенное исчезновение соответствующих центров адсорбции. Восстановление образца в CO сопровождается выделением CO_2 . Такое поведение свидетельствует о том, что полоса поглощения при 2200 см^{-1} может быть отнесена к кислородсодержащим формам Ni^{2+} в прокаленном цеолите Ni-ZSM-5. Таковыми могут быть или частицы оксида никеля NiO [250, 251] или мостиковые $[-\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}-]^{2+}$ оксокатионы (аналогичные $[-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-]^{2+}$ в Cu-ZSM-5). Образование катионов Ni^+ из частиц NiO может происходить по следующему уравнению:



а из оксокатионов - по уравнению:



(Здесь Z обозначает атом кислорода каркаса цеолита.)

Интенсивности двух других полос поглощения при 2210 и 2220 см^{-1} изменяются менее заметно при восстановлении в CO. По аналогии с катионами Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 разумно отнести более низкочастотную полосу при 2210 см^{-1} колебаниям CO, адсорбированного на катионах Ni^{2+} , компенсирующих отрицательные заряды близко расположенных к друг другу алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита. Вторую, более высокочастотную, полосу при 2220 см^{-1} тогда следует отнести к колебаниям CO, адсорбированного на более электрофильных катионах Ni^{2+} , компенсирующих отрицательные заряды удаленных друг от друга структурных тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$.

ИК спектр, полученный в результате адсорбции азота на восстановленный в CO Ni-ZSM-5, приведен на рисунке 74 а. Спектр состоит из двух полос поглощения при 2339 и 2250 см^{-1} . Менее интенсивная полоса при 2339 см^{-1} близка по частоте колебаний к газообразному азоту (2331 см^{-1}) и может быть отнесена к N-N колебаниям молекул азота, адсорбированных на

катионах Ni^{2+} . Более интенсивная полоса при 2250 см^{-1} ранее не наблюдалась. Мы отнесли эту полосу поглощения к колебаниям N-N молекул азота, адсорбированным на катионах Ni^+ . Большой низкочастотный сдвиг колебаний N_2 , адсорбированного на Ni^+ , по сравнению с частотой колебаний свободных молекул, происходит, очевидно, в результате ослабления связи N-N. Такое ослабление в комплексах переходных металлов с молекулярным азотом и результирующий низкочастотный сдвиг N-N колебаний обычно объясняют взаимодействием 3d орбиталей металлов с антисвязывающими $1\pi_g$ орбиталями молекулы азота [363].

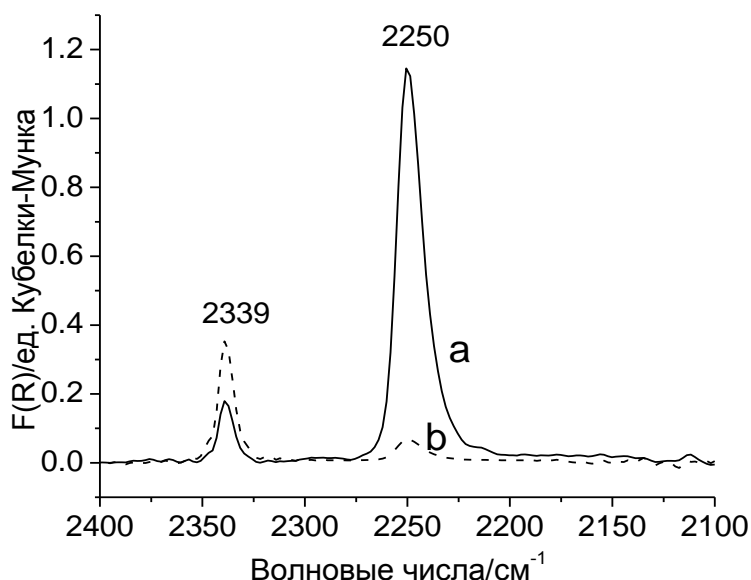


Рис. 74. ИКСДО азота, адсорбированного при комнатной температуре и равновесном давлении 50 Торр на Ni-ZSM-5, восстановленном в CO при 550 К после: (а) удаления CO вакуумированием при 660 К и (б) последующего нагревания в вакууме при 823 К в течение 2 часов.

Отметим, что частота 2250 см^{-1} , отнесенная нами к колебаниям молекул азота, адсорбированных на Ni^+ , значительно ниже, чем частота колебаний терминальных молекул азота, адсорбированных на Cu^+ в Cu-ZSM-5 (2294 см^{-1}), и выше частоты колебаний мостиковых N_2 , адсорбированных в двухцентровой форме на двух соседних катионах Cu^+ (2207 см^{-1}). Адсорбция азота на катионах Ni^+ не является сильной и полоса поглощения при 2250 см^{-1}

исчезает из ИК спектра адсорбированного N_2 после кратковременного вакуумирования при комнатной температуре.

Присутствие низковалентных катионов Ni^{+} в Ni-ZSM-5, восстановленном в CO при 550 К, подтверждается также спектроскопией ЭПР. На рисунке 75 представлен спектр ЭПР Ni-ZSM-5, восстановленного в CO при 550 К и вакуумированного при 600 К. Сигнал от Ni^{+} в этом спектре наблюдается при $g=2,512$ и $g=2,113$. Эти сигналы типичны для Ni^{+} в аксиально-симметричном окружении и могут быть интерпретированы как $g_{||}$ и g_{\perp} компоненты соответственно.

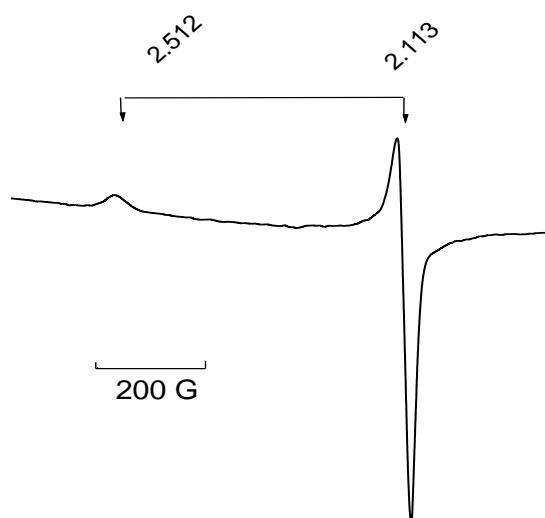


Рис. 75. ЭПР спектр Ni-ZSM-5, восстановленного в CO при 550 К и вакуумированного при 600 К. Спектр измерен при комнатной температуре.

Высокотемпературная обработка (при 823 К) восстановленного в CO Ni-ZSM-5 в вакууме приводит к сильным изменениям в ИК спектре адсорбированного азота (рис. 74 *b*). А именно, полоса поглощения при 2250 см^{-1} почти исчезает из спектра, в то время как полоса поглощения при 2339 см^{-1} возрастает по интенсивности и становится доминирующей. ИК спектр CO, адсорбированного на этот же образец также показывает, что полосы поглощения при 2135 и 2090 см^{-1} относящиеся к дикарбонилу $Ni^{+}(CO)_2$

существенно уменьшаются. Также, ЭПР сигнал при $g_{\parallel}=2,512$ и $g_{\perp}=2,113$ от Ni^{+} исчезает после вакуумирования Ni-ZSM-5 при 823 К.

Таким образом, наблюдаемые изменения в ИК спектрах адсорбированных N_2 и CO и в спектрах ЭПР восстановленного Ni-ZSM-5, происходящие в результате высокотемпературной обработки в вакууме, показывают, что низковалентные катионы Ni^{+} в Ni-ZSM-5 почти полностью исчезают после прогрева при 823 К. В то же время, возрастание интенсивности полосы поглощения при 2339 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного азота (рис. 75 *b*), так же как и интенсивностей полос при 2210 и 2220 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO (рис. 76 *a* и 73), показывает, что концентрация катионов Ni^{2+} возрастает. Такие изменения в ИК спектрах адсорбированных N_2 и CO предполагают перераспределение заряда низкостабильных катионов Ni^{+} в более стабильные формы Ni^{2+} и Ni^0 согласно следующей реакции диспропорционирования:

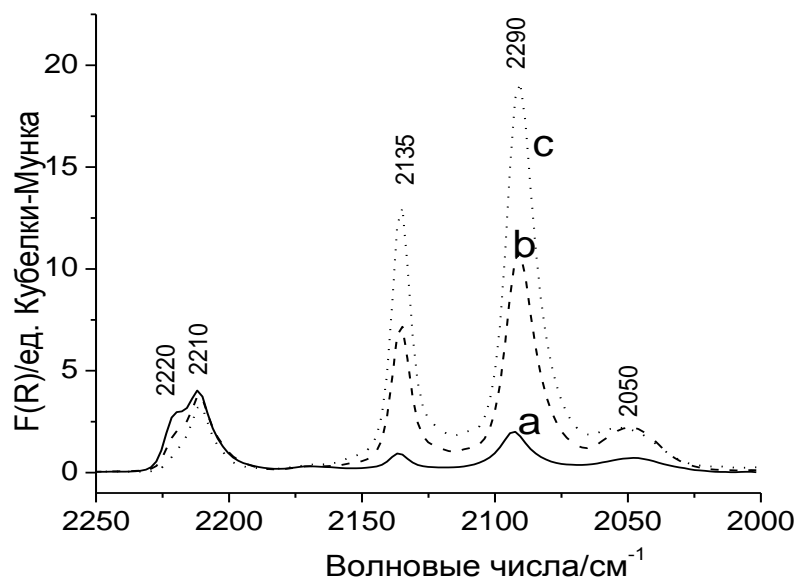
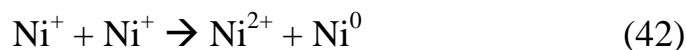
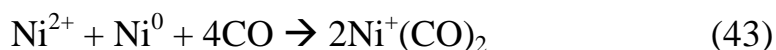


Рис. 76. ИКСДО CO , адсорбированного при комнатной температуре и давлении 20 Торр на Ni-ZSM-5, восстановленном в CO при 550 К после: (а) вакуумирования при 823 К, (б) выдерживания в CO при 550 К в течение 5 часов, (с) выдерживания в CO при 550 К в течение 20 часов.

Катионы Ni^+ могут быть регенерированы нагреванием образца Ni-ZSM-5 в CO при умеренно повышенных температурах – 550 К (рис. 76 *b* и *c*), что проявляется в росте интенсивности полос поглощения при 2135 и 2090 см^{-1} . Одновременно, полоса поглощения при 2220 см^{-1} , отнесенная к CO, адсорбированному на наиболее электрофильных катионах Ni^{2+} , постепенно исчезает. Кроме того, широкая полоса поглощения при 2050 см^{-1} , растущая по интенсивности, может быть отнесена к образующимся поликарбонилам нульвалентного Ni (адсорбированному тетракарбонилу никеля $\text{Ni}^0(\text{CO})_4$) [364, 365]. Этот карбонил образуется при адсорбции CO уже при комнатной температуре (рис. 76 *a*), однако интенсивность соответствующей полосы поглощения существенно увеличивается при нагреве в CO. Ранее Кермарек с соавторами [366] положили, что наблюдающаяся регенерация катионов Ni^+ (в цеолите NiCaX) при нагревании в CO может происходить согласно следующей реакции:



Катализирующая роль CO в этой реакции объясняется термодинамической выгодностью, связанной с образованием стабильных карбониллов Ni^+ с прочной связью катионов Ni^+ с CO. Параллельное увеличение интенсивности полос поглощения при 2135 и 2090 см^{-1} от $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ и уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2220 см^{-1} от $\text{Ni}^{2+}(\text{CO})$ является подтверждением предположения о том, что такая реакция действительно имеет место. Однако, наблюдаемое увеличение интенсивности полосы поглощения при 2050 см^{-1} от адсорбированного карбонила $\text{Ni}^0(\text{CO})_4$, по крайней мере в начальной фазе нагрева (рис. 76 *b*), на первый взгляд находится в противоречии с таким предположением. Такое противоречие исчезает, если принять во внимание дисперсность Ni^0 частиц. А именно, после высокотемпературного вакуумирования восстановленного Ni-ZSM-5 металлический Ni, образующийся в результате реакции 42, мигрирует на внешнюю поверхность цеолита и агломерирует, образуя крупные частицы

металла. Вследствие низкой дисперсности частиц Ni^0 общая концентрация $\text{Ni}(\text{CO})_4$, а, следовательно, и интенсивность полосы поглощения при 2050 см^{-1} оказывается также низкой, как это видно из рисунка 76 а. При умеренно повышенных температурах и в присутствии CO может происходить редиспергирование частиц Ni^0 (в частности, благодаря высокой подвижности карбонила Ni^0), что проявляется в росте интенсивности полосы при 2050 см^{-1} (рис. 76 б). Эта подвижность и редиспергирование частиц Ni^0 (в частности, в форме поверхностных карбониллов $\text{Ni}(\text{CO})_4$) ускоряет их реакцию с катионами Ni^{2+} . В итоге, два конкурирующих эффекта (т.е. редиспергирование Ni^0 в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и реакция с катионами Ni^{2+}) одновременно влияют на интенсивность полосы поглощения при 2050 см^{-1} .

Интересно также отметить, что при выдерживании Ni-ZSM-5 в CO при 550 K , до $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ восстанавливаются в основном катионы Ni^{2+} , характеризующиеся полосой поглощения при 2220 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO (рис. 76). В соответствии со сделанными выше отнесениями полос поглощения при 2220 и 2210 см^{-1} , этот факт указывает на то, что в первую очередь и наиболее легко происходит реакция Ni^0 с наиболее электрофильными катионами Ni^{2+} , компенсирующими отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров.

Перейдем, далее, к результатам ИК исследования адсорбции водорода на Ni-ZSM-5 , содержащий как катионы Ni^{2+} , так и Ni^+ . ИК спектр водорода, адсорбированного на восстановленный в CO Ni-ZSM-5 , вакуумированный при 823 K , показан на рисунке 77 б. Этот спектр весьма сложен и состоит из полос поглощения при $4175, 4125, 4105, 3965, 3926$ и 3863 см^{-1} , а также из сильных положительного и отрицательного пиков около 3600 см^{-1} . Последняя особенность возникает при вычитании спектра адсорбированного D_2 из спектра адсорбированного H_2 и вызвана разницей в возмущении кислотных гидроксильных групп цеолита адсорбированными молекулами H_2 и D_2 , что приводит к различному сдвигу частот их колебаний. Полосы при 4105 и

4125 cm^{-1} относятся к Н-Н колебаниям молекул водорода, адсорбированным на кислотных и силанольных гидроксильных группах цеолита, соответственно [157]. Полоса при 4175 cm^{-1} является высокочастотным сателлитом полосы при 4105 cm^{-1} . Набор полос при 3965, 3926 и 3863 cm^{-1} может быть отнесен к колебаниям молекул водорода, адсорбированным на катионах Ni^{2+} в разных позициях в каналах цеолита, так как эти полосы не наблюдаются в ИК спектре водорода, адсорбированного на HZSM-5 (рис. 77 а). Длительное выдерживание образца в СО при 550 К приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения при 3863 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода (рис. 77с). В то же время появляется новая полоса при 3430 cm^{-1} . Эта полоса может быть отнесена к Н-Н колебаниям молекул H_2 , сильно возмущенным катионами Ni^+ . Такие изменения в ИК спектре адсорбированного водорода находятся в согласии с восстановлением катионов Ni^{2+} до Ni^+ , обсуждавшимся выше. В наших предыдущих исследованиях адсорбции водорода на Zn-ZSM-5 (глава 3) и Co-ZSM-5 [367] мы наблюдали, что в ZSM-5 двухвалентные катионы, компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ каркаса цеолита, наиболее сильно возмущают адсорбированный водород, что проявляется в более выраженном низкочастотном сдвиге Н-Н колебаний. В случае Ni-ZSM-5 такие катионы Ni^{2+} , являющиеся наиболее электрофильными и характеризующиеся п.п. при 3863 cm^{-1} в ИК спектре H_2 , адсорбированного при 77К, наиболее активны во взаимодействии с Ni^0 и в первую очередь восстанавливаются до Ni^+ . Полоса поглощения при 3430 cm^{-1} , характеризующая Н-Н колебания молекул H_2 , адсорбированных на Ni^+ , смещена на 730 cm^{-1} в область низких частот, по сравнению с частотой колебаний газообразного водорода ($\sim 4160 \text{ cm}^{-1}$). Еще больший низкочастотный сдвиг, как показано в предыдущей главе, наблюдается при адсорбции H_2 на Cu^+ в Cu-ZSM-5. В обоих случаях большой низкочастотный

сдвиг Н-Н колебаний объясняется обратным донированием электронов с d орбиталей Me^+ на антисвязывающую орбиталь σ^* молекул H_2 [322].

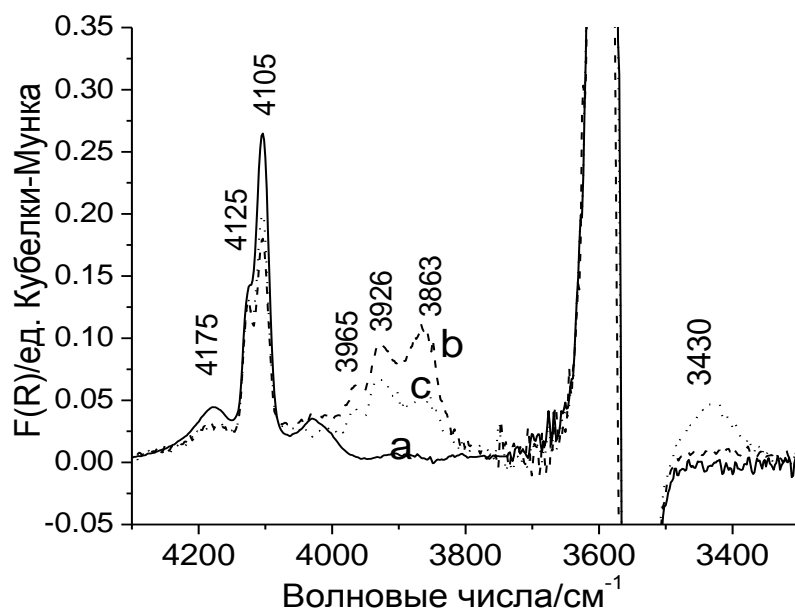


Рис. 77. ИКСДО молекулярного водорода, адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на (а) HZSM-5, вакуумированном при 823 К и на Ni-ZSM-5 восстановленного в CO при 550 К и (b) вакуумированном при 823 К, и (c) выдержанном после этого в CO при 550 К в течение 20 часов и вакуумированном при 600 К.

ИК спектры дейтерия, адсорбированного на тот же Ni-ZSM-5, показаны на рисунке 78. Сопоставление спектров адсорбированного дейтерия и водорода позволяет отнести полосы поглощения при 2950 и 2970 cm^{-1} к D-D колебаниям молекул D_2 , адсорбированных на кислотных и силанольных гидроксильных группах цеолита, соответственно, и набор полос при 2844, 2818 и 2780 cm^{-1} – к D_2 (D-D колебаниям), адсорбированному на катионах Ni^{2+} . Полоса поглощения при 2493 cm^{-1} , появляющаяся после выдерживания Ni-ZSM-5 в CO, соответствует полосе поглощения при 3430 cm^{-1} в ИК спектре адсорбированного водорода на рисунке 78 и может быть отнесена к адсорбции D_2 на катионах Ni^+ .

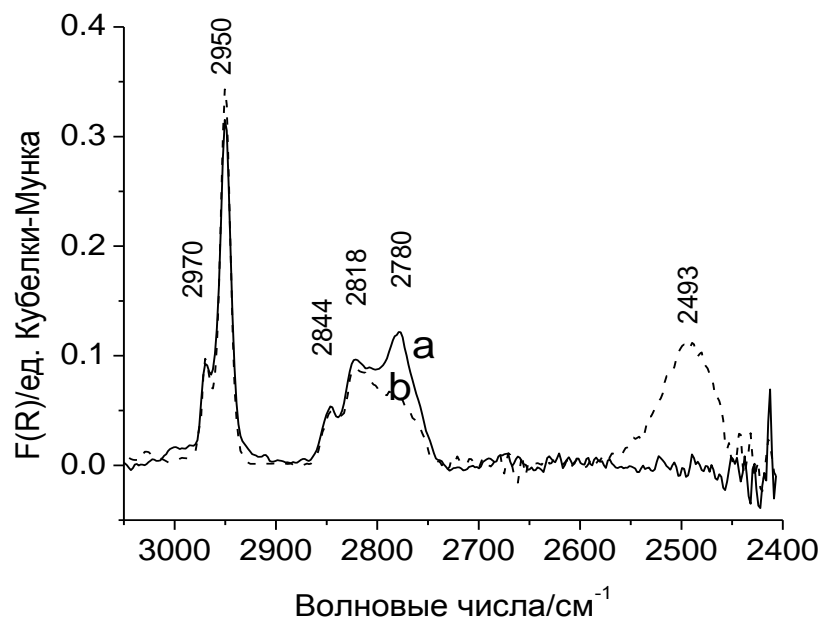


Рис. 78. ИКСДО дейтерия адсорбированного при 77 К и давлении 100 Торр на Ni-ZSM-5, восстановленном в CO при 550 К и далее (а) вакуумированном при 823 К, и после этого (б) выдержанном в CO при 550 К в течение 20 часов и вакуумированном при 600 К.

Отношение частот колебаний, полученное из спектров на рисунках 77 и 78 для H_2 и D_2 (ν_{HH}/ν_{DD}), адсорбированных на гидроксильных группах и катионах Ni^{2+} , составляет приблизительно 1,39. В то же время, это же отношение для H_2 и D_2 , адсорбированного на катионах Ni^+ равняется приблизительно 1,36, что почти совпадает с величиной $\nu_{HH}/\nu_{DD}=1,35$ в случае катионов Cu^+ в Cu-ZSM-5 (как показано в предыдущей главе). Такое более низкое отношение ν_{HH}/ν_{DD} для адсорбции на катионах Ni^+ и Cu^+ указывает на более высокую степень ангармоничности Н-Н колебаний вследствие разрыхления связи Н-Н (D-D) в H_2 (D_2), возмущенных взаимодействием с Ni^+ и Cu^+ .

Суммируя результаты исследования природы катионных центров в цеолите Ni-ZSM-5, их термической стабильности и адсорбционных свойств, можно сделать следующие выводы.

- Образование низковалентных катионов Ni^+ в Ni-ZSM-5 может происходить двумя путями: (1) при нагревании свежеприготовленного прокаленного Ni-ZSM-5 в присутствии монооксида углерода в результате восстановления оксокатионов никеля или частиц оксида никеля с образованием прочных карбонильных комплексов $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$; (2) при восстановлении катионов Ni^{2+} металлическим никелем Ni^0 также в присутствии CO в качестве «катализатора».
- Катионы Ni^+ оказываются стабильными при умеренно-повышенных температурах в отсутствие стабилизирующих CO-лигандов. При высоких температурах (выше 550 K) эти катионы разрушаются, диспропорционируя на катионы Ni^{2+} и Ni^0 . Таким образом, справедливо следующая обратимая реакция: $2\text{Ni}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^0$.
- Низковалентные катионы Ni^+ в Ni-ZSM-5, подобно катионам Cu^+ в Cu-ZSM-5, образуют адсорбционные комплексы с молекулами азота и водорода. Частоты валентных колебаний молекул N_2 и H_2 в таких комплексах сильно понижены по сравнению с частотами колебаний этих молекул в газовой фазе.

Уместно отметить, что в недавних исследованиях Здравкова с соавторами [368], основываясь на наших результатах, обнаружили, что при низких температурах адсорбция N_2 на Ni^+ в Ni-ZSM-5 приводит к образованию адсорбционных комплексов Ni^+ с двумя молекулами N_2 – $\text{Ni}^+(\text{N}_2)_2$.

Глава 7. Исследование природы различных форм галлия в галлий-содержащих цеолитах и нанесенных галлийоксидных системах

7.1. Современные представления о природе активных центров дегидрирования алканов в галлийсодержащих цеолитах ZSM-5 и нанесенных галлийоксидных системах

Галлийсодержащие материалы находят возрастающее применение в разных областях промышленности. Так, нитрид галлия [369] и арсенид галлия [370] широко применяются в электронике и оптоэлектронике благодаря их уникальным свойствам. Материалы, содержащие оксид галлия, обладают интересными оптическими, люминесцентными и электрическими свойствами, благодаря чему рассматриваются в качестве перспективных материалов для оптоэлектронных устройств, таких как экраны дисплеев, оптические излучатели и солнечные батареи [371, 372]. Поликристаллические тонкие пленки оксида галлия являются перспективными материалами для производства стабильных высокотемпературных газовых сенсоров для детектирования водорода и восстанавливающих газов [373-376]. Катализаторы, содержащие галлий, нанесенный на оксидные носители или инкапсулированный в высококремнистые цеолиты, активны в различных реакциях превращений углеводородов. Так, Ga-ZSM-5, как впервые установили исследователи из British Petroleum [377, 378], является эффективным в реакции дегидроциклизации легких алканов. Если водородная форма ZSM-5 катализирует превращение легких алканов в ароматические углеводороды с низкой селективностью вследствие побочной реакции крекинга, то введение галлия [88, 97, 379-397] в HZSM-5 увеличивает селективность образования ароматики и ингибирует побочные реакции, приводящие к образованию нежелательных продуктов. Вместе с тем, введение катионов в H-ZSM-5 снижает его стабильность и приводит к более быстрой

деактивации катализаторов в процессе дегидроциклизации. Эта проблема была решена использованием реактора с подвижным слоем в так называемом CYCLAR процессе, совместно разработанном компаниями British Petroleum и UOP [398, 399]. Кикучи и Його [400] обнаружили, что галлийсодержащий ZSM-5 промотирует восстановление NO метаном. Нанесенный оксид галлия привлекает большое внимание исследователей как перспективный катализатор для дегидрирования/дегидроциклизации (включая окислительное дегидрирование) алканов [401-412]. Кроме этого, нанесенные катализаторы, содержащие Ga_2O_3 активны в реакции СКВ NOx углеводородами [413-416].

Исследованию каталитической активности галлийсодержащих цеолитов в реакции дегидрирования/дегидроциклизации парафинов и природы активных центров посвящено весьма большое количество экспериментальных [89-91, 93, 97, 103, 112, 379, 387, 417-429] и теоретических работ [430-442].

Первоначально предполагали, что источником каталитической активности Ga-ZSM-5 является фаза оксида галлия. Такое предположение было сделано на основании способности Ga_2O_3 диссоциативно адсорбировать водород [419, 443] и катализировать реакции дегидрирования и дегидроциклизации [444, 445]. Однако оказалось, что дегидрирующая активность Ga-ZSM-5 выше, чем у Ga_2O_3 . Кроме того, уменьшение дегидрирующей активности Ga-ZSM-5 при обмене кислотных протонов на катионы Na^+ , привело к предположению, что катализатор работает по бифункциональному механизму, предложенному Мериаудеау и Накаче [417]. Согласно этому механизму, кислотно-основная пара Ga-O поверхности оксида галлия активирует связь C-H алкана с образованием гидрида галлия и карбениевого иона, который затем обменивается с кислотным протоном цеолита. В конечном итоге водород и алкен десорбируются, регенерируя активный центр. Бифункциональный механизм дегидрирования алканов рассматривался также в работах [263, 380, 418], однако отличие в

предложенных механизмах сводились только к отдельным стадиям. Так, Иглесиа [418] пришел к выводу, что кислотные гидроксильные группы активируют связь С-Н, тогда как галлий отвечает за десорбцию и рекомбинацию атомов водорода. Гнеп с соавторами [380] предположил, что галлиевые центры и кислотные гидроксильные группы действуют независимо; на галлиевых центрах происходит дегидрирование, в то время как на кислотных протонах происходят стадии олигомеризации, β -отщепления протона от алкила и циклизации. Эта гипотеза нашла дальнейшее развитие в работе Квака и Захтлера [392], в которой было установлено оптимальное отношение $[Ga]/([Ga]+[H^+])$ для активности и селективности Ga-ZSM-5.

Прайс и Каназирев [97, 98], исследуя каталитическую активность Ga-ZSM-5 и степень восстановления галлия, предположили, что вероятнее всего, активными центрами являются обменные катионы Ga^+ , образующиеся при восстановлении $Ga_2O_3/ZSM-5$ в результате восстановительного ионного обмена, при котором частично-восстановленные формы галлия Ga_2O , обладающие высокой подвижностью, диффундируют в каналы цеолита и взаимодействуют с кислотными гидроксильными группами: $Ga_2O + 2H^+ \rightarrow 2Ga^+ + H_2$. При этом, важную роль в образовании низковалентных катионов Ga^+ играют кислотные гидроксильные группы, так как восстановительного ионного обмена с натриевой формой ZSM-5 не происходит. К аналогичному выводу об образовании катионов Ga^+ в процессе дегидрирования или восстановления в водороде Ga-ZSM-5 пришел Абдул Хамид с соавторами [90]. Авторы также сообщают, что при реокислении восстановленного Ga-ZSM-5 частицы окисленного галлия сегрегируют на поверхности кристаллитов цеолита.

Мейтцнер с соавторами [388] исследовал Ga-ZSM-5 методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии К-края поглощения Ga. Они наблюдали, что галлий в процессе реакции присутствует в высокодисперсной форме, вероятно в форме изолированных гидридов $Ga^{\delta+}-H_x$,

координированных каркасным кислородом в каналах цеолита. Эти структуры напоминают, по мнению авторов, нульвалентный галлий по положению края рентгеновского поглощения. Однако, отсутствие тонкой структуры края, характерного для металлического галлия не позволило авторам сделать вывод об образовании Ga^0 . По данным работы, окислительное состояние галлия при охлаждении до комнатной температуры менялось от $Ga^{\delta+}$ до Ga^{3+} . При этом, следует отметить, что в процессе восстановления Ga-ZSM-5 авторы наблюдали образование металлического галлия. Фаро с соавторами [429], однако, установили, что восстановленными формами галлия в Ga-ZSM-5 являются изолированные катионы Ga^+ , находящиеся, вероятнее всего, в ионообменных позициях.

Авторы работы [423] предположили, что катионы Ga^+ в Ga-ZSM-5 являются наиболее стабильной формой галлия при высоких температурах. С помощью ИК спектроскопии авторы обнаружили образование гидридов галлия с колебаниями Ga-H в области $2000-2100\text{ см}^{-1}$. Авторы предположили образование гидридов галлия $(GaH_2)^+$ в результате гомолитической диссоциации водорода на катионах Ga^+ . Исходя из присутствия двух полос поглощения в ИК спектре в области колебаний Ga-H авторы пришли к выводу об образовании двух типов гидридов галлия. Авторы, однако, не измеряли концентрацию катионов Ga^+ , способных образовывать гидриды $(GaH_2)^+$. В работе [422] авторы предположили механизм гомолитической активации молекул этана на Ga^+ с образованием $[HGaC_2H_5]^+$. Катионы Ga^+ были идентифицированы в ИК спектрах адсорбированного CO в работе Каназирева с соавторами [420] и Казанского с соавторами [423]. Данные этих работ противоречивы. В работе [420] авторы сообщают, что катионы Ga^+ характеризуются полосой поглощения при 2155 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO. Однако, в работе [423] авторы относят три полосы поглощения при $2188, 2147$ и 2130 см^{-1} к адсорбции CO на Ga^+ .

Несколько исследовательских групп в своих исследованиях использовали способ химического газофазного нанесения триметилгаллия [112, 422, 424, 425] для получения хорошо определенных форм галлия в цеолите ZSM-5. При таком нанесении, как полагают, одна молекула триметилгаллия гидролизуется одной гидроксильной группой, так, что один протон замещается катионом диметилгаллия. Удаление метильных лигандов высокотемпературным восстановлением в водороде приводит к образованию катионов Ga^+ и гидридных форм галлия (предположительно $(\text{GaH}_2)^+$). Рэйн с соавторами [424] сообщал, однако, что такие формы неактивны в дегидрировании пропана и заключил, что высокая активность Ga-ZSM-5 в дегидрировании может быть отнесена к катионам Ga^+ .

В соответствии с формированием катионов Ga^+ при восстановительной обработке Ga-ZSM-5, считается общепринятым, что при последующей окислительной обработке образуются галлил-ионы $-\text{Ga}^{3+}=\text{O}^{2-}$ [384], которые в последующем превращаются в фазу Ga_2O_3 . Согласно данным [384] Ga-ZSM-5, подвергнутый восстановительно-окислительной обработке проявляет наиболее высокую каталитическую активность. Квак и Захтлер [389], однако, высказывали сомнение об образовании галлил-ионов, полагая, что окисление катиона Ga^+ молекулой кислорода невозможно, так как для этого необходимо присутствие пары таких катионов: $2\text{Ga}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2(\text{GaO})^+$. Хенсен с соавторами [425], тем не менее, сделали вывод об образовании галлил-ионов при окислении кислородом восстановленного Ga-ZSM-5, содержащего Ga^+ . Образование разнообразных кислородсодержащих катионных структур, было предложено Казанским и Субботной с соавторами [422, 423, 426, 427] в результате изучения ИК спектров восстановленного Ga-ZSM-5 и окисленного с помощью нагревания в N_2O . Авторы предположили, что дигидридные катионные структуры $(\text{GaH}_2)^+$, которые образуются при гомолитической диссоциации молекул водорода на катионах Ga^+ , окисляются в присутствии N_2O сначала до катионов $[\text{HGaOH}]^+$, которые при дальнейшем окислении

разрушаются с образованием GaOOH и кислотных гидроксильных групп [423]. Также, галлил-ионы $(\text{GaO})^+$, которые образуются при окислении катионов Ga^+ , при взаимодействии с водородом образуют катионные структуры $[\text{Ga}(\text{H})(\text{OH})]^+$ [422]. Такие же структуры, по предположению авторов, образуются при взаимодействии воды с катионами Ga^+ . При дальнейшем окислении водой образуются гидроксидкатионы $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$ [422]. Такие же катионы образуются при взаимодействии галлил-ионов с водой [426, 427]. Существование еще более сложных двухядерных оксид-гидроксид- структур (нульзарядных, однозарядных и двухзарядных) предположил Фаро с соавторами, интерпретируя результаты своих исследований восстановления окисленного Ga-ZSM-5 [429] методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Такие структуры, в частности, по предположению авторов, могут образовываться при окислении восстановленного Ga-ZSM-5.

В теоретических работах также исследованы различные галлийсодержащие структуры с точки зрения их активности в превращениях алканов. Так, Химей с соавторами [430] и Броклавик с соавторами [431] исследовали активацию метана на галлил-ионах $[\text{GaO}]^+\text{Z}^-$ (Z обозначает кислород каркаса цеолита). Авторы рассчитали два продукта реакции $[\text{CH}_3\text{-Ga-O-H}]^+\text{Z}^-$ и $[\text{H-Ga-O-CH}_3]^+\text{Z}^-$ и соответствующие переходные состояния. Однако полного каталитического цикла, включающего исходные реагенты, продукты и регенерацию активных центров, в этих работах рассмотрено не было. Гонзалес с соавторами [432] изучал процесс восстановления гидроксидкатионов $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$, рассматривая взаимные превращения различных катионных форм галлия $[\text{GaO}]^+$, $[\text{HGaOH}]^+$, Ga^+ и $[\text{HGaN}]^+$. Авторы пришли к выводу, что структуры $[\text{HGaOH}]^+$ являются кинетически наиболее благоприятными. Однако, это исследование оказалось неспособным объяснить высокую экспериментально-наблюдаемую активность Ga-ZSM-5 в реакции H_2/D_2 обмена. Фраш и Ван Сантен [433] рассмотрели в качестве

активных структур в реакции дегидрирования этана галлил-ионы $[\text{GaO}]^+$ и катионы дигирида галлия $[\text{GaH}_2]^+$. Авторы установили, что наиболее вероятно активными центрами являются катионы дигирида галлия $[\text{GaH}_2]^+$. Напротив, галлил-ионы не могут быть работающими центрами катализатора в неокислительных условиях реакции, так как регенерация таких центров в отсутствие кислорода чрезвычайно затруднена. Активация этана на катионах дигирида галлия $[\text{GaH}_2]^+$ протекает по “алкильному” механизму, так что атом галлия действует как акцептор этильной группы (энергия активации 39-40 ккал/моль). “Карбениевый” путь активации этана с отщеплением атомом галлия гидрид-иона значительно более трудный (энергия активации 51 ккал/моль). Каталитический цикл для “алкильного” механизма активации состоит из трех элементарных стадий: (i) расщепление С-Н связи этана; (ii) образование молекулы водорода из брэнстедовского протона и атома водорода, связанного с Ga; (iii) образование этилена из этильной группы, связанной с Ga. Перейра и Насцименто [434] рассмотрели одностадийный концертный механизм дегидрирования этана на $[\text{GaH}_2]^+$. Энергия активации такого процесса существенно выше (более чем на 20 ккал/моль), чем в случае механизма, предложенного Фрашем и Ван Сантенем, и поэтому такой механизм представляется менее вероятным. Существенно более сложные варианты активных центров с участием GaH_2 , GaH_3 и GaH фрагментов рассмотрели Розанска с соавторами [435]. Были рассмотрены следующие активные структуры в реакции дегидрирования этана: $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{H}_2]\text{-Z}$, $[\text{Ga}^{\text{II}}\text{H}_2\text{Ga}^{\text{II}}\text{H}]\text{-Z} + \text{HZ}$, и $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{H}_3\text{Ga}^{\text{I}}]\text{-Z} + \text{HZ}$ (где Z обозначает кислород каркаса цеолита – морденита, а HZ – кислотную гидроксильную группу). Величины энергий активации для элементарных стадий превращения этана, рассчитанные для данных структур, указывают на возможность существования таких структур как альтернативных для исследованных ранее. Джоши и Томсон [436, 437] предположили существование двухвалентных катионов гидрида галлия $[\text{GaH}]^{2+}$, находящихся вблизи пары алюминий-

кислородных тетраэдров каркаса ZSM-5, в качестве активных центров дегидрирования алканов. Авторы рассмотрели карбениевый и алкильный механизмы дегидрирования этана на таких центрах. Оказалось, что алкильный путь реакции более легкий, чем карбениевый. В то же время, удаление этилена из структуры $[\text{HGaC}_2\text{H}_5]^+$ сопряжено с преодолением очень высокого активационного барьера величиной 60 ккал/кмоль. Пидько с соавторами [438] исследовал дегидрирование этана на трех разных центрах: Ga^+ , $[\text{GaH}_2]^+$ и $[\text{GaH}]^{2+}$. Одно из общих заключений, сделанных авторами, состояло в том, что алканы предпочтительно активируются по “алкильному механизму”, в котором галлий действует как акцептор алкильной группы. Сопоставление вычисленных значений энергий превращений этана на различных центрах показало, что каталитическая реакция дегидрирования этана вероятнее всего происходит на катионах Ga^+ . Первой стадией активации этана является окислительное присоединение молекулы этана к катиону Ga^+ , которое происходит через непрямой гетеролитический механизм с участием основного атома кислорода каркаса цеолита. Однако энергия активации дегидрирования этана на Ga^+ оказалась существенно более высокой (~55 ккал/моль) по сравнению экспериментально измеренной величиной (39 ккал/моль [282]). Существенные отличия вычисленных энергий активации от полученных экспериментально побуждает исследователей к дальнейшим поискам активных галлиевых структур. Так, Пидько с соавторами [439] предложил существование двухядерных оксокластеров галлия $[\text{Ga}_2\text{O}_2]^{2+}$. Такие кластеры, согласно заключению авторов, более стабильны, чем изолированные галлил-ионы $[\text{GaO}]^+$. Двухядерные оксокластеры, содержащие пару Ga^{3+} , связанных двумя мостиковыми кислородами, могут образовываться, по предположению авторов, в результате олигомеризации галлил-ионов. Каталитическое дегидрирование этана на двухядерных оксокластерах, согласно расчетам, происходит более легко, чем на изолированных галлил-ионах. Подобные кластеры исследовал Кузьмин с соавторами [440]. Активные центрами

дегидрирования алканов, согласно результатам [440] образуются в результате диссоциации водорода на этих кластерах. Такими центрами могут быть либо дигидриды галлия, либо частично гидрированный биядерный оксокластер. Интерес к теоретическим исследованиям оксокатионных структур обусловлен более высокой активностью восстановлено-окисленных GaO/ZSM-5 по сравнению с восстановленными Ga-ZSM-5 [384, 425]. Жидомиров с соавторами [441] провел квантовохимическое исследование взаимодействия монооксида углерода с различными модельными галлиевыми катионными структурами. Авторы пришли к выводу, что CO слабо взаимодействует с Ga^+ , $[\text{GaO}]^+$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_{2-n}\text{H}_n]^+$ катионами. Результирующий сдвиг колебаний C-O очень мал. С другой стороны, координация CO к малым одноядерным или двухядерным некатионным гидрид/гидроксид/оксид структурам приводит к заметному положительному сдвигу C-O колебаний ($20\text{-}40\text{ см}^{-1}$). К еще большему сдвигу частоты C-O колебаний ($70\text{-}90\text{ см}^{-1}$) приводит адсорбция CO на углах малых трехмерных кластеров Ga_2O_3 . Несколько неожиданные результаты квантовохимических исследований дегидрирования алканов на $[\text{GaH}_2]^+$ катионах в ZSM-5 сообщили недавно Перейра, Сильва и Насцименто [442]. Авторы установили, что механизм реакции дегидрирования алканов зависит от размера молекулы алкана. Трехстадийный механизм более выгоден для дегидрирования этана, в то время как концертный механизм более благоприятен в случае дегидрирования изобутана. Такое различие, по мнению авторов, объясняется эффектом цеолитной полости и пространственным ограничением активного центра, взаимодействующего с молекулой реагента размером, сопоставимым с размером полости цеолита.

Таким образом, из приведенного обзора литературных данных можно видеть, что природа галлиевых центров, активных в реакции дегидрирования алканов в Ga-ZSM-5 не установлена, так же как не установлен механизм этой реакции. Разные исследовательские группы предлагают разные модели активных центров. В настоящее время, таким образом, рассматриваются

следующие модели активных структур дегидрирования алканов в цеолите Ga-ZSM-5: (i) катионы дигидрида галлия $[\text{GaH}_2]^+$, (ii) катионы моногидрида галлия $[\text{GaH}]^{2+}$, (iii) катионы Ga^+ , (iv) двухядерные оксокластерные катионы $[\text{Ga}_2\text{O}_2]^{2+}$.

При этом, в случае дегидрирования алканов на Ga_2O_3 , как отмечалось выше, считается установленным, что активными центрами являются катионы Ga^{3+} , а начальной стадией дегидрирования алканов является их гетеролитическая диссоциация на кислотно-основной паре $\text{Ga}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Вообще, в литературе, посвященной дегидрированию алканов на Ga_2O_3 и на Ga_2O_3 , нанесенном на оксидные носители, считается общепринятым, что активация алканов происходит через их гетеролитическую диссоциацию [410, 417, 443-447] на кислотно-основной паре $\text{Ga}^{x+}-\text{O}^{2-}$. Интересно также отметить, что для нанесенных галлиевых катализаторов $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективного каталитического восстановления окислов азота углеводородами было установлено, что атомы галлия в активных центрах локализованы в поверхностных катионных Ga^{3+} центрах в тетраэдрической координации, связанных с октаэдрически-координированными атомами Al в Al_2O_3 [415, 448].

При высокотемпературном восстановлении в водороде нанесенного оксида галлия $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ часть галлия, как было обнаружено Коллинсом с соавторами, восстанавливается из состояния Ga^{3+} в состояние $\text{Ga}^{\delta+}$ [449]. Также было замечено небольшое автовосстановление Ga^{3+} при прогреве нанесенных галлиевых катализаторов в токе азота при 873 К [411]. Большая же часть галлия в обоих случаях оставалась в состоянии Ga^{3+} .

В настоящее время установлено, что центрами, активными в диссоциации C-H связей в предельных углеводородах, могут выступать льюисовские кислотные центры на поверхности оксидов и в цеолитах. Так, Боровков [158] обнаружил центры диссоциации парафинов на поверхности $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при повышенных и комнатной температурах. Центрами такой

диссоциации являются катионы Al^{3+} (в паре с соседним основным кислородом). В главе 5 настоящей работы было установлено, что диссоциация парафинов и водорода происходит на катионах Zn^{2+} в Zn-ZSM-5. То же имеет место для Ga^{3+} центров на поверхности массивного оксида галлия [447]. В то же время, в случае Ga-ZSM-5 значительная часть исследователей склоняется к выводу, что активными центрами в реакции дегидрирования в восстановленном Ga-ZSM-5 могут быть низковалентные катионы галлия Ga^+ . Такие исключительные свойства катионов Ga^+ в ZSM-5 не могут не вызывать сомнений. В связи с этим, некоторые теоретические исследователи, как отмечалось выше, рассматривают различные гидридные или оксидные производные этих катионов: $[GaH_2]^+$ или $[Ga_2O_2]^{2+}$. Однако существование таких структур до сих пор не было подтверждено экспериментально. Учитывая изложенное, было бы разумным ожидать, что и в восстановленных Ga-ZSM-5 могут образовываться достаточно сильные Льюисовские кислотные Ga^{3+} центры, действующие подобно Льюисовским центрам в других гетерогенных системах, активных в диссоциации алканов.

В настоящей главе представлены результаты исследования Ga-ZSM-5 с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК спектроскопии адсорбированных пробных молекул монооксида углерода и диссоциативной адсорбции водорода. Впервые проведено *in situ* РФЭС исследование поведения восстановленных Ga-ZSM-5 каталитических систем при изменении температуры от комнатной до высоких (температуры работы катализаторов дегидрирования) с целью изучения возможности высокотемпературных превращений низковалентных катионов Ga^+ . Также, в сопоставлении с Ga-ZSM-5 в качестве модельных систем исследованы галлийсодержащий морденит Ga-MOR и оксид галлия, нанесенный на различные носители: Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , SiO_2 и ZrO_2 .

7.2. Используемые в работе объекты и методы их исследования

Для приготовления галлийсодержащих цеолитов ZSM-5 и морденита (Ga-ZSM-5 и Ga-MOR) в качестве исходных материалов использовались водородные формы цеолита ZSM-5 (от компании Grace Davison с отношением Si/Al=15 и от компании Süd Chemie с отношением Si/Al=13,5) и морденита (от компании Tricat с отношением Si/Al=5). Для удаления остаточного натрия исходный морденит дополнительно подвергали ионному обмену в водном растворе хлорида аммония (0,1 М) в течение 8 часов при 80⁰ С, а затем отмывали в дистиллированной воде, высушивали и прокаливали при 723 К в течение 2 часов. Галлий вводили пропиткой цеолитов водным раствором азотнокислого галлия (от компании Alfa Aesar). Были приготовлены образцы со следующими содержаниями галлия: Ga-ZSM-5 (Davison, Si/Al=15) 3.5 масс. % Ga; Ga-ZSM-5 (Süd Chemie, Si/Al=13,5) 8 масс. % Ga; Ga-MOR (Si/Al =5, Tricat) 8 масс. % Ga. После пропитки образцы высушивали сначала при комнатной температуре в течение приблизительно 20 часов, затем при 380 К в течение 4 часов, а затем прокаливали на воздухе при 773 К в течение 2 часов. Прокаленные образцы далее подвергались восстановлению в водороде при 823 К в течение 2 часов (скорость подъема температуры 5 °С/мин) или в ИК кювете, или в камере приготовления образцов РФЭ спектрометра.

Нанесенные галлийсодержащие образцы Ga₂O₃/SiO₂, Ga₂O₃/Al₂O₃, Ga₂O₃/TiO₂, Ga₂O₃/MgO и Ga₂O₃/ZrO₂ готовили пропиткой носителей SiO₂ (Grace Davison, удельная поверхность 305 м²/г), γ-Al₂O₃ (BASF, удельная поверхность 160 м²/г), TiO₂ (Kemira, удельная поверхность 85 м²/г), MgO (Sigma Aldrich, удельная поверхность 60 м²/г) и ZrO₂ (удельная поверхность 115 м²/г, приготовлен прокаливанием на воздухе Zr(OH)₄ от компании MEL) водным раствором азотнокислого галлия. Пропитанные образцы высушивали сначала при комнатной температуре в течение приблизительно 20 часов, затем при 373 К в течение 4 часов, затем прокаливали на воздухе при 773 К в

течение 3 часов. Были приготовлены галлийсодержащие образцы следующего состава: 9 масс.%Ga/SiO₂, 5 масс.%Ga/Al₂O₃, 3 масс.% Ga/TiO₂, 2,5 масс.% Ga/MgO и 5 масс.% Ga/ZrO₂. Эти количества галлия дают поверхностные концентрации в пределах 0,035 – 0,055 грамм Ga₂O₃ на квадратный метр, что существенно ниже монослойного покрытия. Прокаленные катализаторы восстанавливали в токе водорода при 823 К в течение 2 часов или в ИК кювете, или аналитической камере РФЭ спектрометра

Измерения спектров РФЭС проводили на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с монохроматизированным рентгеновским источником Al K α (1486,6 эВ). Для нейтрализации поверхностного заряжения образцов использовалась электронная пушка. Порошкообразные образцы запрессовывались в покрытый золотом медный держатель. Термообработку образцов в токе аргона или водорода проводили в камере приготовления образцов спектрометра. После термообработки образцы охлаждали до комнатной температуры в статических условиях, вакуумировали и переносили в аналитическую камеру РФЭС спектрометра. Остаточное давление в аналитической камере спектрометра при измерениях при комнатной температуре было $2 \cdot 10^{-9}$ Торр. При нагреве образцов до 823 К давление увеличивалось до $2 \cdot 10^{-7}$ Торр и затем постепенно уменьшалось. Высокотемпературные спектры измеряли при остаточном давлении $6 \cdot 10^{-8}$ Торр. Отношение поверхностных концентраций элементов оценивали с учетом сечения фотоионизации электронных уровней, приведенных в работе [451].

Для Ga-ZSM-5 измеряли фотоэлектронные линии Ga 3d и Ga 2p_{3/2} наряду с линиями Si 2p, Al 2p, O 1s и O 2s. Регистрация линий Ga 2p и Ga 3d электронов, которые сильно отличаются по кинетическим энергиям, позволяет различать галлиевые структуры на самой поверхности (Ga 2p) и в приповерхностных слоях (Ga 3d). Энергии связей фотоэлектронов определяли

относительно линии Si 2p ($E_{\text{св.}}=103,4$ эВ). Так как линии в полученных РФЭ спектрах частично перекрываются, то для определения изменений интенсивностей пиков использовали процедуру синтеза пиков с использованием программного обеспечения XPS PEAK 4.1. В случае нанесенных галлийсодержащих систем наряду с линиями Ga 3d измеряли также линии Si 2p, Al 2p, Ti 2p, O 1s и O 2s. Энергии связей электронов в фотоэлектронных спектрах галлия определяли относительно линий Si 2p ($E_{\text{св.}}=103,4$ эВ), Al 2p ($E_{\text{св.}}=74,7$ эВ), Ti 2p_{3/2} ($E_{\text{св.}}=459,2$ эВ) и Mg 2p ($E_{\text{св.}}=50,2$ эВ). РФЭ спектры исходных носителей (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ и MgO) наряду со спектрами галлийсодержащих образцов измеряли для исключения неоднозначного отнесения РФЭС-сигналов.

ИК спектры диффузного отражения и пропускания измеряли по методике, описанной выше в главах 2-5. ИК спектры регистрировали на ИК спектрофотометрах Nicolet Nexus 470, Nicolet Protégé и Bruker Alfa. Во всех случаях устанавливали спектральное разрешение 4 см⁻¹. Адсорбцию монооксида углерода изучали при комнатной температуре. Диссоциативную адсорбцию водорода исследовали в интервале температур от комнатной до 823 К.

Количество диссоциативно адсорбированного водорода измеряли в статических условиях на вакуумной установке с калиброванными объемами, исходя из изменения давления в результате адсорбции и величин калиброванных объемов. Перед проведением адсорбционных измерений образцы подвергались термовакuumной обработке при различных температурах (как правило, при 823 К) в динамическом вакууме $\sim 10^{-4}$ Торр в течение 3 часов.

Удельную поверхность оксидных носителей измеряли по методу БЭТ, адсорбируя азот при 77 К.

7.3. *In situ* РФЭС исследование Ga-ZSM-5

Перед проведением РФЭС исследований мы предварительно тестировали поведение галлийсодержащего цеолита ZSM-5 (Si/Al=15) в процессе высокотемпературного восстановления с помощью ИК спектроскопии. Согласно литературным данным [см. например 89, 92, 420] после нанесения на H-ZSM-5 и последующего прокаливания, галлий располагается на внешней поверхности кристаллитов цеолита в виде частиц Ga₂O₃. При нагревании в водороде происходит восстановительный твердофазный ионный обмен, при котором галлий диффундирует в каналы цеолита и замещает кислотные протоны. Для исследуемых нами образцов мы также наблюдали твердофазный ионный обмен и замещение кислотных протонов катионами галлия. Это следует из эволюции ИК спектров Ga-ZSM-5 в области валентных колебаний гидроксильных групп в процессе термовакуумной и восстановительной обработок (рис. 79).

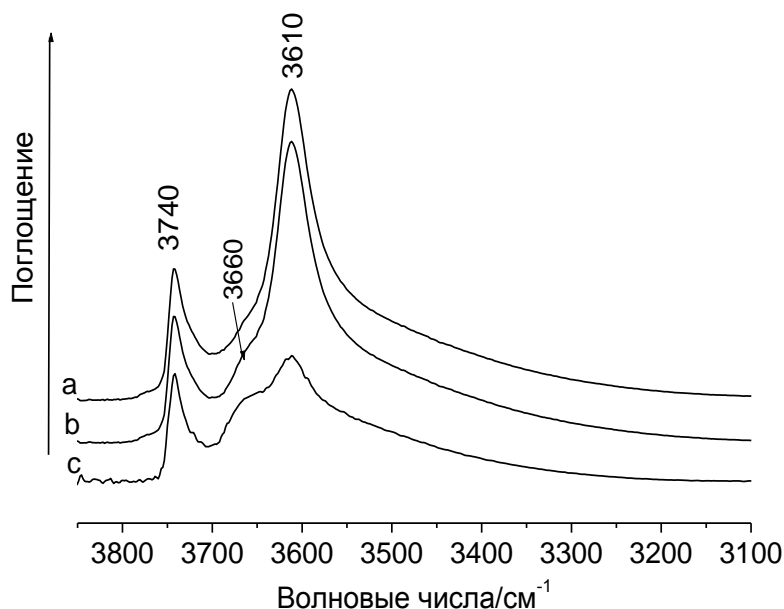


Рис. 79. ИК спектры HZSM-5 и Ga-ZSM-5: (a) HZSM-5, прогретый в токе гелия при 823 К; (b) Ga-ZSM-5, прогретый в токе гелия при 823 К; (c) Ga-ZSM-5, восстановленный в токе водорода при 823 К.

Из рисунка 79 видно (спектры 79 *a* и *b*), что ИК спектры исходного HZSM-5 и свежепрокаленного Ga-ZSM-5, обработанных в токе гелия при 823 К, очень похожи и состоят из полос поглощения при 3610 см⁻¹ со слабым плечом при 3660 см⁻¹ и полосы при 3740 см⁻¹. Полоса при 3610 см⁻¹ характеризует кислотные гидроксильные группы [142-144], тогда как полосы при 3660 и 3640 см⁻¹ принадлежат О-Н колебаниям терминальных ОН-групп от внекаркасных Al₂O₃ и SiO₂, соответственно [134, 146, 147-149]. Таким образом, в исходном Ga-ZSM-5, подвергнутом термообработке в токе гелия, галлий не взаимодействует с внутриканальными кислотными гидроксильными группами, так как находится на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Напротив, после прогрева в водороде полоса поглощения при 3610 см⁻¹ от кислотных гидроксильных групп сильно уменьшается (рис. 79 *c*). Такое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3610 см⁻¹ подтверждает замещение кислотных протонов катионами галлия в согласии с литературными данными [92].

На рисунке 80 *a* и *b* (линии 1) показаны Ga 3d и Ga 2p_{3/2} области РФЭ спектра (область Ga 3d показана вместе с пиком O 2s) свежепрокаленного Ga-ZSM-5. В обеих из областей спектр характеризуется одиночными пиками с максимумами при 21,2 и 1119,0 эВ, соответственно. Эти значения являются характерными для состояния галлия Ga³⁺ согласно литературным данным [92, 103, 449].

После восстановления в водороде при 823 К в РФЭ спектре Ga-ZSM-5 наблюдалось очень сильное уменьшения интенсивности пика Ga³⁺, как в области Ga 3d, так и в области Ga 2p_{3/2} (рис. 81 *a* и *b*, линии 2). Кроме этого, в области спектра Ga 3d появился слабый пик с энергией связи 19,1 эВ. Подобное уменьшение интенсивности РФЭС пика Ga 3d в результате восстановления Ga-ZSM-5 в водороде ранее наблюдал Шпиро с соавторами [92]. Авторы объяснили такое поведение Ga 3d пика диффузией восстановленных галлийсодержащих структур (предположительно Ga₂O₃) с поверхности

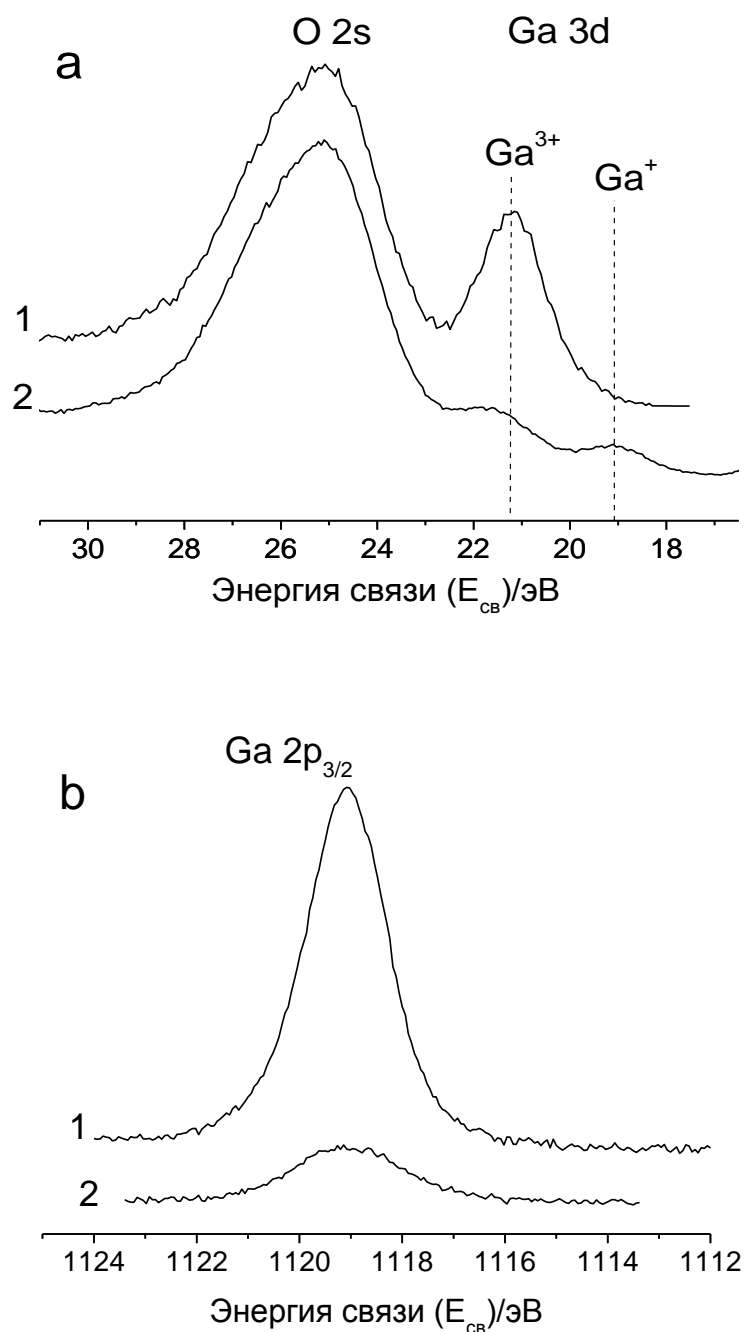


Рис. 80. РФЭ спектры Ga-ZSM-5 - спектральные области Ga 3d + O 2s (a) и Ga 2p_{3/2} (b): (1) Ga-ZSM-5 прокаленного на воздухе при 773 К (измерен при комнатной температуре); (2) Ga-ZSM-5 восстановленного при 823 К и охлажденного в токе водорода *in situ* (измерен при комнатной температуре).

кристаллитов цеолита в каналы цеолита с последующим взаимодействием с кислотными гидроксильными группами и образованием компенсирующих катионов Ga⁺. Величина 19, 1 эВ, характеризующая положение нового малоинтенсивного пика в РФЭ спектре хорошо совпадает с положением пика

от низковалентного оксида галлия Ga_2O , сообщавшимся Карли и Бианки [451]. С учетом этого, появившийся пик с энергией связи 19,1 эВ можно отнести фотоэлектронной эмиссии Ga 3d катионов Ga^+ , локализованных внутри каналов цеолита. Важно отметить, что в области Ga 2p фотоэлектронного спектра восстановленного Ga-ZSM-5, появление новых пиков не наблюдалось. Этот факт является подтверждением того, что слабый пик при 19,1эВ в Ga 3d области связан именно с внутрицеолитными катионами Ga^+ (Ga 2p фотоэлектроны обладают низкой кинетической энергией и поэтому отражают в основном состояние галлия на поверхности кристаллитов цеолита). Остаточные пики при 21,6 и 1119,0 эВ в областях Ga 3d и Ga 2p_{3/2}, соответственно, вероятнее всего обусловлены присутствием на внешней поверхности цеолитов небольшого количества остаточного невосстановленного Ga_2O_3 . Нельзя также исключать возможный вклад от гипотетических структур, содержащих Ga^{3+} , а именно, гидридных структур $[\text{GaH}_2]^+$ и/или $[\text{GaH}]^{2+}$, образование которых ранее предполагалось в литературе. Описанные изменения в РФЭ спектре Ga-ZSM-5 в процессе его восстановления в водороде (в совокупности с ИК наблюдениями) находятся в согласии с литературными данными и свидетельствуют об образовании обменных катионов Ga^+ .

Рассмотрим теперь, какие изменения происходят в РФС спектре восстановленного Ga-ZSM-5 при последующих различных термических обработках (рис. 81). При нагревании образца в аналитической камере при 823 К в течение приблизительно одного часа наблюдалось появление новых интенсивных пиков при 18,5 эВ в области Ga 3d ((рис. 81 *a*, линия 2) и при 1115,6 эВ в области Ga 2p_{3/2} (рис. 81 *b*, линия 2). Эти низкоэнергетичные пики, согласно литературным данным, связаны с образованием нульвалентного галлия [451, 452]. Появление нульвалентного галлия в восстановленном Ga-ZSM-5 при нагревании его в вакууме выглядит весьма неожиданным, на первый взгляд, ввиду отсутствия восстанавливающего

агента в условиях сверхвысокого вакуума. Единственным рациональным объяснением появления нульвалентного галлия в результате прогрева восстановленного Ga-ZSM-5 в сверхвысоком вакууме может быть диспропорционирование низковалентных катионов Ga^+ , которое приводит

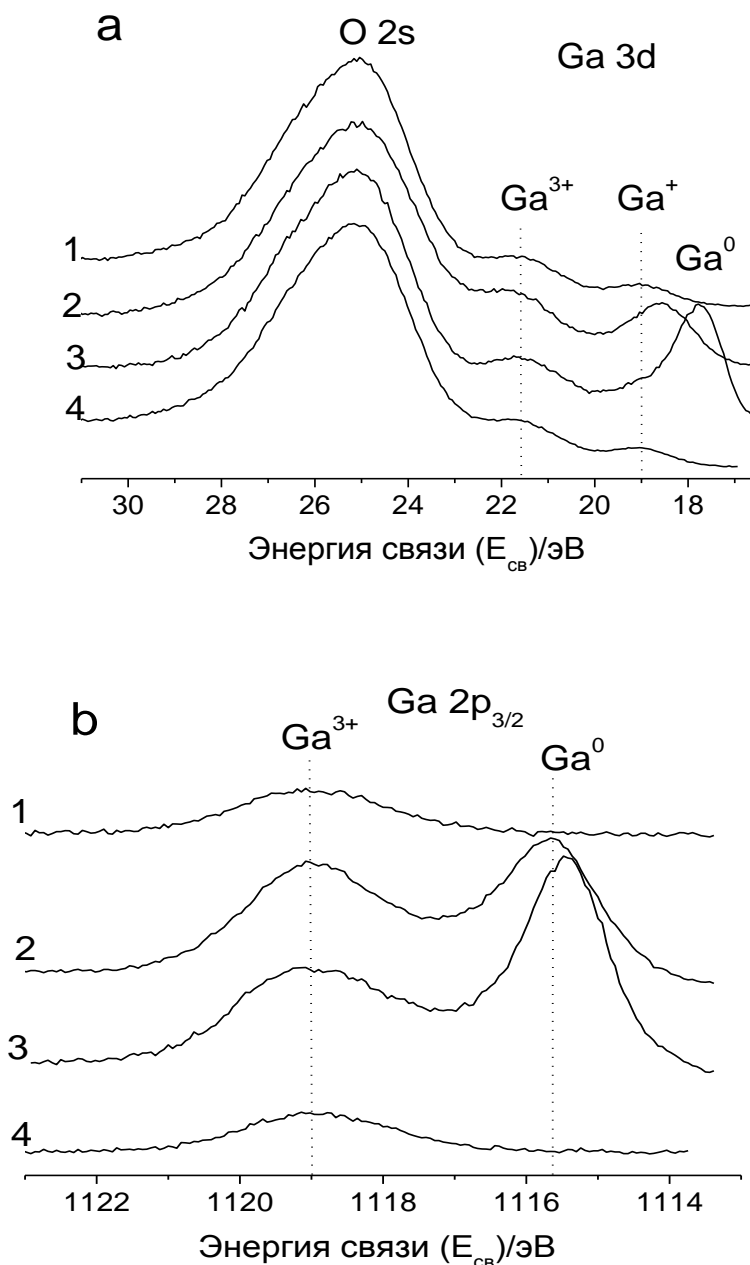
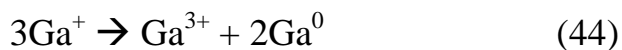


Рис. 81. РФС спектры Ga-ZSM-5 - спектральные области Ga 3d + O 2s (a) и Ga 2p_{3/2} (b): (1) Ga-ZSM-5, восстановленного при 823 К в токе водорода *in situ*, измерен при комнатной температуре; (2) спектр (1) измерен при 823 К после прогрева при 823 К в течение 1 часа; (3) после охлаждения (2) до комнатной температуры; (4) после повторной обработки (3) в водороде при 823 К, измерен при комнатной температуре.

к образованию нульвалентного галлия и обменных компенсирующих катионов Ga^{3+} :



Частицы нульвалентного галлия, после их образования внутри каналов цеолита, диффундируют на внешнюю поверхность кристаллитов цеолита и агломерируют, образуя частицы металлического галлия. Это приводит к возрастанию интенсивности РФЭС сигнала, в Ga 3d и Ga 2p областях спектра с энергией связи, характерной для металлического галлия. К сожалению, сделать точные количественные оценки изменения концентрации Ga^+ и Ga^{3+} не представляется возможным в связи с тем, что РФЭС сигнал от внутрицеолитных обменных катионов Ga^+ и Ga^{3+} весьма слаб (на порядок величины слабее, чем сигнал от галлийсодержащих структур, расположенных на внешней поверхности кристаллитов цеолита). Кроме этого, пик от Ga^+ перекрывается с более интенсивным пиком от Ga^0 .

Одновременно с появлением пика от Ga^0 интенсивность пика Ga^{3+} в области Ga 3d слегка увеличивается при прогреве в вакууме при 823 К. В то же время, интенсивность пика от Ga^{3+} в области Ga 2p_{3/2} возрастает существенно. Это увеличение не связано с диспропорционированием внутрицеолитных катионов Ga^+ . Оно может быть объяснено высокотемпературным окислением металлического галлия на внешней поверхности кристаллитов цеолита остаточными молекулами кислорода или воды, присутствующими в аналитической камере спектрометра. Подобное высокотемпературное окисление верхних слоев поверхности алюминий-титанового сплава в аналитической камере РФЭ спектрометра происходит даже при остаточном давлении кислорода $3,75 \cdot 10^{-10}$ Торр [453]. Окисление поверхности алюминия остаточными парами воды наблюдалось при высоком вакууме при очень низких значениях экспозиции (даже ниже 1.0 Лэнгмюра) [454].

Интересно отметить, что РФЭС пики от Ga^0 в областях спектра Ga 3d и Ga 2p_{3/2} продолжают увеличиваться по интенсивности при охлаждении образца до комнатной температуры (рис. 81 *a* и *b*, линии 3), а их положения смещаются в область низких энергий. Этот результат можно объяснить тем, что частицы металлического галлия, образовавшиеся внутри цеолита при высоких температурах, в процессе охлаждения продолжают диффундировать к внешней поверхности кристаллитов и образуют на ней крупные металлические частицы в результате их аггломерации и спекания. Наблюдаемый сдвиг пика Ga^0 в области Ga 3d в область низких энергий связи приблизительно на 0,9 эВ (рис. 81 *a*, линии 3 и 4) свидетельствует об укрупнении частиц металлического галлия. Стабилизации продуктов диспропорционирования Ga^+ также может способствовать повышение вакуума в аналитической вакууме спектрометра в процессе охлаждения.

В таблице 7 суммированы положения наблюдавшихся РФЭС пиков для Ga-ZSM-5, после различных обработок. Здесь же приведены отношения интенсивностей пиков (с учетом сечений фотоионизации для разных уровней) Ga 3d/Si 2p и Ga 2p_{3/2}/Si 2p, которые дают возможность оценить распределение галлия по глубине.

Одновалентные соединения первых трех элементов - B, Al, Ga - главной подгруппы третьей группы периодической таблицы Менделеева являются нетипичными и неустойчивыми, за исключением металлоорганических соединений со связью металл-углерод. Поэтому реакции диспропорционирования для таких соединений являются термодинамически выгодными [455]. Стабилизация низковалентных катионов Ga^+ в ZSM-5, с учетом этого, оказывается весьма замечательным и необычным явлением. Тем не менее, диспропорционирование катионов галлия Ga^+ в Ga-ZSM-5 до настоящего времени не наблюдалась. Можно предположить, что в присутствии водорода и углеводородов (а возможно, и следов воды) диспропорционирование Ga^+ обратимо, и образование продуктов

диспропорционирования реакции $3\text{Ga}^+ \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 2\text{Ga}^0$ поэтому ранее не удалось наблюдать. Для проверки этого предположения мы обработали

Таблица 7.

РФС параметры галлия в Ga-ZSM-5, подвергнутого различным обработкам.

Обработка	Температура образца в процессе РФЭС-измерений	E _{св} (эВ)		Ga 2p _{3/2} /Si 2p	Ga 3d/Si 2p
		Ga 2p _{3/2}	Ga 3d		
Прокаливание на воздухе при 773К, 2 часа	300 К	1119.0	21.2	0.024	0.058
Восстановление <i>in situ</i> в токе водорода при 823 К, 2 часа	300 К	1119.0	21.6 19.1	0.007	0.014 0.005
Вакуумирование <i>in situ</i> при 823 К, 1 час	823 К	1119.0 1115.7	21.6 18.6	0.018 0.016	0.024 0.023
Вакуумирование <i>in situ</i> при 823 К в течение 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры	300 К	1119.0 1115.5	21.6 17.7	0.016 0.018	0.021 0.055

образец Ga-ZSM-5, содержащий металлический галлий (рис. 81, линия 3) в водороде при 773 К в течение 1 часа (с последующим охлаждением в водороде до комнатной температуры). Результирующий РФЭ спектр представлен линией 4 на рисунке 81, и этот спектр идентичен спектру свежевосстановленного образца (рис. 81, линия 1). Хорошо видно, что металлический галлий отсутствует в Ga-ZSM-5 после повторного прогрева в водороде. Этот результат, таким образом, действительно подтверждает, что в присутствии водорода диспропорционирование Ga^+ является обратимым.

Более того, из полученных результатов следует, что диспропорционирование катионов Ga^+ в Ga-ZSM-5 с образованием стабильных фаз металлического галлия и обменных катионов Ga^{3+} , как при высоких температурах, так и при комнатной, может наблюдаться только в отсутствие в окружающей среде молекул, способных диссоциировать на катионах Ga^{3+} (в условиях сверхвысокого вакуума или подобных сверхчистых условиях в инертной атмосфере).

Интересно отметить, что Мейтцнер с соавторами [388] в своих исследованиях Ga-ZSM-5 методом абсорбционной рентгеновской спектроскопии определили, что в процессе восстановления (6-8 часов в токе водорода при 780 К) восстановленная форма галлия напоминала нульвалентный галлий по положению края рентгеновского поглощения. Кроме того, интенсивность спектра EXAFS уменьшалась с увеличением продолжительности восстановления, что, по мнению авторов, можно объяснить образованием металлического галлия. Однако, в итоге, авторы объяснили свои спектральные данные образованием неких изолированных галлиевых гидридных структур как конечного продукта восстановления, основываясь главным образом на форме края рентгеновского поглощения Ga-ZSM-5.

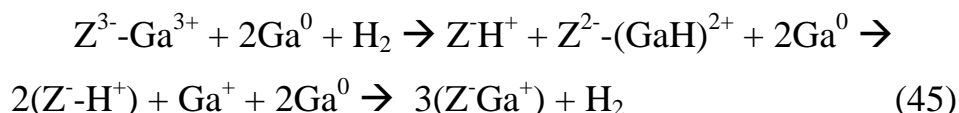
Полученные в данном РФЭС исследовании результаты имеют важное значение для понимания природы центров, активных в каталитическом дегидрировании алканов на Ga-ZSM-5. Из обзора современной литературы по Ga-ZSM-5, как отмечалось, следует, что в настоящее время большинство исследователей полагают, что активными центрами в дегидрировании алканов являются катионы Ga^+ или некоторые продукты взаимодействия этих катионов с водородом. Такие предположения основаны главным образом на экспериментальных результатах, указывающих, что в восстановленном Ga-ZSM-5 галлий присутствует в состоянии Ga^+ . Следует, однако, отметить, что имеющиеся в литературе результаты противоречивы. Так, в ряде работ, как

отмечалось выше, в восстановленном Ga-ZSM-5 галлий обнаружен в состоянии Ga^+ [92, 97, 98, 420, 423, 429, 429]. В то же время, в работе [388] сообщается об окислении Ga^+ до Ga^{3+} при охлаждении в присутствии водорода. Далее, в литературе отсутствуют данные об активности катионов Ga^+ при взаимодействии с алканами или водородом. В то же время такие данные для катионов Ga^{3+} (на поверхности оксида галлия) в литературе имеются [410, 417, 443-447]. Теоретические расчеты [438] энергии активации этана на обменных катионах Ga^+ в Ga-ZSM-5 дают значения, существенно превышающие экспериментально измеренные. Таким образом, предположение о том, что активными центрами в дегидрировании алканов являются обменные катионы Ga^+ , не достаточно экспериментально и теоретически обоснованно. В то же время, приведенные выше полученные нами РФЭС результаты, показывают, что в восстановленном Ga-ZSM-5 при определенных условиях могут образовываться катионные центры Ga^{3+} (в результате диспропорционирования Ga^+). Эти катионы очевидно являются Льюисовскими кислотными центрами, способными активировать C-H связь углеводородов, как это имеет место в случае катионов Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, катионов Ga^{3+} на поверхности Ga_2O_3 [447] или катионов Al^{3+} на поверхности Al_2O_3 [158].

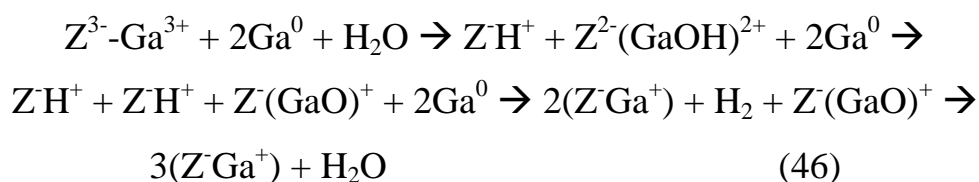
Еще раз подчеркнем, что диспропорционирование катионов Ga^+ в Ga-ZSM-5 наблюдалось в в настоящей работе впервые. Отсутствие в литературе данных о диспропорционировании Ga^+ в Ga-ZSM-5 вероятнее всего связано с нестабильностью продуктов диспропорционирования Ga^+ - обменных катионов Ga^{3+} и Ga^0 в обычных условиях (в условиях каталитической реакции, в условиях среднего/высокого вакуума). В реальных условиях каталитической реакции, или в присутствии следов водорода или воды, в отличие от сверхвысокого вакуума, время жизни этих продуктов мало, и поэтому трудно ожидать, что эти катионы могут быть легко обнаружены. При повышенных температурах диспропорционирование Ga^+ с образованием Ga^{3+} и Ga^0 , и

разрушение катионов Ga^{3+} и Ga^0 с образованием Ga^+ в результате диссоциации на Ga^{3+} молекул водорода/углеводородов/воды происходит непрерывно. Равновесная концентрация Ga^+ , Ga^{3+} и Ga^0 по-видимому зависит от концентрации молекул, способных диссоциировать на Ga^{3+} .

Разрушение обменных катионов Ga^{3+} в присутствии Ga^0 в Ga-ZSM-5 водородом и образование Ga^+ может происходить, например, в результате последующих превращений:



Первая стадия описывает диссоциацию водорода на Ga^{3+} с образованием гидрида галлия и кислотного протона. Во второй стадии катион гидрида галлия $(GaH)^{2+}$ разрушается с образованием катиона Ga^+ и еще одного кислотного протона, так как согласно [436, 437] такие катионы гидрида галлия, связанные с удаленными друг от друга алюминий-кислородными тетраэдрами не являются устойчивыми. В конечной стадии нульвалентный галлий окисляется кислотными гидроксильными группами с образованием еще двух катионов Ga^+ . Подобную схему можно предположить для разрушения Ga^{3+} остаточными молекулами воды:



Отметим еще раз, что стабилизация катионов Ga^+ в Ga-ZSM-5 - весьма необычна с точки зрения свойств неорганических соединений галлия. Энергетическим обоснованием стабилизации катионов Ga^+ в цеолитах с высоким отношением Si/Al в каркасе является тот факт, что образование обменных компенсирующих катионов Ga^{3+} в результате диспропорционирования $3Ga^+ \rightarrow Ga^{3+} + 2Ga^0$ является не вполне энергетически выгодным. То есть, энергии цеолита Ga-ZSM-5 в состояниях с Ga^+ и с $(Ga^{3+} + Ga^0)$ оказываются близки. Это может быть обусловлено высокой

энергией, запасаемой в катионных центрах Ga^{3+} . Действительно, ввиду того, что в высококремнистых цеолитах ($\text{Si}/\text{Al} > 10$) среднее расстояние между атомами алюминия каркаса достаточно велико, заряды катионов Ga^{3+} оказываются локально не скомпенсированы отрицательными зарядами алюминий-кислородных тетраэдров, что и приводит к высокой энергии таких центров. Частично эта энергия может быть уменьшена в результате релаксации цеолитного каркаса, обладающего, согласно [276], высокой гибкостью. Тем не менее, такие центры оказываются весьма реактивными и устойчивы только в отсутствие молекул, способных к диссоциации на них с образованием ОН групп.

Из приведенных рассуждений следует, что центры Ga^{3+} могут быть более устойчивыми в цеолитах с более низким отношением Si/Al в каркасе, чем в ZSM-5 (например, в мордените), в которых расстояние между атомами алюминия каркаса цеолита меньше, чем в ZSM-5, а также на поверхности оксидных носителей. В следующих разделах главы излагаются результаты исследования природы галлиевых структур в галлийсодержащем мордените и на поверхности оксидных носителей.

7.4. Природа галлийсодержащих структур в Ga-MOR и Ga-ZSM-5.

Данные ИК-спектроскопических исследований адсорбции монооксида углерода и диссоциации водорода

В данном параграфе мы рассмотрим результаты исследования галлийсодержащих цеолитов ZSM-5 и морденита с помощью ИК спектроскопии. В качестве тестовых молекул для обнаружения обменных катионов галлия в состояниях Ga^{3+} и Ga^+ были использованы молекулы CO. Для количественной оценки содержания катионов Ga^{3+} в Ga-ZSM-5 и Ga-MOR изучали диссоциативную адсорбцию водорода на этих катионах.

Ga-MOR

На рисунке 82 приведены ИК спектры в области валентных колебаний ОН групп исходной водородной формы морденита (рис. 82 *a*), свежепрокаленного образца Ga-MOR (рис. 82 *b*) и Ga-MOR после восстановления в водороде при 823 К (рис. 82 *c*), вакуумированных при 823 К.

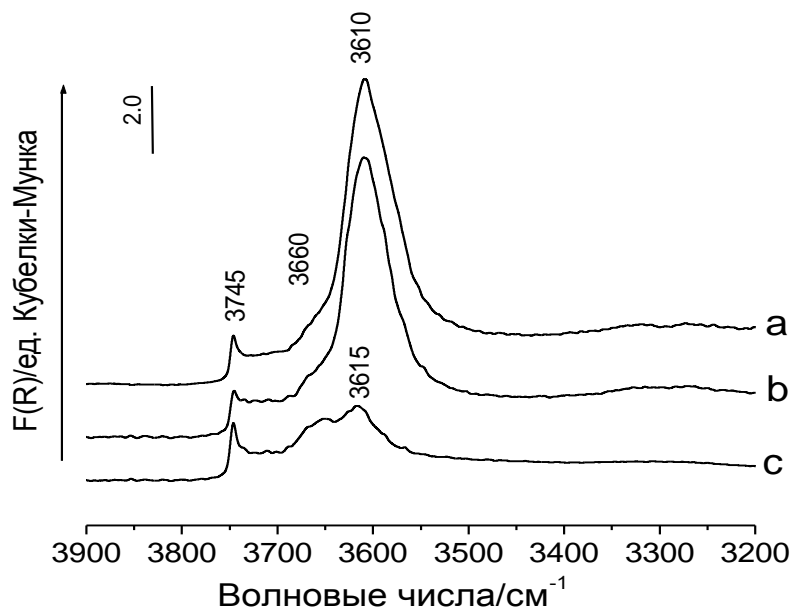


Рис. 82. ИКСДО в области валентных ОН колебаний: (а) HMOR, вакуумированного при 823 К в течение 3 часов; (б) свежепрокаленного Ga-MOR, вакуумированного при 823 К в течение 3 часов; (с) Ga-MOR, восстановленного в токе водорода при 823 К и вакуумированного при 823 К в течение 3 часов.

Спектры исходного цеолита и свежепрокаленного Ga-MOR очень похожи между собой и состоят из полос поглощения при 3610 см^{-1} (со слабым плечом при 3660 см^{-1}) и 3745 см^{-1} . Полоса поглощения при 3610 см^{-1} принадлежит валентным колебания кислотных гидроксильных групп цеолита, тогда как полосы при 3660 и 3745 см^{-1} связаны с внекаркасными гидроксильными группами AlOH и SiOH соответственно [134, 146, 147-149]. Изменение ИК спектра гидроксильных групп Ga-MOR в результате восстановления характеризуется сильным уменьшением интенсивности полосы при 3610 см^{-1}

от кислотных гидроксильных групп по сравнению со свежепрокаленным образцом. Такое уменьшение интенсивности ИК полос от кислотных гидроксильных групп наблюдалось раньше при высокотемпературном восстановлении Ga-ZSM-5 в водороде (см. предыдущий раздел, рис. 79, стр. 229).

Соответственно рисунку 82, на рисунке 83 (a-c) приведены ИК спектры CO, адсорбированного на HZSM-5 и Ga-MOR, подвергнутых различным обработкам. Спектр CO, адсорбированного на HZSM-5, вакумированный при 823 К, состоит из следующих полос поглощения: 2221, 2195, 2170 и 2138 см^{-1} . Высокочастотная полоса при 2221 см^{-1} соответствует CO, координированному льюисовскими центрами Al^{3+} (каркасными или внекаркасными) [155, 198, 457].

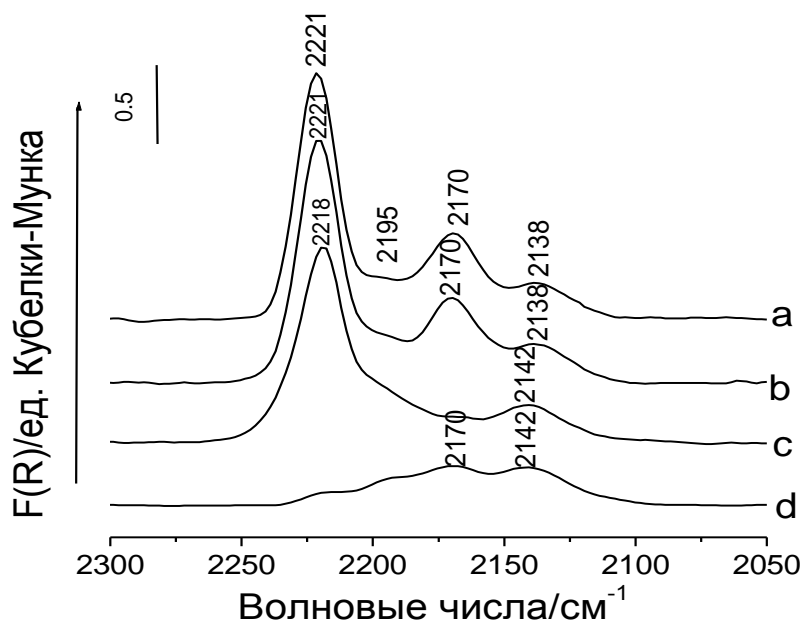


Рис. 83. ИКСДО CO, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр на: (a) HMOR, вакумированном при 823 К; (b) свежепрокаленном Ga-MOR, вакумированном при 823 К; (c) Ga-MOR, восстановленном в токе водорода при 823 К и вакумированном при 823 К; (d) образец (c) прогретый в водороде при 823 К в течение 30 мин. и вакумированный при комнатной температуре.

Полоса поглощения при 2195 см^{-1} может быть обусловлена адсорбцией CO либо на другом типе центров Al^{3+} , либо на трехкоординированном Si^{4+} [458]. Полоса при 2170 см^{-1} соответствует CO, взаимодействующему с кислотными гидроксильными группами, тогда как полоса при 2138 см^{-1} ранее была отнесена к физически адсорбированному CO (квазижидкому) внутри структурных боковых “карманов” каналов морденита [155, 198]. ИК спектр CO, адсорбированного на свежeproкаленном Ga-MOR (вакуумированном при 823 K) подобен спектру HZSM-5. Это свидетельствует о том, что основная часть галлия в свежeproкаленном Ga-MOR находится на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Высокотемпературное восстановление Ga-MOR в водороде приводит к значительным изменениям в ИК спектре адсорбированного CO. ИК спектр CO, адсорбированного на Ga-MOR, восстановленном при 823 K и вакуумированном при этой же температуре (рис. 83 *с*), состоит в основном из двух полос: полосы при 2218 см^{-1} с низкочастотным плечом при 2195 см^{-1} и полосы при 2142 см^{-1} . Такие изменения в ИК спектре адсорбированного CO согласуются с изменениями в спектре OH групп. Исчезновение полосы поглощения при 3610 см^{-1} из ИК спектра OH групп согласуется с исчезновением полосы поглощения при 2170 см^{-1} из спектра адсорбированного CO. Кроме этого, исчезновение полос поглощения при 2221 см^{-1} и 2170 см^{-1} из спектра адсорбированного CO и появление полосы при 2218 см^{-1} (одновременно с исчезновением кислотных гидроксильных групп) показывает, что в Ga-MOR происходит образование новых льюисовских центров, являющихся, вероятнее всего, катионами Ga^{3+} , которые могут располагаться как внутри цеолитных каналов, так и поверхности не цеолитной (аморфной) фазы. Действительно, было установлено, что новые льюисовские центры, характеризуемые полосой при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO, обладают свойствами, отличными от свойств центров Al^{3+} , характеризующихся полосой поглощения при 2221 см^{-1} . А именно, оказалось, что нагревание восстановленного

Ga-MOR в водороде приводит к появлению ИК полос при 2050, 2069 и 2093 см^{-1} и увеличению интенсивности полосы поглощения при 3613 см^{-1} с плечом 3660 см^{-1} (рис. 84). Последующее тестирование восстановленного Ga-MOR, прогретого в водороде, с помощью адсорбции CO (рис. 83 *d*) показало исчезновение полосы поглощения при 2218 см^{-1} . Вместо этого наблюдалось появление пика поглощения около 2170 см^{-1} , что согласуется с образованием кислотных гидроксильных групп (п.п. 3613 см^{-1}). Полосы поглощения при 2050, 2069 и 2093 см^{-1} могут быть отнесены колебаниям Ga-H гидридов галлия (катионов $[\text{GaH}]^{2+}$) в различных позициях в цеолите, образующихся в результате гетеролитической диссоциации молекул H_2 на катионах Ga^{3+} (как внутрицеолитных, так и на поверхности аморфной фазы). При этом увеличение интенсивности полосы поглощения при 3613 см^{-1} имеет место в результате образования кислотных гидроксильных групп при диссоциации водорода на внутрицеолитных катионах Ga^{3+} , тогда как увеличение интенсивности полосы при 3660 см^{-1} происходит в результате диссоциации H_2 на внецеолитных катионах Ga^{3+} (на поверхности аморфной фазы цеолита).

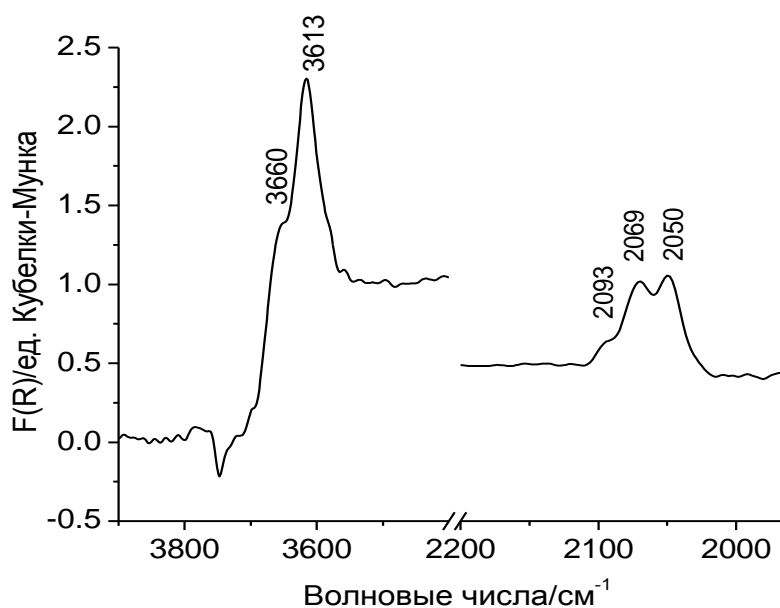


Рис. 84. ИКСДО H_2 , адсорбированного при 823 К на восстановленный Ga-MOR (спектр получен вычитанием спектра образца до адсорбции H_2 из спектра образца после адсорбции H_2).

Ранее образование гидридов Ga-H в результате гетеролитической диссоциации молекулярного водорода на Ga₂O₃ и Ga₂O₃/SiO₂ наблюдали Мериаудеау с соавторами [443], Коллинс с соавторами [449] и Гонзалес с соавторами [458]. Как уже отмечалось, гидриды галлия с разными частотами Ga-H колебаний (2050, 2069 и 2093 см⁻¹) вероятнее всего возникли в результате диссоциации водорода на катионах Ga³⁺, находящихся в различных окружениях. Эти гидриды термостабильны и могут быть полностью удалены при нагревании в вакууме при температурах выше 723 К. Важно подчеркнуть, что в отличие от катионов Ga³⁺, образующихся в результате восстановления Ga-MOR, люисовские центры Al³⁺ в HMOR, характеризующиеся полосой поглощения при 2221 см⁻¹ в ИК спектре адсорбированного СО, не адсорбируют молекулярный водород диссоциативно с образованием гидридов Al³⁺. Здесь также важно отметить, что введение галлия в морденит и его последующее восстановление предотвращает образование центров Al³⁺ (п.п. при 2221 см⁻¹) в процессе дегидроксилирования Ga-MOR. Это указывает на то, что галлий при восстановлении взаимодействует с кислотными гидроксильными группами, координирующими атомы Al каркаса цеолита. Отметим также, что полоса поглощения при 2218 см⁻¹ в ИК спектре СО, адсорбированного на восстановленный Ga-MOR по положению близка к положению ранее наблюдавшейся полосой поглощения в ИК спектре СО, адсорбированного на Ga₂O₃ [458].

Обсудим теперь полосу поглощения при 2142 см⁻¹ в ИК спектре СО, адсорбированного на восстановленный Ga-MOR (рис. 84 с и d). Из литературы известно, что в восстановленном Ga-ZSM-5 с помощью адсорбции СО при комнатной температуре были обнаружены только низковалентные катионы Ga⁺ [420, 423]. Каназирев с соавторами [420] сообщал, что катионы Ga⁺ в Ga-ZSM-5 характеризуются полосой поглощения при 2155 см⁻¹. Позднее Казанский с соавторами [423] сообщал о трех полосах поглощения при

2130, 2147 и 2188 cm^{-1} , связанных с адсорбцией CO на Ga^+ . В ИК спектре восстановленного Ga-MOR пик поглощения при 2142 cm^{-1} слегка сдвинут в область высоких частот по сравнению с пиком при 2138 cm^{-1} в ИК спектре CO, адсорбированного на HMOR (принадлежащему физически адсорбированному CO). Это может иметь место потому, что пик при 2142 cm^{-1} является наложением двух пиков: пика при 2138 cm^{-1} от физически адсорбированного CO и пика около 2150 cm^{-1} от CO, адсорбированного на катионах Ga^+ . Таким образом, можно заключить, что в восстановленном цеолите Ga-MOR, вакуумированном при 823 К в условиях среднего вакуума 10^{-4} Торр, при комнатной температуре присутствуют как катионы Ga^{3+} , так и низковалентные катионы Ga^+ , которые могут быть обнаружены с помощью адсорбции CO. Концентрация катионов Ga^{3+} в Ga-MOR может быть оценена из измерений количества водорода, поглощенного в результате высокотемпературной диссоциации на Ga^{3+} . Объемнометрические измерения количества поглощенного водорода дают величину отношения количества поглощенного водорода к содержанию галлия в Ga-MOR равную приблизительно 0,2 моль H_2 /моль Ga. Учитывая, что одна молекула водорода диссоциирует на одном центре Ga^{3+} , можно оценить, что приблизительно 60 % кислотных гидроксильных групп, присутствовавших в исходном HMOR, при взаимодействии с Ga в процессе формирования восстановленного Ga-MOR, участвовали в образовании катионов Ga^{3+} . Остальная часть кислотных протонов, присутствовавших изначально в HMOR, замещена низковалентными катионами Ga^+ .

Далее, мы также изучали влияние окислительной обработка (прокаливанием в кислороде) восстановленного Ga-MOR на превращения галлиевых катионных структур в процессе такой обработки с помощью ИК спектроскопии адсорбированного CO. На рисунке 85 *b* показаны ИК спектры CO, адсорбированного на восстановленном Ga-MOR после прокаливания в кислороде при 823 К и последующего вакуумирования при той же

температуре. Из сопоставления этого спектра, со спектром восстановленного Ga-MOR (рис. 85а) видно, что интенсивность полосы поглощения при 2218 см^{-1} в спектре прокаленного восстановленного Ga-MOR приблизительно на 20% выше, чем в спектре восстановленного Ga-MOR. Кроме этого, положение низкочастотного пика сдвигается к 2138 см^{-1} , что указывает на исчезновение катионов Ga^+ после прокаливания образца. Новых полос поглощения в ИК спектре Ga-MOR после высокотемпературного окисления не возникает. Причина увеличения интенсивности полосы поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного СО после прокаливания Ga-MOR будет обсуждаться ниже, после рассмотрения результатов ИК исследования Ga-ZSM-5.

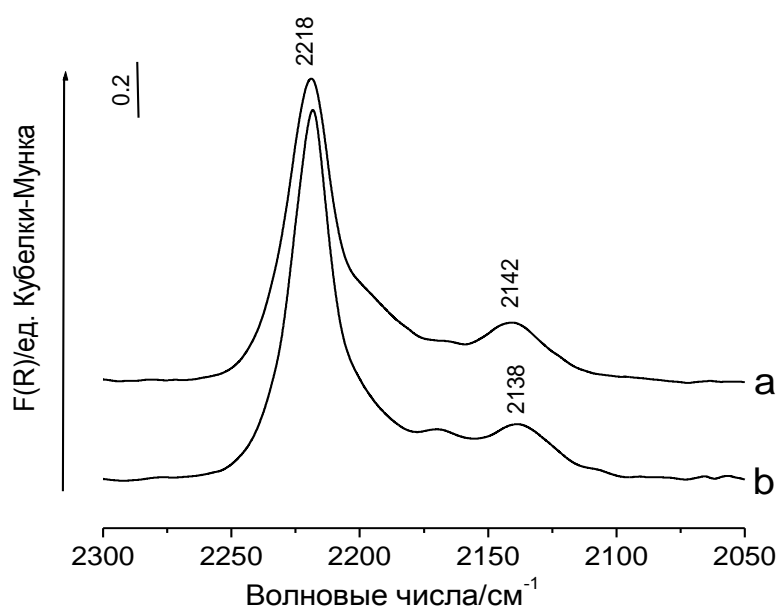


Рис. 85. ИКСДО СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр: (а) на Ga-MOR, восстановленном в водороде при 823 К и вакуумированном при 823 К в течение 3 часов (тот же спектр, что и на рис. 85с); (б) на образец (а), прокаленный в кислороде в статических условиях при 823 К и давлении 50 Торр.

Ga-ZSM-5

ИК спектры цеолитов HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=13,5$) и Ga-ZSM-5 (как свежепрокаленного, так и восстановленного в водороде) представлены на

рисунке 86 (a-c). Наиболее интенсивная полоса поглощения при 3610 см^{-1} в спектрах HZSM-5 и свежепрокаленного Ga-ZSM-5, вакуумированных при 823 К , принадлежит валентным О-Н колебаниям кислотных гидроксильных групп. Полосы поглощения при 3660 см^{-1} и 3745 см^{-1} принадлежат О-Н колебаниям внекаркасных AlOH и SiOH гидроксильных групп, соответственно [134, 146, 147-149, 460, 461]. Из рисунка видно, что спектры H-ZSM-5 и свежепрокаленного Ga-ZSM-5 подобны друг другу в области валентных колебаний OH групп. Это свидетельствует о том, что в свежепрокаленном Ga-ZSM-5 галлий находится на внешней поверхности кристаллитов цеолита и не взаимодействует с кислотными гидроксильными группами (как это имеет место и в случае свежепрокаленного Ga-MOR). Высокотемпературное восстановление Ga-ZSM-5 в водороде приводит к исчезновению полосы поглощения при 3610 см^{-1} из ИК спектра Ga-ZSM-5 (рис. 86 c), что свидетельствует о замещении кислотных протонов катионами галлия.

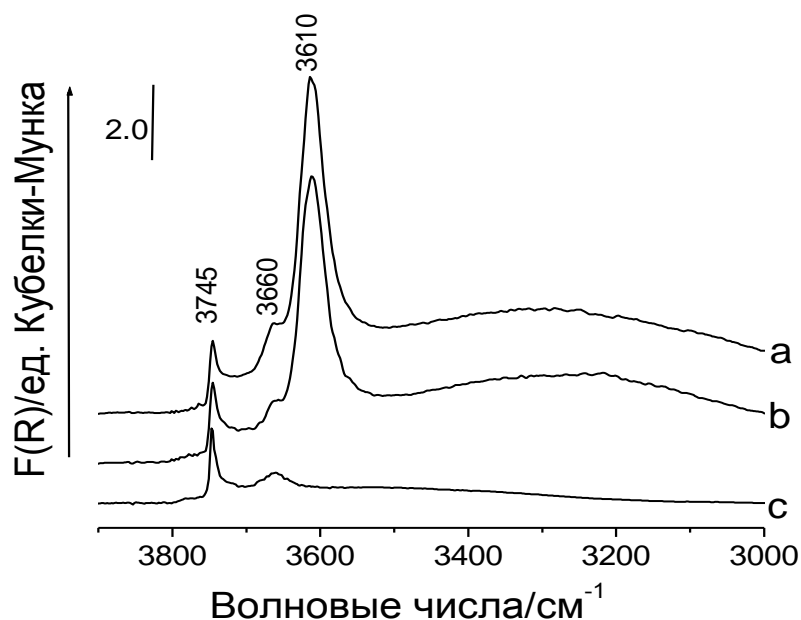


Рис. 86. ИКСДО в области валентных OH колебаний: (a) HZSM-5, вакуумированного при 823 К в течение 3 часов; (b) свежепрокаленного Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К ; (c) Ga-ZSM-5, восстановленного в токе водорода при 823 К и вакуумированного при 823 К .

Далее, мы провели ИК исследование адсорбции CO на Ga-ZSM-5 для обнаружения и охарактеризования различных галлийсодержащих центров, присутствующих в Ga-ZSM-5, подвергнутом различным обработкам. На рисунке 87 (*a-d*) показаны ИК спектры CO, адсорбированного на исходный HZSM-5 и Ga-ZSM-5 после различных обработок. ИК спектр CO, адсорбированного на HZSM-5 состоит из полос поглощения при 2220, 2193, 2170 и 2122 см⁻¹. Полоса поглощения при 2220 см⁻¹, как и в случае HMOR относится к адсорбции CO на льюисовских центрах Al³⁺ (каркасных или внекаркасных) [155, 198, 457, 461]. Полоса поглощения при 2193 см⁻¹ может характеризовать либо другой тип центров Al³⁺, либо трехкоординированные центры Si⁴⁺ [457]. По нашему мнению, полосы поглощения в области 2190-2195 см⁻¹ в ИК спектрах CO, адсорбированного на ZSM-5, возникают благодаря адсорбции CO, на низкокоординированных катионах Si⁴⁺, так как относительная интенсивность поглощения в этой области увеличивается параллельно с увеличением отношения Si/Al в цеолите. Это можно видеть из сопоставления ИК спектров CO, адсорбированного на HZSM-5 с Si/Al=13,5 (рис. 87 *a*) и на HZSM-5 с Si/Al=200 (рис. 88). Полосы при 2170 и 2122 см⁻¹ относятся к колебаниям CO, адсорбированного на кислотных OH группах цеолита [192, 202]. ИК спектр CO, адсорбированного на свежепрокаленном Ga-ZSM-5 (рис. 87 *b*) подобен спектру CO, адсорбированного на исходном HZSM-5. Небольшой сдвиг полосы поглощения при 2220 см⁻¹ к 2218 см⁻¹, возможно, указывает на модифицирование центров Al³⁺ нанесенным оксидом галлия. ИК спектр CO, адсорбированного на Ga-ZSM-5, восстановленный в водороде и вакуумированный при 823 К, показан на рисунке 87 *c*. Спектр состоит из полос поглощения при 2218, 2192 и 2147 см⁻¹. Можно видеть, что изменения в ИК спектре CO, адсорбированного на Ga-ZSM-5 после его восстановления в водороде подобны изменениям в ИК спектре CO, адсорбированного на Ga-MOR (рис. 83 *c*). А именно, в результате восстановления Ga-ZSM-5 в водороде из спектра адсорбированного CO

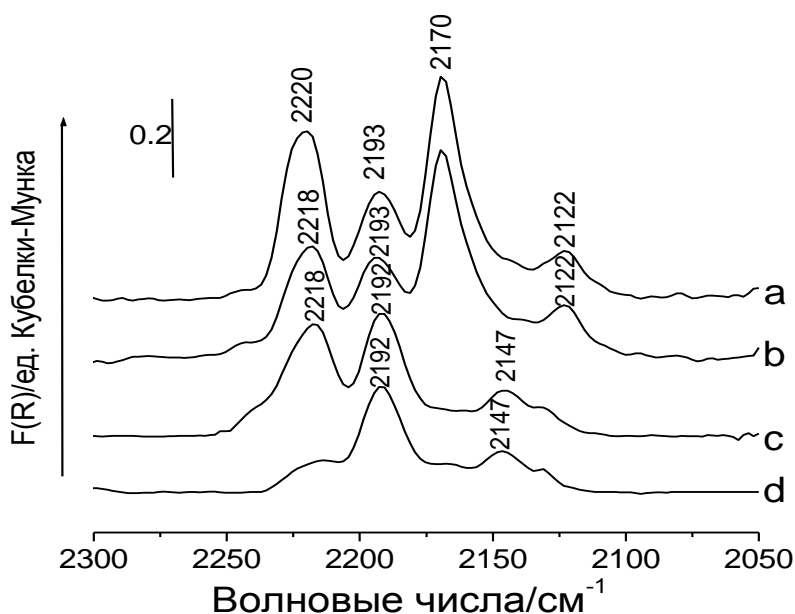


Рис. 87. ИКСДО CO, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр на: (a) HZSM-5, вакуумированном при 823 К в течение 3 часов; (b) свежепрокаленном Ga-ZSM-5, вакуумированном при 823 К; (c) Ga-ZSM-5, восстановленном в токе водорода при 823 К и вакуумированном при 823 К; (d) образце (c) прогретом в водороде при 823 К в течение 30 мин. и вакуумированном при комнатной температуре.

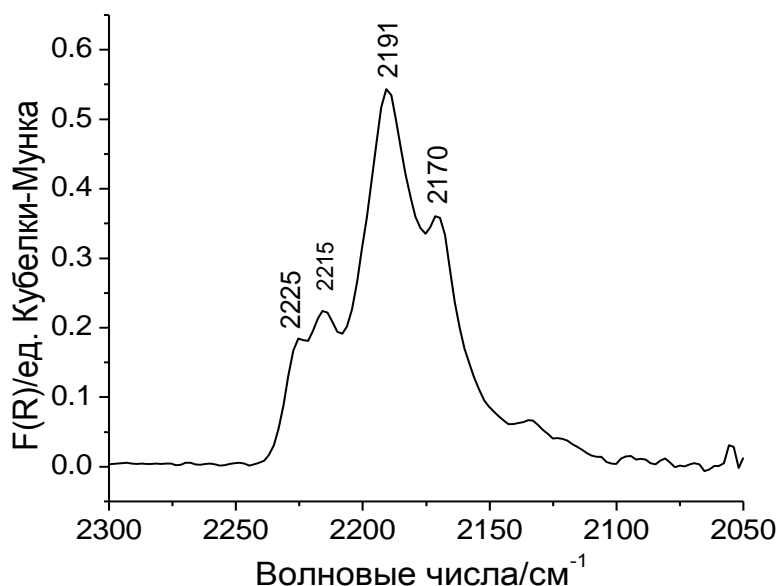


Рис. 88. ИКСДО CO, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр на HZSM-5 (Si/Al=200), вакуумированном при 823 К в течение 2 часов.

исчезли полосы поглощения при 2170 и 2122 см^{-1} (принадлежащие CO, адсорбированному на кислотных OH группах). Исчезновение полос поглощения при 2170 и 2122 см^{-1} из спектра CO, адсорбированного на восстановленный Ga-ZSM-5 согласуется с замещением кислотных гидроксильных протонов катионами галлия. Полоса поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре CO, адсорбированного на восстановленном Ga-ZSM-5 относится к CO, адсорбированному на катионах Ga^{3+} , так как, подобно Ga-MOR, эта полоса исчезает из спектра CO, адсорбированного на восстановленном Ga-ZSM-5, после его прогрева в водороде и вакуумирования при комнатной температуре (рис. 87 *d*). Помимо исчезновения полосы поглощения при 2218 см^{-1} из спектра адсорбированного CO, прогрев восстановленного Ga-ZSM-5 в водороде приводит к появлению слабых полос поглощения при 2041, 2052 и 2060 см^{-1} в ИК спектре образца (рис. 89). Эти полосы могут быть отнесены к колебаниям Ga-H поверхностных катионов гидрида галлия $[\text{GaH}]^{2+}$. Объемметрические измерения показывают, что количество водорода, поглощенного при прогреве в нем восстановленного Ga-ZSM-5, соответствует мольному отношению H_2/Ga приблизительно равному 0,04, что существенно ниже полученного для Ga-MOR (равного 0,2). Это отличие указывает на то, что относительная концентрация галлиевых центров в восстановленном Ga-ZSM-5 (вакуумированном при 823 К) способных диссоциативно адсорбировать водород, существенно ниже, чем в Ga-MOR, несмотря на одинаковое содержание галлия. Кроме этого, в отличие от Ga-MOR, диссоциативная адсорбция H_2 на восстановленном Ga-ZSM-5 приводит к увеличению интенсивности главным образом полосы поглощения при 3660 см^{-1} от внекаркасных OH-групп и широкой полосы поглощения ниже 3600 см^{-1} (рис. 89). Ранее Казанский с соавторами [423] объяснил появление полос поглощения в области 2000-2100 при нагревании восстановленного Ga-ZSM-5 в водороде адсорбцией и диссоциацией H_2 на катионах Ga^+ с образованием катионов дигидрида галлия $[\text{GaH}_2]^+$. Принимая во внимание,

что концентрация гидридных структур низка (существенно ниже, чем концентрация катионов Ga^+), а также тот факт, что полосы поглощения при 2041, 2052 и 2060 см^{-1} появляются параллельно с исчезновением полосы поглощения при 2218 см^{-1} из ИК спектра адсорбированного CO , мы отнесли эти полосы к колебаниям Ga-H катионов гидроксида галлия $[\text{GaH}]^{2+}$, образующихся в результате гетеролитической диссоциации молекул водорода на катионах Ga^{3+} , характеризующихся полосой поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO . Более того, так как диссоциативная

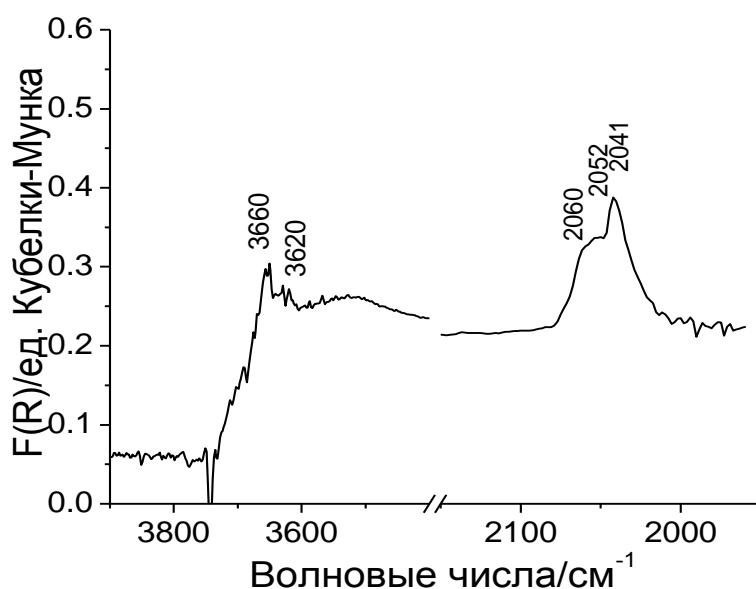


Рис. 89. ИКСДО H_2 диссоциативно адсорбированного на восстановленном Ga-ZSM-5 (спектр получен вычитанием спектра образца перед адсорбцией H_2 из спектра образца после адсорбции H_2)

адсорбция водорода на восстановленном Ga-ZSM-5 не приводит к заметному увеличению интенсивности поглощения от кислотных гидроксильных групп, можно заключить, что эти катионы $[\text{GaH}]^{2+}$ образуются благодаря диссоциации водорода, в основном, на внецеолитных катионах Ga^{3+} (на поверхности аморфной фазы цеолита). Таким образом, полоса поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO характеризует как катионы Ga^{3+} на поверхности аморфной фазы цеолита, так и обменные катионы Ga^{3+} (возможно присутствующих в малых концентрациях в восстановленном

Ga-ZSM-5 при комнатной температуре). Далее, слабая полоса поглощения при 2147 см^{-1} в ИК спектре CO, адсорбированного на восстановленном Ga-ZSM-5, может быть отнесена к адсорбции CO на катионах Ga^+ . Ранее, подобная полоса поглощения также была отнесена Казанским с соавторами [423] к колебаниям CO, адсорбированного на Ga^+ . Каназирев с соавторами [420] наблюдали несколько более высокочастотное положение полосы поглощения CO, адсорбированного на Ga^+ - 2155 см^{-1} . Эта полоса не исчезает после прогрева восстановленного Ga-ZSM-5 в водороде, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия водорода с обменными катионами Ga^+ .

Как и в случае Ga-MOR, мы также исследовали влияние окислительной обработки (прокаливанием в кислороде) восстановленного Ga-ZSM-5 на превращения галлиевых катионных структур в Ga-ZSM-5 в процессе такой обработки с помощью ИК спектроскопии адсорбированного CO. На рисунке 90 *b* приведен ИК спектр CO, адсорбированного на восстановленный Ga-ZSM-5, прокаленный в кислороде. Хорошо видно, что прокаливание в кислороде восстановленного Ga-ZSM-5 приводит к значительным изменениям в ИК спектре адсорбированного CO. А именно, интенсивность полосы поглощения при 2218 см^{-1} сильно возрастает. Одновременно, полоса поглощения при 2147 см^{-1} от CO, адсорбированного на катионах Ga^+ , исчезает. Также, появляется очень слабая полоса при 2172 см^{-1} . Кроме этого, в области валентных колебаний гидроксильных групп происходят следующие изменения (рис. 91): появляется слабая полоса поглощения при 3613 см^{-1} от кислотных гидроксильных групп, а полоса при 3660 см^{-1} , изначально присутствующая в ИК спектре восстановленного Ga-ZSM-5, сдвигается в область более высоких частот (3673 см^{-1}). Отметим, что ранее подобные изменения в ИК спектре адсорбированного CO после нагревания восстановленного Ga-ZSM-5 в N_2O наблюдались Казанским с соавторами [423]. Авторы объяснили такие изменения образованием галлил-ионов $[\text{GaO}]^+$ и катионов $[\text{HGaOH}]^+$.

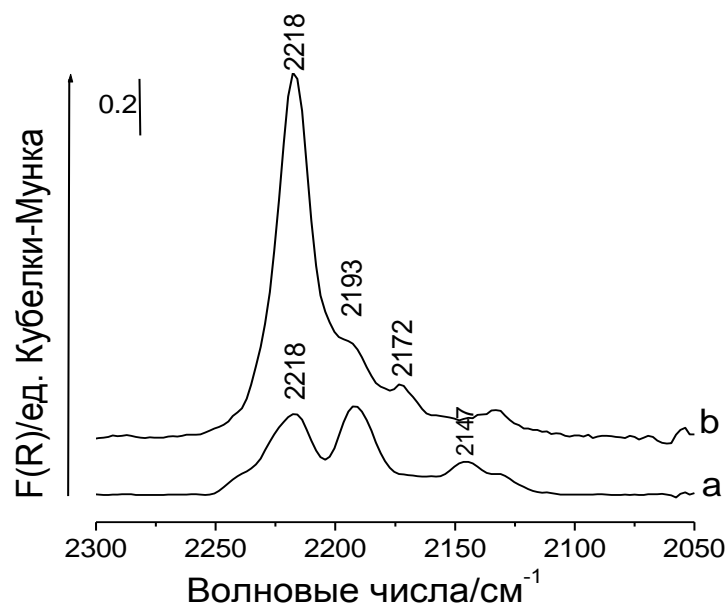


Рис. 90. ИКСДО CO, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 50 Торр на: (a) восстановленный Ga-ZSM-5, вакуумированный при 823 К (как на рисунке 87 с); (b) образец (a), прокаленный при 823 К в кислороде при давлении 50 Торр в течение 10 мин и вакуумированный при 823 К в течение 20 мин.

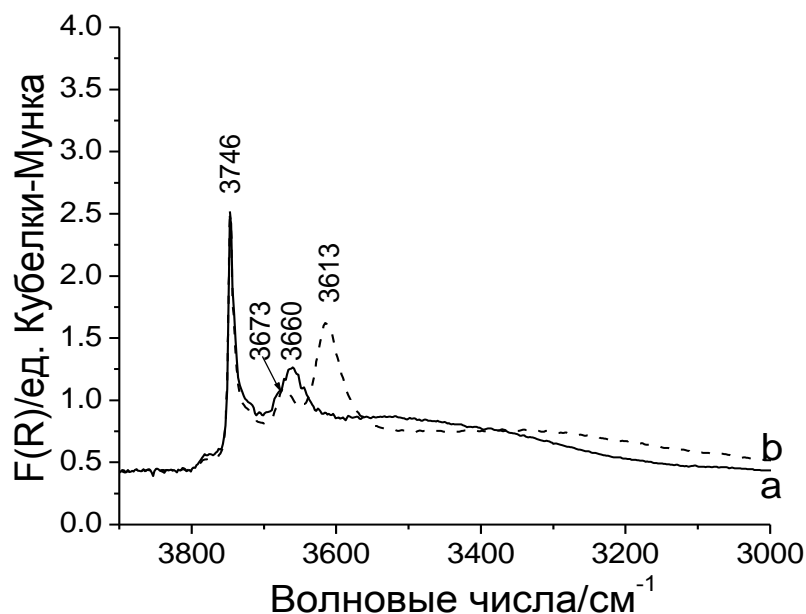


Рис. 91. ИКСДО в области валентных OH колебаний Ga-ZSM-5: (a) восстановленный при 823 К и вакуумированный при этой же температуре; (b) образец (a), прокаленный при 823 К в кислороде при давлении 50 Торр в течение 10 мин и вакуумированный при 823 К в течение 20 мин.

Галлил-ионы образуются, по предположению авторов, в результате разложения N_2O на катионах Ga^+ , тогда как катионы $[HGaOH]^+$ образуются при взаимодействии N_2O с остаточными катионами дигидрида галлия $[GaH_2]^+$. Таким образом, авторы отнесли интенсивную полосу поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре CO , адсорбированного на восстановленный/окисленный $Ga-ZSM-5$, к молекулам CO , возмущенным в результате адсорбции на галлил-ионы $[GaO]^+$. Такое отнесение, однако, учитывая литературные данные и данные настоящей работы вероятнее всего ошибочно. Действительно, согласно теоретическим исследованиям Жидомирова с соавторами [441], возмущение молекул CO , адсорбированных на галлил-ионах, является очень слабым и приводит к незначительному сдвигу частоты $C-O$ колебаний, по сравнению с невозмущенными молекулами CO . Частота же колебаний 2218 см^{-1} типична для молекул CO , адсорбированных на сильных льюисовских центрах (выше 2200 см^{-1}), каковыми обычно являются координационно ненасыщенные электрофильные высоковалентные катионы металлов. Наконец, значение частоты 2218 см^{-1} для CO , адсорбированного на прокаленный в кислороде восстановленный $Ga-ZSM-5$ совпадает со значением частоты колебаний CO , адсорбированного на катионах Ga^{3+} в $Ga-MOR$, свежепрокаленном $Ga-ZSM-5$ и на поверхности Ga_2O_3 [458]. Принимая во внимание эти факты, можно заключить, что сильное увеличение интенсивности полосы поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO в результате прокаливании восстановленного $Ga-ZSM-5$ в кислороде следует связать со значительным увеличением концентрации катионов Ga^{3+} в $Ga-ZSM-5$ в результате такой обработки. Следующие, приведенные ниже рассуждения могут объяснить образование и стабильность обменных катионов Ga^{3+} в прокаленном после восстановления $Ga-ZSM-5$.

Как следует из литературных данных [420, 423], и подтверждается результатами ИК исследований адсорбции CO на $Ga-ZSM-5$ настоящей работы, в $Ga-ZSM-5$, восстановленном и вакуумированном при 823 К , при

комнатной температуре содержание центров Ga^{3+} , обнаруживаемых по адсорбции CO , мало (около 4% от введенного галлия, согласно измерениям количества диссоциативно адсорбированного водорода). Основная часть галлия находится в состоянии Ga^+ . В то же время, описанные выше результаты *in situ* РФЭС-исследований свидетельствуют о том, что в восстановленном Ga-ZSM-5, прогревом в сверхвысоком вакууме, галлий присутствует в состояниях Ga^0 и Ga^{3+} , которые, однако, могут быть разрушены до состояния Ga^+ (в результате их взаимодействия) прогревом и последующим охлаждением Ga-ZSM-5 в водороде. Причиной того, что в ИК экспериментах в восстановленном Ga-ZSM-5 галлий в основном обнаруживается в состоянии Ga^+ , как обсуждалось выше (стр. 238-240), является недостаточно полное удаление остаточных молекул водорода и/или воды в результате высокотемпературного вакуумирования Ga-ZSM-5 в условиях среднего вакуума (10^{-4} - 10^{-5} Торр). В отличие от условий сверхвысокого вакуума в камере РФЭС спектрометра, в условиях среднего вакуума в ИК-кювете даже длительная термовакуумная обработка образца (более 10 часов), предшествующая ИК исследованию адсорбции CO на Ga-ZSM-5, не является достаточной для удаления остаточных молекул водорода или воды, которые способствуют разрушению Ga^{3+} и Ga^0 вследствие их рекомбинации в процессе охлаждения образца до комнатной температуры (согласно предложенным выше механизмам разрушения состояний Ga^{3+} и Ga^0 в присутствии водорода (45) или воды (46)). В итоге, при комнатной температуре в условиях среднего вакуума галлий в Ga-ZSM-5 в основном стабилизируется и обнаруживается в состоянии Ga^+ . При высоких температурах, однако, может оказаться, что состояния Ga^{3+} и Ga^0 в Ga-ZSM-5 могут быть более термодинамически выгодными, чем состояние Ga^+ , так что концентрация обменных катионов Ga^{3+} в восстановленном Ga-ZSM-5 при высоких температурах может быть выше. К сожалению, обнаружить обменные катионы Ga^{3+} с помощью адсорбции CO при высоких температурах

невозможно. Однако можно попытаться стабилизировать катионы Ga^{3+} и воспрепятствовать их разрушению при охлаждении образца. Действительно, исходя из того, что разрушение обменных катионов Ga^{3+} остаточными молекулами водорода или воды (с образованием Ga^+) происходит в присутствии Ga^0 , разумно предположить, что удаление или пассивация частиц Ga^0 может предотвратить такое разрушение и стабилизировать обменные катионы Ga^{3+} . Одним из способов пассивации частиц нульвалентного галлия может быть их окисление нагреванием в кислороде. Таким образом, прокаливание восстановленного Ga-ZSM-5 при высоких температурах в кислороде должно приводить к стабилизации обменных катионов Ga^{3+} . Приведенные рассуждения объясняют сильное увеличение интенсивности полосы поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре CO, адсорбированного на Ga-ZSM-5 в результате его прокаливании в кислороде (рис. 90) образованием и стабилизацией обменных катионов Ga^{3+} . Итак, на основании предложенного механизма стабилизации катионов Ga^{3+} , можно отнести интенсивную полосу поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре CO, адсорбированного на прокаленный в кислороде восстановленный Ga-ZSM-5, колебаниям молекул CO, адсорбированного на обменных катионах Ga^{3+} , образующихся в каналах цеолитов при высокотемпературном диспропорционировании Ga^+ . Следует подчеркнуть, что полоса поглощения при 2218 см^{-1} возникает в ИК спектре адсорбированного CO именно благодаря адсорбции CO на стабилизированных обменных катионах Ga^{3+} , а не на частицах Ga_2O_3 , образующихся при окислении Ga^0 . Действительно, частицы оксида галлия в свежепрокаленном цеолите Ga-ZSM-5 мало адсорбируют CO, так как, не смотря на их высокую концентрацию в этом образце, интенсивность полосы поглощения в спектре адсорбированного CO в области, характерной CO, адсорбированного на Ga^{3+} , низка (рис. 87 *b*).

На основании совокупности полученных результатов исследования Ga-ZSM-5 и Ga-MOR и их интерпретации можно сделать вывод относительно

природы кислородсодержащих структур в окисленном Ga-ZSM-5. Такими кислородсодержащими структурами являются частицы оксида галлия, образующиеся в результате окисления частиц нульвалентного галлия, который образуется при диспропорционировании обменных катионов Ga^+ . Образование предполагавшихся в литературе галлил-ионов $(GaO)^+$ при окислительной обработке восстановленного Ga-ZSM-5 из катионов Ga^+ также нельзя исключать. Однако если такие галлил-ионы и образуются, то они не обнаруживаются в ИК спектрах адсорбированного CO. Кроме этого, их содержание, по сравнению с содержанием обменных катионов Ga^{3+} и частиц Ga_2O_3 , образующихся при окислении Ga^0 , появляющемся при высокотемпературном диспропорционировании Ga^+ , мало. Это следует из количественной оценки концентрации катионов Ga^{3+} до и после прокаливания, сделанной на основании возрастания интенсивности пика 2218 см^{-1} (рис. 90), и оценки начальной концентрации Ga^{3+} из данных по поглощению H_2 на восстановленном Ga-ZSM-5, приведенных выше. Такая оценка показывает, что если полагать, что весь введенный галлий в восстановленном Ga-ZSM-5 находится в ионообменных позициях, то более половины катионов Ga^+ диспропорционируют на Ga^{3+} и Ga^0 при 823 К. К сожалению, эта оценка может быть весьма приблизительной, учитывая, что, с одной стороны, часть введенного галлия может не находиться в ионообменных позициях, а присутствовать в виде частиц Ga_2O_3 на аморфной фазе цеолита, а с другой, часть катионов Ga^{3+} в прокаленном восстановленном Ga-ZSM-5 разрушается при взаимодействии с остаточными молекулами воды (см. ниже объяснения к рис. 91). Следует также заметить, что настоящее заключение о механизме формирования окисленных структур в Ga-ZSM-5 и их природе находится в согласии с ранее сделанным предположением Кваку и Захтлера [389] о невозможности окисления изолированных Ga^+ катионов молекулами кислорода. Образование гипотетических биядерных оксокатионов также маловероятно, так как в ИК спектре CO,

адсорбированного на восстановленный Ga-ZSM-5, прокаленный в кислороде, какие-либо новые полосы поглощения, помимо полосы, характеризующих адсорбцию CO на обменных катионах Ga^{3+} (2218 см^{-1}), не появляются.

Наконец, следует обратить внимание, что диспропорционирование катионов Ga^+ происходит также при нагревании восстановленного Ga-MOR. Это следует из увеличения интенсивности полосы поглощения при 2218 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO после прокаливания восстановленного Ga-MOR в кислороде, показанного на рисунке 85 *b*.

Теперь вернемся и объясним изменения в области валентных колебаний OH-групп ИК спектра Ga-ZSM-5 после прокаливания восстановленного образца в кислороде (рис. 91). Появление полосы поглощения при 3613 см^{-1} в результате высокотемпературной окислительной обработки может быть объяснено диссоциацией остаточных молекул воды на Ga^{3+} . Уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3660 см^{-1} и появление полосы поглощения при 3673 см^{-1} может быть объяснено модифицированием поверхности аморфной фазы цеолита оксидом галлия. Альтернативным объяснением появления полосы поглощения при 3673 см^{-1} в ИК спектре прокаленного в кислороде восстановленного Ga-ZSM-5 может быть образование $[Ga-OH]^{2+}$ катионов и кислотных OH групп (3613 см^{-1}) при диссоциации остаточной воды на обменных катионах Ga^{3+} . Поэтому, возникновение слабой полосы поглощения при 2172 см^{-1} в ИК спектре адсорбированного CO после прокаливания восстановленного Ga-ZSM-5 в кислороде (рис. 92b) вероятнее всего вызвано появлением кислотных гидроксильных групп (п.п. 3613 см^{-1}), а не образованием гипотетических гидрид-гидрокси катионов $[HGaOH]^+$, предложенных авторами [423].

Суммируя результаты ИК исследований адсорбции CO и диссоциации H_2 на галлийсодержащих мордените и ZSM-5, можно заключить, что галлий в этих цеолитах может присутствовать как в форме обменных катионов Ga^+ , так и Ga^{3+} . Катионы Ga^{3+} характеризуются полосой поглощения при 2218 см^{-1} в

ИК спектре адсорбированного CO, тогда как катионы Ga^+ характеризуются полосой поглощения при 2147 см^{-1} . В восстановленном Ga-MOR присутствуют обменные катионы, как Ga^{3+} , так и Ga^+ в сопоставимых концентрациях. В восстановленном Ga-ZSM-5 содержание обменных катионов Ga^{3+} сильно зависит от условий обработки образца. При комнатной температуре в восстановленном Ga-ZSM-5, обезгаженном в условиях среднего вакуума ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} Торр), стабильные катионы Ga^{3+} присутствуют в очень низких концентрациях. Галлий в основном присутствует в виде обменных катионов Ga^+ . При высоких температурах (673-873 К) термодинамические условия для существования обменных катионов Ga^{3+} , образующихся в результате диспропорционирования Ga^+ , по-видимому, более благоприятны. Восстановленный Ga-ZSM-5, вакуумированный при высоких температурах в условиях сверхвысокого вакуума, содержит галлий в форме обменных катионов Ga^{3+} и нульвалентного галлия Ga^0 образовавшихся в результате диспропорционирования обменных катионов Ga^+ . Обменные катионы Ga^{3+} и нульвалентный галлий Ga^0 стабильны в условиях сверхвысокого вакуума, как при комнатной, так и при высоких температурах. То же, по-видимому, может иметь место в подобных сверхчистых условиях в инертной атмосфере (в отсутствие молекул, способных диссоциировать на обменных катионах Ga^{3+}). В условиях среднего вакуума катионы Ga^{3+} , образующиеся при высоких температурах в результате диспропорционирования Ga^+ , могут быть стабилизированы путем прокаливании в кислороде (за счет окисления Ga^0 в Ga_2O_3).

В предыдущем разделе настоящей главы (стр. 239) мы объяснили стабильность катионов Ga^+ и напротив, высокую реактивность Ga^{3+} в Ga-ZSM-5 удаленностью друг от друга атомов алюминия в каркасе ZSM-5. Мы предположили, что в цеолитах с более низким отношением Si/Al или на поверхности оксидных носителей могут образовываться устойчивые катионы

Ga^{3+} . Такое предположение нашло подтверждение в результатах исследования Ga-MOR, изложенных в данном разделе.

Далее мы рассмотрим природу и свойства галлийсодержащих структур на поверхности различных оксидных носителей.

7.5. *In situ* РФЭС исследование нанесенных галлийоксидных систем

Исследование состояния галлия в нанесенных галлийоксидных систем имеет важное значение для установления природы активных центров дегидрирования в галлийсодержащих катализаторах. Как отмечалось выше, нанесенные галлийсодержащие катализаторы значительно менее исследованы по сравнению с галлийсодержащим ZSM-5. В частности, мало изучено влияние восстановительной обработки на состояние галлия в таких системах, а также активация водорода и углеводородов на их поверхности. Известно, однако, что восстановление нанесенного оксида галлия может происходить легче по сравнению с восстановлением массивного Ga_2O_3 . Так, в работе [410] показано, что при температурах восстановления ниже 773 К только очень малая часть Ga^{3+} поверхности Ga_2O_3 восстанавливается до $\text{Ga}^{\delta+}$. Вместе с тем, в случае $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ относительное содержание низковалентного галлия $\text{Ga}^{\delta+}$ после восстановления в водороде при 723 К, по данным [449], составляло 25%. Систематические исследования восстановления оксида галлия, нанесенного на оксидные носители, как следует из анализа литературы, не проводились. Вместе с тем, исследование восстановления оксида галлия, нанесенного на оксидные носители, и изучение образующихся поверхностных галлийсодержащих структур представляет фундаментальный интерес с точки зрения выяснения природы центров, активных в каталитическом дегидрировании алканов как в нанесенных галлиевых катализаторах, так и в галлийсодержащих цеолитах. Важность изучения состояния галлия в восстановленных нанесенных галлийсодержащих катализаторах очевидна из

того факта, что одним из продуктов дегидрирования алканов является водород. Под воздействием водорода в процессе работы катализатора валентное состояние галлия может изменяться. Одновременно могут происходить другие процессы, связанные с изменением дисперсности галлийсодержащей фазы и ее взаимодействием с поверхностью носителя. В частности, представляет интерес валентное состояние восстановленных форм галлия. Одновременное присутствие на поверхности носителей металлического галлия и галлия в состоянии Ga^{3+} может рассматриваться как подтверждение предположения, сделанного выше, об общности механизма формирования поверхностных Льюисовских центров Ga^{3+} в цеолитах и оксидах через диспропорционирование низковалентных галлиевых форм Ga^+ . Это, в свою очередь, позволит лучше понять природу каталитически активных центров в нанесенных галлийсодержащих системах, используемых в качестве катализаторов различных процессов (дегидрирование алканов, селективное каталитическое восстановление окислов азота углеводородами).

Ga₂O₃/SiO₂

На рисунке 92 *a* показана область Ga 3d (вместе с областью O 2s) РФЭ спектра прокаленного Ga_2O_3/SiO_2 после обработки в токе аргона при 823 К. Спектр состоит из двух отдельных пиков при 25,2 и 20,4 эВ. Согласно литературным данным [451] пик при 20,4 эВ характеризует фотоэмиссию электронов с уровней Ga 3d в состоянии Ga^{3+} . Этот результат указывает на то, что галлий в Ga_2O_3/SiO_2 , прогретом в токе инертного газа образует поверхностные структуры галлия в состоянии Ga^{3+} . Последующее восстановление образца в водороде при 823 К приводит к спектру, показанному на рисунке 92 *b*. Из рисунка можно видеть, что в результате

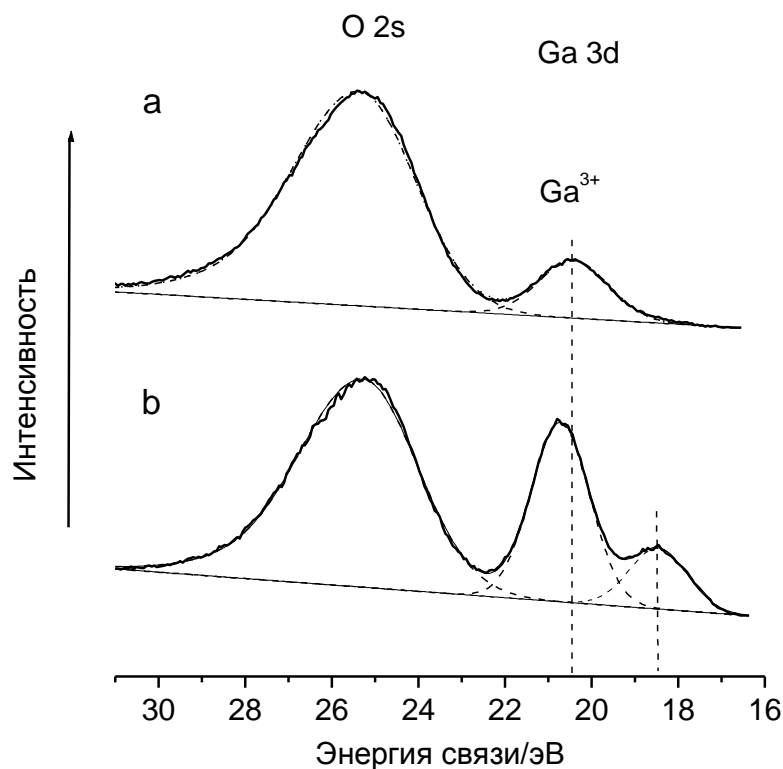


Рис. 92. РФЭС-области Ga 3d + O 2s для Ga₂O₃/SiO₂: (a) прогретого в токе аргона при 823 К; (b) восстановленного в токе водорода при 823 К. Спектральные интенсивности нормированы на интенсивность линии Si 2p.

восстановления Ga₂O₃/SiO₂ в водороде произошли следующие изменения в РФЭ спектре: интенсивность пика от Ga³⁺ увеличилась, а его положение слегка сместилось в область высоких энергий связи на 0,2 эВ; появился новый пик с энергией связи 18,5 эВ. Положение этого пика такое же, как и РФЭС пика Ga 3d металлического галлия, наблюдавшееся в работе [451]. Поэтому, пик при 18,5 эВ в РФЭС спектре Ga₂O₃/SiO₂, восстановленного в водороде, можно было бы отнести главным образом эмиссии фотоэлектронов с Ga 3d уровня галлия в состоянии Ga⁰. Однако, следует отметить, что величина энергии связи 18,5 эВ существенно выше, чем энергия связи Ga 3d для Ga⁰ в Ga-ZSM-5, равной 17,7 эВ (см. раздел 7.3). Поэтому, можно предположить, что пик с энергией связи 18,5 эВ в РФЭС спектре восстановленного Ga₂O₃/SiO₂ является суперпозицией РФЭС пиков галлия в состояниях Ga⁰ и Ga⁺ (19,1 эВ).

Возрастание интенсивности Ga 3d пика от Ga^{3+} может быть объяснено диспергированием Ga_2O_3 по поверхности носителя в процессе прогрева в водороде. Ранее подобный эффект наблюдался в процессе восстановления механической смеси оксида галлия Ga_2O_3 с HZSM-5 [103].

Ga_2O_3/Al_2O_3

На рисунке 93 а показана область Ga 3d вместе с областью O 2s РФЭ спектра прокаленного Ga_2O_3/Al_2O_3 после обработки в токе аргона при 823 К. Часть спектра, включающая Ga 3d область, характеризуется слабым пиком

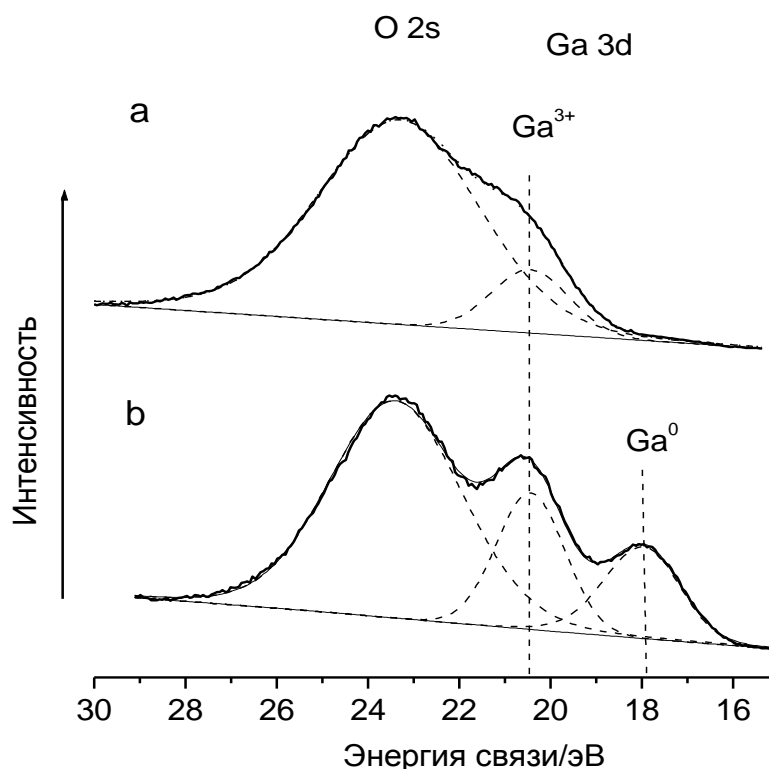


Рис. 93. РФЭС-области Ga 3d + O 2s для Ga_2O_3/Al_2O_3 : (а) прогретого в токе аргона при 823 К; (б) восстановленного в токе водорода при 823 К. Спектральные интенсивности нормированы на интенсивность линии Al 2р.

с энергией связи 20,5 эВ, являющегося низкоэнергетичным плечом интенсивного пика O 2s главным образом от кислорода носителя Al_2O_3 (с

энергией связи 23,4 эВ). Подобно $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ плечо при 20,5 эВ может быть отнесено к окисленному галлию ($\text{Ga } 3d$) в состоянии Ga^{3+} .

Восстановление образца в токе водороде при 823 К (рис. 93 *b*) приводит как к увеличению интенсивности пика Ga^{3+} , так и появлению нового пика с энергией связи 17,9 эВ. В соответствии с этим значением энергии связи, появляющийся новый пик следует отнести к фотоэлектронной эмиссии с уровня $\text{Ga } 3d$ галлия в состоянии Ga^0 . Никаких явных пиков, которые можно было бы отнести к галлию в состоянии Ga^+ , в РФЭС спектре восстановленного $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается.

Ga₂O₃/TiO₂

На рисунке 94 *a* показана область $\text{Ga } 3d$ (вместе с областью $\text{O } 2s$) РФЭС спектра прокаленного катализатора $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ после обработки в токе аргона при 823 К. Часть спектра, относящаяся к фотоэлектронной эмиссии с уровня $\text{Ga } 3d$, характеризуется, главным образом, пиком при 20,4 эВ, являющимся низкоэнергетичным плечом более интенсивного пика $\text{O } 2s$ при 22,6 эВ от кислорода TiO_2 . Кроме этого, в спектре присутствует очень слабый пик в области низких энергий связи при 18,7 эВ. Так же, как и в случае $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, пик с энергией связи 20,4 эВ может быть отнесен к фотоэмиссии $\text{Ga } 3d$ в состоянии окисления галлия Ga^{3+} . Слабый пик с энергией связи при 18,7 эВ может возникать вследствие частичного автовосстановления небольшой части оксида галлия Ga^{3+} до состояния $\text{Ga}^{\delta+}$ в процессе высокотемпературной обработки в токе инертного газа.

РФЭС спектр восстановленного катализатора $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (области $\text{Ga } 3d$ и $\text{O } 2s$) изображен на рисунке 94 *b*. Можно видеть, что подобно тому, как это имеет место в случае $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, восстановление $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в токе водорода при 823 К приводит к появлению интенсивного низкоэнергетичного пика при 18,2 эВ, который может быть однозначно отнесен к фотоэлектронной эмиссии

Ga 3d нульвалентного галлия Ga^0 . Положение этого пика сдвинуто на 0,3 эВ в сторону более высоких энергий связи по сравнению с Ga^0 в восстановленном Ga_2O_3/Al_2O_3 , вероятно, вследствие более сильного взаимодействия частиц нульвалентного галлия с поверхностью TiO_2 .

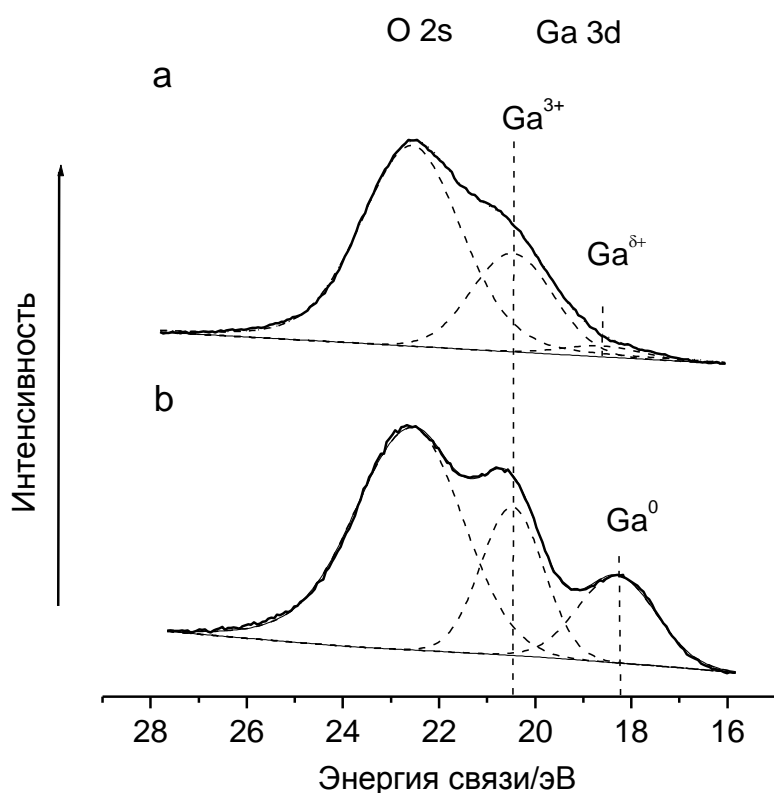


Рис. 94. РФЭС-области Ga 3d + O 2s для Ga_2O_3/TiO_2 : (a) прогретого в токе аргона при 823 К; (b) восстановленного в токе водорода при 823 К. Спектральные интенсивности нормированы на интенсивность линии Ti 2p_{3/2}.

Ga_2O_3/MgO

РФЭ спектр (области Ga 3d и O 2s) прокаленного Ga_2O_3/MgO , прогретого в токе аргона при 823 К, приведен на рисунке 95 а. Спектр состоит из двух пиков с энергиями связи 21,9 и 26,0 эВ. Разложение этого спектра на составляющие с использованием процедуры синтеза пиков, основываясь на

положении пиков в РФЭ спектре исходного носителя MgO, дает три пика при 25,6, 22,2 и 20,5 (рис. 95 a). Пики при 25,6 эВ и 22,2 эВ совпадают с пиками в РФЭ спектре MgO. Более интенсивный пик с энергией связи 22,2 эВ

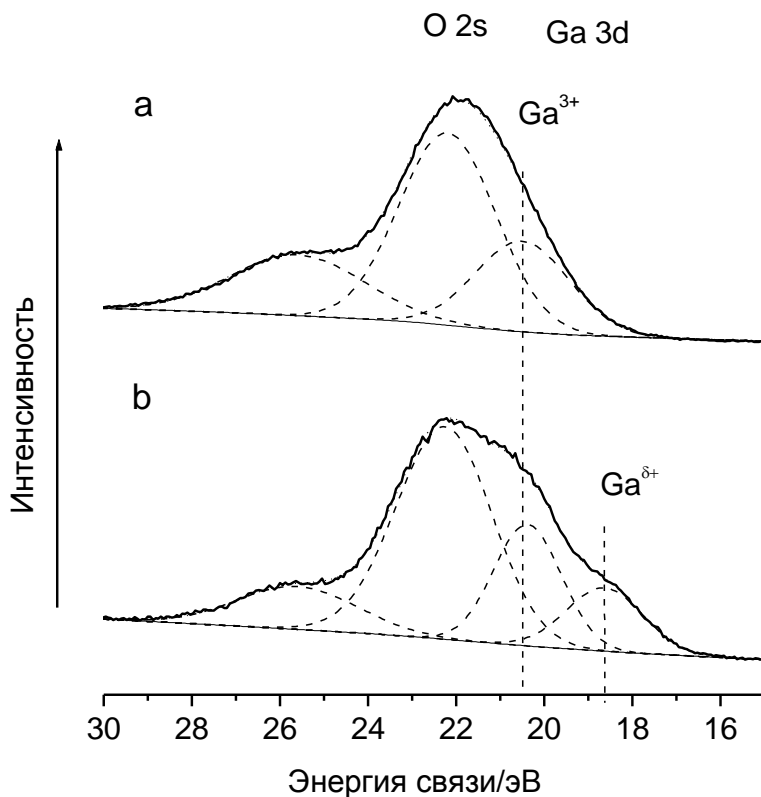


Рис. 95. РФЭС-области Ga 3d + O 2s для $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$: (a) прогретого в токе аргона при 823 К; (b) восстановленного в токе водорода при 823 К. Спектральные интенсивности нормированы на интенсивность линии Mg 2p.

обусловлен эмиссией электронов с O 2s уровня кислорода MgO, тогда как менее интенсивный пик при 25,6 эВ, вероятнее всего, обусловлен фотоэмиссией электронов уровня O 2s кислорода остаточных карбонатов магния, обладающих высокой термостабильностью [463-465] и сохраняющихся после термообработки образцов при 823 К. Пик с энергией связи 20,5 эВ, следовательно, обусловлен эмиссией электронов с Ga 3d уровней галлия в состоянии Ga^{3+} .

РФЭ спектр $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (области Ga 3d и O 2s), восстановленного в токе водорода при 823 К, изображен на рисунке 95 *b*. Из спектра видно, что восстановление образца приводит к частичному разрешению пика Ga 3d от галлия в состоянии Ga^{3+} (происходит в результате уменьшения его ширины) и появлению низкоэнергетичного пика при 18,6 эВ. На рисунке 95 *b* этот пик обозначен как $\text{Ga}^{\delta+}$. По значению энергии связи этот пик характеризует промежуточное состояние галлия между Ga^0 и Ga^+ . Вероятнее всего, этот пик является суперпозицией РФЭС пиков Ga 3d галлия в состояниях Ga^0 и Ga^+ .

В таблице 8 приведены положения Ga 3d пиков для всех исследованных образцов, а также отношения интенсивностей пиков $\text{Ga}^0(\text{Ga}^{\delta+})/\text{Ga}^{3+}$.

Таблица 8

РФЭС данные по состоянию галлия в нанесенных галлийоксидных системах, подвергнутых различным обработкам.

Образец	Условия обработки	Энергия связи Ga 3d (эВ)	$\text{Ga}^0(\text{Ga}^{\delta+})/\text{Ga}^{3+}$
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	аргон 823 К	20.4	0.3
	водород 823 К	18.5/20.7	
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	аргон 823 К	20.5	0.8
	водород 823 К	17.9/20.5	
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	аргон 823 К	18.7/20.4	0.1
	водород 823 К	18.2/20.5	
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	аргон 823 К	20.5	0.8
	водород 823 К	18.6/20.4	

Приведенные выше результаты РФЭС-исследования оксида галлия Ga_2O_3 , нанесенного на различные оксидные носители, ясно показывает, что результат высокотемпературного восстановления нанесенного оксида галлия существенно зависит от природы носителя. Действительно, содержание нульвалентного галлия в восстановленных $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ значительно выше чем в $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Также, в отличие от

$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, в РФЭ спектрах $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ отсутствуют какие-либо явные свидетельства присутствия галлия в состоянии Ga^+ . Хорошо известно, что поверхности оксидов алюминия и титана обладают кислотными свойствами. Поэтому, можно предположить, что взаимодействие галлия с кислотными центрами поверхности Al_2O_3 и TiO_2 благоприятствует восстановлению нанесенного оксида галлия до состояния Ga^0 . Вообще, проведенные исследования Ga-ZSM-5 и нанесенных галлийоксидных систем показывает, что образование нульвалентного галлия происходит как в результате восстановления оксида галлия, нанесенного на оксидные носители, (наиболее ярко это видно в случае $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) так и в результате восстановления и вакуумирования в сверхвысоком вакууме галлийсодержащего ZSM-5. В связи с этим, можно предположить, что механизм образования металлического галлия при восстановлении оксида галлия, нанесенного на оксидные носители, подобен механизму образования Ga^0 при восстановлении Ga-ZSM-5. Восстановление оксида галлия, нанесенного на HZSM-5, как известно, вначале приводит к взаимодействию низковалентных форм галлия с кислотными гидроксильными группами цеолита и образованию стабильных катионов Ga^+ . Образование металлического галлия в восстановленном Ga-ZSM-5, наблюдавшееся при высокотемпературном вакуумировании образца в условиях сверхвысокого вакуума, объясняется (см. раздел 7.3) диспропорционированием катионов Ga^+ : $3\text{Ga}^+ \rightarrow 2\text{Ga}^0 + \text{Ga}^{3+}$. В отличие от Ga-ZSM-5, образование заметного количества Ga^+ в восстановленных $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ не наблюдается. Тем не менее, можно предположить, что поверхностные катионы Ga^+ также образуются в этих системах. Однако, эти катионы на поверхности оксидных носителей (в отличие от Ga^+ в Ga-ZSM-5), вероятно, очень нестабильны и быстро диспропорционируют на высоковалентные катионы Ga^{3+} и нульвалентный галлий Ga^0 . В случае Ga-ZSM-5, как обсуждалось выше, высокая стабильность катионов Ga^+ обусловлена удаленностью этих катионов

друг от друга вследствие высокого отношения Si/Al в цеолитах ZSM-5. Диспропорционирование катионов Ga^+ в этом случае, вероятно, не вполне энергетически выгодно (свободные энергии систем Ga^+ -ZSM-5 и (Ga^0+Ga^{3+}) -ZSM-5 вероятно имеют близкие значения). Поэтому обменные катионы Ga^{3+} обладают высокой активностью и в присутствии водорода (или остаточных молекул воды) и Ga^0 разрушаются с образованием Ga^+ (реакции 45 и 46). В случае Ga_2O_3 , нанесенного на кислотные носители Al_2O_3 и TiO_2 , нестабильные поверхностные формы Ga^+ , образующиеся в процессе восстановления, вероятно, находятся достаточно близко друг от друга, что благоприятствует протеканию реакции диспропорционирования Ga^+ на Ga^{3+} и Ga^0 , как это свойственно для неорганических соединений Ga^+ . В восстановленных Ga_2O_3/SiO_2 и Ga_2O_3/MgO , как обсуждалось, возможно присутствие заметного количества Ga^+ . Вероятно, вследствие низкой кислотности этих носителей, концентрация катионов Ga^+ , связанных с носителем и способных диспропорционировать на Ga^0 и Ga^{3+} , невысока, и значительная часть нанесенного оксида галлия восстанавливается подобно массивному Ga_2O_3 [410]. В этом отношении, восстановление Ga_2O_3 , нанесенного на SiO_2 и MgO , в некоторой степени подобно восстановлению массивного Ga_2O_3 .

Важно отметить, что, как оказалось, высокотемпературное вакуумирование восстановленных нанесенных галлийсодержащих систем в сверхвысоком вакууме не влияет существенно на содержание восстановленных форм галлия. Это свидетельствует о том, что Ga^{3+} и Ga^0 на поверхности восстановленных катализаторов стабильны, как при комнатной, так и при повышенных температурах (до 823 К). Тем не менее, нельзя исключать, что в присутствии водорода и/или углеводородов в условиях каталитической реакции может происходить частичная рекомбинация Ga^{3+} и Ga^0 с образованием некоторого количества нестабильных катионов Ga^+ .

Таким образом, в результате *in situ* РФЭС исследования нанесенных галлийоксидных систем установлено, что при их высокотемпературном

восстановлении происходит образование нульвалентного галлия и дисперсных форм Ga^{3+} . Содержание нульвалентного (металлического) галлия наиболее высоко в случае восстановленных $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Это позволяет сделать вывод, что поверхностная кислотность носителя благоприятствует образованию нульвалентного галлия при высокотемпературном восстановлении. По аналогии с Ga-ZSM-5, можно предположить, что главным механизмом формирования нульвалентного галлия является диспропорционирование низковалентных поверхностных катионов галлия Ga^+ .

Подчеркнем, что, как в случае галлийсодержащих цеолитов, так и в случае нанесенных галлийоксидных систем, катионы Ga^{3+} , образующиеся одновременно с Ga^0 в результате диспропорционирования поверхностных Ga^+ в восстановленных образцах, должны быть связаны с поверхностью носителя. Образование поверхностных центров Ga^{3+} , связанных с носителем, может быть одним из механизмов диспергирования высоковалентных форм галлия Ga^{3+} в процессе восстановления нанесенных галлийоксидных систем. Такие катионы должны обладать свойствами льюисовских кислотных центров и, соответственно, активностью в реакции диссоциации водорода и углеводородов (как и катионы Ga^{3+} на поверхности Ga_2O_3 [447, 458]). Можно ожидать, что стабильные катионы Ga^{3+} на поверхности оксидных носителей способны диссоциативно адсорбировать водород с образованием стабильных поверхностных гидридов галлия, как это имеет место на поверхности Ga_2O_3 [443, 458] и в Ga-MOR. Кроме этого, свойства образующихся при диссоциации водорода поверхностных гидридов галлия, могут зависеть от природы оксидного носителя.

Следующий раздел посвящен исследованию диссоциации молекул водорода на катионах Ga^{3+} в восстановленных нанесенных галлийоксидных катализаторах.

7. 6. Диссоциативная адсорбция водорода на нанесенных галлийоксидных системах

Для исследования влияния носителя на способность различных форм галлия в нанесенных галлийоксидных системах диссоциативно адсорбировать водород были приготовлены следующие образцы: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Перед проведением диссоциативной адсорбции водорода эти образцы были восстановлены в токе водорода при 823 К и вакуумированы при этой же температуре. Восстановленные образцы обозначаются далее как $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ga/ZrO_2 , Ga/TiO_2 , Ga/MgO и Ga/SiO_2 (Таблица 9).

ИК спектры восстановленных образцов $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ga/ZrO_2 , Ga/TiO_2 , Ga/MgO и Ga/SiO_2 , измеренные после нагревания в водороде характеризуются присутствием полос поглощения в области $1900 - 2100 \text{ см}^{-1}$, которые могут возникать, согласно литературным данным [443, 449, 458, 465], в результате образования связи галлий-водород (валентных колебаний Ga-H). На рисунке 96 показаны ИК спектры поверхностных гидридов галлия, образовавшихся в результате высокотемпературной диссоциации водорода на указанных образцах. Интенсивности всех спектров увеличиваются с увеличением температуры нагрева в водороде, и достигают максимума в области температур 673-773 К. Как видно из рисунка 96, интенсивности полос поглощения, относящихся к колебаниям Ga-H, формы этих полос и их положения различны для различных образцов. Очевидно, образование гидридов Ga-H при прогреве нанесенных галлиевых систем происходит в результате диссоциации водорода на поверхностных галлиевых центрах. Положения наиболее интенсивных полос поглощения, характеризующих колебания Ga-H, в спектрах водорода, диссоциативно адсорбированного на нанесенных галлиевых системах, находятся в следующем порядке: Ga/MgO (1908 см^{-1}) < $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1993 см^{-1}) < Ga/ZrO_2 (2004 см^{-1}) < Ga/TiO_2 (2012

$\text{cm}^{-1}) < \text{Ga}/\text{SiO}_2 (2038 \text{ cm}^{-1})$. В ИК спектрах гидридов Ga-H образцов Ga/Al₂O₃ и Ga/SiO₂ присутствуют несколько частично разрешенных полос (полосы при 2033, 1933 и 1965 cm^{-1} в случае Ga/Al₂O₃ и полосы при 2070, 2060 и 2038 cm^{-1} в случае Ga/SiO₂). Тот факт, что интенсивности ИК спектров гидридов Ga-H,

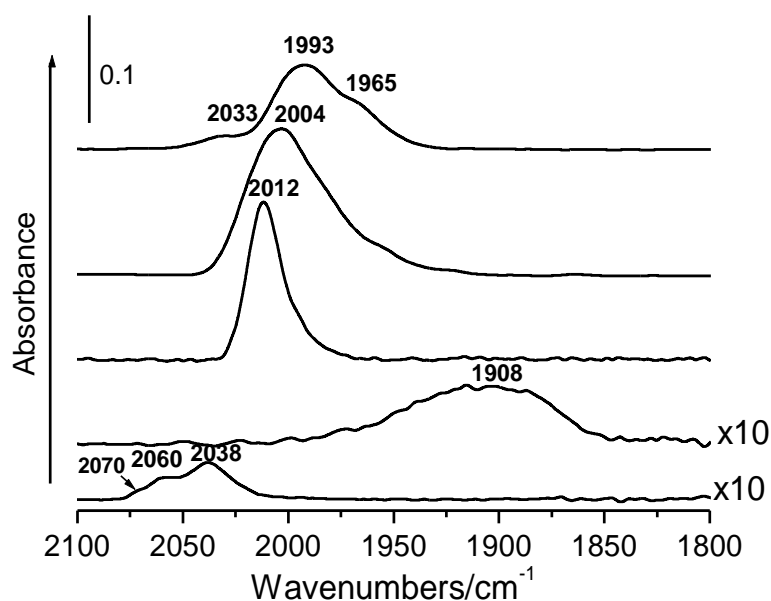


Рис. 96. ИК спектры поверхностных гидридов галлия, образовавшихся после прогрева восстановленных образцов: Ga/Al₂O₃, Ga/ZrO₂, Ga/TiO₂, Ga/MgO и Ga/SiO₂ (сверху вниз) в водороде при 823 К. Интенсивности спектров нормированны на содержание галлия.

образующихся в результате диссоциативной адсорбции водорода, различны для разных нанесенных галлиевых систем, показывает, что количество поверхностных галлиевых центров, способных диссоциативно адсорбировать водород сильно зависит от природы носителя. Это подтверждается результатами объемнометрических измерений количества поглощенного водорода, приведенными в таблице 9. Количество водорода, поглощенного исследованными галлийсодержащими системами, уменьшается в следующем порядке: Ga/Al₂O₃ > Ga/ZrO₂ > Ga/TiO₂ > Ga/MgO > Ga/SiO₂. Экстинкции полос поглощения Ga-H также могут зависеть от природы носителя:

Действительно, из рисунка 96 видно, например, что интенсивность спектра гидридов галлия в случае Ga/ZrO₂ выше, чем спектра гидридов галлия в случае Ga/Al₂O₃, хотя количество поглощенного водорода ниже (Табл. 9).

Таблица 9.

Содержание галлия, удельные поверхности (БЭТ) и молярные отношения количества поглощенного водорода к содержанию галлия для изученных нанесенных галлийоксидных систем.

Катализатор	Содержание галлия, масс. %	Удельная поверхность м ² /г	Молярное количество поглощенного водорода моль H ₂ /моль Ga
Ga/Al ₂ O ₃	5.0	160	0.13
Ga/ZrO ₂	5.0	115	0.11
Ga/TiO ₂	3.0	80	0.07
Ga/MgO	2.5	55	0.03
Ga/SiO ₂	9.0	295	0.01

Поверхностные гидриды галлия, характеризующиеся ИК спектрами, приведенными на рисунке 96, являются термически стабильными и могут быть удалены при высокотемпературном вакуумировании при температурах выше 673 К. Ранее, при исследовании диссоциации водорода на поверхности Ga₂O₃, Мериаудеау [443] и Коллинс [465] объяснили образование поверхностных гидридов гетеролитической диссоциацией водорода на поверхностных кислотно-основных центрах -Ga³⁺-O-Ga³⁺-. Такой же механизм диссоциации водорода был установлен нами выше для галлийсодержащего Ga-MOR. Образование стабильных поверхностных гидридов галлия, наблюдаемое в настоящем исследовании, также происходит в результате диссоциации водорода на поверхностных кислотных центрах Ga³⁺ (в паре с поверхностным основным кислородом). При этом следует обратить внимание, что не все катионы галлия в состоянии Ga³⁺ способны диссоциативно

адсорбировать водород. Действительно, количество водорода, поглощенное восстановленным Ga/SiO₂ очень мало (табл. 9), несмотря на то, что относительное содержание галлия в состоянии Ga³⁺ в восстановленном Ga/SiO₂, как это следует из РФЭС исследования, весьма высокое (выше, чем в других образцах). Следовательно, можно предположить, что в диссоциативной адсорбции водорода принимают участие в основном поверхностные центры Ga³⁺, связанные с носителем. Это предположение подтверждается тем фактом, что частоты Ga-H колебаний поверхностных гидридов различны для гидридных структур на различных носителях. Также, образование поверхностных гидридов в нанесенных галлийсодержащих системах сопровождается появлением ОН групп, с частотами колебаний, характерными для соответствующих носителей (рис. 97).

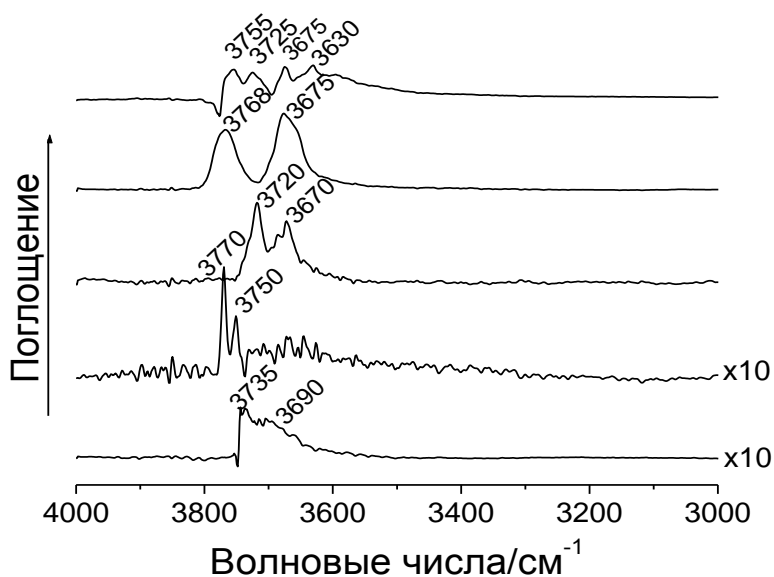


Рис. 97. ИК спектры гидроксильных групп (валентные колебания), возникающих при прогреве в водороде восстановленных Ga/Al₂O₃, Ga/ZrO₂, Ga/TiO₂, Ga/MgO и Ga/SiO₂ (сверху вниз). Спектры получены вычитанием спектров образцов до и после диссоциативной адсорбции H₂).

Тот факт, что диссоциация H₂ происходит именно на поверхностных центрах Ga³⁺ (а не на каких-либо других формах галлия, например, на частицах нульвалентного галлия) наглядно демонстрируется, в случае

восстановленного $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$, тестированием этого образца с помощью монооксида углерода до и после нагревания в водороде. На рисунке 98 показан ИК спектр CO , адсорбированного на восстановленном $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ перед (линия *a*) и после (линия *b*) высокотемпературной диссоциативной адсорбции водорода. ИК спектр CO , адсорбированного на восстановленный $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$, перед нагреванием в водороде состоит из полос поглощения при 2205 см^{-1} и 2222 см^{-1} с плечом при 2236 см^{-1} . Полосы при 2205 и 2236 см^{-1} возникают

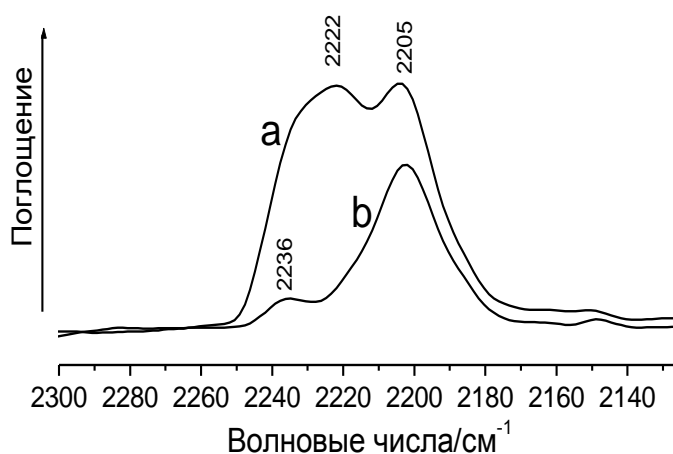


Рис. 98. ИК спектры CO , адсорбированного при комнатной температуре и давлении 20 Торр на: (а) восстановленном $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и (б) восстановленном $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прогретом в водороде при 823 К и вакуумированном при комнатной температуре.

благодаря адсорбции CO на разных типах центров Al^{3+} поверхности Al_2O_3 [466]. Полоса при 2222 см^{-1} может быть отнесена к адсорбции CO на центрах Ga^{3+} [459]. Высокотемпературная адсорбция H_2 на $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 98 *b*) приводит к исчезновению полосы поглощения при 2222 см^{-1} из ИК спектра адсорбированного CO , что объясняется образованием поверхностных гидридов $\text{Ga}^{3+}\text{-H}$ в результате диссоциации водорода на центрах Ga^{3+} (точнее говоря, на кислотно-основной паре [$\text{Ga}^{3+}\text{-O}^{2-}$]).

Поверхностные катионы Ga^{3+} , связанные с носителем, могут образовываться как в процессе прокаливания катализатора (как это сообщалось для $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [448]), так и на стадии восстановления в результате взаимодействия восстановленных форм галлия с поверхностными гидроксильными группами и их последующим диспропорционированием: $3\text{Ga}^+ \rightarrow 2\text{Ga}^0 + \text{Ga}^{3+}$. Высокотемпературное восстановление прокаленных нанесенных галлийоксидных систем, однако, может существенно промотировать образование поверхностных центров Ga^{3+} , как это было установлено выше для галлийсодержащего морденита. Далее, следует отметить, что молярное отношение количества адсорбированного водорода к содержанию галлия не обязательно является постоянной величиной для данного типа носителя и может изменяться в зависимости от содержания галлия, удельной поверхности носителя и условий термообработки. Это может быть связано с потерей поверхностного галлия вследствие способности Ga_2O_3 образовывать смешанные оксиды с различными оксидными носителями (твердые растворы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [467], $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [468] или шпинель Ga_2MgO_4).

Наконец, стоит обсудить низкую способность восстановленного Ga/SiO_2 диссоциативно адсорбировать водород. Как было показано выше (раздел 7.4, стр. 263), большая часть галлия в этом образце находится в состоянии Ga^{3+} . Так как SiO_2 обычно проявляет себя как инертный носитель, можно ожидать, что большая часть галлия в Ga/SiO_2 присутствует в форме невосстановленных частиц Ga_2O_3 , диспергированных на поверхности SiO_2 . Из литературы известно, что массивный оксид галлия диссоциативно адсорбирует водород с образованием поверхностных гидридов галлия, демонстрирующих сильное ИК поглощение около 2000 см^{-1} (при 1980 см^{-1} и 2000 см^{-1} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [239], и при 2020 см^{-1} в $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [443]). На первый взгляд можно ожидать, что Ga_2O_3 , диспергированный на поверхности SiO_2 также способен диссоциативно адсорбировать водород. Однако, ИК спектр Ga/SiO_2 , прогретого в водороде

показывает очень слабые ИК полосы при 2040-2060 см⁻¹. Это значит, что массивный оксид галлия и нанесенные малые частицы Ga₂O₃ обладают различными поверхностными свойствами.

Важно отметить, что результаты настоящего исследования нанесенных галлийоксидных систем находятся в хорошем соответствии с литературными данными об активности этих систем в реакции дегидрирования пропана [411]. В частности, Ga/SiO₂ и Ga/MgO, наименее активные в диссоциативной адсорбции водорода проявляют наименьшую активность в дегидрировании пропана. Данный факт может свидетельствовать, что центрами диссоциации водорода и активными центрами дегидрирования алканов являются поверхностные катионы Ga³⁺.

Подводя итоги результатов исследования формирования поверхностных гидридов галлия в нанесенных галлиевых катализаторах, рассмотренных в настоящем параграфе, перечислим основные выводы.

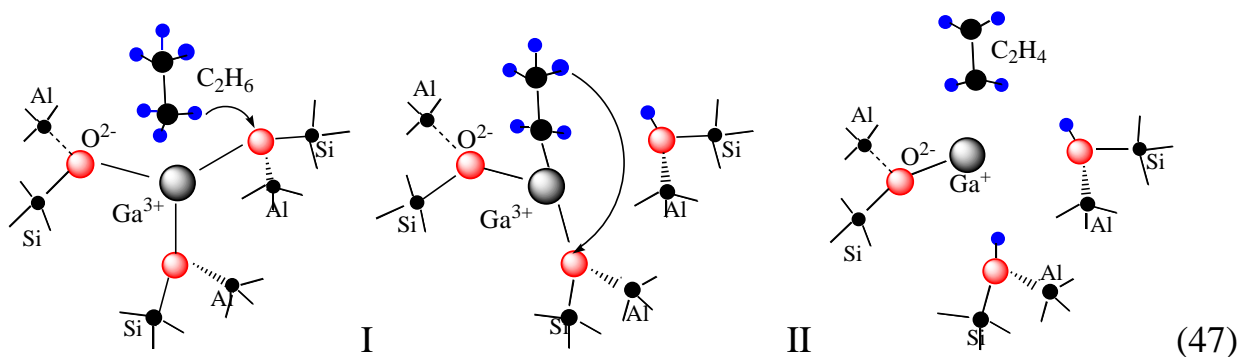
- Поверхностные гидриды галлия в нанесенных галлийоксидных системах образуются в результате гетеролитической диссоциации водорода на поверхностных катионных центрах Ga³⁺ (кислотно-основных парах Ga³⁺-O²⁻).
- Концентрация поверхностных центров Ga³⁺, активных в диссоциации водорода, и частоты Ga-H колебаний зависят от природы носителя. Это позволяет заключить, что центрами диссоциации водорода в нанесенных галлийоксидных системах, в основном, являются катионные центры Ga³⁺, связанные с носителем.

Результаты исследований нанесенных галлийоксидных систем и галлийсодержащих цеолитов, представленные в настоящей главе, показывают общность свойств галлийсодержащих структур, как в цеолитах, так и на поверхности оксидных носителей. Одним из таких свойств является диспропорционирование низковалентных катионов Ga⁺ на нульвалентный

галлий Ga^0 и катионы Ga^{3+} . Установленное в настоящей работе формирование катионных центров Ga^{3+} в результате такого диспропорционирования как в восстановленном Ga-ZSM-5, так и в восстановленных галлийоксидных системах позволяет сделать важный фундаментальный вывод относительно природы центров активации алканов в галлийсодержащих катализаторах. Такими центрами могут являться только высококовалентные поверхностные катионы Ga^{3+} , обладающие свойствами льюисовских кислотных центров. Этот вывод устанавливает общую природу активных центров активации алканов как в Ga-ZSM-5, так и в галлийоксидных катализаторах. Важно подчеркнуть, что этот вывод основывается на том, что в каталитически-родственных материалах, таких как Ga_2O_3 [276, 458, 465], Al_2O_3 [158], ZnO [249, 469] и Zn-ZSM-5, центрами активации водорода и алканов являются поверхностные высококовалентные катионы Ga^{3+} , Al^{3+} и Zn^{2+} , обладающие свойствами льюисовских кислотных центров. Конечно, активность центров Ga^{3+} в превращении алканов в различных галлийсодержащих системах разная. Она определяется как свойствами связи галлий-кислород ($\text{Ga}^{3+}\text{-O}^{2-}$), так и геометрией окружения этих центров. Высокая активность обменных катионов центров Ga^{3+} в Ga-ZSM-5, образующихся в результате диспропорционирования катионов Ga^+ , связана с высокой энергией, запасаемой в этих центрах. Высокая энергетичность этих катионных центров является следствием необходимости компенсировать отрицательные заряды удаленных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита.

Наконец, очевидно, что активация легких алканов на катионах Ga^{3+} в Ga-ZSM-5 должно происходить по механизму, подобному их превращению на катионных центрах Zn^{2+} в Zn-ZSM-5 или на Al^{3+} на поверхности оксида алюминия [158]. А именно, первой стадией активации молекулы алкана на Ga^{3+} является диссоциация С-Н связи с образованием катиона алкила галлия и кислотной гидроксильной группы (схема 47). На второй стадии катион алкила галлия, вероятнее всего, распадается на алкен и еще одну кислотную

гидроксильную группы с захватом атома водорода основным кислородом каркаса цеолита. Не исключено, что первая и вторая стадия могут протекать практически одновременно, по concerted механизму.



Глава 8. Оптические свойства галлийсодержащего ZSM-5

Как отмечалось в предыдущем разделе, галлийсодержащие материалы находят все более широкое применение в различных областях электроники и оптоэлектроники благодаря их уникальным оптическим и электронно-оптическим свойствам. Все эти материалы являются неорганическими соединениями трехвалентного галлия: оксиды, халькогениды, нитриды. Физические и физико-химические свойства таких материалов, как индивидуальных, так и содержащих различные примеси, широко исследуются. Между тем, оптические свойства соединений одновалентного галлия мало исследованы. В доступной научной литературе фотолюминесценция низковалентных катионов галлия Ga^+ исследовалась в основном в галогенидах щелочных металлов, содержащих Ga^+ в виде примеси [470-473]. Изучалась также фотолюминесценция катионов Ga^+ в полевых шпатах [474]. Между тем, цеолиты являются идеальной матрицей для стабилизации катионов металлов в различных состояниях. Для стабилизации изолированных катионов Ga^+ могут быть использованы высококремнистые цеолиты, в частности, цеолит ZSM-5. В современной научной литературе цеолиты привлекают все большее внимание исследователей с точки зрения их использования в качестве матриц для внедрения люминесцирующих структур с целью разработки новых функциональных материалов, а также фотокатализаторов. Так, фотолюминесцентными свойствами обладают катионы Er^{3+} (в цеолите L) [475], Cu^+ в Cu-Y [476] и Cu-ZSM-5 [312], Ag^+ в Ag-ZSM-5 [477], Ag^+ в цеолите A [478] и в Y [479], (см. также обзор [480])

В данном разделе приведены результаты исследования оптических свойств галлийсодержащего ZSM-5 на разных стадиях его активации.

8.1. Приготовление образцов и методы их исследование

Образцы Ga-ZSM-5 готовили по методике, описанной в предыдущей главе (раздел 7.1). В качестве исходного материала использовали водородную форму цеолита ZSM-5 с отношением Si/Al=15 (Grace Davison). Содержание галлия в исследованных образцах составляло 3.3 масс. %. Термовакuumную обработку и восстановление образцов проводили в вакуумной кварцевой кювете, снабженной отростками для измерения ИК и УФ-Вид спектров диффузного отражения, а также спектров фотолюминесценции (рис. 10). ИК спектры диффузного отражения измеряли по методике, описанной в разделе 2.1. Оптические спектры диффузного отражения в УФ и видимой областях спектра измеряли с помощью спектрофотометра Lambda-950 (Perkin Elmer). Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью спектрофлюориметра Hitachi MPF-4. Измерения времени жизни фотолюминесценции осуществляли на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent) (используемые параметры: количество вспышек: 1; время задержки: 0.01 мс; время прохождения: 0.001 мс; полное время затухания: 1 мс; количество циклов сбора данных: 10).

Были исследованы оптические свойства Ga-ZSM-5 после следующих обработок: прокаливание в токе сухого воздуха при 823 К в течение 2 часов (скорость нагрева 2 К/мин.); вакуумирование при 823 К в течение 2 часов); восстановление в токе водорода при 823 К с последующим вакуумированием при этой же температуре в течение 1 часа. Воздух осушали от влаги, пропуская через цеолит CaX.

8.2. УФ-Вид спектры поглощения и спектры фотолюминесценции Ga-ZSM-5

На рисунке 99 приведены УФ-Вид спектры поглощения Ga-ZSM-5, подвергнутого различным обработкам. Ga-ZSM-5, прокаленный в токе сухого

воздуха при 823 К (рис. 99 а), показывает полосу поглощения в УФ области с точкой перегиба приблизительно 260 нм, характеризующую электронные переходы «валентная зона - зона проводимости» [481-483]. Этот результат показывает, что в свежепрокаленном образце Ga-ZSM-5 галлий находится в форме частиц Ga_2O_3 , расположенных на внешней поверхности кристаллитов цеолита ZSM-5. После последующего высокотемпературного вакуумирования

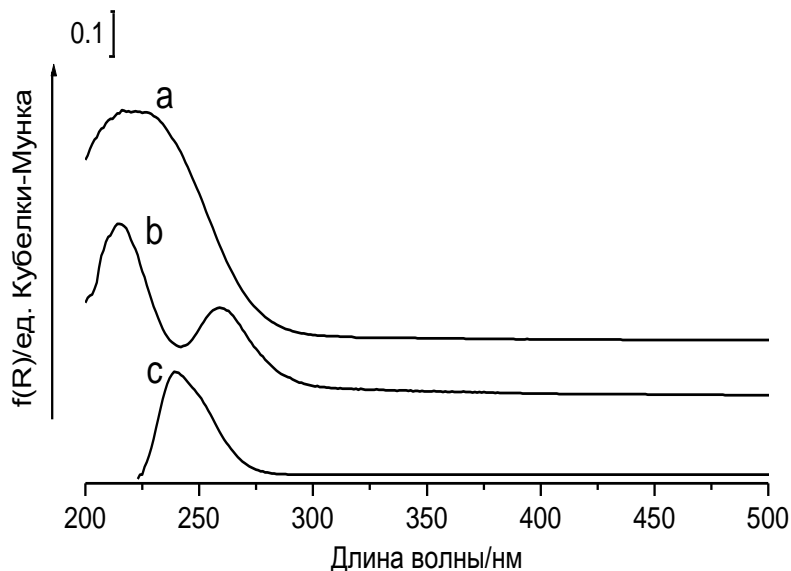


Рис. 99. УФ-Вид спектры диффузного отражения Ga-ZSM-5: (а) свежепрокаленный в токе сухого воздуха при 823 К в течение 2 часов и вакуумированный при комнатной температуре; (б) вакуумированный при 823 К в течение 2 часов; (с) восстановленный в водороде при 823 К в течение 2 часов и вакуумированный при 823 К 1 час.

(спектр b на рис. 101) УФ-Вид спектр диффузного отражения Ga-ZSM-5 значительно изменяется и представлен двумя пиками в УФ области (вместо одной полосы в случае свежепрокаленного Ga-ZSM-5). Согласно результатам, изложенным в разделах 7.3 и 7.4, ИК спектр гидроксильных групп Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К, практически не отличается от спектра гидроксильных групп исходного цеолита HZSM-5, обработанного в вакууме при той же температуре. Из этого можно заключить, что после высокотемпературного вакуумирования прокаленного Ga-ZSM-5 основная

часть Ga_2O_3 остается на внешней поверхности кристаллитов цеолита, и образование новых внутрицеолитных структур в заметных количествах не происходит. Таким образом, изменения в УФ-Вид спектре Ga-ZSM-5 после его высокотемпературного вакуумирования произошли вследствие изменений оптических свойств нанесенных частиц Ga_2O_3 . Далее, более драматические изменения в УФ-Вид спектре Ga-ZSM-5 происходят после его восстановления в водороде при 823 К (спектр *c* на рис. 99). В этом спектре поглощение начинает возрастать около 285 нм и далее увеличивается вплоть до 240 нм. Выше 240 нм поглощение обрывисто падает до нуля, показывая даже отрицательную величину поглощения в области ниже 225 нм (исходя из количества отраженного света, превышающего 100%, в исходной шкале отражения R). Такие изменения в УФ-Вид спектре диффузного отражения Ga-ZSM-5 после высокотемпературного восстановления в водороде происходят параллельно с исчезновением ИК полос от кислотных гидроксильных групп в ИК спектре Ga-ZSM-5 (рис. 79), что указывает на образование новых внутрицеолитных галлиевых форм. Согласно предыдущим исследованиям [90, 91, 97], а также данным настоящей работы (глава 7) высокотемпературное восстановление Ga-ZSM-5 приводит к образованию обменных катионов Ga^+ . Сильный отрицательный пик на кривой поглощения в УФ-Вид спектре восстановленного Ga-ZSM-5 может быть объяснен интенсивной фотолюминесценцией этого образца, возбуждаемой УФ излучением в области 200-240 нм. Такой интенсивный отрицательный пик наблюдается вследствие того, что спектр оптического поглощения измерен в геометрии диффузного отражения. С учетом такого объяснения происхождения отрицательного пика в УФ-Вид спектре восстановленного Ga-ZSM-5, разумно предположить, что два пика поглощения в УФ-Вид спектре Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К (рис 99 *b*), возникают в результате наложения полосы поглощения (спектр *a* на рис. 99) и отрицательного пика вследствие фотолюминесценции образца, возбуждаемой УФ излучением с максимумом приблизительно при

240 нм. Действительно, измерения фотолюминесценции показывают (рис. 100 и 101), что оба образца демонстрируют эмиссию излучения, возбуждаемого УФ светом. Ga-ZSM-5, вакуумированный при 823 К, демонстрирует эмиссию, характеризуемую пиком при 393 нм (рис. 100). Соответствующий пик возбуждения при 243 нм совпадает с положением отрицательного пика в УФ-Вид спектре диффузного отражения образца (спектр *b* на рис. 99). Спектр фотолюминесценции восстановленного Ga-ZSM-5 (рис. 101) представлен пиком при 356 нм. Спектр возбуждения этой полосы представлен одиночным пиком при 220 нм (со слабым плечом при 243 нм), что совпадает с сильным отрицательным пиком в УФ-Вид спектре образца в области длин волн ниже 239 нм (спектр *c* на рис. 99).

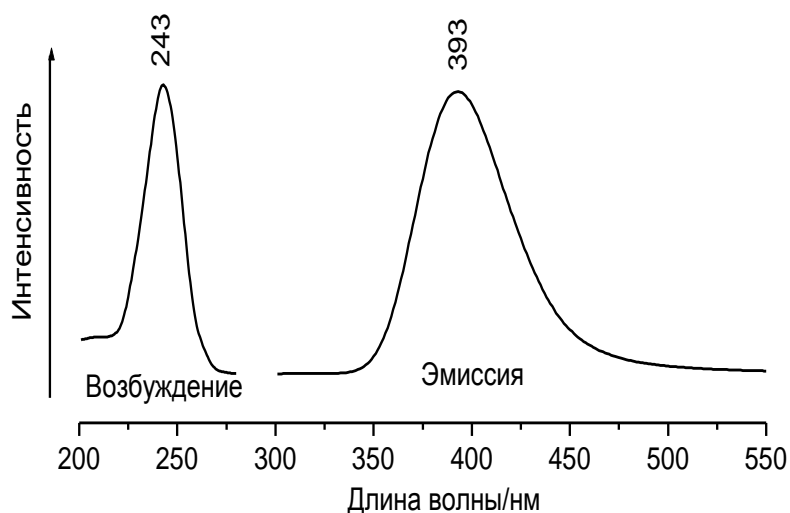


Рис. 100. Спектры эмиссии и возбуждения Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К.

Следует отметить, что отрицательные пики в УФ-Вид спектрах возникают вследствие наложения фотолюминесценции и спектров поглощения по причине того, что в УФ-Вид спектрофотометре отсутствует монохроматор между образцом и детектором (фотоумножителем).

Отрицательная величина поглощения в УФ-Вид спектре диффузного отражения восстановленного Ga-ZSM-5 (спектр с на рис. 99) на первый взгляд не имеет физического смысла, так как интенсивность эмитируемого света не может превышать интенсивности поглощенного (квантовая эффективность не может превышать 100%). Этот результат, однако, легко объяснить, принимая во внимание разную чувствительность фотоумножителя к свету с различной длиной волны (чувствительность фотоумножителя к эмитируемому свету с длиной волны 356 нм выше, чем к отраженному свету с длиной волны 220 нм).

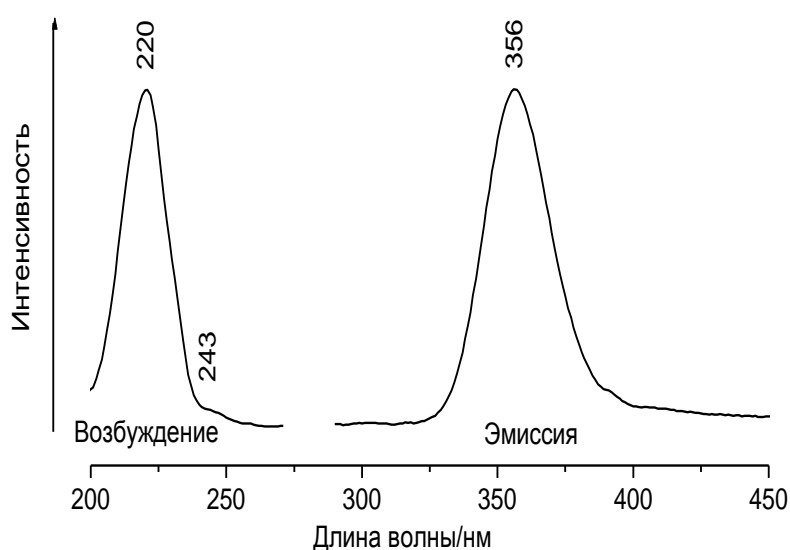


Рис. 101. Спектры эмиссии и возбуждения Ga-ZSM-5, восстановленного в водороде при 823 К.

Сопоставляя спектры фотолюминесценции Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К и восстановленного в водороде, важно отметить, что интенсивность фотолюминесценции восстановленного Ga-ZSM-5 много выше, чем Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К (более, чем в 10 раз) (рис. 102). Этот факт свидетельствует о том, что концентрация центров люминесценции в восстановленном Ga-ZSM-5 намного выше, чем в Ga-ZSM-5, подвергнутом термовакuumной обработке.

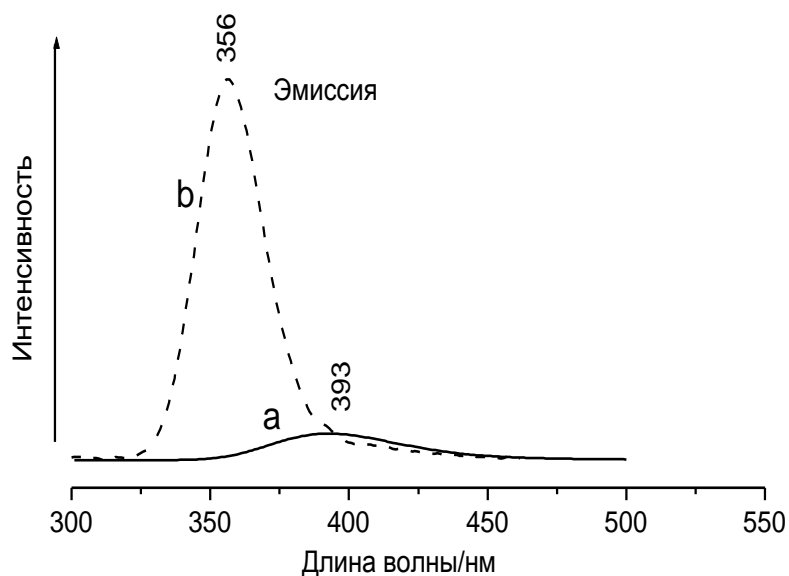


Рис. 102. Спектры люминесценции (эмиссии) Ga-ZSM-5: (a) вакуумированного при 823 К в течение 2 часов ($\lambda_{\text{Ex}}=243$ нм); (b) восстановленного в водороде при 823 К в течение 2 часов ($\lambda_{\text{Ex}}=220$ нм).

Ранее УФ фотолюминесценция в галлийсодержащих материалах наблюдалась в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [381, 484, 485]. Оптическое возбуждение $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ через запрещенную зону обычно вызывает двухкомпонентную эмиссию – УФ и голубую. УФ эмиссия в Ga_2O_3 возникает при излучательной релаксации электронного возбуждения с низших энергетических уровней кислородных вакансий на потолок валентной зоны полупроводника. УФ фотолюминесценция Ga-ZSM-5, подвергнутого термовакuumной обработке, обусловлена фотолюминесценцией частиц Ga_2O_3 , расположенных на внешней поверхности кристаллитов цеолита. Высокотемпературное вакуумирование свежeproкаленного Ga-ZSM-5 приводит к обогащению частиц Ga_2O_3 кислородными вакансиями. Таким образом, создание кислородных вакансий благоприятствует УФ фотолюминесценции нанесенных частиц Ga_2O_3 . В связи с этим следует заметить, что спектр фотолюминесценции Ga-ZSM-5, вакуумированного при 823 К, подобен спектру $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, обработанному в водороде при высоких температурах [486].

УФ фотолюминесценция восстановленного Ga-ZSM-5 связана с низковалентными обменными катионами Ga^+ . Принимая во внимание литературные данные по электронным переходам в двухатомных галидах Ga(I) [487, 488] и в моногидроксида галлия(I) GaOH [489], разумно предположить, что поглощение УФ света восстановленным Ga-ZSM-5 может происходить благодаря синглет-синглетным переходам возбуждения, которые подобны по энергии аналогичным первым синглетным переходам возбуждения $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ в GaX (X- атом галогена) или GaOH. Последующая эмиссия может происходить или с синглетного возбужденного состояния или с нижележащего триплетного возбужденного состояния, в которое система может перейти благодаря интеркомбинационной конверсии (вероятность такого перехода высока для систем, содержащих тяжелые атомы с достаточно сильным спин-орбитальным взаимодействием). Было установлено, что наблюдаемая фотолюминесценция восстановленного Ga-ZSM-5 может быть заморожена в присутствии разных газов (CO , N_2 , O_2). Такое поведение обычно указывает на то, что время жизни возбужденного состояния достаточно большое, чтобы быть деактивированным через соударение с молекулами газов. Это дает основание считать, что фотолюминесценция происходит с триплетного возбужденного состояния, а наблюдаемая люминесценция может быть классифицирована как фосфоресценция. Для дальнейшего охарактеризования центров люминесценции Ga^+ в восстановленном Ga-ZSM-5 была измерена кривая затухания интенсивности люминесценции со временем (рис. 103). Полученная кривая может быть аппроксимирована с хорошей степенью точности одной экспонентой. Это указывает на то, что в восстановленном Ga-ZSM-5 присутствует однородные центры люминесценции Ga^+ . Время жизни системы в возбужденном состоянии, вычисленное исходя из аппроксимации кривой затухания люминесценции одной экспонентой, составляет приблизительно $6,7 \cdot 10^{-5}$ с.

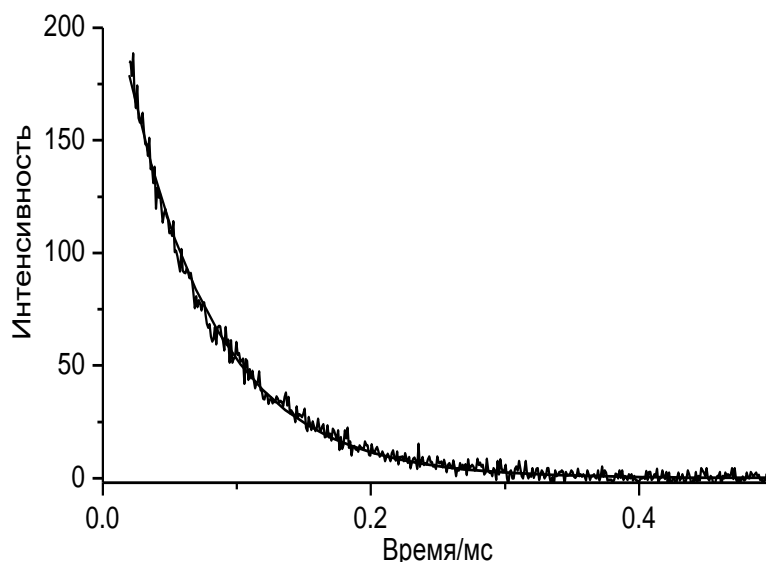


Рис. 103. Кривая затухания интенсивности фотолюминесценции восстановленного Ga-ZSM-5 со временем.

Таким образом, исследование оптических свойств галлийсодержащего цеолита ZSM-5 впервые показало, что низковалентные обменные катионы галлия Ga^+ в Ga-ZSM-5 являются центрами фотолюминесценции и демонстрируют высокоинтенсивную фотоэмиссию в ультрафиолетовой области. Полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения различных применений фотолюминесцентных свойств катионов одновалентного галлия. Ввиду доступности всех катионов Ga^+ для молекул, способных проникнуть в каналы цеолита ZSM-5, представляет интерес исследование фотокаталитических свойств восстановленного Ga-ZSM-5. Высокая интенсивность УФ фотолюминесценции Ga^+ , обусловленная высоким квантовым выходом, может представлять значительный интерес для более эффективного использования ультрафиолетовой части солнечного света в оптических поглотителях (солнечные батареи) и оптических излучателях.

В заключение подчеркнем, что использование цеолита ZSM-5 позволяет стабилизировать катионы галлия в низковалентном состоянии Ga^+ и

обеспечивать, тем самым, высокую фотолюминесцентную активность восстановленного Ga-ZSM-5. В целом же, результаты настоящего раздела демонстрируют, что уникальное свойство цеолитов стабилизировать катионы металлов с переменной валентностью в различных валентных состояниях, позволяет создавать материалы с наперед заданными свойствами.

Заключение

Подведем итоги изложенных в работе результатов исследований формирования, природы и свойств катионных центров в высококремнеземных цеолитах, содержащих катионы цинка, кадмия, галлия, меди и никеля. Интерес к исследованным в работе катионсодержащим цеолитам, как обсуждалось, обусловлен их практически-важными каталитическими свойствами в промышленных процессах, таких как дегидроциклизация легких алканов, каталитическое разложение окиси азота, селективное каталитическое восстановление окислов азота. Каталитические свойства цинк-, галлий-, кадмий-, никель- и медьсодержащих цеолитов ZSM-5 достаточно хорошо исследованы и описаны в литературе. Свойства этих каталитических систем оказались уникальными и, как считается, связаны со структурными особенностями активных катионных центров в них. Относительно природы этих центров в научной литературе ведутся широкие дискуссии, и, не смотря на большое количество исследований, до настоящего времени единого мнения в этом вопросе все еще нет. Причинами этого могут быть многообразие различных типов внекаркасных структур, которые могут присутствовать в ионообменных цеолитах (различные типы обменных катионов, частицы оксида металла), неоднородность возможных мест локализации катионных центров, связанная с распределением атомов алюминия в каркасе цеолита. В случае катионов металлов с переменной валентностью, таких как галлий или кадмий, возможность существования обменных катионов в состоянии с

разной валентностью также вызывает необходимость рассматривать в качестве возможных активных структур различные катионные структуры, содержащие обменные катионы в состояниях с разной степенью окисления. В случае кадмийсодержащего ZSM-5, например, катионными структурами, как установлено в настоящей работе (глава 3), являются изолированные обменные катионы Cd^{2+} в различных локализациях, изолированные и/или парные катионы одновалентного кадмия, оксокатионы кадмия с мостиковым внекаркасным кислородом, и наконец, частицы оксида кадмия CdO . Подобным образом, в галлийсодержащих ZSM-5, согласно литературе, многообразие гипотетических галлийсодержащих структур еще шире. Тип внекаркасных структур в катионных формах цеолитов могут зависеть как от способа введения катионов, так и от условий обработки цеолита. Так, во второй главе настоящей работы впервые установлен механизм образования внекаркасных структур – наноразмерных частиц оксидов металлов и льюисовских кислотных катионных центров в ионообменных цеолитах, содержащих катионы цинка и никеля, введенные водным ионным обменом. Сделан вывод о том, что механизм формирования катионных центров одинаков при различных способах введения катионов исследованных металлов – водном ионном обмене, пропитке водородной формы цеолита водными растворами солей металлов и твердофазном ионном обмене водородной формы цеолита с оксидами металлов. Высокая температура обработки цеолита благоприятствует формированию льюисовских кислотных катионных центров, происходящему в результате взаимодействия частиц оксида металла с кислотными гидроксильными группами цеолита. Исследование цинксодержащих высококремнистых цеолитов ZSM-5, проведенное в главе 3 показало, что для формирования значительной части катионных центров Zn^{2+} в пропиточных цеолитах Zn-ZSM-5 требуются температуры выше 600°C .

В работе в результате проведенных систематических исследований цинк-, кадмий-, галлий- и медьсодержащих цеолитов ZSM-5 впервые удалось обнаружить катионные структуры, присутствие которых позволяет объяснить активность этих цеолитов в катализируемых ими реакциях.

В цинксодержащем ZSM-5, обнаружены два типа изолированных обменных катионов Zn^{2+} , отличающихся их удаленностью от атомов алюминия в каркасе цеолита. Из них, катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров, обладают необычными свойствами по сравнению с катионами Zn^{2+} в компенсирующих заряды близко расположенных алюминий-кислородных тетраэдров (катионов Zn^{2+} в обычных ионообменных позициях). Эти катионы, как установлено, оказались активными в диссоциации Н-Н связи молекул водорода и С-Н связи в алканах. Подобные катионные центры были обнаружены и в кадмийсодержащем ZSM-5. Очевидно, что с существованием таких катионных центров связана активность цинк- и кадмийсодержащих ZSM-5 в каталитическом дегидрировании легких парафинов.

В результате исследований галлийсодержащего цеолита ZSM-5 впервые удалось обнаружить образование изолированных обменных катионов Ga^{3+} в восстановленном Ga-ZSM-5. Эти катионы, как было установлено, образуются в результате диспропорционирования низковалентных катионов Ga^{+} . Существование изолированных трехвалентных обменных катионов, связанных только с атомами кислорода каркаса в цеолите ZSM-5, представляется весьма неожиданным. Действительно, такие катионы должны компенсировать отрицательные заряды трех удаленных друг от друга алюмокислородных тетраэдров. Их образование может объясняться только высокой гибкостью каркаса цеолита, позволяющей существенно уменьшать расстояния между обменными катионами Ga^{3+} и алюминий-кислородными тетраэдрами каркаса. Эти катионы легко могут быть разрушены вследствие диссоциации на них различных молекул (таких как водород, вода,

углеводороды). В отличие от Ga-ZSM-5, большая часть катионов Ga^{3+} в Ga-MOR и на поверхности кислотных носителей стабильны. Эти катионы способны диссоциативно адсорбировать водород с образованием стабильных поверхностных гидридов галлия. Присутствие обменных катионов Ga^{3+} наряду с катионами Ga^+ в восстановленном Ga-ZSM-5, активном в каталитической дегидроциклизации алканов, позволяет связать каталитическую активность этого цеолита именно с катионами Ga^{3+} . Действительно, именно на высоковалентных катионах металлов, обладающих свойствами Льюисовских кислотных центров, происходит активация молекул алканов в каталитически-родственных системах – Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Zn-ZSM-5. Сопоставление результатов исследования природы катионных центров в цинк- и галлийсодержащем ZSM-5, приводит к интересному и важному заключению. А именно, оказывается, обменные катионы Zn^{2+} и Ga^{3+} , активные в дегидрировании алканов обладают общей особенностью. Эти катионы компенсируют отрицательные заряды удаленных алюминийкислородных тетраэдров каркаса ZSM-5. Это особенность обменных катионов цинка и галлия обусловлено высоким отношением Si/Al в каркасе ZSM-5. Именно с ней связана высокая активность цинк- и галлийсодержащих ZSM-5 в дегидрировании алканов.

Известно, что ключевой стадией гетерогенных каталитических реакций является адсорбция молекул на каталитически активных центрах. С этой точки зрения исследование адсорбционных свойств катионных центров в цеолитных катализаторах представляет как прикладной, так и фундаментальный интерес. В работе исследована адсорбция водорода и азота на низковалентных катионах Cu^+ и Ni^+ в цеолитах Cu-ZSM-5 и Ni-ZSM-5. Было обнаружено, что эти катионы образуют адсорбционные комплексы с молекулярным водородом, приводя к необычайно сильному понижению частоты колебаний связи H-H. Адсорбция водорода на катионах Cu^+ в ZSM-5 оказалась прочной даже при комнатной температуре. Такая уникальная

способность катионов Cu^+ в Cu-ZSM-5 образовывать прочные адсорбционные комплексы с водородом даже при комнатной температуре может оказаться весьма полезной в поиске перспективных материалов для хранения водорода. В результате исследования адсорбции азота на Cu-ZSM-5 высокочувствительным методом ИК спектроскопии диффузного отражения впервые было обнаружено образование двухядерных адсорбционных комплексов азота с катионами Cu^+ , содержащих как терминально-адсорбированные молекулы азота, так и молекулы азота, адсорбированные в двухцентровой форме. Свойство катионов меди Cu^+ в медьсодержащем ZSM-5 образовывать двухядерные адсорбционные комплексы с молекулами азота может рассматриваться как подтверждение участия парных катионных центров Cu^+ в каталитическом разложении окиси азота NO на Cu-ZSM-5. Способность обменных катионов никеля стабилизироваться в низковалентном состоянии Ni^+ в Ni-ZSM-5 позволила исследовать взаимодействие азота и водорода с этими катионами. Оказалось, что катионы Ni^+ и молекулярный азот образуют адсорбционные комплексы, в которых частота колебаний N-N молекул азота более чем на 80 см^{-1} ниже, чем в газовой фазе. Также, катионы Ni^+ сильно возмущают адсорбированный водород, приводя к понижению частоты H-H колебаний более, чем на 700 см^{-1} . Таким образом, катионы Ni^+ в Ni-ZSM-5 способны активировать молекулы азота и водорода.

Уникальность свойств высококремнеземных катионсодержащих цеолитов проявляется не только в катализе и адсорбции. Хорошо известны фотолюминесцентные свойства цеолитов, содержащих обменные одновалентные катионы меди и серебра. Благодаря уникальной способности цеолитов с высоким содержанием кремния в каркасе (ZSM-5) стабилизировать обменные катионы галлия в низковалентном состоянии Ga^+ , эти цеолиты, как установлено в настоящей работе, демонстрируют высокоинтенсивную фотолюминесценцию в ультрафиолетовой области. Такое свойство галлийсодержащих высококремнеземных цеолитов представляет

интерес, например, с точки зрения дальнейшего исследования фотокаталитической активности этих материалов.

Таким образом, полученные в работе результаты позволили с одной стороны выявить природу различных катионных структур в катионсодержащих высококремнеземных цеолитах, являющихся каталитически активными системами в промышленно важных каталитических реакциях, а с другой – сделать выводы о том, какие именно из этих структур могут быть активными в реакциях, катализируемыми этими цеолитами. Помимо этого обнаружены новые уникальные свойства катионных центров в ZSM-5, открывающие новые возможные пути применения исследованных каталитических систем. Необычные физико-химические свойства цеолитов ZSM-5, содержащих катионы различных многовалентных металлов, обусловлены тем, что в этом цеолите, благодаря высокому отношению Si/Al и особенностям строения каркаса возможна как стабилизация многовалентных катионов в конфигурациях, обеспечивающих их высокую электрофильность, так и стабилизация катионов в нетипичном низковалентном состоянии. Возможность формирования таких катионов и обеспечивает уникальные физико-химические свойства исследованных цеолитных материалов.

Выводы

1. Установлено, что в цеолитах с высоким отношением Si/Al в каркасе (ZSM-5), содержащих обменные катионы многовалентных (двух и трехвалентных) металлов, существуют катионы, способные компенсировать отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Сделан вывод, что такие катионы в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5 являются активными центрами в каталитическом дегидрировании алканов.
2. Установлено, что в цинксодержащих ZSM-5 присутствуют два типа изолированных обменных катионов Zn^{2+} . Катионы Zn^{2+} первого типа компенсируют отрицательные заряды близко расположенных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита. Катионы второго типа, компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Катионы второго типа сильнее возмущают адсорбированные молекулы водорода, чем катионы первого типа.
3. Обнаружено, что катионы Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, наиболее сильно возмущающие молекулы водорода при его низкотемпературной адсорбции, диссоциативно адсорбируют водород при комнатной и повышенных температурах с образованием поверхностных катионов гидрида цинка и кислотных гидроксильных групп. Эти же катионы Zn^{2+} диссоциативно адсорбируют метан с образованием катионов метила цинка и кислотных гидроксильных групп.
4. Исследована природа катионных центров в кадмийсодержащем ZSM-5. Установлено, что в зависимости от способа приготовления и условий обработки в Cd-ZSM-5 могут присутствовать следующие типы катионных центров: обменные катионы одновалентного кадмия, образующие пары Cd_2^{2+} ; оксокатионы кадмия $[Cd_2O_x]^{2+}$; два типа изолированных обменных катионов Cd^{2+} .

Изолированные катионы Cd^{2+} , характеризующиеся наиболее низкочастотной полосой поглощения в ИК спектре водорода, адсорбированного при 77 К, при комнатной температуре адсорбируют водород диссоциативно с образованием катионов гидрида кадмия и кислотных гидроксильных групп.

5. Впервые обнаружено образование обменных катионов Ga^{3+} в восстановленном галлийсодержащем цеолите ZSM-5 в результате диспропорционирования низковалентных обменных катионов Ga^+ на Ga^0 и обменные катионы Ga^{3+} . Обменные катионы Ga^{3+} в восстановленном Ga-ZSM-5 стабильны только в условиях сверхвысокого вакуума.

Установлено, что в восстановленном галлийсодержащем мордените наряду с обменными катионами Ga^+ в значительной концентрации присутствуют стабильные обменные катионы Ga^{3+} .

6. Обнаружено, что обменные катионы Ga^{3+} в Ga-MOR и поверхностные катионы Ga^{3+} в нанесенных галлийоксидных системах диссоциативно адсорбируют водород с образованием стабильных поверхностных гидридов галлия.

7. Предложен механизм восстановления нанесенного оксида галлия до нульвалентного состояния в Ga-ZSM-5 и в нанесенных галлийоксидных системах. Образование нульвалентного галлия происходит в результате диспропорционирования поверхностных катионов Ga^+ .

8. Впервые обнаружена интенсивная фотолюминесценция восстановленного Ga-ZSM-5 в ультрафиолетовой области спектра, центрами которой являются обменные катионы Ga^+ .

9. Обнаружена прочная форма адсорбция молекулярного водорода на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5 с сильно пониженной частотой Н-Н колебаний в адсорбированных молекулах H_2 (более чем на 1000 см^{-1} по сравнению с частотой колебаний свободных молекул H_2). Прочные адсорбционные

комплексы водорода с катионами Cu^+ обнаружены как при низкой (77 К), так и при комнатной температурах.

Показана эффективность применения водорода в качестве молекулярного теста для обнаружения обменных катионов меди в Cu-ZSM-5 как в разных степенях окисления, так и в разных координациях.

10. Впервые ИК-спектроскопически обнаружена двухцентровая форма адсорбции молекул азота на паре катионов Cu^+ в Cu-ZSM-5. На основе анализа ИК спектров адсорбированного азота предложена модель двухцентровых адсорбционных комплексов азота, содержащих как терминальные молекулы азота, координационно-связанные с одним катионом Cu^+ , так и молекулы азота, связанные противоположными концами с двумя катионами Cu^+ .

11. Установлено, что обменные катионы Ni^+ в Ni-ZSM-5 термически стабильны при умеренно высоких температурах.

Обнаружено, что катионы Ni^+ в Ni-ZSM-5 образуют адсорбционные комплексы с молекулами азота и водорода, в которых частоты валентных колебаний молекул N_2 и H_2 сильно понижены по сравнению с частотой колебаний свободных молекул N_2 и H_2 .

12. На примере цинк- и никельсодержащего цеолита Y впервые установлено, что в процессе дегидратации цеолитов, содержащих гидратированные обменные катионы переходных металлов $\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$, образуются наноразмерные частицы оксида металла и кислотные гидроксильные группы. При высокотемпературном взаимодействии частиц оксида металла с кислотными гидроксильными группами формируются обменные катионные центры Me^{2+} .

Литература

1. G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein. Advanced zeolite material science. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989), 359 – 376.
2. (a) Z. Wang , A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan. Pure - silica zeolite low-k dielectric thin films . *Adv. Mater.*, 13 (2001) 746-749;
(b) Z. Wang , A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan. Pure silica zeolite films as low-k dielectrics by spin-on of nanoparticle suspension . *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1463-1466.
3. W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 92-96.
4. C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types* , 6th edn. , Elsevier, Amsterdam, 2007, p. 399.
5. C. Baerlocher, L.B. McCusker. Database of Zeolite Structures , <http://www.iza-structure.org/databases/> .
6. Д. Брек. Цеолитные молекулярные сита. Москва, Мир, 1976. 788 С.
7. T. Frising , P. Leflaive. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: a review. *Microporous Mesoporous Mater.* , 114 (2008) 27- 63 .
8. В.П. Суханов. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1976. 311 С.
9. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. / Под ред. С.Н. Хаджиева. М.: Химия, 1982. 277 С.
10. P.A. Jacobs , G.A. Martens. *Synthesis in High - Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier , Amsterdam, 1987, p. 321.
11. W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith. Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework. I. Dehydrated calcium-exchanged ptilolite. *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 1037-1045.
12. F. Raatz, C. Marcilly, E. Freund. Comparison between small port and large port mordenites . *Zeolites*, 5 (1985) 329-333 .

13. P.C. Van Geem, K.F.M.G.J. Scholle, G.P.M. Van der Velden, W.S. Veeman. Study of the transformation of small-pore into large-pore mordenite by magic-angle spinning NMR and infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1585-1589
14. S. Moreno, G. Poncelet. Dealumination of small- and large-pore mordenites: a comparative study. *Microporous Mater.*, 12 (1997) 197-222.
15. L.B. Sand. Synthesis of large-pore and small-pore mordenites. *Mol. Sieves, Pap. Conf. 1967, 1968*, 71-77.
16. E. Freund, C. Marcilly, F. Raatz. Pore opening of a small-pore mordenite by air-calcination. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 5 (1982) 309-310.
17. H. Stach, J. Jaenchen, H.G. Jerschke, U. Lohse, B. Parltitz, B. Zibrowius, M. Hunger. Mordenite acidity: dependence on the silicon/aluminum ratio and the framework aluminum topology. 1. Sample preparation and physicochemical characterization. *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 8473-8479.
18. Alan Dyer. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons, 1988, p. 149.
19. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt. Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4992-4996.
20. G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi. Ordering of silicon and aluminium ions in the framework of NaX zeolites. A solid-state high-resolution ^{29}Si n.m.r. study. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981, 712-713.
21. J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman. A re-examination of Si, Al ordering in zeolites NaX and NaY. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, 78, 1025-1050.
22. M.T. Melchior, D.E.W. Vaughan, A.J. Jacobson. Characterization of the silicon-aluminum distribution in synthetic faujasites by high-resolution solid-state silicon-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4859-4864.
23. T. Takaishi, M. Kato, K. Itabashi. Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in a zeolitic framework. Part II. *Zeolites*, 15 (1995) 21-32.

24. T. Takaishi, M. Kato, K. Itabashi. Stability of the Al-O-Si-O-Al linkage in a zeolitic framework. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5742-5743.
25. G.R. Hays, W.A. Van Erp, N.C. Alma, P.A. Couperous, A.E. Huisand, A.E. Wilson. Solid-state silicon n.m.r. studies of the zeolite mordenite and its dealumination. *Zeolites*, 4 (1984) 377-383.
26. C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, G.J. Kennedy. Investigation of the conversion (dealumination) of ZSM-5 into silicalite by high-resolution solid-state silicon-29 and aluminum-27 MAS NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3248-3253.
27. J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramadas, M. W. Anderson, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi. New approaches to the structural characterization of zeolites: magic-angle spinning NMR (MASNMR). *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 218 (1983) 159-180.
28. W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz. The active site of acidic aluminosilicate catalysts. *Nature*, 309 (1984) 589-591.
29. N.Y. Chen, F.A. Smith. Preparation of dealuminized mordenite. *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 295-297.
30. D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lowton. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2238-2243.
31. C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J. Klinowski, J.M. Thomas, S. Ramdas. Resolving crystallographically distinct tetrahedral sites in silicalite and ZSM-5 by solid-state NMR. *Nature*, 296 (1982) 530-533.
32. J.J. Fripiat, F. Berger-Andre, E.G. Derouanc. Non-empirical quantum mechanical calculations on pentasil-type zeolites. *Zeolites*, 3 (1983) 306-310.
33. L. Drozdová, R. Prins, J. Dedecek, Z. Sobalík, B. Wichterlová. Non-empirical quantum mechanical calculations on pentasil-type zeolites. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2240–2248.
34. B. Wichterlová, Z. Sobalik, J. Dědeček. Redox catalysis over metallo-zeolites: Contribution to environmental catalysis. *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 97-114.

35. S. Sklenak, J. Dědeček, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer. Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1237-1247.
36. G. Debras, A. Gourgue, J.B. Nagy. Physico-chemical characterization of pentasil type materials: I. Precursors and calcined zeolites *Zeolites*, 5 (1985) 369-376.
37. J.-C. Lin, K.-J. Chao. Distribution of silicon-to-aluminium ratios in zeolite ZSM-5. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 2645-2649.
38. R. Althoff, B. Schulz-Dobrick, F. Schüth, K. Unger. Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals. *Microporous Mater.*, 1 (1993) 207-218.
39. V. Gábová, J. Dědeček, J. Čejka. Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis. *J. Chem. Commun.* 2003, 1196-1197.
40. K.-J. Chao, J.-Y. Chern. Aluminium distribution in large ZSM-5 crystals. *Zeolites*, 8 (1988) 82-85.
41. S. Sklenak, J. Dědeček, C. Lo, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer. Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1237-1247.
42. J.B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, J. El Hage-Al Asswad, Z. Gabelica. Aluminium distribution and cation location in various M-ZSM-5-type zeolites (M =Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4). *Zeolites*, 8 (1988) 209-220.
43. S.L. Suib, G.D. Stucky, R.J. Blattner. Auger spectroscopy studies of natural and synthetic zeolites: I. Surface and bulk compositions. *J. Catal.*, 65 (1980) 174-178.
44. J. Dwyer, F.R. Fitch, G. Qin, J.C. Vickerman. Study of the surface composition of zeolites by fast atom bombardment mass spectrometry. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4574-4578.
45. E.G. Derouane, J.P. Gilson, Z. Gabelica, C. Mousty-Desbuquoit, J. Verbist. Concerning the aluminum distribution gradient in ZSM-5 zeolites. *J. Catal.*, 71 (1981) 447-448.

46. A.E. Hughes, K.G. Wilshier, B.A. Sexton, P. Smart. Aluminum distribution in ZSM-5 as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Catal.*, 80 (1983) 221-227.
47. L. Karwacki, M.H.F. Cox, D.A.M. de Winter, M.R. Drury, J.D. Meeldijk, E. Stavitski, W. Schmidt, M. Mertens, P. Cubillas, N. John, A. Chan, S.R. Bare, M. Anderson, J. Kornatowski, B.M. Weckhuysen. Morphology-dependent zeolite intergrowth structures leading to distinct internal and outer-surface molecular diffusion barriers. *Nat. Mater.* 8 (2009) 959-965.
48. H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Darie. The opportunities of the fluoride route in the synthesis of microporous materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 75-113.
49. R. von Ballmoos, W.M. Meier. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 289 (1981) 782-783.
50. N. Danilina, F. Krumeich, S.A. Castelanelli, J.A. van Bokhoven. Where are the active sites in zeolites? Origin of aluminum zoning in ZSM-5. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6640-6645.
51. В.Г. Степанов, А.А. Шубин, К.Г. Ионе, В.М. Мастихин, В.М. Замараев. Изучение методом ЯМР состояния атомов алюминия и кремния в цеолитах типа Y, моденита и ZSM в зависимости от глубины декатионирования и условий термообработки. *Кинетика и катализ*, 25 (1984) 1225-1232.
52. H.S. Sherry. The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1158-1168.
53. R.M. Barrer, J.A. Davies, L.V.C. Rees. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in zeolite Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 3333-3349.
54. R.M. Barrer, J.A. Davies, L.V.C. Rees. Comparison of the ion exchange properties of zeolites X and Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2599-2609.
55. R.M. Barrer, L.V.C. Rees, J. Shamsuzzoha. Thermochemistry and thermodynamics of ion exchange in a near-faujasite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 629-642.
56. D.H. Olson. Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX.

- J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2758-2764.
57. W.H. Baur. On the cation and water positions in faujasite. *Am. Mineral.*, 49 (1964) 697-704.
58. L. Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p 514.
59. H.S. Sherry. Ion-exchange properties of zeolites. IV. Alkaline earth ion exchange in the synthetic zeolites Linde X and Y. *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4086–4094.
60. H.S. Sherry. The ion exchange properties of zeolites: III. Rare earth ion exchange of synthetic faujasites. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 28 (1968) 288–293.
61. H.S. Sherry. Irreversibility in rare earth ion-exchange of the synthetic zeolites X and Y. Colloid and interface science: Proceedings of the international conference on colloids and Surfaces, 50th colloid and surface science symposium. Milton Kerker Ed. 5 (1976) 321–327.
62. R. Barrer, J. Klinowski. Ion exchange in mordenite *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 70 (1974) 2362-2367.
63. P. Chu, F.G. Dwyer. Organic ion exchange of ZSM-5 zeolite. *Zeolites*, 8 (1988) 423–426.
64. D.P. Matthews, L.V.C. Rees. In: TSR Prasado Rao, ed. Advances in Catalysis Science and Technology. New Dehli: Wiley Eastern Ltd., 1985, p 493.
65. A.M. McAleer, L.V.C. Rees, A.K. Nowak. Ion exchange and aluminium distributions in ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, 11 (1991) 329–336.
66. J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlova, V. Gábová, J. Brus, M. Sierka, J. Sauer. Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the ²⁷Al NMR spectra. A combined high-resolution ²⁷Al NMR and DFT/MM study. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1447–1458.
67. H.S. Sherry. Ion Exchange. in “Handbook of zeolite science and technology”, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (editors). Marcel Dekker, New York, 2003, p. 1007.

68. C. Kosanović, J. Bronić, B. Subotić, I. Smit, M. Stubičar, A. Tonejc, T. Yamamoto, Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling. *Zeolites*, 13 (1993) 261-268.
69. C. Kosanović, A. Čižmek, B. Subotić, I. Smit, M. Stubičar, A. Tonejc. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. *Zeolites*, 15 (1995) 51-57.
70. H.K. Beyer, H.G. Karge, G. Borbely. Solid-state ion exchange in zeolites: Part I. Alkaline chlorides/ZSM-5. *Zeolites*, 8 (1988) 79-82.
71. M. Crocker, R.H.M. Herold, C.A. Emeis, M. Krijger. Preparation of acidic forms of montmorillonite clay via solid-state ion-exchange reactions. *Catal. Lett.*, 15 (1992) 339-345.
72. A. Seidel, F. Rittner, B. Boddenberg. ^{129}Xe NMR chemical shifts and linewidths of xenon in zeolites ZnY. Part 1.-The effect of the preparation technique on the distribution of the zinc cations. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 92 (1996) 493-497.
73. B. Boddenberg, A. Seidel. Zinc-exchanged Y zeolites studied with carbon monoxide and xenon as probes. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 90 (1994) 1345-1350.
74. A. Seidel, G. Kampf, A. Schmidt, B. Boddenberg. Zeolite ZnY catalysts prepared by solid-state ion exchange. *Catal. Lett.* 51 (1998) 213-218.
75. H. Förster, U. Hatje. Investigations on the solid-state ion exchange of Ni^{2+} , Cu^{+} and Zn^{2+} ions into zeolite Y using EXAFS techniques. *Solid State Ionics.*, 101-103 (1997) 425-430.
76. H. Esemann, H. Förster. Far infrared spectroscopy - a new powerful tool for the investigation of solid-state ion exchange in zeolites. *Z. Phys. Chem.*, (München) 189 (1995) 263-272.
77. H. Esemann, H. Förster. Joint X-ray absorption and far infrared spectroscopic studies on zeolite surfaces – exchange and siting of copper ions and their redox behavior during NO decomposition in zeolite ZSM-5. *J. Mol. Structure*, 482-483 (1999) 7-11.

78. H.K. Beyer, G. Pál-Borbély, M. Keindl. Incorporation of cations into zeolites by a new reaction between Brønsted acid zeolites and metals. I. Zinc into faujasites and mordenites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 31 (1999) 333-341.
79. P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer. Redox behaviour of transition metal ions in zeolites. Part 6.—Reversibility of the reduction reaction in silver zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73 (1977) 1755-1762.
80. J. Sárkány, W.M.H. Sachtler. Redox chemistry of CuNaZSM-5: Detection of cuprous ions by FTi.r. *Zeolites*, 14 (1994) 7-11.
81. R. Salzer, U. Finster, F. Roessner, K-H. Steinberg, P. Klæboe. In situ investigation of solid state ion exchange in zeolites using Fourier transform infrared spectroscopy. *Analyst*, 117 (1992) 351-354.
82. F. Roessner, A. Hagen, U. Mroczek, H.G. Karge, K-H. Steinberg. Conversion of Ethane into Aromatic Compounds on Zsm-5 Zeolites Modified by Zinc. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 75 (1993) 1707-1710.
83. A. Hagen, F. Roessner. Conversion of ethane into aromatic hydrocarbons on zinc containing ZSM-5 zeolites prepared by solid state ion exchange. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 83 (1994) 313-320.
84. G. Onyestyák, D. Kalló, J. Papp Jr. Comparison of hydrosulfurization zeolite catalysts prepared in different ways. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 287-294.
85. H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono, Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites *J. Catal.*, 101 (1986) 12-18.
86. K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, Gallium ion-exchanged zeolite as a selective catalyst for reduction of nitric oxide with hydrocarbons under oxygen-rich conditions. *Catal. Lett.* 17 (1993) 303-308.
87. K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, E. Kikuchi, Selective reduction of nitrogen monoxide with methane or ethane on gallium ion-exchanged ZSM-5 in oxygen-rich atmosphere. *Chem. Lett.* (1993) 229-232.

88. N.S. Gnep, J.Y. Doyemet, A.M. Seco, F. Ramoa Ribeiro, Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons. II Role of gallium species in propane transformation on Ga-HZSM-5 catalyst. *Appl. Catal.*, 43 (1988) 155-166.
89. V.I. Yakerson, T.V. Vasina, L.I. Lafer, V.P. Sytnyk, G.L. Dykh, A.V. Mokhov, O.V. Bragin, Kh. M. Minachev. The properties of zinc and gallium containing pentasil - the catalysts for the aromatization of lower alkanes. *Catal. Lett.* 3 (1989) 339-346.
90. S.B. Abdul Hamid, E.G. Derouane, G. Demortier, J. Riga, M.A. Yarmo, State, activation and migration of gallium in Ga/H-MFI (Si,Al) propane aromatization catalyst. *Appl. Catal. A*, 108 (1994) 85-96.
91. E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, R. V. Dmitriev, O. P. Tkachenko, Kh. M. Minachev. New active sites induced by hydrogen spillover in reduced Pt-Ga/ZSM-5 aromatization catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 77 (1993) 159-164.
92. E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, O. P. Tkachenko, R. V. Dmitriev, Platinum promoting effects in Pt/Ga zeolite Catalysts of lower alkane aromatization. I. Ga and Pt electronic states, dispersion and distribution in zeolite crystals in dependence of preparation techniques. Dynamic effects caused by reaction mixture. *Appl. Catal. A*, 107 (1994) 147-164.
93. V. B. Kazansky, L. M. Kustov, and A. Y. Khodakov. On the nature of active sites for dehydrogenation of saturated hydrocarbons in HZSM-5 Zeolites Modified by Zinc and Gallium Oxides. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 1173-1182.
94. R. Fricke, H. Kosslik, G. Lischke, M. Richter, Incorporation gallium into zeolites: synthesis, properties and catalytic application. *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2303-2405.
95. S. Altwasser, A. Raichle, Y. Traa, J. Witkamp. Preparation of gallium-containing catalysts by solid-state reaction of acidic zeolites with elemental gallium. *Chem. Eng. Technol.*, 27 (2004) 1262-1265.
96. A. Hagen, E. Schneider, A. Kleinert, F. Roessner. Modification of acid supports by solid-state redox reaction. Part 1. Preparation and characterization. *J. Catal.*, 222 (2004) 227-237.

97. G.L. Price, V. Kanazirev. Ga₂O₃/HZSM-5 propane aromatization catalysts: Formation of active centers via solid-state reaction. *J. Catal.*, 126 (1990) 267-278.
98. G.L. Price, V. Kanazirev. The oxidation state of Ga in Ga/ZSM-5 light paraffin aromatization catalysts. *J. Mol. Catal.*, 66 (1991) 115-120.
99. V. Kanazirev, G.L. Price, K.M. Dooley. Preparation of Ga-doped zeolite catalysts via hydrogen induced solid state interaction between Ga₂O₃ and HZSM-5 zeolite. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 277-285.
100. V. Kanazirev, Y. Neinska, T. Tsoncheva, L. Kosova. Properties of indium-containing zeolites prepared by a solid-state reaction. Proc. 9th Int. Zeolite Conf. Montreal, Canada, July 5–10, 1992, vol I. R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy Eds. Butterworth-Heinemann, 1993, pp 461-469.
101. V. Kanazirev, G.L. Price. Activity of Ga, In and Cu modified MFI zeolites for amine reactions. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1935-1942.
102. G.L. Price, V. Kanazirev, K.M. Dooley, V.I. Hart. On the mechanism of propane dehydrocyclization over cation-containing, proton-poor MFI zeolite. *J. Catal.*, 173 (1998) 17-27.
103. V. Kanazirev, G.L. Price, G. Tyuliev. XPS study on the effect of hydrogen treatment on the state of gallium in Ga₂O₃/HZSM-5 mechanically mixed catalyst. *Zeolites*, 12 (1992) 846-850.
104. El-M. El-Malki, R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4611-4622.
105. M. Guisnet, N.S. Gnep, H. Vasques, F.R. Ribeiro. Zn-doped HZSM-5 catalysts for propane aromatization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 321-329.
106. H.-Y. Chen, T. Voskoboynikov, W.M.H. Sachtler. Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 catalysts: Adsorption complexes and their reactivity toward hydrocarbons. *J. Catal.*, 180 (1998) 171-183.
107. A. Seidel, B. Boddenberg. Introducing zinc cations into zeolite Y via the reduction of HY with zinc metal vapour. *Chem. Phys. Lett.*, 249 (1996) 117-122.

108. F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg. Zeolites as matrices for the stabilization of unusual cationic zinc species. *Microporous Mesoporous Mater.*, 24 (1998) 127-131.
109. T.H. Sprang, A. Seidel, M. Wark, F. Rittner, B. Boddenberg. Cadmium ion exchange in zeolite Y by chemical vapour deposition and reaction. *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1429-1432.
110. G.A. Ozin, M.R. Steele, A.J. Holmes, Intrazeolite topotactics MOCVD. 3-dimensional structure-controlled synthesis of II-VI semiconductor nanoclusters. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 999-1010.
111. S. M. T. Almutairi, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen. Structure and reactivity of Zn-modified ZSM-5 zeolites: The importance of clustered cationic Zn complexes. *ASC Catalysis*, 2 (2012) 71-83.
112. M. García-Sánchez, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, P.C. Thüne, X. Rozanska, and R.A. van Santen. Characterization of Ga/HZSM-5 and Ga/HMOR synthesized by chemical vapor deposition of trimethylgallium. *J. Catal.*, 219 (2003) 352–361.
113. P.A. Jacobs, K.U. Leuven. Acid zeolites: An attempt to develop unifying concepts (P. H. Emmett Award Address, 1981). *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 415-440.
114. M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto, N. Katada. Identification and measurements of strong brønsted acid site in ultrastable Y (USY) zeolite. *J. Phys. Chem., B*, 110 (2006) 264-269.
115. T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa. Combined study of IRMS-TPD measurement and DFT calculation on Brønsted acidity and catalytic cracking activity of cation-exchanged Y zeolites. *J. Catal.* 259 (2008) 203-210.
116. N. Katada, M. Niwa. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. *Catal. Surv. Asia* 8 (2004) 161-170.

117. K. Suzuki, Y. Aoyagi, N. Katada, M. Choi, R. Ryoo, M. Niwa. Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica–alumina. *Catal. Today*, 132 (2008) 38-45.
118. H. Kawakami, S. Yoshida, T. Yonezawa. A quantum-chemical approach to the generation of solid acidity in composite metal oxides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 80 (1984) 205-217.
119. I.N. Senchenya, V.B. Kazansky, S. Beran. Quantum chemical study of the effect of the structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging hydroxyl groups. Part 2. *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4857-4859.
120. R. A. van Santen, G. J. Kramer. Reactivity theory of zeolitic broensted acidic sites. *Chem. Rev.* 95 (1995) 637-660.
121. J. Datka, E. Broclawik, B. Gil, M. Sierka. O-H stretching frequencies in NaHX and NaHY zeolites: IR spectroscopic studies and quantum chemical calculations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, (1996) 4643-4646.
122. S. Krishnamurty, S. Pal, R. Vetrivel, A.K. Chandra, A. Goursot, F. Fajula. The influence of the geometric parameters on the electronic properties of faujasite cluster models as derived from density functional theory and Hartree Fock–self consistent field methods. *J. Mol. Catal. A*, 129 (1998) 287-295.
123. A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto. Effects of structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging and terminal hydroxyl groups *Appl. Surf. Sci.*, 130-132 (1998) 555-560.
124. H. V. Brand, L.A. Curtiss, L.E. Iton. Ab initio molecular orbital cluster studies of the zeolite ZSM-5. 1. Proton affinities. *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12773-12782.
125. E. Shustorovich. Chemisorption theory: in search of the elephant *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 183-189.
126. H.A. Bent. An appraisal of valence-bond structures and hybridization in compounds of the first-row elements. *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275-311.

127. S. Beran. Comparison of factors influencing acidity of hydroxyl groups in zeolites: quantum chemical study. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 335-337.
128. A. G. Pelmenshchikov, V.I. Pavlov, G. M. Zhidomirov, S. Beran. Effects of structural and chemical characteristics of zeolites on the properties of their bridging hydroxyl groups. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3325-3327.
129. D. Barthomeuf. Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis. *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1984) 49-71.
130. D.T. Chen, S.B. Sharma, I. Filimonov, J.A. Dumesic. Microcalorimetric studies of zeolite acidity. *Catal. Lett.*, 12 (1992) 201-211.
131. J. B Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall. Research Article. Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2117-2126.
132. C. L. Angell, P. C. Schaffer. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. I. Structural OH groups., *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3463-3470.
133. J. L. White, A. N. Jelli, J. J. Andre, J. J. Fripiat. Perturbation of OH groups in decationated Y-zeolites by physically adsorbed gases. *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 461-475.
134. P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven. Assignment of the hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y. Part 1.-Na-H zeolites *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 69 (1973) 359-372. P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven. Assignment of the hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y. Part 2.- After different pretreatments. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 69 (1973) 373-386.
135. D. Freude, T. Froehlich, M. Hunger, H. Pfeifer, G. Scheler. NMR studies concerning the dehydroxylation of zeolites HY. *Chem. Phys. Lett.*, 98(1983) 263-266.
136. D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, G. Scheler, J. Hoffmann, W. Schmitz. Highly resolved proton magnetic resonance spectra of hydroxyl groups in hydrogen-zeolites. *Chem. Phys. Lett.*, 105 (1984) 427-430.

137. G. Engelhardt, D. Michel. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. John Wiley & Sons, Chichester, U.K. 1987, pp. 357-389.
138. H.G. Karge. IR-spektroskopische Untersuchungen am Molekularsieb *H*-Mordenit. II. Wechselwirkung mit H₂O und NH₃ sowie vergleich mit den zeolithen Faujasit und klinoptilolit. *Z. phys. Chem. Neue Folge.*, 95(1975) 241-254.
139. H. Karge. IR-spektroskopische untersuchungen am molekularsieb *H*-mordenit, I. *Z. phys. Chem. Neue Folge*, 76 (1971) 133-153.
140. H.G. Karge. IR spectroscopic investigations on the molecular sieve H-mordenite. III. Comparison of deammoniated ammonium mordenite and acid exchanged hydrogen mordenite. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 122 (1980) 103-116.
141. F. Moreau, P. Ayrault, N.S. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, M. Guisnet. Influence of Na exchange on the acidic and catalytic properties of an HMOR zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 51(2002) 211-221.
142. K. Hatada, Y. Ono, Y. Ushiki. Infrared spectroscopic study of ZSM-5 zeolites. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 117 (1979) 37-42.
143. P.A. Jacobs, R. von Ballmoos. Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3050-3052.
144. L. M. Kustov, V. B. Kazansky, S. Beran, L. Kubelkova, P. Jiru. Adsorption of carbon monoxide on ZSM-5 zeolites: infrared spectroscopic study and quantum-chemical calculations. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5247-5251.
145. V.L. Zholobenko, L.M. Kustov, V.Yu. Borovkov, V.B. Kazansky. A new type of acidic hydroxyl groups in ZSM-5 zeolite and in mordenite according to diffuse reflectance i.r. spectroscopy. *Zeolites*, 8 (1988) 175-178.
146. H.K. Beyer. "Dealumination Techniques for Zeolites" In: H.G. Karge, J. Weitkamp Eds. *Molecular sieves - science and technology*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, v. 3, pp. 203-255.
147. W. Lutz, E. Loeffler, M. Fechteltord, E. Schreier, R. Bertram. Non-framework aluminium in highly dealuminated γ zeolites generated by steaming or substitution. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1996) 439-446.

148. V. Patzelova, E. Drahoradova, Z. Tvaruskova, U. Lohse. OH groups in hydrothermally treated dealuminated Y zeolites. *Zeolites* 9 (1989) 74-77.
149. J.W. Ward. Thermal decomposition of ammonium Y zeolite. *J. Catal.*, 18 (1970) 348-351.
150. H.A. Szymansky, D.N. Stamires, G.R. Lynch. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites. *J. Opt. Soc. Amer.*, 50 (1960) 1323-1328.
151. J.A. Rabo, P.E. Pickert, D.N. Stamires, J.E. Bogle. Molecular sieve catalysis in hydrocarbon reactions. Act. Deux. Congr. Int.Catalyse. Paris 1960. Editions Technip, V. 2, pp 2055-2075.
152. P. Jacobs, H. K. Beyer. Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites. *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1174-1177.
153. К. Г. Ионе. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск. Наука, Сиб. Отделение. 1982. 272С.
154. G.H. Köhl. The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry. *J. Phys. Chem. Solids*, 38 (1977) 1259-1263.
155. A. Zecchina, C. Otero Arean. Diatomic molecular probes for mid-IR studies of zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 1996, 187-197.
156. К.Г. Ионе, Е.А. Паукштис, В.Н. Мастихин, В.Г. Степенков, Б.К. Нефедов, Э.Н. Юрченко. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, (1981) 1717-1723.
157. Л. М. Кустов, В.Ю. Боровков, В.Б. Казанский. Изучение кислотных центров в цеолитах методом ИК спектроскопии в диффузно-рассеянном свете. IV. Льюисовские кислотные центры в декатионированных цеолитах и их идентификация по спектрам молекулярного водорода, адсорбированного при низких температурах. *Кинетика и катализ*, 25 (1984) 471-477.
158. В. Ю. Боровков. Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете. Дисс. докт. хим. наук. Москва, 1988.

159. Л. М. Кустов, И.В. Мишин В.Ю. Боровков, В.Б. Казанский. Изучение кислотных центров в цеолитах методом ИК спектроскопии в диффузно-рассеянном свете. V. Льюисовские кислотные центры в деалюминированных морденитах и их идентификация по спектрам водорода, адсорбированного при низких температурах. *Кинетика и катализ*, 25 (1984) 724-428.
160. И.Н. Сенченя, Н.Д. Чувылкин, В.Б. Казанский. Квантовохимические исследования механизма дегидроксилирования кристаллических и аморфных алюмосиликатов. *Кинетика и катализ*, 27 (1986) 87-92.
161. R.M. Lago, W.O. Haag, R.J. Mikovsky, D.H. Olson, S.D. Hellring, K.D. Schmitt G.T. Kerr. The nature of the catalytic sites in HZSM-5- activity enhancement. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 677-684.
162. В.Б. Казанский. О механизме дегидроксилирования высококремниевых цеолитов и природе образующихся при этом льюисовских кислых центров. *Кинетика и катализ*, 28 (1987) 557-565.
163. D. Barthomeuf. Basic Zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catal. Rev.* 38 (1996) 521-612.
164. Y. Ono. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. *J. Catal.* 216 (2003) 406-415.
165. J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rymsa. Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives. *Microporous Mesoporous Mater.*, 48 (2001) 255-270.
166. M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco. Characterization of zeolite basicity using probe molecules by means of infrared and solid state NMR spectroscopies. *Catal. Today*, 143 (2009) 293-301.
167. N. Y. Topsoe, F. Joensen, E. G. Derouane. IR studies of the nature of the acid sites of ZSM-5 zeolites modified by steaming. *J. Catal.* 110 (1988) 404-405.
168. W. Zhang, X. Han, X. Liu, X. Bao. The stability of nanosized HZSM-5 zeolite: a high-resolution solid-state NMR study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 50 (2001) 13-23.

169. E. Brunner. Solid state NMR - a powerful tool for the investigation of surface hydroxyl groups in zeolites and their interactions with adsorbed probe molecules. *J. Mol. Struct.* 355 (1995) 61-85.
170. V. Rakić, R. Hercigonja, V. Dondur. CO interaction with zeolites studied by TPD and FTIR: transition-metal ion-exchanged FAU-type zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27 (1999) 27-39.
171. K. Krisna, G.B.F. Seijger, C.M. van den Bleek, M. Makkee, Guido Mul, H.P.A. Calis. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 catalysts prepared by sublimation of FeCl₃ at different temperatures. *Catal. Lett.*, 86 (2003) 121-132.
- 172 R.L. Richardson, S.W. Benson. A Study of the surface acidity of cracking catalyst. *J. Phys. Chem.* 61(1957) 405-411.
173. T. R. Hughes, H.M. White. A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2192-2201.
174. J.W. Ward. The nature of active sites on zeolites: I. The decationated Y zeolite. *J. Catal.* 9 (1967) 225-236.
175. J. W. Ward. The nature of active sites on zeolites: III. The alkali and alkaline earth ion-exchanged forms. *J. Catal.* 10(1968) 34-46.
176. J.W. Ward. A spectroscopic study of the surface of zeolite Y: the adsorption of pyridine. *J. Colloid Interface Sci.* 28 (1968) 269-278.
177. S. Dzwigaj, J. Haber, T. Romotowski. I.r. study of acid centres in type NaMe-Y zeolites (Me=H, Mg, Co). *Zeolites*, 3 (1983) 134-138.
178. Дж. Уорд. Химия цеолиов и катализ на цеолитах (Ред. Дж. Рабо). М. Мир. 1980. Т.1 С. 147.
179. J. Datka, B. Gil, A. Kubacka. Acid properties of NaH-mordenites: Infrared spectroscopic studies of ammonia sorption. *Zeolites*, 15(1995) 501-506.
180. P. Fink, J. Datka. Infrared spectroscopic studies of amination of ZSM-5 zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 85 (1989) 3079-3086.

181. W. Zhang, E. C. Burckle, P. G. Smirniotis. Characterization of the acidity of ultrastable Y, mordenite, and ZSM-12 via NH₃-stepwise temperature programmed desorption and Fourier transform infrared spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 173-185.
182. R.P. Eischens, W.A. Pliskin. The infrared spectra of adsorbed molecules. *Adv. Catal.*, 10 (1958) 1-56.
183. R.R. Ford. Carbon monoxide adsorption on the transition metals. *Adv. Catal.*, 21 (1970) 51-150.
184. P. Hollins. The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species. *Surf. Sci. Rep.*, 16 (1992) 51-94.
185. J.T. Yates Jr. Chemisorption on surfaces - an historical look at a representative adsorbate: carbon monoxide. *Surf. Sci.*, 299-300 (1994) 731-741.
186. K.I. Hadjiivanov, G.N. Vaissilov. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. *Adv. Catal.*, 47 (2002) 307 - 511.
187. H.G.Karge, E. Geide. Vibrational spectroscopy. In: Molecular sieves V. 4. H.G. Karge, J. Weitkamp Eds. Springer, 2004, pp 1-200.
188. H. Knözinger, S. Huber. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 2047-2059.
189. K. Hadjiivanov, P. Massiani, H. Knözinger. Low temperature CO and ¹⁵N₂ adsorption and co-adsorption on alkali cation exchanged EMT zeolites: an FTIR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3831-3838.
190. T. Montanari, P. Kozyra, I. Salla, J. Datka, P. Salagre, G. Busca. Properties of sodium ions in zeolite materials: FT-IR study of the low temperature adsorption of carbon monoxide. *Mater. Chem.*, 16 (2006) 995-1000.
191. C. Lamberti, S. Bordiga, F. Geobaldo, A. Zecchina. Stretching frequencies of cation-CO adducts in alkali-metal exchanged zeolites: An elementary electrostatic approach. *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 3158-3165.

192. B. S. Shete, V. S. Kamble, N. M. Gupta, V. B. Kartha. Adsorption of CO on NaZSM-5 zeolite under moderate temperature and pressure conditions: An FTIR investigation *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 191-198.
193. M. Katoh, T. Yamazaki, S. Ozawa. IR spectroscopic study of adsorption of binary gases over ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* 203(1998) 447-455.
194. G. Turnes Palomino, C. Otero Arean, F. Geobaldo, R. Gabriele, S. Bordiga, A. Zecchina. IR study of CO adsorbed at low temperature on zeolite L. Evidence for an ordered distribution of aluminium atoms. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 189-191.
195. A.M. Ferrari, P. Ugliengo, E. Garrone. *Ab initio* study of the adducts of carbon monoxide with alkaline cations. *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 4129-4139.
196. A. M. Ferrari, K.M. Neyman, N.J. Rösch.. CO interaction with alkali metal cations in zeolites: A density functional model cluster study. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9292-9298.
197. C.L. Angell, P.C. Schaffer. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. II. Adsorbed carbon monoxide., *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1413-1418.
198. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arean. Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 2959-2969.
199. I. Salla, T. Montanari, P. Salagre, Y. Cesteros, G. Busca. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of CO and nitriles on Na-Mordenite: Evidence of a new interaction. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 915-922.
200. G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Martra, G. Leofanti, G. Petrini. Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide. *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 151-172.

201. C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia. XAFS, IR, and UV–Vis study of the Cu^I environment in Cu^I-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 344-360.
202. K. Hadjiivanov, H. Knözinger, M. Mihaylov. FTIR study of CO adsorption on Ni-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2618-2624
203. K. Hadjiivanov, B. Tsyntsarski, Tz. Venkov, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley. New types of polycarbonyls of Co⁺ formed after interaction of CO with Co-ZSM-5: An FTIR spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 243-245.
204. E. Cohen de Lara, Y. Delaval. Infrared spectra of methane adsorbed on NaA, CaA, and NaX zeolites. *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 2180-2181.
205. E. Cohen de Lara, R. Khan, R. Seloudoux. Effect of an electric field on a methane molecule. I. Infrared analysis of methane (CH₄–CD₄) adsorbed in NaA zeolite in the temperature range 150–20 K. *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 2646-2652.
206. E. Cohen de Lara, E. Seloudoux. Study of the temperature dependence of the mobility of methane adsorbed on NaA zeolite using infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79 (1983) 2271-2276.
207. A. Yu. Khodakov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, C. Williams. Infrared spectroscopic study of the interaction of cations in zeolites with simple molecular probes. Part 3.-Adsorption and polarization of methane and ethane on cationic forms of high-silica zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1393-1395.
208. S. Huber, H. Knozinger. FTIR spectroscopic studies of methane adsorption on sodium and cesium containing Y-zeolites. *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 111-116.
209. T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, Y. Ogino. Infrared spectra of methane adsorbed by ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *Langmuir*, 4 (1988) 433-438.
210. A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda. Potential for C–H activation in CH₄ utilizing a CuMFI-Type zeolite as a catalyst. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 7213–7222.

211. H. Forster, M. Schmidt. Molecular motion studies of A₂ molecules encaged in zeolites. *J. Mol. Struct.*, 47 (1978) 339-343.
212. H. Bose, H. Forster and W. Frede. Induced overtones of homonuclear diatomics in zeolitic matrices. *Chem. Phys. Lett.*, 138 (1987) 401-404.
213. K. Beck, H. Pfeifer, B. Staudte. Diffuse reflectance Fourier-transform infrared studies of hydrogen adsorbed on sodium zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 3995-3998.
214. V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, H. G. Karge. Diffuse reflectance IR study of molecular hydrogen and deuterium adsorbed at 77 K on NaA zeolite. Part 1.- Fundamentals, combination and vibrational-rotational modes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 1843-1848.
215. V.B. Kazansky, F.C. Jentoft, H. G. Karge. First observation of vibration-rotation drift spectra of *para*- and *ortho*-hydrogen adsorbed at 77 K on LiX, NaX and CsX zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94 (1998) 1347-1351.
216. L.M. Kustov, V.B. Kazansky. Infrared spectroscopic study of the interaction of cations in zeolites with simple molecular probes. Part 1.—Adsorption of molecular hydrogen on alkaline forms of zeolites as a test for localization sites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2675-2678.
217. A. Yu. Khodakov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, C. Williams. Infrared spectroscopic study of the interactions of cations in zeolites with simple molecular probes. Part 2.—Adsorption and polarization of molecular hydrogen on zeolites containing polyvalent cations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 3251-3253.
218. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, L.M. Kustov. IR diffuse reflectance study of oxide catalysts. Use of molecular hydrogen adsorption as a test for surface active sites 8th Congress on Catalysis. Proceedings. Berlin (west). 2-4 July 1984. Verlag Chemie Weinheim. DECHEMA 1984, V. 3, pp 3-14.
- 219 (a) E. Cohen de Lara. Infrared spectra of nitrogen adsorbed in NaA zeolite. Part 2.-Calculation of the frequency shift of the induced band from adsorption potential

and comparison with experimental data. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77 (1981) 355-360.

(b) E. Cohen de Lara, Y. Delaval. Infrared spectra of nitrogen adsorbed in NaA zeolite. Experimental determination of electrostatic field in the cavities from induced band intensity and comparison with theoretical results. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74 (1978) 790-797.

220. S. A. Zubkov, V. Yu. Borovkov, S. Gagarin, V. D. Kazansky. Infrared study of nitrogen adsorption on alumina. *Chem. Phys. Lett.*, 107 (1984) 337-340.

221. T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, Y. Ogino. Infrared spectra of nitrogen adsorbed on ion-exchanged ZSM-5 zeolite. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 1039-1044.

222. F. Wakabayashi, J.N. Kondo, K. Domen, C. Hirose. Dinitrogen as a probe of acid sites of zeolites. *Catal. Lett.* 21 (1993) 257-264.

223. F. Wakabayashi, J. Kondo, A. Wada, K. Domen, C. Hirose. FT-IR studies of the interaction between zeolitic hydroxyl groups and small molecules. 1. Adsorption of nitrogen on H-mordenite at low temperature. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10761-10768.

224. F. Wakabayashi, J.N. Kondo, K. Domen, C. Hirose. FT-IR study of the interaction of oxygen, argon, helium, nitrogen and xenon with hydroxyl groups in H-Y zeolite at low temperatures. *Microporous Mater.* 8 (1997) 29-37.

225. S. E. Siporin, B. C. McClaine, R. J. Davis. Adsorption of N₂ and CO₂ on zeolite X exchanged with potassium, barium, or lanthanum, *Langmuir*, 19 (2003) 4707-4713.

226. Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, Y. Yoshikawa. Strong adsorption of dinitrogen on copper-ion-exchanged mordenite at room temperature. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 18-20.

227. Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, M. Nagao. Characterization of specific N₂-adsorption site existing on CuZSM-5 type zeolite:

- effect of ion-exchange level on adsorption properties. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2155–2164.
228. G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, F. Geobaldo. Formation of Cu(I)-N₂ adducts at 298 and 77 K in Cu(I)-ZSM-5: An FTIR investigation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (1995) 3285–3290.
229. L. B. McCusker, K. Seff. Crystal structures of fully zinc(II)-exchanged zeolite A, hydrated and partially dehydrated at 600. degree. *C. J. Phys. Chem.* 85(1981) 405-410.
230. E. Dooryhee, C. R. A. Catlow, J. W. Couves, P. J. Maddox, J. M. Thomas. A study of cation environment and movement during dehydration and reduction of nickel-exchanged zeolite Y by x-ray absorption and diffraction. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4514-4521.
231. J.W. Ward. Spectroscopic study of the surface of zeolite Y. II. Infrared spectra of structural hydroxyl groups and adsorbed water on alkali, alkaline earth, and rare earth ion-exchanged zeolites. *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4211-4223.
232. (a) S. Bhatia, J. F. Mathews, N.N. Bakhshi. Nickel zeolite Y catalysts. Catalytic activity for the methanation of carbon monoxide using nickel zeolite Y catalysts. *Acta Phys. Chem.* 24 (1978) 83-88;
- (b) S. Bhatia, N.N. Bakhshi, J.F. Mathews. Characterization and methanation activity of supported nickel catalysts. *Can. J. Chem. Eng.*, 56(5) (1978) 575-581.
233. K. G. Ione, V. N. Romannikov, A. A. Davydov, L. B. Orlova. The peculiarity of the catalytic action of nickel in zeolites of type Y in hydrogenation reactions. *J. Catal.* 57 (1979) 126-135.
234. W. J. Mortier, R. A. Schoonheyat. Surface and solid state chemistry of zeolites. *Prog. Solid State Chem.* 16 (1985) 1-125.
235. L. Riekert. The kinetics of ethylene polymerization in nickel-Y zeolite. *J. Catal.* 19 (1970) 8-14.

236. P.J. Maddox, J. Stachurski, J.M. Thomas. Probing structural changes during the onset of catalytic activity by *in situ* X-ray diffractometry. *Catal. Lett.* 1 (1988) 191-194.
237. H. Herron, Y. Wang, M.M. Eddy, G.D. Stucky, D.E. Cox, K. Moller, T. Bein. Structure and optical properties of cadmium sulfide superclusters in zeolite hosts. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 530-540.
228. M. Wark, H-J. Schwenn, G. Schulz-Ekloff, N. I. Jaeger. Structure, Photoabsorption and reversible reactivity of faujasite-supported dispersions of CdO and SnO₂. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1727-1731.
- 239 M. Wark, H. Kessler, G. Schulz-Ekloff. Growth and reactivity of zinc and cadmium oxide nano-particles in zeolites. *Microporous Mater.* 8 (1997) 241-253.
240. V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, A. Serich, H.G. Karge. Low temperature hydrogen adsorption on sodium forms of faujasites: barometric measurements and drift spectra. *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 251-259.
241. S. Bordiga, D. Scarano, G. Spoto, A. Zechina, C. Lamberti, C. Otero Arean. Infrared study of carbon monoxide adsorption at 77 K on faujasites and ZSM-5 zeolites. *Vib. Spectrosc.*, 5 (1993) 69-74.
242. L.M. Kustov, V. Yu. Borovkov, V.B. Kazansky. Spectra of hydroxyl groups in zeolites in the near-infrared region. *J. Catal.* 72 (1981)149-159.
243. H. Knozinger, P. Ratnasamy. Catalytic Aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17 (1978) 31-70.
244. L.E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4403-4409.
245. L.E. Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2555-2560.
246. X. S. Zhao, G. Q. Lu. Encapsulation of transition metal species into zeolites and molecular sieves as redox catalysts: Part I-preparation and characterisation of

- nanosized TiO₂, CdO and ZnO semiconductor particles anchored in NaY zeolite. *J. Porous. Mater.*, 3 (1996) 61-66.
247. D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3789-3798.
248. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
249. R.P. Eischens, W.A. Pliskin, M.J.D. Low. The infrared spectrum of hydrogen chemisorbed on zinc oxide, *J. Catal.*, 1 (1962) 180–191.
250. Р. Эйшенс, В. Плискин. Катализ. Исследование каталитического окисления СО методом инфракрасной спектроскопии. Труды первого международного конгресса по катализу. Москва. Иностранная Литература, 1960, с.741-748.
251. К.Г. Ионе, Н.Н. Бобров, А.А. Давыдов. Каталитическая активность окисных соединений никеля различной дисперсности. *Кинетика и катализ*, 16 (1975) 1234-1240.
252. А.А. Давыдов. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245С.
253. Л.Б. Орлова, Ю.А. Лохов, К.Г. Ионе, А.А. Давыдов. Исследование состояния никеля в цеолитах по ИК спектрам адсорбированной СО. *Изв. Ан. СССР. Сер. Хим.*, 9 (1979) 1937-1941.
254. H. Förster. Infrared studies of zeolite complexes. in: Spectroscopic and Computational studies on Supramolecular Systems. J.E.D. Davies Ed. Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 29-60.
255. H. Förster, G. Peters. Sorption, separation, and conversion of hydrogen nuclear spin isomers on zeolites, alumina, and silicagel. *J. Colloid Interface Sci.*, 126 (1988) 260-268.
256. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, G.M. Zhidomirov. Nuclear magnetic resonance studies of complexes formed by adsorbed molecules and tetrahedral Co²⁺ and Ni²⁺ ions. *J. Catal.*, 39 (1975) 205-212.

257. V.B. Kazansky, A.I. Serykh, R.A. van Santen, B.G. Anderson. On the nature of the sites of dihydrogen molecular and dissociative adsorption in ZnHZSM-5. II. Effects of sulfidation. *Catal. Lett.*, 74 (2001) 55-59.
258. T. Mole, J.R. Anderson, G. Creer. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts. *Appl. Catal.*, 17 (1985) 141-154.
259. J.A. Biscardi, G.D. Meitzner, E. Iglesia. Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts. *J. Catal.* 179(1998) 192-202.
260. A. Hagen, E. Schneider, M. Benter, A. Krogh, A. Kleinert, F. Roessner. Modification of acid supports by solid-state redox reaction Part II. Acid and catalytic properties. *J. Catal.*, 226 (2004) 171-182.
261. H. Berndt, G. Lietz, B. Lücke, J. Völter. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics I. Acidity and activity. *Appl. Catal. A*, 146 (1996) 351-363.
262. J. Heemsoth, E. Tegeler, F. Roessner, A. Hagen. Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by a solid-state reaction of zinc metal with Brønsted acid sites of the zeolite. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 46 (2001) 185-190.
263. J.A. Biscardi, E. Iglesia. Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5. *Catal. Today*, 31 (1996) 207-231.
264. H. Berndt, G. Lietz, J. Völter. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics II. Nature of the active sites and their activation. *Appl. Catal. A*, 146 (1996) 365-379.
265. R.A. van Santen, G.M. Zhidomirov. Reactivity theory of zinc cation species in zeolites. Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices: From science to applications. (NATO Science series II). G. Genti, B. Wichterlowa, A.T. Bell Eds. Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 187-204.

266. A.L. Yakovlev, A.A. Shubin, G.M. Zhidomirov, R.A. van Santen. DFT study of oxygen-bridged Zn^{2+} ion pairs in Zn/ZSM-5 zeolites. *Catal. Lett.*, 70 (2000) 175-181.
267. J. Penzien, A. Abraham, J. A. van Bokhoven, A. Jentiys, T. E. Müller, C. Sievers, J.A. Lercher. Generation and characterization of well-defined Zn^{2+} lewis acid sites in ion exchanged zeolite BEA. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4116-4126.
268. M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell. Theoretical studies of the coordination and stability of divalent cations in ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9987-9992.
269. Л.М. Кустов, В.Л. Жолобенко, Д.А. Кондратьев, В.Б. Казанский. Цеолит HZSM-5, модифицированный оксидом цинка: Изучение центров активации водорода и низших парафинов. *Докл АН СССР*, 300 (1988) 392-396.
270. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, A.I. Serikh, R.A. van Santen, B.G. Anderson. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation. *Catal. Lett.*, 66 (2000) 39-47.
271. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, A.I. Serykh, R.A. van Santen, P. Stobbelaar. On the role of zinc oxide nanometric clusters in preparation of ZnNaY zeolite by ion exchange. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2881-2886.
272. M.V. Frash, R.A. van Santen. Activation of ethane in Zn-exchanged zeolites: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 1085-1089.
273. (a) Yu.G. Kolyagin, V.V. Ordonsky, Y.Z. Khimyak, A.I. Rebrov, F. Fajula, I.I. Ivanova. Initial stages of propane activation over Zn/MFI catalyst studied by in situ NMR and IR spectroscopic techniques. *J. Catal.*, 238 (2006) 122-133.
- (b) I.I. Ivanova., Y.G. Kolyagin , V.V. Ordonsky, E.V. Asachenko, E.M. Pasyukova, Y.A. Pirogov. Surface species formed during propane aromatization over Zn/MFI catalyst as determined by in situ spectroscopic techniques. *J. Mol. Catal. A*, 305 (2009) 47-53.

274. G. Ghiotti, A. Chiorino, F. Boccuzzi. Surface chemistry and electronic effects of H₂ (D₂) on two different microcrystalline ZnO powders. *Surf. Sci.*, 287-288 (1993) 228-234.
275. V. Капко, C. Dawson, M. M. J. Treacy, M. F. Thorpe. Flexibility of ideal zeolite frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 8531–8541.
276. В.Б. Казанский, А. И. Серых, А.Т. Беллю ИК спектры диффузного отражения метана, адсорбированного на цеолитах NaZSM-5 и HZSM-5. *Кинетика и катализ*, 43 (2002) 453-460.
277. V.B. Kazansky, E.A. Pidko. Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2103-2108.
- 278 E.A. Pidko, R.A. van Santen. Activation of Light Alkanes over Zinc Species Stabilized in ZSM-5 Zeolite: A Comprehensive DFT Study. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2643-2655.
279. G.M. Zhidomirov, A.A. Shubin, V.B. Kazansky, R.A. van Santen. Spectroscopic identification of adsorption properties of Zn²⁺ ions at cationic positions of high-silica zeolites with distant placing of aluminium ions. *Theor. Chem. Acc.*, 114 (2005) 90–96.
280. Yu. G. Kolyagin, I.I. Ivanova, Yu. A. Pirogov. ¹H and ¹³C MAS NMR studies of light alkanes activation over MFI zeolite modified by Zn vapour. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 35 (2009) 104–112.
281. D. Kallo, Gy. Onyestyak. Deactivation and Stabilization of Late Transition Metal Zeolite Catalysts for Acetylene Hydration. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 34 (1987) 605-612.
282. J. Bandiera, Y. Ben Taarit. Ethane conversion: Kinetic evidence for the competition of consecutive steps for the same active centre. *Appl. Catal. A*, 152 (1997) 43-51.

283. А.А. Дергачев. Превращения низкомолекулярных углеводородов и алкилбензолов состава C₈ на высококремнеземных цеолитах различной структуры. Дисс. докт. хим. наук. Москва, 1995.
284. В. McCusker and К. Sheff. Cadmium(I) and dicadmium(I). Crystal structures of cadmium(II)-exchanged zeolite A evacuated at 500.degree.C and of its cadmium sorption complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5235-5239.
285. S.B. Jang, U.S. Kim, Y. Kim and K. Seff. Crystal structures of fully dehydrated Cd(II)-exchanged zeolite A and of its cadmium sorption complex containing Cd²⁺, Cd⁺, Cd₂²⁺, and Cd₂⁰. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3796-3800.
286. A. Goldbach, P.D. Barker, P.A. Anderson and P. Edwards. The clusters Cd₂²⁺ and Cd₄²⁺ in zeolite A. *Chem. Phys. Lett.*, 292 (1998) 137-142.
287. T. Sprang, A. Seidel, M. Wark, F. Rittner and B. Boddenberg. Cadmium ion exchange in zeolite Y by chemical vapour deposition and reaction. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) (7), p. 1429-1432.
288. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., New York, 1950. P. 595.
289. M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa. Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1272-1273.
290. M. Iwamoto, H. Hamada. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catal. Today*, 10 (1991) 57-71.
291. M. Occhiuzzi, G. Fierro, G. Ferraris, G. Moretti. Unusual Complete Reduction of Cu²⁺ Species in Cu-ZSM-5 Zeolites under Vacuum Treatment at High Temperatur. *Chem. Mater.* 24 (2012) 2022-2031.
292. T. Beutel, J. Sárkány, G.-D. Lei, J. Y. Yan, and W. M. H. Sachtler. Redox Chemistry of Cu/ZSM-5. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 845-851.

293. K. Hadjiivanov[□], H. Knözinger. FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Cu-ZSM-5: Evidence of the Formation of $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$ Species. *J. Catal.*, 191, (2000) 480-485.
294. J.-P Jolivet. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. J. Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, U.K., 2000; pp 78–80.
295. G. Fierro, G. Ferraris, G. Moretti. CuO nanoparticles entrapped in MFI framework: Investigation of textural, magnetic and catalytic properties of Cu-ZSM-5 and Cu-S-1 catalysts. *Appl. Catal. B*, 91 (2009) 499–506.
296. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3727-3730.
297. H. J. Jong, W. K. Hall, J.L. d'Itri. Redox behavior of CuZSM-5 catalysts: FTIR investigations of reactions of adsorbed NO and CO. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9416-9420.
298. S. C. Larsen, A. Aylor, A. Bell J.A. Reimer. Electron paramagnetic resonance studies of copper ion-exchanged ZSM-5. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11533-11540.
299. M. Lo Jacono, G. Fierro, R. Dragone, X. Feng, J. d'Itri, W. K. Hall. Zeolite chemistry of CuZSM-5 revisited. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 1979-1984.
300. A.V. Kucherov 1, H.G. Karge, R. Schlögl. Quantitative ESR study of the CuH-ZSM-5 system: influence of preparation and pretreatment techniques on the valence state of copper. *Microporous Mesoporous Mater.*, 25 (1998) 7-14.
301. P. Da Costa, B. Moden, G.D. Meitzner, D.K. Lee, E. Iglesia. Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu-ZSM5. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 4590-4601.
302. Y. Teraoka, C. Tai, H.Ogawa, H. Furukawa, S. Kagawa. Characterization and NO decomposition activity of Cu-MFI zeolite in relation to redox behavior. *Appl. Catal. A*, 200 (2000) 167-176.

303. M.C.N.A. de Carvalho, F.B. Passos, M. Schmal. The behavior of Cu/ZSM-5 in the oxide and reduced form in the presence of NO and methanol. *Appl. Catal. A*, 193 (2000) 265-276.
304. M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R.A. Schoonheydt. Identification of Cu(II) coordination structures in Cu-ZSM-5, based on a DFT/*ab initio* assignment of the EPR spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 2135–2144.
305. E.S. Shpiro, W. Gruenert, R.W. Joyner, G.N. Baeva. Nature, distribution and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: an XPS/XAES study. *Catal. Lett.* 24 (1994) 159-169.
306. M.H. Groothaert, J.A.. van Bokhoven, A. A. Battiston, B.M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. Bis(μ -oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: A combined in situ XAFS, UV–Vis–Near-IR, and kinetic study. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 7629-7640.
307. B.R. Goodman, W.F. Schneider, K.C. Hass, J.B. Adams. Theoretical analysis of oxygen-bridged Cu pairs in Cu-exchanged zeolites. *Catal. Lett.*, 56 (1998) 183-188.
308. P. Vanelderen, R.G. Hadt, P.J. Smeets, E.I. Solomon, R.A. Schoonheydt, B.F. Sels. Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation. *J. Catal.*, 284 (2011) 157–164.
309. C. Prestipino, G. Berlier, F.X. Llabrés i Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Turnes Palomino T. Yamamoto, C. Lamberti. An in situ temperature dependent IR, EPR and high resolution XANES study on the NO/Cu⁺–ZSM-5 interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 363 (2002) 389–396.
310. В.Ф. Ануфриенко, С.А. Яшник, Н.Н. Булгаков, Т.В. Ларина, Н.Т. Васенин, З.Р. Исмагилов. Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО. *ДАН*, 392 (2003) 67-71.
311. Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, V.F. Anufrienko, T.V. Larina, N.T. Vasenin, N.N. Bulgakov, S.V. Vosel, L.T. Tsykoza. Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts. *Appl. Surf. Sci.* 226 (2004) 88-93.

312. J. Dedecek and B. Wichterlova. Siting and redox behavior of Cu ions in CuH-ZSM-5 zeolites. Cu⁺ photoluminescence study. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5721-5727.
313. J. Dedecek, B. Wichterlova. Role of hydrated Cu ion complexes and aluminum distribution in the framework on the Cu ion siting in ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 10233-10240.
314. J. Dedecek, B. Wichterlova. Geometry of the Cu⁺ 540 nm luminescence centres in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 629-637.
315. M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H.H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, M.A.; Fox, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5744-5750.
316. P. Kumashiro, Y. Kuroda and M. Nagao. New analysis of oxidation state and coordination environment of copper ion-exchanged in ZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 89-96.
317. Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, M. Nagao, H. Kobayashi. 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1383-1390.
318. C. Lamberti, S. Bordiga, F. Bonino, G. Berlier, L. Capello, F.D'Acapito, F.X. Llabres i Xamena, A. Zecchina. Determination of the oxidation and coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy *in situ* or in *operando* conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 4502-4509.
319. S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Psaro, R. Ugo, G. Moretti. Irreversible dinitrogen adsorption on Cu-ZSM-5 catalysts and *in situ* IR identification of the NO decomposition sites. *Chem. Commun.*, (1997) 1909-1910.
320. S. Recchia, C. Dossi, R. Psaro, A. Fusi, R. Ugo. Dinitrogen irreversible adsorption on overexchanged Cu-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 13326-13332.

321. G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro, M.L. Jacono, S. Morpurgo, M.Faticanti. Dimeric Cu(I) species in Cu-ZSM-5 catalysts: the active sites for the NO decomposition. *J. Catal.*, 232 (2005) 476-487.
322. X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sadupe, C. M. Zicovich-Wilson, E. Gribov, G. Spoto, C. Busco, P. Uglengo. Can Cu⁺-exchanged zeolites store molecular hydrogen? An ab-initio periodic study compared with low-temperature FTIR. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 8278-8286.
323. J. Szanyi, M. T. Paffettio FTIR investigation of the co-adsorption of acetonitrile and carbon monoxide on Cu-ZSM-5. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 5165-5175.
324. (a) A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 (1998) 3098-3100.
- (b) A.D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372-1377.
- (c) A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648-5652.
325. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.02), Gaussian, Inc., Wallingfort, CT, 2004.
326. G. Sean McGrady, G. Gemma Guilera. The multifarious world of transition metal hydrides. *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 383-392.

327. H. S. Plitt, M. R. Bär, R. Ahlrichs and H. Schnöckel. $[\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2)\text{Cl}]$, a Model Compound for H_2 Complexes. Ab initio calculations and identification by IR spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 832-834.
328. М. В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. Москва-Ленинград. Гостехтеоретиздат. Т. 1-2.
329. V.F. Mentzen, G. Bergeret. Crystallographic Determination of the Positions of the Copper Cations in Zeolite MFI. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12512-12516.
330. J. D. Poll and J. L. Hunt. On the theory of the Stark shifts of the rotational–vibrational levels of the hydrogen molecule and its isotopes produced by a point charge. I: H_2 , D_2 , and T_2 . *Can. J. Phys.*, 63 (1985) 84-93.
331. H.S. Plitt, H. Schnöckel, M. Bär und R. Ahlrichs. Matrix-untersuchungen zu monomerem Kupfer(I)-chlorid und seinen komplexen mit N_2 und PN IR-spektroskopische nachweise und ab-initio rechnungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 607 (1992) 45-51.
332. V.Yu Borovkov, M. Jiang, Y. Fu. Investigation of copper carbonyl species formed upon CO adsorption on copper-exchanged zeolites by diffuse reflectance FTIR. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5010-5019.
333. L. Rodríguez-Santiago, M. Sierka, V. Branchadell, M. Sodupe, J. Sauer. Coordination of Cu^+ ions to zeolite frameworks strongly enhances their ability to bind NO_2 . An ab initio density functional study. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1545-1551.
334. X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe. On the NO decomposition by Cu–ZSM-5 through the $\text{ZCu}(\text{NO}_2)(\text{NO})$ or $\text{ZCu}(\text{N}_2\text{O}_3)$ intermediates. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1372-1379.
335. N. Tajima, M. Hashimoto, F. Toyama, A.M. El-Nahas, K. Hirao. A theoretical study on the catalysis of Cu-exchanged zeolite for the decomposition of nitric oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 3823-3830.

336. B.L. Trout, A.K. Chakraborty, A.T. Bell. Analysis of the thermochemistry of NO_x decomposition over CuZSM-5 based on quantum chemical and statistical mechanical calculations. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 17582-17592.
337. A. Sierraalta, R. Anez, M.-R. Brussin. Theoretical study of NO₂ adsorption on a transition-metal zeolite model. *J. Catal.*, 205 (2002) 107-114.
338. X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe. Theoretical study of the structure of ZCu(NO₂)(NO). A proposed intermediate in the NO_x decomposition by Cu-ZSM-5. *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 3225-3230.
339. D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lowton, W.M. Meier. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2238-2243.
340. S. Morpurgo, G. Moretti, M. Bossa. A computational study on N₂ adsorption in Cu-ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 417-424.
341. A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, Y. Kuroda. New information related to the adsorption model of N₂ on CuMFI at room temperature. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 16701-16705.
342. X. Feng, W.K. Hall. On the unusual stability of overexchanged FeZSM-5. *Catal. Lett.*, 41 (1996) 45-46.
343. H. Y.Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler. Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 catalysts: Adsorption complexes and their reactivity toward hydrocarbons. *J. Catal.*, 180 (1998) 171-183.
344. Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. *Microporous Mesoporous Mater.*, 30 (1999) 3-41.
345. Y. Lee, J.N. Armor. Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchange zeolites. *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 239-256.
346. M. Mihaylov, K. Hadjiivanov. Redox couples in the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons over Co-ZSM-5 and Ni-ZSM-5 catalysts: an FT-IR study. *Chem. Commun.*, (2004) 2200-2201.

347. A.D. Allen, C.V. Senoff. Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes. *Chem. Commun.*, 1965, 621–622.
348. H. Huber, E.P. Kündig, M. Moscovits, G.A. Ozin. Binary transition metal dinitrogen complexes. I. Matrix infrared and Raman spectra, structure and bonding of Ni(N₂)_n and Pd(N₂)_m (n = 1–4 and m = 1–3). *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 332–344.
349. H.-J. Himmel, L. Manceron. Ni(N₂)₄ revisited: an analysis of the Ni–N₂ bonding properties of this benchmark system on the basis of UV/Vis, IR and Raman spectroscopy. *Dalton Trans.*, 2005, 2615–2623.
350. A.J. Bridgeman, O.M. Wilkin, N.A. Young. Dinitrogen bonding modes to molecular nickel(II) halides: a matrix isolation IR and DFT study. *Inorg. Chem. Commun.*, 3 (2000) 681–684.
351. Локшин Б.В., Гринвальд И.И. Взаимодействие металлоорганических соединений с малыми молекулами при низких температурах. *Металлоорганическая химия.*, 2 (1989) 118–127.
352. J.A. Anderson, L. Daza, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo. Influence of preparation method on the characteristics of nickel/sepiolite catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 3651–3657.
353. T.C. Sheng, B. Rebenstorf. Fourier transform infrared study of coordinatively unsaturated surface compounds of Co, Ni, and Cu on silica gel. The influence of concentration and combination of metals and the effects of fluorination of the silica gel. *Langmuir*, 7 (1991) 2659.
354. K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, N. Abadjieva, D. Klissurski. Characterization of Ni/TiO₂ catalysts prepared by successive adsorption–reduction of Ni²⁺ ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 3711–3716.
355. H. Lausch, V. Moerke, F. Vogt, H. Bremer. Untersuchungen an oxidischen Katalysatoren. XXXIV. Redoxverhalten des nickels in NiNaY-zeolithen 1. Reduzierbarkeit und reoxydierbarkeit von Nickel in NiNaY-zeolithen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 499 (1983) 213–222.

356. J.B. Peri. Infra-red studies of carbon monoxide and hydrocarbons adsorbed on silica-supported nickel. *Discuss. Faraday Soc.*, 41 (1966) 121-134.
357. N. Sheppard, T.T. Nguyen. The Vibrational Spectra of Carbon Monoxide chemisorbed on the surfaces for metal catalysis - a suggested scheme of interpretation. In: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, v. 5, pp 67-148. R. J. H. Clark and R. E. Hester, Eds.; Heyden, London, Philadelphia, Rheine 1978.
358. K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, V. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions. *J. Catal.*, 185 (1999) 314-323.
359. P.H. Kasai, R.J. Bishop Jr., D. McLeod Jr. Ligand effects on the redox reactions in nickel- and copper-exchanged zeolites. *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 279-285.
360. H.A. Aleksandrov, V.R. Zdravkova, M.Y. Mihaylov, P.St. Petkov, G.N. Vayssilov, K.I. Hadjiivanov. Precise identification of the infrared bands of the polycarbonyl complexes on Ni-MOR zeolite by ¹²C¹⁶O–¹³C¹⁸O co-adsorption and computational modeling. *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 22823-22831.
361. L. Bonneviot, F.X. Cai, M. Che, M. Kermarec, O. Legendre, C. Lepetit, D. Olivier. Preparation of mono- or zerovalent nickel by single or successive one-electron-transfer steps in the photoreduction of silica-supported nickel catalysts. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5912-5921.
362. M. Kermarec, C. Lepetit, F.X. Cai, D. Olivier. Characterization of supported Ni¹CO(TAP)_n (n < 3) complexes by the CO stretching vibration. Electron-donating effect of trialkylphosphine ligands. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85 (1989) 1991-2000.
363. P. Pelikan, R. Boka. Geometric and electronic factors of dinitrogen activation on transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 55-112.
364. Rao. K. Mohana, G. Spoto, A. Zecchina. IR investigation of nickel tetracarbonyl interaction with silicalite, ZSM-5, zeolite-Y and .gamma.-alumina. *Langmuir*, 5 (1989) 319-325.

365. M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, H. Knözinger. Formation of Ni(CO)₄ during the interaction between CO and silica-supported nickel catalyst: an FTIR spectroscopic study. *Catal. Lett.*, 76 (2001) 59-63.
366. M. Kermarec, D. Olivier, M. Richard, M. Che, F. Bozon-Verduraz. Electron paramagnetic resonance and infrared studies of the genesis and reactivity toward carbon monoxide of nickel(1+) ions in a NiCa-X zeolite. *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2818-2827.
367. V.B. Kazansky, A.I. Serykh, A.T. Bell. Siting of Co²⁺ ions in cobalt-modified high-silica zeolites probed by low-temperature molecular hydrogen adsorption. *Catal. Lett.*, 83 (2002) 191-199.
368. V. Zdravkova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov. Coordination of two N₂ molecules to one Ni⁺ site in Ni-ZSM-5: An FTIR spectroscopy study. *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 12706-12711.
369. H. Morkoç, Handbook of nitride semiconductors and devices, v. 3. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2009. 845 P.
370. Properties of Gallium Arsenide. M.R. Brozel, G.E. Stillman Eds. IEE/INSPEC, Institution of Electrical Engineers, London, 1996. 581 P.
371. L. Binet, D. Gourier. Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃. *J. Phys. Chem. Solids*, 59 (1998) 1241–1249.
372. D.S. Ginly, C. Bright. Transparent conducting oxides. *Mater. Res. Soc. Bull.*, 25 (2000) 15–18.
373. M. Fleischer, H. Meixner. Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films. *Sens. Actuators B*, 6 (1992) 257–261.
374. R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner. In situ infrared emission spectroscopic study of the adsorption of H₂O and hydrogen-containing gases on Ga₂O₃ gas sensors. *Sens. Actuators B*, 68 (2000) 151–156.
375. T. Weh, J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner. On the mechanism of hydrogen sensing with SiO₂ modified high temperature Ga₂O₃ sensors. *Sens. Actuators B*, 78 (2001) 202–207.

376. A. Trinchi, S. Kaciulis, L. Pandolfi, M.K. Ghantasala, Y.X. Li, W. Wlodarski, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri. Characterization of Ga₂O₃ based MRISiC hydrogen gas sensors. *Sens. Actuators B*, 103 (2004) 129–135.
377. R. Gregory, A.J. Kolombos, US Patent 4 056 575 (1977).
378. S.N. Bulford, E.E. Davies, US Patent 4 157 356 (1979).
379. T. Yashima, T. Sasaki, K. Takahashi, S. Wantanabe, S. Mamba. Conversion of butane into liquid hydrocarbons on zeolite catalysts. *J. Jpn. Pet. Inst.*, 31 (1988) 154-162.
380. N.S. Gnep, J.Y. Doyement, M. Guisnet. Role of gallium species on the dehydrocyclodimerization of propane on ZSM5 catalysts. *J. Mol. Catal.*, 45 (1988) 281-284.
381. J. Yao, R. Le van Mao, L. Dufresne. Conversion of n-butane into BTX aromatics on new hybrid catalysts. *Appl. Catal.*, 65 (1990) 175-188.
382. R. Le Van Mao, R. Carli, J. Yao, V. Ragaini. Catalysts for the aromatization of n-butane prepared by surface-contact transfer of gallium onto ZSM-5 zeolite particles. *Catal. Lett.*, 16 (1992) 43-52.
383. E. Iglesia, J.E. Baumgartner, G.L. Price. Kinetic coupling and hydrogen surface fugacities in heterogeneous catalysis: I. Alkane reactions on Te/NaX, H-ZSM5, and Ga/H-ZSM-5. *J. Catal.*, 134 (1992) 549-571.
384. K.M. Dooley, C. Chang, G.L. Price. Effects of pretreatments on state of gallium and aromatization activity of gallium/ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A*, 84(1992) 17-30.
385. M. Guisnet, N.S. Gnep, F. Alario. Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts. *Appl. Catal. A*, 89 (1992) 1-30.
386. Y. Ono. Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34 (1992) 179-226.
387. P. Meriaudeau, S.B. Abdul Hamid, C. Naccache. Propane Conversion on Ga-HZSM-5: Effect of aging on the dehydrogenating and acid functions using pyridine as an IR probe. *J. Catal.*, 139 (1993) 679-682.

388. G.D. Meitzner, E. Iglesia, J.E. Baumgartner, E.S. Huang. The chemical state of gallium in working alkane dehydrocyclodimerization catalysts. *In situ* gallium K-edge X-ray absorption spectroscopy. *J. Catal.*, 140 (1993) 209-225.
389. B.S. Kwak, W.M.H. Sachtler. Characterization and testing of Ga/HZSM-5 prepared by sublimation of GaCl₃ into HZSM-5. *J. Catal.*, 141 (1993) 729-732.
390. E. Iglesia, J.E. Baumgartner. Hydrogen transfer and activation of propane and methane on ZSM5-based catalysts. *Catal. Lett.*, 21 (1993) 55-70.
391. G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso. Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 36 (1994) 271-304.
392. B.S. Kwak, W.M.H. Sachtler. Effect of Ga/proton balance in Ga/HZSM-5 catalysts on C₃ conversion to aromatics. *J. Catal.* 145 (1994) 456-463.
393. M. Barre, N.S. Gnep, P. Magnoux, S. Sansare, V.R. Choudhary, M. Guisnet. Ga₂O₃/HZSM5 propane aromatization catalysts. Influence of the hydrogen pretreatment on the acid and redox functions. *Catal. Lett.*, 21 (1993) 275-281.
394. I.I. Ivanova, N. Blom, S.B. Abdul Hamid, E.G. Derouane. The effect of propane activation over Ga-modified H-ZS M-5 catalysts. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 113 (1994) 454-458.
395. P. Meriaudeau, G. Sapaly, G. Wicker, C. Naccache. Revisiting Ga₂O₃/H-ZSM-5 propane aromatization catalysts. *Catal. Lett.*, 27 (1994) 143-148.
396. E.G. Derouane, S.B. Abdul Hamid, I.I. Ivanova, N. Blom, P.E. Hojlund-Nielsen. Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts. *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 371-400.
397. G. Buckles, G.J. Hutchings. Evidence for the reversible formation of a catalytic active site for propane aromatization for Ga₂O₃/H-ZSM-5. *Catal. Lett.*, 27 (1994) 361-367.

398. J. A. Johnson, J. A. Weiszmann, G. K. Hilder, A. H. P. Hall. Cyclar process for aromatization of LPG. NPRA Annual meeting, March 25-27 1984, San Antonio, TX., AM 84-85.
399. J.R. Mowry, R.F. Anderson, J.A. Johnson. Process makes aromatics from LPG. *Oil Gas J.*, 83 (1985) 128-131.
400. E. Kikuchi, K. Yogo. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere. *Catal. Today*, 22 (1994) 73-86.
401. I. Takahara, M. Saito. Promoting effects of carbon dioxide on dehydrogenation of propane over a SiO₂-supported Cr₂O₃ catalyst. *Chem. Lett.* (1996) 973-974.
402. I. Takahara, W.C. Chang, N. Mimura, M. Saito. Promoting effects of CO₂ on dehydrogenation of propane over a SiO₂-supported Cr₂O₃ catalyst. *Catal. Today*, 45 (1998) 55-59.
403. K. Nakagawa, M. Okamura, N. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi. Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide. *Chem. Commun.*, (1998) 1025-1026.
404. K. Nakagawa, C. Kajita, Y. Ide, M. Okamura, M. Kato, H. Kasuya, N. Ikenaga, T. Kobayashi, T. Suzuki. Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation and aromatization of ethane over gallium-loaded catalysts. *Catal. Lett.*, 64 (2000) 215-221.
405. K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N.-O. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, T. Suzuki. Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts. *J. Catal.*, 203 (2001) 87-93.
406. H.Y. Li, Y.H. Yue, C.X. Miao, Z.K. Xie, W.M. Hua, Z. Gao. Dehydrogenation of ethylbenzene and propane over Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts in the presence of CO₂. *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1317-1322.
407. P. Michorczyk, J. Ogonowski. Dehydrogenation of propane to propene over gallium oxide in the presence of CO₂. *Appl. Catal. A.*, 251 (2003) 425-433.

408. P. Michorczyk, K. Gora-Marek, J. Ogonowski. Dehydrogenation of propane in the presence and absence of CO₂ over β -Ga₂O₃ supported chromium oxide catalysts. *Catal. Lett.*, 109 (2006) 195-198.
409. M. Saito, S. Watanabe, I. Takahara, M. Inaba, K. Murata. Dehydrogenation of propane over a silica-supported gallium oxide catalyst. *Catal. Lett.*, 89 (2003) 213-217.
410. B. Zheng, W.M. Hua, Y.H. Yue, Z. Gao. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *J. Catal.*, 232 (2005) 143-151.
411. B.J. Xu, B. Zheng, W.M. Hua, Y.H. Yue, Z. Gao. Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over supported gallium oxide catalysts. *J. Catal.*, 239 (2006) 470-477.
412. B.J. Xu, T.B. Li, B. Zheng, W.M. Hua, Y.H. Yue, Z. Gao. Enhanced stability of HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation by dealumination. *Catal. Lett.*, 119 (2007) 283-288.
413. M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada. Ga₂O₃/Al₂O₃ prepared by sol-gel method as a highly active metal oxide-based catalyst for NO reduction by propene in the presence of oxygen, H₂O and SO₂. *Chem. Lett.*, (1998) 181-182.
414. Y. Li, J.N. Armor. Selective catalytic reduction of NO with methane on gallium catalysts. *J. Catal.*, 145 (1994) 1-9.
415. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yosida, T. Hattori. Alumina-supported gallium oxide catalysts for NO selective reduction: Influence of the local structure of surface gallium oxide species on the catalytic activity. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1542-1549.
416. M. Inoue, N. Inoue, T. Yasuda, T. Takeguchi, S. Iwamoto. DeNO_x reaction with methane on the gamma-Ga₂O₃-Al₂O₃ solid solutions prepared by the glykothermal method. Mass and charge transport in inorganic materials: Fundamentals to devices: Proceedings of the International Conference on "Mass and charge transport in inorganic materials - Fundamentals to devices", Lido Die Jesolo,

Venice, Italy, May 28 - June 2, 2000. P. Vincenzini and V. Buscaglia Eds. Techna. Faenza 2000. p. 1421-1426.

417. P. Meriaudeau, C. Naccache. The role of Ga_2O_3 and proton acidity on the dehydrogenating activity of Ga_2O_3 -HZSM-5 catalysts: evidence of a bifunctional mechanism. *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) L31-L36.

418. E. Iglesia, D.G. Barton, J.A. Biscardi, M.J.L. Gines, S.L. Soled. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. *Catal. Today*, 38 (1997) 339-360.

419. А.Ю. Ходаков, Л.М. Кустов, В.Б. Казанский. О природе электроноакцепторных центров цеолитов HZSM-5, модифицированных оксидом галлия, - катализаторов ароматизации низших парафинов. *Докл. АН СССР*, 305 (4) (1989) 917-920.

420. V. Kanazirev, R. Dimitrova, G. L. Price, A. Yu. Khodakov, L. M. Kustov, V. B. Kazansky. IR study of the active sites formed by H_2 treatment of Ga/HZSM-5 catalysts. *J. Mol. Catal.*, 70 (1991) 111-117.

421. О.П. Ткаченко, Е.С. Шпиро, Т.В. Васина, А.В. Преображенский, О.В. Брагин, Х.М. Миначев. Распределение Ga в матрице пентасила и его влияние на каталитические свойства Ga/НЦВМ в ароматизации пропана. *Докл. АН СССР*, 314 (1991) 668-673.

422. V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, N. Rane, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen. On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by Zn^{2+} and Ga^{1+} cations. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 3088-3092.

423. V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen. DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced Ga/ZSM-5 prepared by impregnation: I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for reduced gallium ions. *J. Catal.*, 227(2004) 263-269.

424. N. Rane, A.R. Overweg, V.B. Kazansky, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen. Characterization and reactivity of Ga^+ and GaO^+ cations in zeolite ZSM-5. *J. Catal.*, 239 (2) (2006) 478-485.

- 425 E.J.M. Hensen, M. Garcia-Sanchez, N. Rane, P.C.M.M. Magusin, P. Liu, K. Chao, R.A. van Santen. In situ Ga K edge XANES study of the activation of Ga/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of trimethylgallium. *Catal. Lett.*, 101 (2005) 79-85.
426. И.Р. Субботина, Н.А. Соколова, И.В. Кузьмин, Г.М. Жидомиров, В.Б. Казанский. Адсорбционные свойства модифицированного галлием цеолита ZSM-5 после окислительной обработки по данным ИК спектроскопии диффузного отражения и квантово-химических расчетов. I. Взаимодействие с водородом и этаном. *Кинетика и катализ*, 48 (2007) 785-791.
427. И.Р. Субботина, Н.А. Соколова, И.В. Кузьмин, А.А. Шубин, Г.М. Жидомиров, В.Б. Казанский. Адсорбционные свойства модифицированного галлием цеолита ZSM-5 после окислительной обработки по данным ИК спектроскопии диффузного отражения и квантово-химических расчетов. II. Взаимодействие с СО и водой. *Кинетика и катализ*, 49 (2008) 159-163.
428. V.D.O. Rodrigues, J.-G. Eon, A. C. Faro. Correlations between dispersion, acidity, reducibility, and propane aromatization activity of gallium species supported on HZSM5 zeolites. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 4557–4567.
429. A.C. Faro, V.D.O. Rodrigues, J.-G. Eon. *In Situ* X-ray absorption study of the genesis and nature of the reduced gallium species in Ga/HZSM5 catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 4749–4756.
430. H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrievel, E. Broclawik, A. Miyamoto. Study of the activity of Ga-ZSM-5 in the de-NO_x process by a combination of quantum chemistry, molecular dynamics, and computer graphics methods. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12461-12465.
431. E. Broclawik, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, A. Miyamoto, R. Vetrievel. Density functional theory calculations of the reaction pathway for methane

- activation on a gallium site in metal exchanged ZSM-5. *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 2102-2108.
432. N.O. Gonzales, A.K. Chakraborty, A.T. Bell. A density functional theory study of hydrogen recombination and hydrogen-deuterium exchange on Ga/H-ZSM-5. *Top. Catal.*, 9 (1999) 207-213.
433. M.V. Frash, R.A. van Santen. Activation of small alkanes in Ga-exchanged zeolites: A quantum chemical study of ethane dehydrogenation. *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2468-2475.
434. M.S. Pereira, M.A.C. Nascimento. Theoretical study of the dehydrogenation reaction of ethane catalyzed by zeolites containing non-framework gallium species: The 3-step mechanism \times the 1-step concerted mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 406 (2005) 446-451.
435. X. Rozanska, M. Garcia-Sanchez, E.J.M. Hensen, R.A. Van Santen. A periodic density functional theory study of gallium-exchanged mordenite. *C. R. Chimie*, 8 (2005) 509-520.
436. Y.V. Joshi, K.T. Thomson. The roles of gallium hydride and Brønsted acidity in light alkane dehydrogenation mechanisms using Ga-exchanged HZSM-5 catalysts: A DFT pathway analysis. *Catal. Today*, 105 (2005) 106-121.
437. Y.V. Joshi, K.T. Thomson. High ethane dehydrogenation activity of $[\text{GaH}]^{2+}$ -Al pair sites in Ga/H-[Al]ZSM-5: A DFT thermochemical analysis of the catalytic sites under reaction conditions. *J. Catal.*, 246 (2007) 249-265.
438. E.A. Pidko, V.B. Kazansky, E.J.M. Hensen, R.A. van Santen. A comprehensive density functional theory study of ethane dehydrogenation over reduced extra-framework gallium species in ZSM-5 zeolite. *J. Catal.*, 240 (2006) 73-84.
439. E. A. Pidko, E.J.M. Hensen, G. M. Zhidomirov, R. A. van Santen. Non-localized charge compensation in zeolites: A periodic DFT study of cationic gallium-oxide clusters in mordenite. *J. Catal.*, 255 (2008) 139–143.

440. И.В. Кузьмин, Г.М. Жидомиров, В.Н. Солкан, В.Б. Казанский. Квантовохимический расчет каталитической реакции на галлийоксидно-гидроксидных биядерных кластерах в окисленном цеолите GaO/ZSM-5. *Кинетика и катализ*, 50 (2009) 782-789.
441. G. M. Zhidomirov, A.A. Shubin, M. A. Milov, V.B. Kazansky, R.A. van Santen, E.J.M..Hensen. Cluster model DFT study of CO adsorption to gallium ions in Ga/HZSM-5. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 3321-3326.
442. M. S. Pereira, A.M. Silva, M.A.C. Nascimento. Effect of the zeolite cavity on the mechanism of dehydrogenation of light alkanes over gallium-containing zeolites. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 10104–10113.
- 443 P. Meriaudeau, M. Primet. FTIR study of hydrogen adsorption on α -Ga₂O₃. *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 227-234.
- 444 P. Meriaudeau, C. Naccache. Dehydrogenation and dehydrocyclization catalytic properties of gallium oxide. *J. Mol. Catal.*, 50 (1989) L7-L10.
- 445 N.S. Gnep, J.Y. Doyement, M. Guisnet. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons. 3. Aromatization of propane and propene on mixtures of HZSM5 and of Ga₂O₃. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 46 (1989) 153-162.
446. Zh. Shen, J. Liu, H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen. Dehydrogenation of ethane to ethylene over a highly efficient Ga₂O₃/HZSM-5 catalyst in the presence of CO₂. *Appl. Catal. A*, 356 (2009) 148–153.
447. V. B. Kazansky, I.R. Subbotina, A.A. Pronin, R. Schlogl, F.C. Jentoft. Unusual infrared spectrum of ethane adsorbed by gallium oxide. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7975-7987.
448. T. Nakatani, T. Watanabe, M. Takahashi, Y. Miyahara, H. Deguchi, S. Iwamoto, H. Kanai, M. Inoue. Characterization of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ prepared by solvothermal method and its performance for methane-SCR of NO. *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 7021-7029.

449. S. E. Collins, M. A. Baltanás, J. L. Garcia Fierro, A. L. Bonivardi. Gallium–hydrogen bond formation on gallium and gallium–palladium silica-supported catalysts. *J. Catal.*, 211 (2002) 252-264.
450. J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc.*, 8 (1876) 129-137.
451. R. Carli, C.N. Bianchi. XPS analysis of gallium oxides. *Appl. Surf. Sci.* 74 (1994) 99-102.
452. C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs. Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy. Perkin–Elmer Corp. Minnesota, USA, 1992.
453. H. Piao, N.S. McIntyre. Oxidation studies of Au-Al alloys using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray absorption near-edge structure (XANES). *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 874-880.
454. S. Doniach, M. Sunjic. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *J. Phys. C*, 3 (1970) 285-291.
455. C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel. Aluminum(I) and gallium(I) compounds: Syntheses, structures, and reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 129-149.
456. V.B. Kazansky, A.I. Serykh, E.A. Pidko. DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption. *J. Catal.* 225 (2) (2004) 369-373.
457. L. M. Kustov, V. B. Kazansky, S. Beran, L. Kubelkova, P. Jiru. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5247-5251.
458. E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, A. Juan, S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi. Hydrogen adsorption on β -Ga₂O₃(1 0 0) surface containing oxygen vacancies. *Surf. Sci.*, 575 (2005) 171-180.
459. C. Otero-Arean, A. L. Bellan, M. P. Mentrui, M. R. Delgado, G. T. Palomino. Preparation and characterization of mesoporous γ -Ga₂O₃. *Microporous Mesoporous Mater.*, 40 (2000) 35-42.

460. E. Loeffler, U. Lohse, Ch. Peuker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko, V. B. Kazansky. Study of different states of nonframework aluminum in hydrothermally dealuminated HZSM-5 zeolites using diffuse reflectance i.r. spectroscopy. *Zeolites*, 10 (1990) 266-271.
461. A. Janin, M. Maache, J. C. Lavalley, J. F. Joly, F. Raatz, N. Szydlowski. FT i.r. study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris. *Zeolites*, 11 (1991) 391-396.
462. J.V. Evans, T.L. Whateley. Infra-red study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide. *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2769-2777.
463. S.J. Gregg, J.D. Ramsley. Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements. *J. Chem. Soc., A.* (1970) 2784-2787.
464. Y. Fukuda, K. Tanabe. Infrared study of carbon dioxide adsorbed on magnesium and calcium oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 1616-1619.
465. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi. Hydrogen chemisorption on gallium oxide polymorphs. *Langmuir* 21 (2005) 962-970.
466. G. Gatta, B. Fubini, G. Giotti, C. Morterra. The chemisorption of carbon monoxide on various transition aluminas. *J. Catal.* 43 (1976) 90-98.
467. M. Takahashi, N. Inoue, T. Takeguchi, S. Iwamoto, M. Inoue. Synthesis of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ solid solutions by the glycothermal method. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2158-2166.
468. М.В. Бурова, А.В. Фионов, Е.А. Тверитинова. А.Н. Харланов, В.В. Лунин. Электроноакцепторные и каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного оксидами алюминия и галлия. *Журнал физической химии*, 81 (2007) 216-221.
469. B.G. Voccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi, M. Camia. Infrared study of ZnO surface properties: I. Hydrogen and deuterium chemisorption at room temperature. *J. Catal.* 51 (1978) 150-159.

470. Ч.Б. Лущик, Н.Е. Лущик. Спектроскопия центров люминесценции в щелочногалоидных кристаллофосфорах, активированных ртутеподобными ионами. Изв. АН СССР. Сер. физ., 22 (1958) 1351-1355.
471. Atsuo Fukuda. Jahn-Teller Effect on the Structure of the Emission Produced by Excitation in the A Band of KI:Tl-Type Phosphors. Two Kinds of Minima on the $\Gamma_4^- (^3T_{1u})$ Adiabatic Potential-Energy Surface. *Phys. Rev. B*, 1 (1970) 4161-4178.
472. A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani. The optical properties of thallium-like impurities in alkali halide crystals. *Adv. Phys.*, 32 (1983) 823-905.
473. S. Zazubovich. Polarization spectroscopy of ns^2 impurity ions in alkali halides. *Int. J. Mod. Phys. B*, 8 (1994) 985-1033.
474. I. Jaek, G. Hütt, E. Vasilchenko, V. Nagirnyi, S. Zazubovich, V. Seeman, Luminescence and microstructure of Ga, In and Tl centres in laboratory-doped natural feldspars. *Journal of Luminescence* 72-74 (1997) 681-683
475. H. Li, Y. Ding, Y. Wang. Photoluminescence properties of Eu^{3+} -exchanged zeolite L crystals annealed at 700 °C. *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012) 4767-4771.
476. J. Texter, D. H. Strome, R. G. Herman, K. Klier. Chemical and spectroscopic properties of copper containing zeolites. *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 333-338.
477. M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita. In situ investigations of the photocatalytic decomposition of NO_x on ion-exchanged silver(I) ZSM-5 catalysts. *Catal. Today*, 35 (1997) 177-181.
478. S. M. Kanan, M. C. Kanan, H. H. Patterson. Photophysical properties of Ag(I)-exchanged zeolite A and the photoassisted degradation of malathion. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 7508-7516.
479. W. Chen, Z. Wang, L. Lin, J. Lin, M. Su. Photostimulated luminescence of silver clusters in zeolite-Y. *Phys. Lett. A*, 232 (1997) 391-394.
480. M. Matsuoka, M. Anpo. Photoluminescence properties and photocatalytic reactivities of Cu^+ /zeolite and Ag^+ /zeolite catalysts prepared by the ion-exchange method. *Curr. Opin. Solid. State. Mat Sci.*, 7 (2003) 451-459.

481. H.H. Tippins. Optical absorption and photoconductivity in the band edge of β -Ga₂O₃. *Phys. Rev.*, 140 (1965) A316-A319.
482. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe. Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 933-935.
483. H.G. Kim, W.T. Kim. Optical properties of β -Ga₂O₃ and α -Ga₂O₃: Co thin films grown by spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 2000-2002.
484. T. Harwing, F. Kellendonk. Some observations on the photoluminescence of doped β -galliumsesquioxide. *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 255-263.
485. В.И. Васильцев, Я.М. Захарко, Я.И. Рым. О природе голубой и зеленой полос люминесценции в β -Ga₂O₃. *УФЖ*, 33 (1988) 1320-1324.
486. L. Fu, Y. Liu, P. Hu, K. Xiao, G. Yu, D. Zhu. Ga₂O₃ nanoribbons: synthesis, characterization, and electronic properties. *Chem. Mater.* 15 (2003) 4287-4291.
487. F.K. Levin, J.G. Winans. The absorption spectrum of GaCl. *Phys. Rev.*, 84 (1951) 431-440.
488. K.P. Huber, G. Herzberg. Spectroscopic constants of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
489. M.A. Douglas, R.H. Hauge, J.L. Margrave. Matrix-isolation studies by electronic spectroscopy of group IIIA metal–water photochemistry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 1533-1553.