

ТБИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. ДЖАВАХИШВИЛИ

Ахалбедашвили Лали Георгиевна

**Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и
сверхпроводящих купратов**

02.00.04 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научные консультанты: Доктор физико-математических наук, профессор

Н.П.Кекелидзе.

Доктор химических наук, профессор

Ш.И.Сидамонидзе

ТБИЛИСИ - 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ЧАСТЬ I. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ.

Глава I. **Структурные особенности цеолитов.**

- I.1. Краткие сведения о структуре синтетических цеолитов типа фожазита.
- I.2. Структура природного клиноптилолита..
- I.3. Цеолиты типа пентасилов.
- I. 4. Водородные формы цеолитов .

Глава II. **Распределение и миграция катионов в структуре цеолитов.**

- II.1. Места локализации катионов ЦМ и ЦЗМ в структуре цеолитов X и Y.
- II.2. Распределение, миграция и ассоциация катионов ПМ в цеолитах.

Глава III. **Каталитические свойства цеолитов в реакциях окислительно-восстановительного типа.**

Глава IV. **Сведения о ВТСП.**

- IV.1. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводящих оксидов.
- IV.2. Химическая реактивность ВТСП на основе Y и Bi.
- IV.2.1. Взаимодействие ВТСП-материалов с газами.*
- IV.2.2. Взаимодействие ВТСП-материалов с парами воды.*

IV.2.3. Взаимодействие ВТСП-материалов с жидкими средами.

ЧАСТЬ II. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ.

Глава I. **Материалы.**

- I.1. Синтетические цеолиты.*

- I.2. *Природные цеолиты.*
- I.3. *Синтезированные ВТСП.*
- Глава II. Использованные методики приготовления образцов.**
- II.1. Методика приготовления катионных форм цеолитов типа X, Y и ZSM.
- II.2. Методы обработки клиноптилолита.
- II.3. Анализ приготовленных цеолитовых образцов.
- II.4. Методы синтеза и анализа ВТСП-материалов.
- II.4.1. *Синтез образцов купратов.*
- II.4.2. *Химические методы анализа.*
- Глава III. Методы исследования физико-химических свойств полученных цеолитовых и ВТСП-образцов.**
- III.1. Исследование каталитических свойств.
- III.1.1. *Методика каталитического опыта.*
- III.1.2. *Подготовка катализаторов и реагентов к опытам.*
- III.1.3. *Анализ и расчеты продуктов реакции.*
- III.1.4. *Расчет кинетических данных.*
- III.2. Методика исследования ионообменных свойств цеолитов.
- III.2. 1. *Статический метод.*
- III.2. 2. *Динамический метод.*
- III.2.3. *Расчеты параметров ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^{+} .*
- III.2.4. *Анализ продуктов ионообменной сорбции.*
- Таблицы образцов.
- ЧАСТЬ III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.**
- Глава I. Изучение окислительного дегидрирования этанола на катионмодифицированных формах Y цеолита.**
- Глава II. Изучение цеолитов типа пентасила (ZSM) в каталитической конверсии этанола.**
- Глава III. Каталитическая активность клиноптило-литов в реакции окислительного дегидрирования этанола.**
- Глава IV. Сравнительная каталитическая активность H-форм Y цеолита, ZSM-5 и CL в окислительном дегидрировании**

этанола.

- Глава V. Каталитическая активность модифицированных СЛ в превращении оксидов азота и углерода.**
- Глава VI. Влияние адсорбции аммиака на активность Y цеолита и СЛ в превращении этанола.**
- Глава VII. Ионообменные свойства модифицированных клиноптилолитов.**
- VII.1. Влияние кислотного и щелочного модифицирования на структуру и термостойкость образцов СЛ.
- VII.2. Влияние природы обменного катиона на ионообменную сорбцию цезия и стронция.
- VII.3. Влияние степени зёрнения.
- VII.4. Влияние температуры предобработки образца.
- VII.5. Влияние концентрации и объема промывного раствора на ионообменную сорбцию Cs^+ и Sr^{2+}
- VII.6. Влияние γ - и e -облучения на сорбцию цезия и Стронция.
- VII.8. Сорбция ионов Cs^+ и Sr^{2+} из смеси растворов.
- Глава VIII. Влияние способа получения, состава исходных компонентов и условий синтеза на сверхпроводящие свойства синтезированных образцов.**
- VIII.1. Влияние состава исходных реагентов на параметры Y-содержащих систем, полученных твердофазным методом.
- VIII.2. Влияние способа получения на несверхпроводящие параметры Y 123.
- VIII.3. Влияние режимов термообработки на керамику типа Y123 и Bi2223.
- VIII.4. Влияние допирующих добавок бария и кадмия.
- Глава IX. Химическая деградация ВТСII состава Y-Ba Cu-O и BiSrCaCuO под влиянием диоксида углерода и воды.**
- IX.1. Влияние воды на Y123 и Bi2212.

- IX.2. Влияние CO_2 на сверхпроводящие свойства Y 123 и Bi 2212 .
- Глава X. Каталитические свойства ВТСП-материалов.**
- Глава XI. ЭПР-исследование полученных СЛ и сверх-проводящих купратов.**
- XI.1. ЭПР-изучение СЛ в исходной и модифицированных Формах.
- XI.2. Исследование методом ЭПР синтезированных сверхпроводящих медных купратов Y123 .
- Глава XII. Сравнительная каталитическая актив-ность некоторых катализаторов в изучен-ных окислительных реакциях.**
- Выводы**
- Литература**
- Приложение**

ВВЕДЕНИЕ

Современный промышленный катализ базируется на большом ассортименте природных и синтетических каталитических систем. Почти в 90% процессов химической технологии в странах Европы и США используют катализ, и при этом получают до 30% национального дохода, т.е. катализ остается главным методом получения химических веществ. Поэтому в документах, определяющих перспективные направления исследований, ведущее место отводится катализу. Так, в одном из последних документов [<http://ourworld.Compurseve.com/homepages/thevias/chemsy2.htm>] рекомендовано развивать исследования:

- по созданию катализаторов новых реакций – с осуществлением одновременно нескольких стадий, заменой минеральных кислот и $AlCl_3$, окислением различных органических соединений, для переработки альтернативного нефти сырья в углеводороды, что вызвано сокращением запасов нефти;
- по разработке новых методик приготовления катализаторов, изучению процессов дезактивации катализаторов, использованию современных методов и технологий для создания новых катализаторов и определения механизма их действия: компьютерное моделирование и нанотехнология, что представляет собой фундаментальную задачу химии и физики поверхностных явлений.

Как наиболее важные направления в развитии научных основ катализа выделяют усовершенствование цеолитных катализаторов, существующих процессов (крекинг, гидрокрекинг), получение синтетического топлива, обезвреживание NO_x и CO и расширение круга проводимых процессов. К тому же адсорбционные и ионообменные свойства цеолитов позволяют эффективно использовать их в процессах очистки и в составе моющих средств, способных заменить фосфатные составляющие. Отсюда понятно, почему цеолиты и катализаторы на их основе интенсивно изучают и производят в огромных количествах. В 1998 году промышленно развитые страны произвели 906 тыс.т цеолитов для использования в составе моющих средств, 102 тыс.т для приготовления катализаторов (до 98% цеолитов Y и ZSM-5 для крекинга и гидрокрекинга, 55 тыс. т сорбентов.

Максимум возникновения новых технологических каталитических процессов приходится на 1960 годы, но в последующем тенденция их увеличения замедлилась. В области промышленного катализа сейчас работает значительно больше исследователей, чем в 1960 годы, а число принципиально новых каталитических систем стало меньше. В начале 1970 годов в связи с нефтяным кризисом были развернуты исследования по созданию

технологии переработки спиртов в углеводороды, поскольку способы получения метанола из угля или природного газа и этанола из биомассы хорошо отработаны.

К разработкам новых каталитических процессов в основном относятся окислительно-восстановительные с участием в качестве эффективных катализаторов сложных смешанных оксидов, кристаллических и аморфных алюмосиликатов природного и синтетического происхождения.

Особый интерес для катализа представляют молекулярные сита, содержащие переходные металлы в качестве компенсирующих отрицательный заряд решетки катионов или в качестве решеточных атомов. Присутствие в составе кристаллического твердого тела атомов, способных обратимо изменять свою степень окисления, почти всегда придает таким материалам способность к проведению окислительно-восстановительных реакций. Таким образом, молекулярные сита участвуют не только в кислотно-основных процессах, но и успешно ведут окислительно-восстановительные реакции.

Таким образом, применение цеолитов в катализе оказалось весьма эффективным и в высшей степени перспективным. Путем введения в полости или нанесения на поверхность кристаллов цеолитов каталитически активных компонентов получен ряд катализаторов, обладающих молекулярно-ситовой активностью и полифункциональным действием.

Несмотря на то, что высокая каталитическая активность и избирательность цеолитов во многих химических реакциях – число ускоряемых цеолитами реакций превысило 100 – явилась причиной интенсивного исследования различных свойств этих катализаторов, природа каталитического действия кристаллических алюмосиликатов еще недостаточно изучена.

Упорядоченная структура цеолитных катализаторов в ряде случаев дает благоприятную возможность изучения каталитических процессов и объяснения их механизма, но необходимо отметить, что эти системы чрезвычайно сложны, так как для цеолитов характерна полифункциональность каталитических свойств и разнообразие протекающих на них каталитических процессов, в связи с чем усилия исследователей направлены на поиски путей дифференцирования активных центров, ответственных за те или иные реакции. Активность цеолитов определяется следующими основными факторами: составом каркаса (соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), и структурой решетки цеолита, природой и степенью обмена катиона в ней, соответствием размера молекул реагирующих веществ и продуктов реакции с размером окон цеолита. В этом случае может быть полезным применение хорошо изученных процессов в качестве модельных систем в сочетании с физическими и физико-химическими методами, что позволяет углубить и уточнить современные представления о природе

каталитической активности цеолитов в реакциях различных типов и предложить способы регулирования активности и селективности этих катализаторов в изучаемом процессе.

Как материалы, обладающие рядом уникальных свойств (способность к ионному обмену и высокая обменная емкость, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров, протонной и апротонной кислотности и др.) цеолиты помимо катализа находят широкое применение в качестве высокоэффективных адсорбентов в осушке, для выделения и очистки нормальных парафиновых углеводородов, разделения различных газов и жидкостей, наполнителей при вулканизации пластмасс и резины.

Медь как основной компонент катализаторов занимает особое место среди более чем ста элементов Периодической системы. Поиск эффективных катализаторов на основе меди постоянно является актуальной проблемой. Катализаторы на основе оксидов меди, включенных в матрицу оксидов переходных и непереходных металлов (ZnO , Cr_2O_3 , MgO , CaO), широко применяются в технологических процессах, в частности оксид меди (II) в реакциях окисления. Однако, малое время жизни этого катализатора делает его непригодным для практического применения, и для увеличения продолжительности его действия предпринимались попытки промотировать его посредством других оксидов так, чтобы варьировать содержание кислорода в активной фазе. В связи с этим особый интерес представляет исследование каталитических и других физико-химических свойств недавно открытых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), так как ВТСП раннего поколения делятся в основном на группы, непременно содержащие в своем составе медь: $La-M-Cu-O$ ($M=Ba, Sr$ и Ca); $R-M-Cu-O$ ($R=Y$ и другие РЗЭ), $Bi-(Pb)-Sr-Cu-O$ и $Tl-Ba-(Ca)-Cu-O$. Исследование и создание этих новых функциональных материалов является областью наиболее интенсивного развития современного физического и химического материаловедения. Изучение высокотемпературных оксидных сверхпроводников (ВТСП) является одной из перспективных областей для создания новых материалов.

Керамические сверхпроводники весьма перспективны в плане крупномасштабных применений, главным образом по той причине, что их можно изучать и использовать при охлаждении сравнительно недорогим жидким азотом. На основе оксидных ВТСП ведется разработка магнитометров, радиометров, болометров, микроволновых резонаторов и т.п. Первым промышленным применением сверхпроводимости было создание сверхпроводящих магнитов с высокими критическими полями.

Важным направлением исследования высокотемпературной сверхпроводимости является изучение физико-химических свойств ВТСП, а также взаимосвязи химического состава с электрофизическими и магнитными свойствами. Данные подобных исследований

являются базовыми как при разработке технологии получения материалов, так и при физическом моделировании явления сверхпроводимости оксидных ВТСП. Особенностью оксидных ВТСП является чрезвычайно сильная взаимосвязь кислородной стехиометрии, структуры и электрофизических свойств. Благодаря высокой подвижности структурных анионов O^{2-} ВТСП-материалы могут легко отдавать и запасать кислород, благодаря чему они в некоторых окислительно-восстановительных процессах оказываются даже более активными, чем дорогие Pt-содержащие катализаторы. Поэтому изучение ВТСП в окислительных каталитических реакциях, связанное с подвижностью кислорода в классических сверхпроводниках, может дать дополнительную информацию о природе, структурных особенностях и активных центрах сверхпроводящей керамики, что в конечном итоге может сыграть свою роль в понимании механизма сверхпроводимости.

Сопоставление цеолитов и ВТСП становится в последние годы еще более актуальным по причине возможности синтеза нанокристаллов перовскитов в мезопористых молекулярных ситах.

ЧАСТЬ I. ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Глава I. Структурные особенности цеолитов

I.1. Краткие сведения о структуре синтетических цеолитов типа фожазита

Цеолиты и родственные микропористые материалы являются материалами с постоянно расширяющимся ассортиментом структур, составов и областей использования.

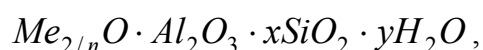
Они являются водными алюмосиликатами, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . В синтетических цеолитах Al и Si можно заменить на наиболее близкие по природе атомы Ga, Ge и P [1].

Цеолиты не образуют простых изоморфных систем и особенностью архитектуры кремнеалюмокислородных каркасов цеолитов, отличающей их от полевых шпатов, является наличие в них системы регулярных каналов и сообщающихся полостей с минимальными размерами, сравнимыми с размерами молекул. Максимальные размеры каналов и полостей в

цеолитах могут достигать 1.0-1.5 нм. Благодаря наличию каналов и полостей, в которых находятся компенсирующие заряд каркаса катионы и молекулы воды, в кристаллической решетке цеолитов в отличие от полевых шпатов обеспечиваются возможности встречной диффузии ионов и гетеровалентного ионного обмена. Способность цеолитов к обмену катионов является одним из их характерных свойств. Обычно это катионы элементов с валентным интервалом от I до V – Na, K, Mg, Ca, Fe, Cr, Mn, Cu и др. Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов довольно подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. Характерной особенностью всех цеолитов является также присутствие воды во внутрикристаллических каналах как в виде обособленных молекул, занимающих фиксированное положение в решетке, так и в виде ассоциатов. В одних цеолитах внутрикристаллическая или цеолитная вода может быть постепенно и обратимо удалена при нагревании без разрушения структуры их кремнеалюмоокислородного каркаса, а в других (как в природных, так и синтетических цеолитах) катионный обмен или дегидратация сопровождается структурными изменениями решетки. Значительная подвижность как катионов, так и молекул воды обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации [2].

Таким образом, характеристика цеолита включает три компонента: топологию каркаса, катионы, компенсирующие отрицательный заряд решетки из-за наличия алюминия и цеолитная вода.

В общем виде химический состав цеолитов описывается формулой:



где n – валентность щелочного катиона Me , x – мольное отношение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ и y – число молей воды.

Таким образом, первичной структурной единицей цеолитов является тетраэдр TO_4 , где T – это многозарядные ионы, обычно Al^{+3} и Si^{+4} . Как и в других алюмосиликатах, в цеолитах Al , так же как и Si , находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает Si в общем кремнеалюмоокислородном каркасе. Эти тетраэдры могут через общие ионы кислорода связываться в различные многоядерные комплексы. Разные типы алюмосиликатов образуются как в результате различного способа соединения тетраэдров в одномерные, двумерные или трехмерные структуры (вторичная структура), так и в результате замещения дополнительных катионов. В кристаллохимии цеолитов рассматривают 35 основных типов каркасов, а число возможных структур бесконечно.

Другой особенностью тетраэдрического алюминия в каркасных структурах цеолита является обязательное присутствие катионов щелочных и щелочноземельных металлов, причем на каждый атом алюминия приходится один эквивалент способных к обмену катионов, компенсирующих избыточный отрицательный заряд алюмокислородных тетраэдрических групп. Это обстоятельство связано с необходимостью компенсации заряда избыточного электрона групп AlO_4^- , в которых Al образует равноценные парноэлектронные связи с каждым из четырех окружающих его кислородов за счет привлечения одного дополнительного электрона (рис.1).

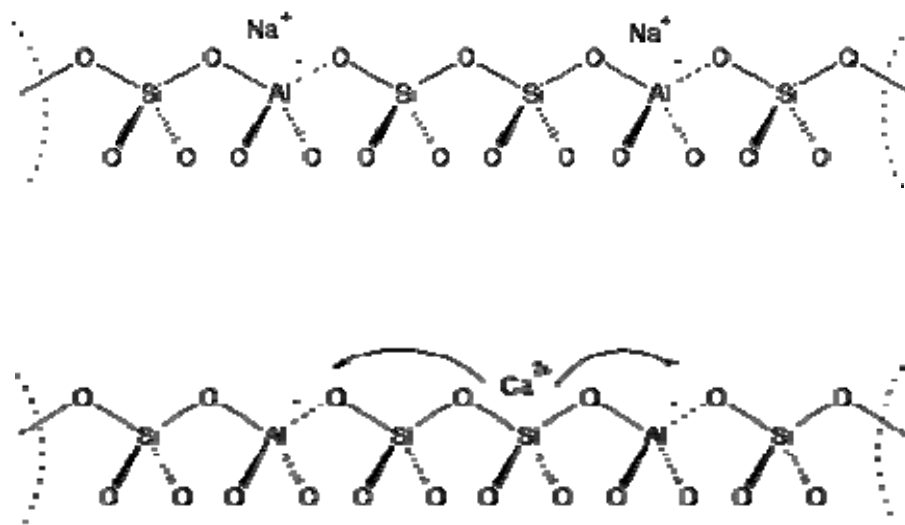


Рис. 1. Компенсирующие отрицательный заряд решетки цеолита катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Из целого ряда имеющих довольно сложную структуру синтетических и природных цеолитов наиболее распространенными и широко изученными являются цеолиты типа А, Х и Y, являющимися синтетическими аналогами природного фожазита. В зависимости от структуры и химического состава цеолитов мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 меняется в довольно широких пределах: равно 2 для цеолита типа А; 2.3 – 3.0 для цеолитов типа Х; 3.1 – 6.0 в цеолитах типа Y [3].

Трехмерный кристаллический алюмосиликатный каркас цеолитов типа А, Х и Y построен из одних и тех же элементарных звеньев – кремне- и алюмокислородных

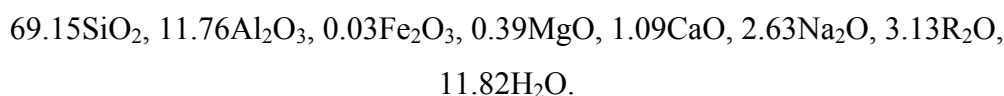
тетраэдров [3]. 24 таких тетраэдра объединены в кубооктаэдр или усеченный октаэдр, представляющий собой основную структурную единицу цеолитов. Каждый кубооктаэдр включает восемь шестиугольных граней октаэдра и шесть квадратных граней куба, в 24 вершинах которого расположены атомы кремния и алюминия, соединенные между собой 36 атомами кислорода. Центры кубооктаэдров расположены в позициях углеродных атомов в структуре алмаза и соединяются между собой с помощью либо шести четырехчленных (цеолит А), либо восьми шестичленных кислородных окон (цеолиты X и Y) с диаметром 0.20–0.25 нм [4]. Кубооктаэдры образуют непосредственно кристаллический каркас цеолитов.

Пространства внутри кубооктаэдров носят название малых полостей или содалитовых ячеек с $d=0.65$ нм, а пространства, образованные внешними поверхностями кубооктаэдров и окон, больших полостей или суперячеек с $d=1.20-1.30$ нм. Каждая большая полость связана с четырьмя другими двенадцатичленными кольцами с $d=0.8$ нм, а с четырьмя содалитовыми ячейками шестичленными кислородными кольцами с $d=0.22-0.24$ нм [5].

Элементарная ячейка цеолитов типа X и Y содержит восемь кубооктаэдров и соответственно относящиеся к ним 16 шестичленных кислородных мостиков, а также по 8 больших и малых полостей. Легко рассчитать, что в фожазитовой ячейке имеется 192 T иона ($Al + Si$) и 384 O^{2-} . Параметр элементарной ячейки зависит от состава цеолита.

1.2. Структура природного клиноптилолита

К настоящему времени наиболее изученным и широко распространенным из природных цеолитов является клиноптилолит, но строение последнего все еще является предметом исследования. В природном клиноптилолите мольное отношение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ достигает 9-10 и больше [6]. Клиноптилолит (CL) относится к группе 7 ($T_{10}O_{20}$), типичный состав элементарной ячейки $Na_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$ [7,8], химический состав в масс.% следующий:

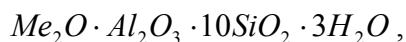


По мнению Мамптона [9] и Мейсона и Сэнда [10] он близок по строению к гейландиту, хотя имеются и существенные различия в их составах и свойствах. Каркас гейландита можно

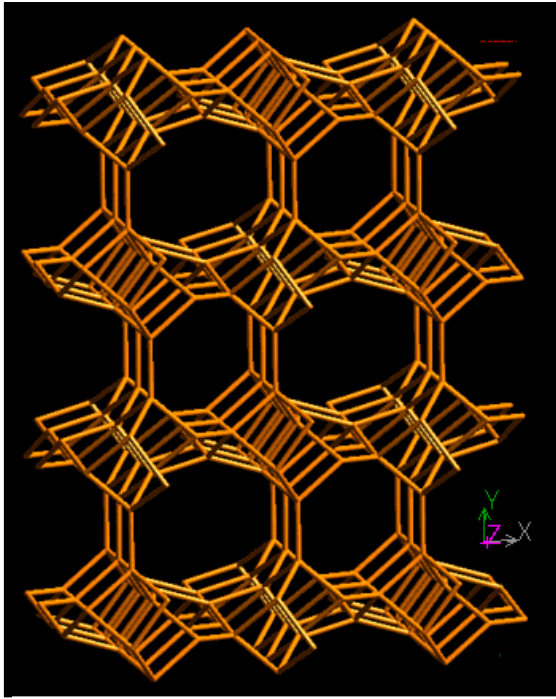
считать полуоткрытым [11], он характеризуется восьмичленными окнами, проходящими в направлении осей *b* и *c*. Решетка CL состоит из пластин, которые соединяются кислородными атомами, расположенными в зеркальных плоскостях, отделяющих пластины друг от друга [11, 12]. Толщина пластин 0.9 нм, образуемая ими решетка содержит три достаточно открытых канала *A*, *B* и *C*. Два первых параллельны оси *c* и состоят из десятичленных (каналы *A*) и восьмичленных колец (канал *B*). Они пересекаются третьим восьмичленным каналом *C*, параллельным оси *a* (рис. 2 и 3). Главным каналом его структуры является 10-членный канал *A* с эллиптическими входными порами размером 0.72×0.44 нм [13]. Размеры канала *B* 0.46×0.39 нм. Восьмерные каналы, расположенные параллельно оси *a* и под углом 50° к этой оси, имеют диаметры 0.54×0.39 и 0.52×0.39 нм.

Относящийся к группе тонкопластинчатых цеолитов, CL очень стабилен к дегидратации, после которой хорошо адсорбирует H_2O , CO_2 и др. [14].

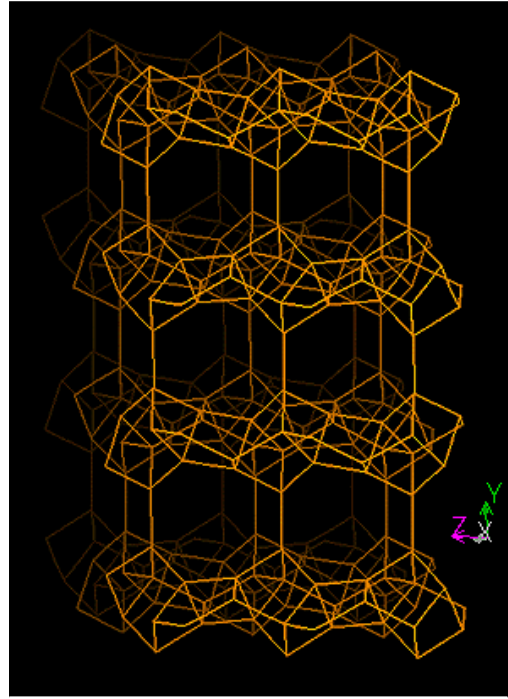
Наиболее резкое различие между гейландитом и клиноптилолитом заключается в термостабильности, которая для клиноптилолита составляет 973-1023 К, а гейландита – 478 К. Согласно Брегеру и др. [15] химический состав природного клиноптилолита



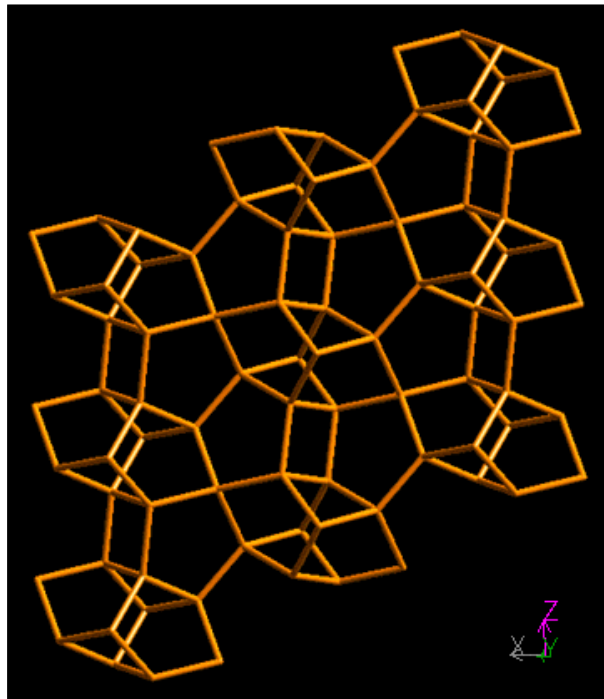
где Me в основном K и Na и в очень незначительных количествах Ca и Mg. Замещение ионов щелочных металлов в клиноптилолите на Ca^{2+} несколько уменьшает термостабильность - до 823 К. Эффективный диаметр пор клиноптилолита – 0.44 нм [16]. Баррер и Макки [17] показали, что обработка клиноптилолита соляной кислотой приводит к декатионированию и деалюминированию. С увеличением концентрации кислоты кислотное декатионирование с образованием Н-форм сменяется извлечением алюминия и обменных катионов в жидкую фазу.



Вид решетки вдоль [001]



Вид решетки вдоль [100]



Вид слоев вдоль [010]

Рис. 2. Три проекции структуры клиноптилолита

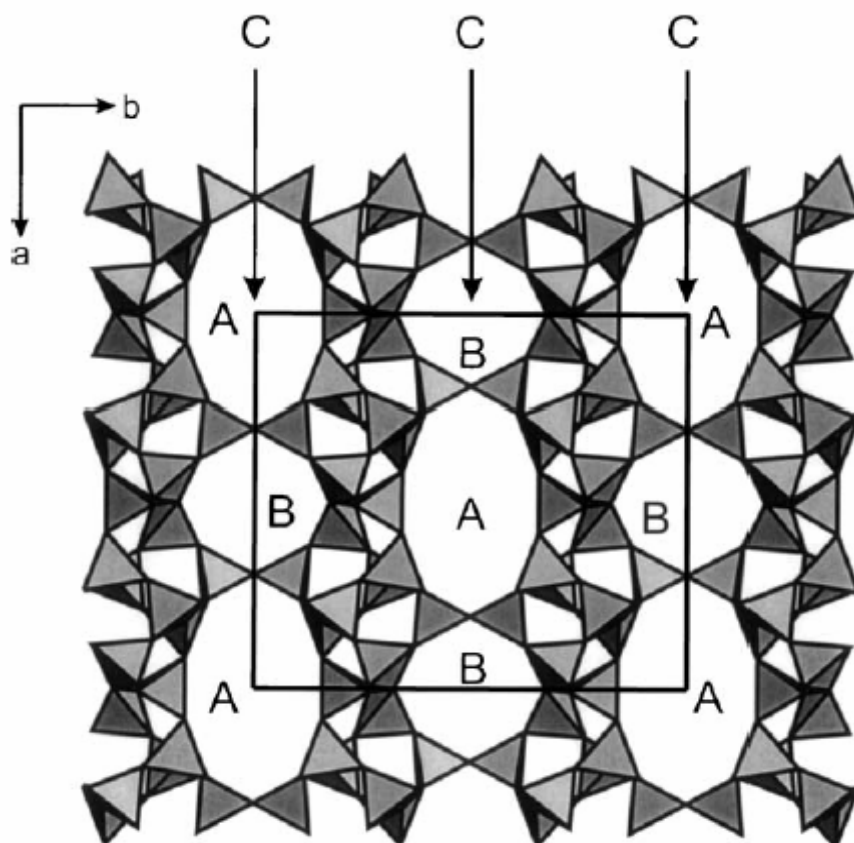


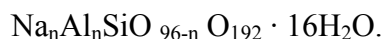
Рис.3. Тетраэдрическая модель CL, показывающая 10-тичленные *A* и 8-мичленные *B* каналы, связываемые 8-мичленными *C* каналами (проекция вдоль оси *c*).

1.3. Цеолиты типа пентасилов

Синтетические цеолиты сравнительно нового структурного типа – пентасилы, характеризуются необычно высоким мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (обычно в пределах 12-100), вследствие чего их называют свержвысококремнеземными (СВК) цеолитами. Повышенный интерес вызван их высокой каталитической активностью в практически важных процессах нефтепереработки и нефтехимии. Особое место среди прочих разработок занял процесс производства высокооктанового бензина из метанола на цеолитах типа ZSM [18, 19].

Из всего семейства цеолитов типа ZSM наиболее подробно исследованы ZSM-5 и ZSM-11, которые проявили необычные каталитические свойства. Цеолит типа ZSM-5 кристаллизуется в ромбической системе с параметрами кристаллической решетки $a \approx 2.01$, $b \approx 1.99$ и $c \approx 1.34$ нм, а цеолит типа ZSM-11 – в тетрагональной системе с параметрами

решетки $a=b=2.01$ и $c=1.34$ нм. Состав элементарной ячейки обоих цеолитов в Na-форме выражается формулой



Основу кристаллической решетки ZSM-5 и ZSM-11 составляют структурные элементы, состоящие из пятичленных колец, которые, в свою очередь, образованы в основном кремнийкислородными тетраэдрами [20]. Цепочки из таких элементов объединены в слои, причем каждая цепочка в слое представляет собой зеркальное отражение соседней. Слои из цепочек структурных элементов могут соединяться попарно двояким образом. Если при соединении двух соседних слоев происходит их инверсия относительно друг друга, то образуется кристаллическая решетка цеолита типа ZSM-5, тогда как при зеркальном расположении соседних слоев формируется кристаллическая решетка цеолита типа ZSM-11. При формировании кристаллической решетки пентасилов образуется система пересекающихся под прямыми углами каналов, имеющих в сечении форму 10-членных колец. В случае ZSM-5 эта система состоит из прямых и «синосуидальных» каналов. Прямые каналы имеют в сечении форму почти правильного круга (5.4x5.6 нм), а сечение синосуидальных каналов имеет форму эллипса (5.1x5.5 нм).

Необычная структура и состав пентасилов придают им характерные каталитические и адсорбционные свойства, и при этом возникает вопрос о причинах высокой каталитической активности пентасилов, характеризующихся низким содержанием алюминия. Согласно [7] активность цеолитов в целом ряде каталитических реакций с участием ионов карбония обусловлена наличием на их поверхности кислотных OH-групп, связанных с атомами Al кристаллической решетки. В этой связи важное значение приобретает вопрос о локализации и распределении атомов Al в каркасе пентасилов. По мнению некоторых авторов [20, 21] небольшое количество атомов Al равномерно распределяется по объему кристаллитов, что было подтверждено для цеолитов типа ZSM-5 с помощью методов Оже-спектроскопии [22] и ЭПР-спектроскопии вторичных ионов [23]. Однако методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено [24], что поверхность образцов Na- и H-форм цеолита ZSM-5 обогащена кремнием. По данным других авторов [25], полученных также с помощью РФЭС, поверхностные слои кристаллитов ZSM-5 обогащены алюминием. Причины этого не совсем ясны. Считается, что обогащение поверхностных слоев кристаллитов пентасила алюминием связано с особенностями протекания заключительной стадии процесса кристаллизации [25]. Известно также, что характер распределения алюминия в кристаллитах пентасилов может меняться в зависимости от условий термо- и кислотной обработки. Благодаря низкой концентрации алюминия пентасилы обладают значительно более высокой

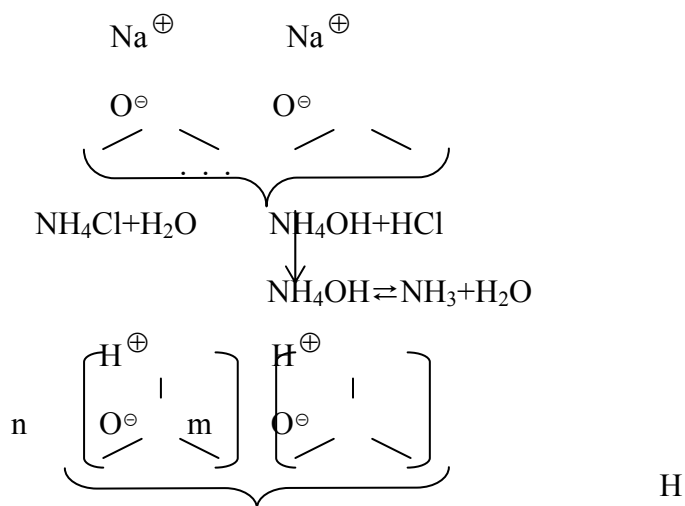
термостойкостью, чем цеолиты первого поколения, структура которых разрушается в основном при 973-1073 К. По данным PCA прокаливание цеолитов типа ZSM-5 при температурах до 1273 К не вызывает разрушения их кристаллической структуры. Вместе с тем согласно данным РФЭС [25] высокотемпературная обработка вызывает миграцию ~15% атомов Al из каркаса ZSM-5. Это может указывать на незначительное разрушение структуры цеолита в местах локализации алюминия.

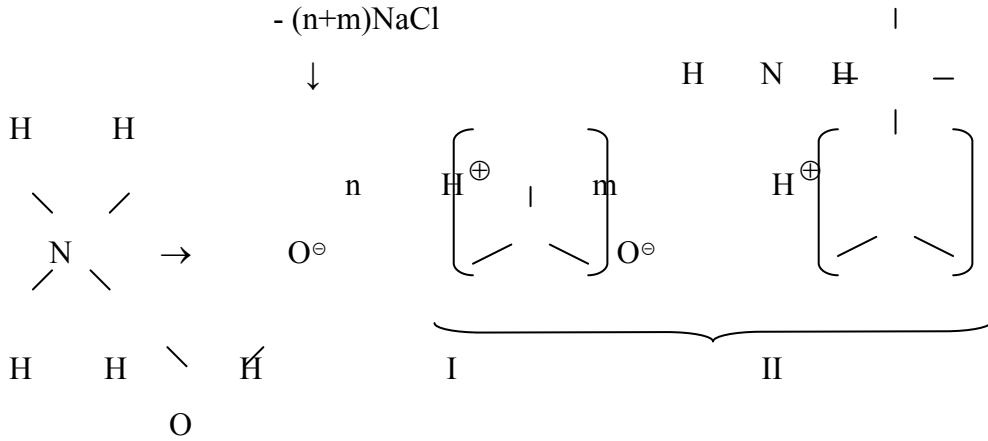
I. 4. Водородные формы цеолитов

Особое место среди ионообменных форм цеолитов занимают водородные или декатионированные цеолиты, имеющие дефицит катионов, а роль компенсирующих отрицательный заряд $Al-Si-O$ каркаса осуществляют протоны и ионы гидроксония. До настоящего времени не до конца ясен механизм образования и разложения H-форм. Существует два способа декатионирования:

- кислотная обработка (н-р, HCl). Этот метод имеет недостаток – обработка даже слабой кислотой вызывает изменения в структуре, а также имеет место деалюминирование решетки, т.е., изменяется соотношение SiO_2/Al_2O_3 в условиях сохранности структуры;
- обработка цеолитов солями аммония с последующим термолизом, что дает возможность получать H-формы без изменения структуры.

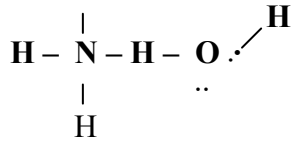
Обычно считается, что в карбоний-ионных превращениях на цеолитных катализаторах активными центрами являются кислотные структурные гидроксильные группы [26]. При модификации цеолитов из-за неоднородности структуры и природы обменных катионов возможно образование центров со-вершенно различной природы для целого ряда реакций с реализацией широкого спектра кислотных центров. Так, взаимодействие цеолита NaY с водным раст-вором NH_4Cl можно представить следующей схемой:



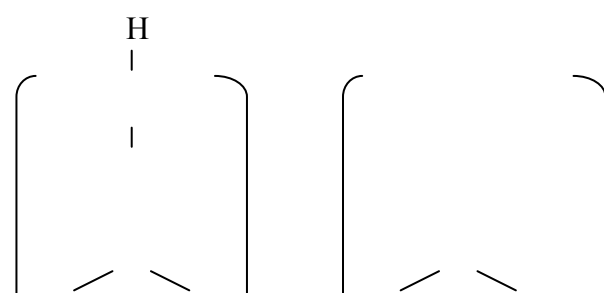
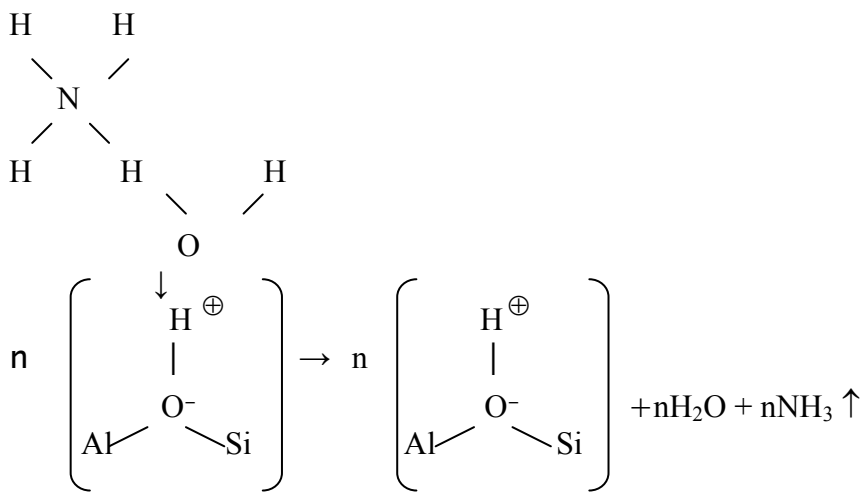


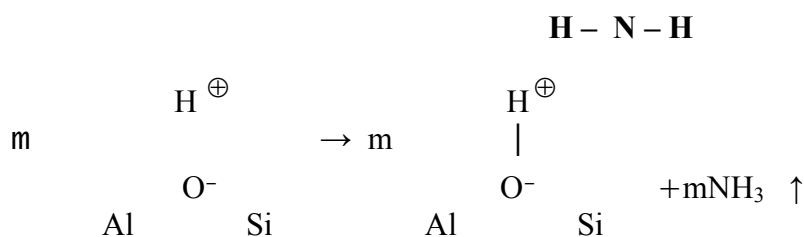
Так как в растворе содержатся протоны, в первую очередь происходит замещение компенсирующих заряд ионов Na^+ на H^+ с образованием мостико-вых гидроксидов [27] как в больших, так и малых полостях в зависимости от концентрации соли. Согласно мнению авторов сборника [28] в больших полостях образуются мостиковые кислотные группы $\text{O}_1\text{-H}$, а в малых полостях $\text{O}_3\text{-H}$. В этих структурах протоны имеют функцию компенсирующего заряд каркаса катионов и представляют собой сильные акцепторы электронов [29].

При термообработке аммонийной формы цеолита образуется следующая форма: H



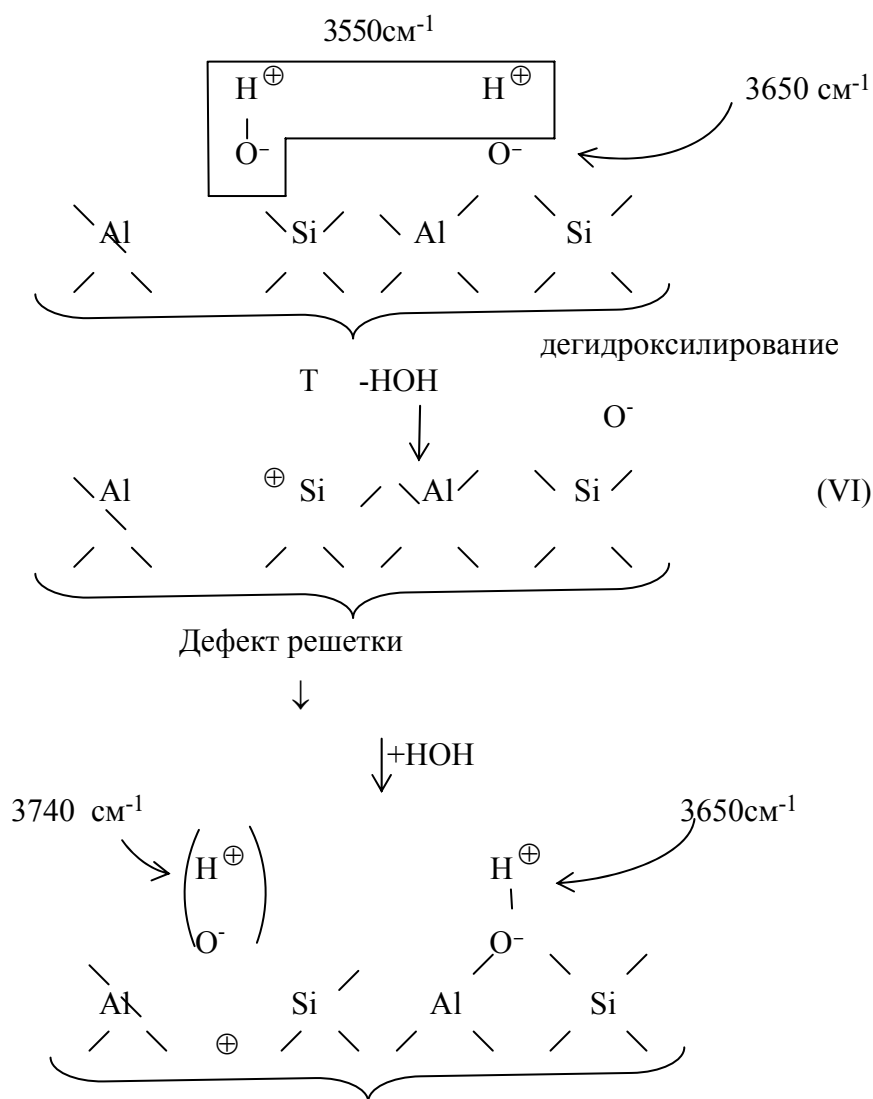
В результате разложения комплекса в I структуре до 473 К образуется NH_3 и H_2O и 90% гидроксидов из их $(n+m)$ общего числа высвобождается; в интервале от 473 до 623 К разлагаются ионы NH_4^+ во II структуре и выделяются оставшиеся гидроксиды:





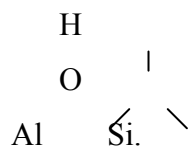
где $n+m=100\%$ - общее число кислотных гидроксильных групп ($n=90\%$, $m=10\%$).

При термовакуумировании цеолита в диапазоне от 623 до 773 К полностью исчезают мостиковые гидроксильные группы O_3-H . В местах дефектов цеолитной решетки в результате дегидроксилирования и дальнейшего взаимодействия с водой образуются группы $Si-OH$ [30] в соответствии с схемой VI :



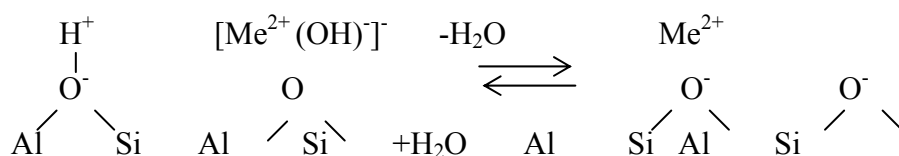
Для образования гидроксогрупп необходимо присутствие молекул воды. Так, процесс дегидроксилирования в большинстве случаев осуществляется в условиях вакуума, часть молекул воды при этом удаляется с поверхности цеолита, часть же диссоциирует в

места дефектов решетки и образует гидроксильные группы с частотами 3740 см⁻¹ и 3650 см⁻¹. Следовательно, полоса с интенсивностью 3740 см⁻¹ должна зависеть от содержания воды на поверхности цеолита. При взаимодействии молекул воды с дефектами решетки ионы кислорода не занимают свое первоначальное положение, а образуют качественно отличающиеся Si-(OH) группы [30], обладающие слабыми основными свойствами по отношению к кислотным группам



Число кислотных гидроксидов необратимо изменяется при увеличении циклов дегидроксилирование – регидроксилирование [30], а накопление дефектов приводит к разрушению решетки.

Если ионы кислорода занимали бы свои прежние позиции, тогда происходило бы восстановление дефектов и такая решетка была бы термостабильной, что в действительности не имеет места. В отличие от H- формы при термообработке поликатионных форм цеолиты не теряют кислород решетки и процесс дегидроксилирования – регидроксилирования обратим [31]:



Дегидроксилирование аммонийной формы цеолита начинается уже с 473 К. С этого же момента начинается образование L-центров, что подтверждается данными ПМР [32], с помощью которого было обнаружено присутствие L- центра с 6-координированным алюминием. Таким образом, к тому моменту, когда процесс разложения NH₄⁺ еще не завершен, уже начинается процесс дегидроксилирования.

При термовакуумной обработке цеолита до 473 К в образце присутствуют только слабые В-центры, в создании кислотности не участвуют сильные В¹-центры, так как они еще экранированы ионами NH₄⁺, L-центры отсутствуют. С 473 К начинается разложение В-центров и на их месте в небольшом количестве образуются L-центры, сильные В¹-центры пока еще заняты катионами NH₄⁺. При 573-673 К продолжается разложение слабых В-центров с образованием и накоплением L-центров и начинается разложение В¹-центров с

образованием L-центров. При 773 К остается небольшое количество В¹-центров, преобладают L-центры, а слабые В-центры полностью отсутствуют. Оставшиеся В¹-центры расположены на больших расстояниях друг от друга. Уже при 873-923 К в цеолите присутствуют только L-центры. При обработке такого цеолита водяным паром восстанавливается часть В-центров [30]. Дегидрокислирование слабокислотных ОН⁻ групп происходит в первую очередь.

Таким образом, Н-формы, полученные из NH₄-формы и кислотной обработкой Na-го цеолита, различаются между собой. Как видно, в обоих случаях в катионном обмене участвуют ионы Н⁺. При получении водородных форм из аммонийных происходит постепенное увеличение числа протонов в результате термолиза катионов аммония. При кислотной обработке цеолита в растворе первоначально присутствует большое количество протонов, значительно превышающее количество ионов натрия даже при малых концентрациях кислоты (0.01N), в результате чего одновременно происходит замещение Na⁺ на Н⁺ и воздействие протона на связь Al-O, что сопровождается разрывом связи и образованием гидроксогрупп и L-центров. В результате образования большого количества дефектов решетка подвергается деструкции.

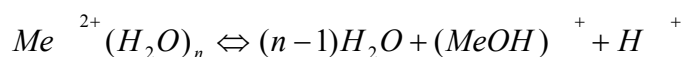
Глава II. Распределение и миграция катионов в структуре цеолитов

II.1. Места локализации катионов ЩМ и ЩЗМ в структуре цеолитов X и Y

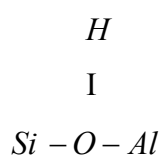
Одной из замечательных особенностей цеолитов, которая к настоящему времени достаточно полно исследована, является легкость модифицирования цеолитов ионным обменом с целью получения адсорбентов и катализаторов с определенными, заранее заданными свойствами.

Распределение катионов в структуре цеолитов связано с целым рядом факторов: природой, размером и зарядом катиона, составом каркаса, условиями ионного обмена и др. Особенно резкие изменения в свойствах цеолитов наблюдаются при обмене натрия на поливалентные катионы. Замена двух или большего числа ионов натрия на один поливалентный ион приводит к изменению размеров входных окон цеолитов и возникновению электростатического поля многозарядных ионов, которое оказывает несравненно большее влияние на адсорбируемые молекулы и, как отмечается в работе [33], обуславливает карбонийионную активность цеолитов в ряде процессов.

Кроме того, целый ряд свойств возникает вследствие неполной компенсации нескольких отрицательных зарядов цеолитного каркаса одним многозарядным ионом, что может приводить также к неэквивалентному обмену натрия на поливалентные катионы. Возникающий в силу неэквивалентного обмена избыточный заряд катионов компенсируется гидроксильными группами, которые образуются при разложении гидратных оболочек ионов при дегидратации цеолитов [34]:



Образующийся протон реагирует с $Si-O-Al$ фрагментами цеолитной решетки с образованием гидроксильных групп



являющихся кислотными центрами типа Бренстеда [35, 36], что было сказано выше и подтверждается квантово-химическими расчетами образования гидроксилсодержащих структур [37]. Согласно [37, 38] удаление ОН-групп при 873-973 К ведет к дегидроксилированию поверхности и образованию льюисовских кислотных центров – трехкоординированных атомов алюминия.

Термическое разрушение иона аммония на воздухе и в кислороде происходит в NH_4X при 323 К [39], в NH_4Y – 598 К [40] и $NH_4Kл$ – 773 К [41]. Водородную и декатионированную формы высококремнистых цеолитов можно получать непосредственно ионным обменом в кислой среде. Наиболее кислотоустойчивым является ZSM и природный клиноптилолит, остальные при этом разрушаются.

Очевидно, что замещающие катионы в цеолитной решетке должны локализоваться вблизи AlO_4^- тетраэдров, размер которых незначительно отличается от размера тетраэдров SiO_4 (на 0.013 нм по данным [42-43]). Это создает трудности в определении расположения тетраэдров AlO_4^- в структуре цеолитов. Однако известно, что распределение Al в цеолитной решетке определяется соотношением SiO_2 / Al_2O_3 и обуславливает энергетическую неэквивалентность решеточных атомов, но изменения в плотности отрицательного заряда цеолитного каркаса [44, 45] изучены недостаточно. Возможные места локализации катионов, наоборот, изучены относительно подробно.

В работах [46, 47] с применением рентгеноструктурного анализа было показано, что в цеолитах X и Y имеются три основных типа мест локализации катионов, которые согласно

классификации Смита [2] обозначаются как SI, SII и SIII (рис. 4). Места SI расположены в центре гексагональных призм, связывающих структурные единицы цеолитов – кубооктаэдры. Число мест SI на элементарную ячейку равно 16. Места SII расположены в больших полостях вблизи одинарных шестичленных кислородных колец, соединяющих большие и малые полости (32 места на элементарную ячейку); SIII – позиции катионов на стенках больших полостей у четырехчленных кислородных колец (48 мест на ячейку). Далее при более детальной дифференциации в цеолитах типа X и Y определены дополнительно еще три типа мест локализации катионов [7, 47, 48]; SI' – места внутри содалитовых полостей вблизи гексагональных призм симметрично SI (32 места на ячейку); SII' (32 места) – позиция около центра шестичленного кольца, ведущего из содалитовой в большую полость; SIII' (96 мест) – между смежными четырехчленными кольцами содалитовой полости и гексагональной призмы [49]. Кроме того, катионы в структуре цеолитов X и Y могут локализоваться в кристаллографических местах, обозначаемых S_v, SII* и U. S_v находятся в центре двенадцатичленных колец в большой полости, а места S* в центрах кубооктаэдров в точках пересечения четырех осей третичной симметрии [2]. Места SII* больше смещены к центру большой полости от шестичленного кольца, чем SII [50]. S_v и SII* характерны только для гидратированных цеолитов, так как катионы в таких кристаллографических положениях не могут находиться без гидратной оболочки. Из вышеприведенного ясно видно, что число возможных мест локализации в цеолитах типа фожазита значительно превышает общее количество катионов. Поэтому существует много вариантов распределения катионов по возможным кристаллографическим участкам в цеолитном каркасе.

Данные по распределению катионов в структуре клиноптилолита, где показано, что в клиноптилолите имеется 4 типа мест локализации основных катионов: M(1), M(2), M(3) и M(4) пока еще немногочисленны [51- 53]. M(1) находится в канале A (рис. 5), катион в этой позиции окружен двумя решеточными атомами кислорода и пятью молекулами воды. В местах M(1) локализуются катионы натрия и кальция, M(2) представляет собой место

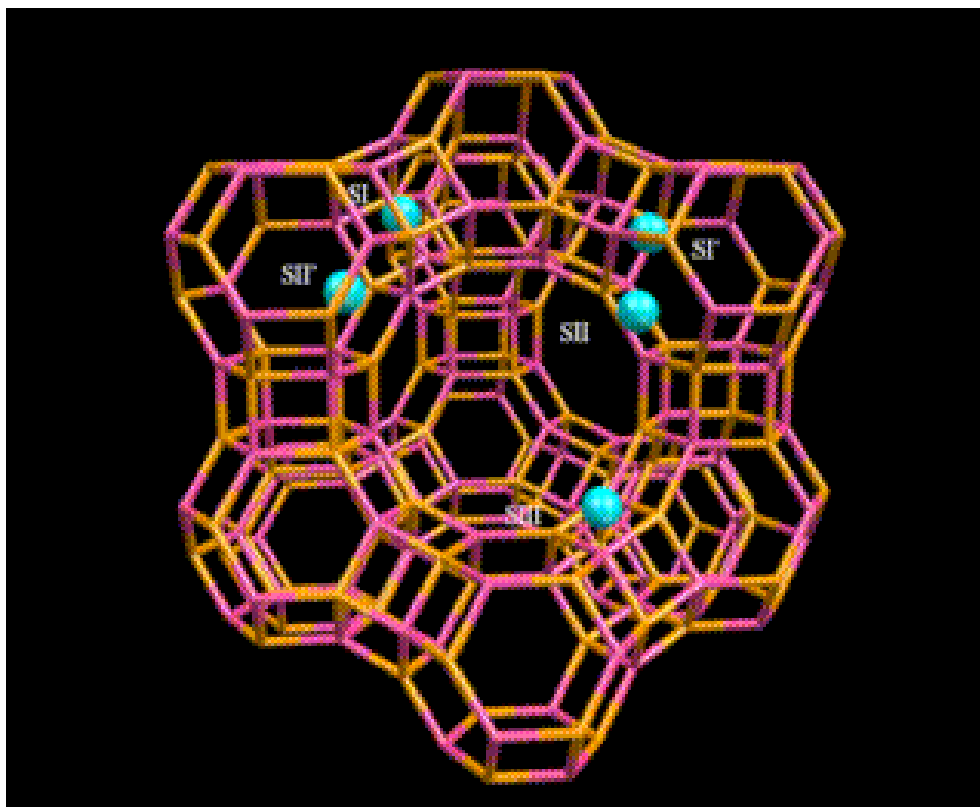


Рис.4.

Позиции

компенсирующих катионов в структуре типа фожазита

локализации катионов в канале *B* с тремя кислородными атомами решетки и тремя молекулами воды. В этой позиции также располагаются катионы натрия и кальция, но заселенность ионами Na^+ в M(1) выше, чем в M(2). M(3) – места локализации в канале *C*, расположенном вдоль оси *a* около центра шестичленного кольца. Эти места в основном заселены катионами калия и координируются шестью решеточными атомами кислорода и тремя молекулами воды. Позиция M(3) расположена вблизи M(1). M(4) места расположены в канале *A* в центре инверсии. В этих местах обычно локализуются ионы магния, связанные с шестью молекулами воды. Распределение и координация ионов калия в клиноптилолите является фактором, определяющим термическую стабильность цеолитов группы гейландита.

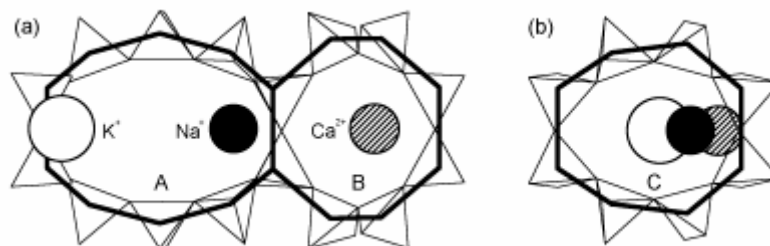


Рис.5. Распределение катионов в каналахСL.

II.2. Распределение, миграция и ассоциация катионов ПМ в цеолитах

Распределение катионов ПМ по возможным кристаллографическим местам в структуре цеолитов, которое в значительной степени определяет их каталитические свойства, зависит от множества факторов [2, 54-56]: 1 – условия ионного обмена; 2 – условия дегидратации; 3 – катион-катионное взаимодействие; 4 – радиус катиона; 5 – лигандное окружение.

Согласно данным авторов [57-69] после ионного обмена из растворов состояние поливалентных катионов в цеолитах аналогично состоянию этих катионов в водных растворах. Рентгенографическим [70, 71] и ЭПР –исследованиями [68, 69, 72-76] установлено, что катионы в виде октаэдрических гексааквакомплексов $Me^{n+}(H_2O)_6$ с размерами, превышающими размеры входных окон в малые полости, проникают в структуру цеолита и свободно “плавают” в больших полостях. Дегидратация цеолитов, содержащих катионы ПМ, приводит к разрушению аквакомплексов и миграции катионов в определенные кристаллографические места цеолитной решетки. Так, в работах [69, 72, 76] показано, что при катионном обмене ионы меди входят в цеолитную решетку в виде нелокализованных аквакомплексов с неискаженной или слегка искаженной октаэдрической координацией. После высокотемпературной обработки аквакомплексы теряют свою подвижность, жестко связываясь с кислородными атомами цеолита. Вместе с тем меняется координация катиона: от октаэдрической до квадратной пирамиды или плоского квадрата. Предполагается [77], что при дальнейшей дегидратации ионы Cu^{2+} занимают места в плоскости шестичленных колец малых полостей.

При малых степенях замещения в дегидратированных CuY цеолитах все ионы меди располагаются в энергетически наиболее выгодных SI позициях, т.е. в местах с наивысшей, октаэдрической координацией [78]. По данным рентгеноструктурного анализа установлено [70], что 75% меди в дегидратированном CuNaY со степенью замещения 54% локализуется в SI', а оставшаяся часть в SI, где Cu^{2+} связаны с шестью кислородными атомами гексагональной призмы. В SI' ионы Cu^{2+} связаны только с тремя атомами кислорода решетки и предполагается наличие около этих катионов четвертого лиганда, представляющего собой либо некаркасный кислород, либо гидроксил [79]. Таким образом, распределение ионов меди по катионным участкам может меняться в зависимости от степени обмена.

В работах по исследованию цеолитов методом ЭПР также показано, что характер связи катионов ПМ с цеолитным каркасом преимущественно ионный, подобно связи катион-анион в ионных кристаллах. Галлезо и др. [71, 80, 81], Олсон [82], Симпсон и Стейнфик [83] установили, что при введении катионов ПМ Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} наблюдается удлинение связей T-O и искажение TO_4 тетраэдров, т.е. ослабление связи каркасного кислорода с Si и Al. Авторы считают, что причиной является сильное взаимодействие между катионами ПМ и ионами кислорода каркаса, в частности, в случае ионов меди [71] это обусловлено сильным взаимодействием между Cu^{2+} в SI' и тремя кислородными атомами шестичленных окон. Локализация ионов меди в гексагональных призмах, наблюдавшаяся в [71], не вполне подтверждается авторами [84, 85], которые определили позиции SII, SI' и SII' как места локализации Cu^{2+} .

Информация о координационном состоянии ионов Ni^{2+} , полученная в [55, 85-87], свидетельствует о том, что в гидратированном состоянии ионы Ni^{2+} также находятся в больших полостях цеолитов в виде октаэдрических аквакомплексов, а после дегидратации распределяются по участкам как с октаэдрической, так и тригональной и тетраэдрической симметрией кристаллического поля. УФ- и ИК-спектроскопические исследования никелевых цеолитов типа X и Y [88, 89], содержащих различные количества ионов никеля, показали, что в зависимости от условий термообработки наблюдается различное координационное состояние и распределение ионов никеля в структуре цеолита. Так, было найдено, что при термообработке в вакууме происходит миграция ионов никеля в места SI и часть ионов восстанавливается до Ni^0 . В присутствии кислорода не происходит миграции ионов никеля, но часть их образует поверхностную фазу NiO. На эти процессы существенное влияние оказывает декатионирование или присутствие других катионов.

Авторы [80] отмечают, что с удалением воды, связанной с катионами, увеличивается заселенность участков SI с октаэдрической координацией, осуществляемой шестью атомами

кислорода двойных колец. Можно ожидать, что состояние ионов никеля в гексагональных призмах более стабильное, так что ограничены как их миграция в суперячейки, так и наоборот, их доступность для молекул реагентов. Таким образом, эти катионы должны быть неактивны в каталитических реакциях в отличие от ионов меди, локализованных в SI' и свободно мигрирующих из содалитовых полостей. С увеличением степени замещения ионы никеля локализируются в других кристаллографических позициях и становятся доступными для молекул реагентов, что проявляется в возрастании каталитической активности, в частности, при степенях обмена ионов Na^+ на Ni^{2+} от 5 до 75% в дегидратированных цеолитах X и Y они связываются с решеткой цеолита не только в SI, но и в SII местах [2, 90].

Ранее в большинстве работ, посвященных изучению физических, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов, содержащих катионы ПМ, предполагалось, что все катионы находятся в изолированном состоянии. Лишь в некоторых исследованиях цеолитов, выполненных с применением метода ЭПР [56-61, 91] и γ -резонансной спектроскопии [92, 93] обращается внимание на тот факт, что в CuNaY и FeNaY цеолитах с большим содержанием полизарядных катионов образуются также слабые магнитные ассоциаты, включающие два или более катионов ПМ. Обменное взаимодействие между катионами при содержании их в цеолитах более 3% отмечено и для никелевых и кобальтовых цеолитов [94, 95].

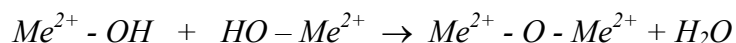
Первым фактором, определяющим состояние катионов, в котором они закрепляются в цеолитном каркасе, являются условия ионного обмена. Если обмен проводится в условиях, исключающих гидролиз соли ПМ (pH среды < 5 или > 9.5), то после термообработки при малых степенях обмена (более 2%) катионы существуют в виде ассоциатов со слабым обменным взаимодействием, которое осуществляется, вероятно, через ионы кислорода цеолитного каркаса [61, 65, 76]. Если в условиях ионного обмена возможно образование частично гидролизованных форм катионов – основных солей, их полимеров или гидроксоструктур, то в этом случае возможно закрепление ПМ в виде сложного катиона, а после термообработки в составе сильных ассоциатов катионов, связанных между собой кислородными ионами, не принадлежащими цеолитному каркасу [96, 97]. И, наконец, если ионный обмен вести в условиях полного гидролиза, то на цеолитах образуется фаза высокодисперсного оксида соответствующего металла.

Авторы [71, 98] высказывают предположение, что пары катионов меди расположены внутри содалитовых ячеек, при этом слабое обменное взаимодействие осуществляется либо через атомы кислорода цеолитного каркаса, либо через мостиковый кислород, локализованный в центре содалитовой ячейки и не принадлежащий цеолитному каркасу.

Впервые предположение о существовании в цеолитах ассоциатов поливалентных катионов было высказано Рабо [99] и Юттерховеном [100].

По данным рентгеноструктурного и ЭПР анализов для меди [57, 101], никеля и кобальта [59, 102] в дегидратированных цеолитах связь катионов с атомами кислорода окружения является преимущественно ионной. Это взаимодействие является достаточно сильным, так как приводит к удлинению $Si - O$ и $Al - O$ связей в каркасе цеолита по сравнению с длиной этих связей в цеолитах, не содержащих катионов ПМ [80]. Исследование изотопного обмена структурного кислорода исходных форм цеолитов показало [103], что вплоть до 973 К обмен не происходит. Таким образом, введение в цеолитную решетку катионов ПМ приводит к увеличению подвижности каркасного кислорода, хотя она остается намного ниже подвижности решеточного кислорода оксидов ПМ.

Атомы кислорода в цеолитах могут быть также связаны с катионами ПМ. В этом случае они могут входить в состав гидроксильных групп, связанных либо непосредственно с катионами металла $Me - OH$, либо быть связующим мостиком между катионами в структурах типа $Me^{2+} - O - Me^{2+}$ [104-107]. Подвижность таких атомов кислорода в значительной степени зависит от природы металла и может приближаться к подвижности кислорода в оксидах. Образование ассоциатов происходит в процессе глубокой дегидратации вследствие дегидроксилирования смежных катионов:



Приведенная схема относится к катионам, локализуемым в кубооктаэдрах около плоскости шестичленного кольца (SI' и SII').

При изучении зависимости распределения катионов от температуры дегидратации авторы [108] нашли, что существование ионных пар имеет место уже в исходном цеолите. По данным [98] образование ионных пар происходит лишь при откачке при 473 К. Образующиеся ионные пары могут быть как линейными, так и нелинейными, что зависит от расположения катионов в содалитовой ячейке. Образование линейных пар возможно между ионами, расположенными на противоположных местах одной содалитовой полости (SI' и SII') и между ионами, расположенными в местах SI и SI' по разным сторонам гексагональной призмы. В том случае, когда оба иона находятся в местах SI' одной содалитовой ячейки или в местах SI, возможно образование нелинейных пар.

В соответствующей литературе практически отсутствуют данные о местах локализации ионов ПМ в CL. Первые эксперименты по использованию медноаммиачных растворов для ионного обмена были проведены Баррером и Таундсенем [109].

Медноацетатный обмен с натриевой формой был проведен Годелитсасом с сотр. [110] при комнатной температуре в течение семи дней, но полный обмен не был достигнут. Но данные РФ анализа подтвердили локализацию $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ комплекса в центре А каналов аналогично Mg^{2+} и Mn^{2+} в гейландите [111]. При изучении синтетического клиноптилолита с катионами меди, содержащими ряд внекаркасных катионов (рис.6) было найдено, что координация Cu^{2+} сильно зависит от типа присутствующего катиона [112].

В ряде работ высказывается мнение, что часть катионов ПМ в цеолитах может находиться в виде частиц оксида, которые образуются также при глубоком дегидроксилировании согласно схеме [71, 88, 113]:



Таким образом, катионы в структуре цеолита могут находиться в изолированном состоянии, в виде ассоциатов со слабым обменным взаимодействием, в виде сильных ассоциатов, содержащих мостиковый некаркасный кислород и в составе высокодисперсной оксидной фазы, что зависит как от природы и содержания ПМ, так и от условий ионного обмена, т.е. рН ионообменной среды, а также от условий и глубины дегидратации цеолита.

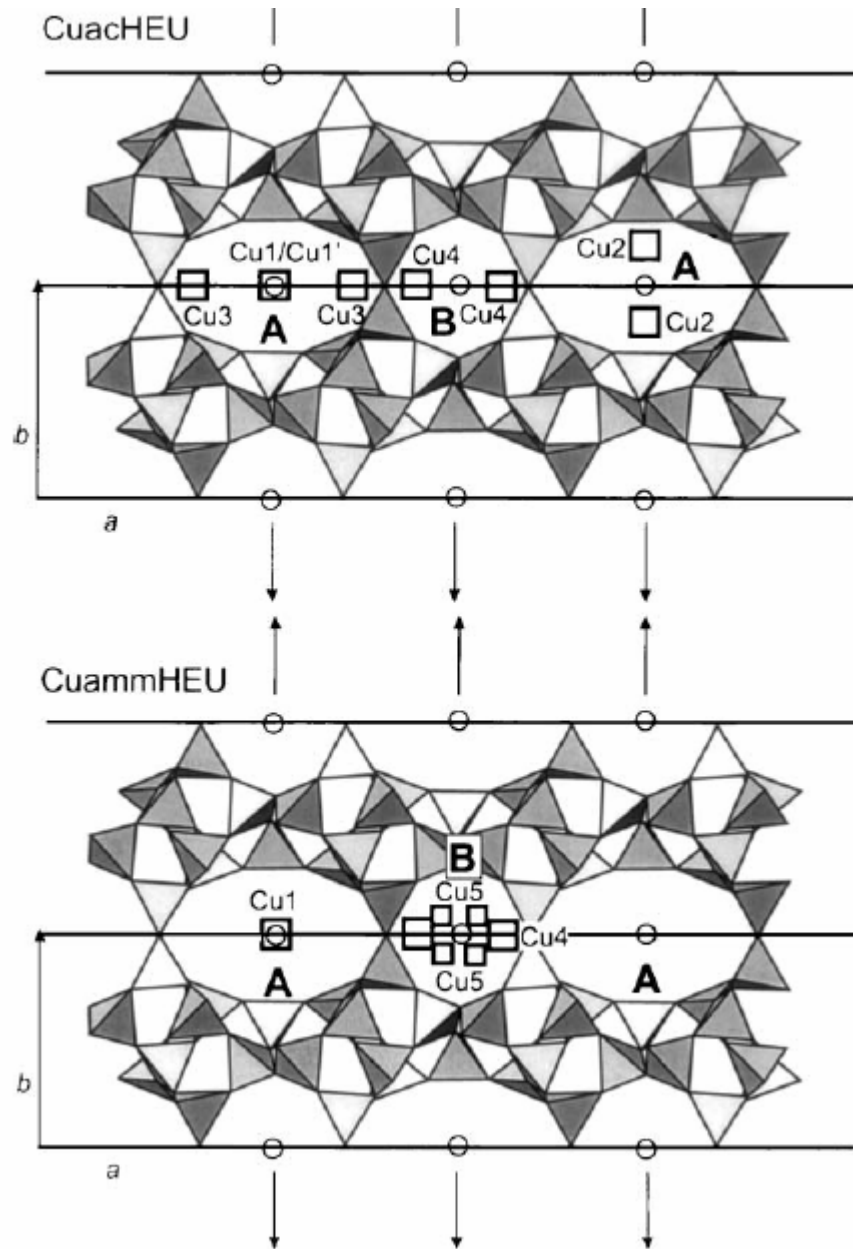


Рис. 6. Полиэдрическая модель, отображающая фрагмент структуры CL (HEU) с внеклеточными ионами Cu^{2+} .

Глава III. Каталитические свойства цеолитов в реакциях окислительно-восстановительного типа.

Со времени появления первых сообщений о высокой каталитической активности цеолитов [114, 115] основное внимание исследователей было направлено на изучение кислотных и каталитических свойств цеолитов в реакциях кислотно-основного типа – крекинг, изомеризация, алкилирование, дегидратация и т.д. На основе цеолитов, содержащих металлы VIII группы, разработаны эффективные бифункциональные катализаторы, в частности, цеолиты с катионами переходных металлов (ПМ) - Cu, Fe, Cr, Co, Mn, Mo, Ni и др., которые являются активными катализаторами многочисленных реакций полного и частичного окисления углеводородов. Это и естественно, так как оксиды и соли переходных металлов применяются в качестве катализаторов реакций окислительно-восстановительного типа. Несмотря на то, что возможность использования цеолитов с катионами ПМ в окислительных реакциях впервые была установлена еще в 1961 году [116], существенные исследования в этом направлении начались весьма поздно [117, 118].

Интересным представляется тот факт, что щелочные, щелочно-земельные и водородные формы цеолитов также проявляют определенную активность в различных реакциях окисления и окислительного дегидрирования, что представляет научное и особенно практическое значение.

Изучение каталитически активных центров в цеолитах является предметом огромного числа исследовательских работ, но природа этих центров отличается в реакциях различных типов и не для всех процессов окончательно выяснена. В реакциях карбоний-ионного типа активными центрами могут быть: бренстедовские кислотные центры (В-центры), льюисовские кислотные центры (L-центры) [26, 113, 119] и электростатическое поле обменных катионов [120, 121], причем во всех случаях следует учитывать влияние кристаллического поля цеолитной решетки. При обсуждении различных гипотез о механизме действия цеолитных катализаторов было высказано мнение [122 - 125], что активными в реакциях окислительно-восстановительного типа являются катализаторы, содержащие катионы ПМ, причем каталитическая активность определяется электронной структурой отдельных катионов ПМ на поверхности катализатора. Каталитические свойства цеолитов в реакциях окисления молекулярным кислородом связываются в основном с каталитическим действием катионов ПМ, фиксированных изолированно в определенных кристаллографических участках цеолитного каркаса, или с образовавшимися при их введении в цеолитную решетку кислотными центрами [105, 126-128].

Согласно [129] введение в цеолиты ионообменных катионов ПМ приводит к специфическому взаимодействию молекул реагирующих веществ с этими катионами,

которые за счет своих d-электронов могут образовывать координационные связи с адсорбирующимися молекулами и таким образом активизировать их.

Действительно, в целом ряде работ [105, 106, 130 - 137] было показано, что цеолиты с ПМ ведут реакции окисления оксида углерода, оксидов азота, водорода, аммиака, олефинов, спиртов, циклопарафинов и предельных углеводородов. Окисление органических соединений протекает в основном в сторону образования продуктов глубокого окисления – углекислого газа и воды. Но в определенных условиях удавалось получить и продукты мягкого окисления: в присутствии паров воды при окислении пропилена на CuNaY цеолите [138] был получен акролеин с выходом 6-7%; при низких температурах (473K) наблюдалось значительное образование изопропанола, что может быть обусловлено кислотными центрами CuNaY. На этом же катализаторе [139] при низких степенях конверсии протекало окислительное дегидрирование циклогексана до бензола с селективностью 80%. Медьсодержащая форма цеолита типа Y оказалась наиболее селективным катализатором образования бензола среди Pd(II), Ag(I), Ni(II), Zn(II) и Cr(II), хотя Pd(II)Y наиболее активен при образовании углекислого газа [132]. Авторы [140] нашли, что ионы с низкой валентностью (Fe^{2+}) способствуют образованию циклогексена из циклогексана через окислительное дегидрирование при низком парциальном давлении кислорода и указывают на каталитическую роль диссоциативно адсорбированного кислорода, который обнаружен на Fe(II)Y с помощью мессбауэровской спектроскопии [63, 141].

Результаты работ японских исследователей [132, 139] показали, что адсорбция кислорода является ступенью, определяющей скорость в окислительном дегидрировании циклогексана до бензола: CuNaY самый селективный катализатор образования бензола, проявил наиболее высокое адсорбционное сродство к кислороду. Авторы приходят к выводу, что активными центрами Cu(II)NaY для процесса окислительного дегидрирования циклогексана в бензол являются ионы меди.

Натриевые формы фожазитов являются активными только в глубоком окислении циклогексана, причиной этого является относительно прочная адсорбция циклогексана [142, 143]. В отличие от фожазитов, Na-формы цеолитов типа A, шабазита, L, эрионита и морденита ведут селективное превращение циклогексана в циклогексен, а в результате окислительного дегидрирования циклогексена на тех же катализаторах образуются циклогексадиен-1,3 и бензол. Введение в состав эрионита катионов ПМ способствует увеличению выхода бензола и соответственно уменьшению селективности по циклогексадиену -1,3. В [143] предполагается, что лимитирующей стадией процесса является поверхностная реакция

между слабо адсорбированным молекулярным кислородом и адсорбированным циклогексаном.

К ранним работам по окислению на цеолитах относятся две работы Фрипиата с соотр. по жидкофазному окислению *n*-гексана в карбоновые кислоты на MnX , NiX и CoX [144] и окислению *n*-ксилола в терефталевую кислоту, протекающему по гетерогенно-гомогенному механизму [145]. Авторы считают, что повышенная каталитическая активность цеолитов обусловлена влиянием электростатического поля цеолитного каркаса на катионы ПМ. Цеолиты NaX , CaX и MnX были исследованы в окислении изомеров гексана [146]. Было показано, что процесс идет по гетерогенно-гомогенному механизму, наибольшей активностью обладал исходный натриевый цеолит.

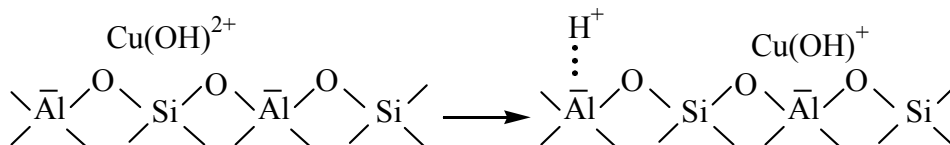
В работах [61, 96, 105, 147 - 150] по окислительному катализу с применением цеолитов, содержащих катионы ПМ, в качестве реакций для сопоставления каталитической активности цеолитов были выбраны в основном реакции окисления водорода, оксида углерода, аммиака, пропана, этилена и других. Невысокая активность натриевого цеолита в области высоких температур во всех реакциях окисления, по мнению авторов [104], обусловлена присутствием примесей переходных элементов. Введение в цеолит катионов ПМ увеличивает его каталитическую активность и понижает температуру реакции. Из сопоставления каталитической активности различных катионных форм цеолита типа Y видно, что наиболее активными являются CuY , AgY , наименее MnY и NiY , хотя известно, что оксиды марганца и никеля являются высокоактивными катализаторами окисления. Они же показали, что в условиях импульсного режима на медьсодержащем цеолите Y окисление водорода, оксида углерода, аммиака и этилена происходит за счет кислорода самого катализатора.

Такие различия в свойствах авторы связывают с различным механизмом протекания реакций на оксидах и соответствующих формах цеолитов вследствие разных физико-химических свойств тех и других. В случае оксидов, которые являются, как известно, полупроводниками, значительную роль в механизме катализа играют электронные переходы между молекулами реагентов при участии оксида, а на цеолитах процесс сводится к участию изолированного (единичного) иона ПМ. Наличие реакционноспособного кислорода в цеолите CuY , а также FeY , CrY , AgY позволяет предположить для них стадийный механизма катализа, включающий переменное окисление и восстановление катиона. В тех случаях, когда цеолиты не обнаруживают активного кислорода, процесс может происходить через взаимодействие обоих реагентов в координационной сфере иона ПМ.

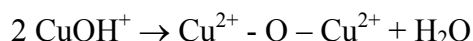
В [151] также сопоставлены каталитические свойства медьсодержащих цеолитов – фожазита и морденита с каталитическим действием CuO и CuAl_2O_4 в окислении CO и на основании хемосорбции сделан вывод, что различие в свойствах CuO , CuAl_2O_4 и медных катализаторов заключается в участии в реакции кислорода решетки оксидов и что ионы меди не являются активными в этих процессах.

Авторы [104] считают, что наиболее важными факторами, определяющими каталитическую активность цеолитов в реакциях окисления оксида углерода и во восстановления оксида азота (II) являются валентность и физическое состояние переходных элементов, которые могут изменяться в зависимости от условий предварительной обработки катализатора или под влиянием реакционной смеси. В [93, 152] отмечается, что в цеолитах, содержащих ионы ПМ, возможно образование ионных пар, связанных друг с другом через атом кислорода: $\text{Cu}^{2+} - \text{O} - \text{Cu}^{2+}$ и т.д., что, по-видимому, и вызывает резкий рост каталитической активности с возрастанием степени обмена. Также показано, что каталитическая активность Cu(II)NaY в окислении оксида углерода увеличивается линейно с увеличением степени обмена до 36% и экспоненциально от 36 до 90%. Позднее было высказано предположение [65], что каталитическая активность зависит от условий приготовления катализатора. Более детально Cu(II)NaY цеолиты рассмотрены в [97], где авторы пришли к выводу, что нерешеточный кислород включается в окисление CO и концентрация кислорода выше в цеолитах, содержащих кластеры ионов металлов. Атомы кислорода в этом случае могут входить в состав гидроксильных групп, связанных непосредственно с катионами металла Me-OH , либо быть связующим мостиком между катионами металла в структурах типа Me-O-Me , образующихся при дегидратации. Подвижность кислорода, связанного с катионами металлов, может быть близка к подвижности кислородных атомов в оксидах и должна зависеть от природы катиона [129]. Существуют данные по определению количества активного кислорода в CuNaX цеолитах [153]. Удаляемый в виде диоксида углерода активный кислород между 473 и 673 К связан с Cu^{2+} , интенсивность сигнала которого, как показали ЭПР-измерения, линейно уменьшается с удалением активного кислорода и при действии его вновь восстанавливается. Источником подвижного кислорода может быть, как считают авторы, решеточный кислород, но наиболее вероятно, что реактивную каталитическую роль играет внекаркасный кислород [70], т.е. кислород ионных пар. Необходимо отметить, что изотопный обмен кислорода решетки с кислородом из газовой фазы не идет вплоть до 873 -973 К [103], поэтому можно считать, что кислород цеолитной решетки не принимает участия в реакции окисления. При этом малоподвижный каркасный кислород содержат не только щелочные формы фожазита,

но и цеолиты с катионами ПМ, которые подвергались дегидратации в токе кислорода [154]. Источником активного кислорода могут быть остаточные фрагменты молекул воды, удаляемых при дегидратации. Из-за сильных электростатических полей в полостях цеолита протекают при дегидратации гидролитические реакции:



При дальнейшей дегидратации образуются мостики



Согласно данным [153] после дегидратации большая часть ионов Cu^{2+} существует в виде мостиковых пар (50-80%). Подобный вывод сделан в работе [78], авторы которой сообщили, что даже при средних степенях обмена CuNaY изолированные ионы меди представляют только малую часть от их общего количества. Большинство ионов меди присутствует в виде нелинейных пар с двумя Cu^{2+} в SI' позициях.

С наличием катионных пар типа $\text{Me}^{2+} - \text{O} - \text{Me}^{2+}$ связывают каталитическую активность цеолитов с ПМ в окислении оксидов углерода и азота авторы [155-159], и различие в активности цеолитов с ПМ и оксидов тех же элементов (активность которых выше) объясняют более легким обменом электронами между молекулами реагирующих веществ на парах катионов, как это происходит на оксидах, чем на изолированных катионах. В подобных катионных парах последние связаны между собой кислородом, не принадлежащим цеолиту, причем связь катионов с этим кислородом имеет ковалентный характер. Авторы приходят к выводу, что центрами, на которых протекает каталитическое окисление CO, являются пары катионов, включающие внекаркасный кислород.

Таким образом, каталитическая активность цеолитов в окислительно-восстановительных реакциях существенным образом зависит от наличия активного кислорода. Появление и свойства такого кислорода определяются природой и количеством замещающего катиона ПМ, условиями ионного обмена и предварительной термообработкой цеолита, т.е. зависят от того, находятся ли ПМ в виде изолированных ионов или образуют ассоциаты, включающие внекаркасный кислород. В тех случаях, когда ПМ находятся в виде изолированных ионов, цеолиты проявляют низкую каталитическую активность в окислительных реакциях. В тех же случаях, когда внутри цеолитной решетки образуются

ассоциаты катионов ПМ, содержащие внекаркасный кислород, прослеживается увеличение каталитической активности цеолитов в окислении.

Приведенные работы в основном касаются исследования влияния природы и состояния катиона ПМ на активность цеолитов типа фожазита в окислительно-восстановительных реакциях и практически отсутствуют данные о влиянии структурных особенностей цеолита, его модуля, степени замещения и условий ионного обмена на их каталитические свойства в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов и спиртов. В связи с этим значительный практический и теоретический интерес представляет изучение каталитической активности и избирательности цеолитных катализаторов в промышленно-важном процессе окислительного дегидрирования низших спиртов.

Глава IV. Сведения о ВТСП

IV.1. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводящих оксидов

В конце 1986 К.Мюллер (Швейцария) и Й.Беднорц (Германия), работая в исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе, обнаружили, что керамический проводник, состоящий из атомов лантана, бария, меди и кислорода, имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 35 К [160]. Вскоре исследовательские группы в разных странах мира изготовили керамические материалы с температурой перехода от 90 до 100 К, которые способны оставаться сверхпроводниками 2-го рода в магнитных полях до 200 кГс. Открытие оксидных материалов, которые при температуре кипения жидкого азота становятся сверхпроводниками [160, 161], привело к бурному развитию исследований их физико-химических свойств. Эти исследования показали, что высокотемпературная сверхпроводимость крайне чувствительна к внешней среде – к воздействию как физических, так и химических факторов. Как известно, сверхпроводимость разрушается при приложении к образцу магнитного поля, и критическое (минимальное) магнитное поле, при котором это происходит, зависит от температуры. Сверхпроводимость исчезает при пропускании по образцу большого тока. Если образец поместить в слабое магнитное поле и систему охладить до низких температур, то при переходе в сверхпроводящее состояние возникает небольшой слой в $10^{-5} - 10^{-6}$ см, в котором циркулируют токи, полностью экранирующие внутренние области образца от внешнего поля. Толщина этого слоя называется глубиной проникновения, а само явление – эффектом Мейснера. Существует мнение, что сверхпроводники являются термодинамически неустойчивыми системами [162]. Вместе с тем уже в одном из

первых обзоров, посвященным термодинамическим свойствам и устойчивости иттриевой сверхпроводящей керамики [163], было показано, что несмотря на определенную термодинамическую неустойчивость фазы $YBa_2Cu_3O_7$, она может существовать в таком состоянии практически бесконечно.

Все высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), как правило, являются медьсодержащими оксидами сложного состава и в каждую элементарную ячейку структуры ВТСП-фазы входит от четырех до шести химических элементов [164]. Типичными ВТСП-системами являются много-компонентные оксидные системы La-Ba(Sr)-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, имеющие дефектную перовскитоподобную структуру (рис. 7) [165]. Иначе говоря, несмотря на все многообразие новых сверхпроводящих оксидов общей их чертой является их генетическая принадлежность к структурам типа перовскита – ABX_3 , в котором основными структурными элементами являются октаэдры BX_6 и кубооктаэдры AX_{12} . Соединенные общими вершинами октаэдры BX_6 образуют бесконечный трехмерный каркас (изотропную структуру), в пустотах которого располагаются атомы A . В случае оксидных перовскитов идеального состава ABO_3 кроме геометрического условия должно выполняться условие электронейтральности, т.е. суммарный положительный заряд катионов должен быть равен +6 для компенсации отрицательного заряда. Однако для большинства катионов это условие не реализуется, но тем не менее образуются аниондефицитные структуры состава $ABO_{3-\delta}$.

Практически для всех ВТСП-материалов характерно наличие медь-кислородных слоев и цепочек. Первым и наиболее важным фактором, определяющим возможность появления сверхпроводимости, является существование как минимум двух способов координации меди в структурной ячейке материала, обусловленное способностью решеточных ионов меди находиться в нескольких степенях окисления, а именно Cu^{1+} , Cu^{2+} и Cu^{3+} . Иначе говоря, на основе меди образование аниондефицитных перовскитных структур происходит вследствие большой устойчивости координационных окружений для атомов меди с координационным числом меньше 6 – для Cu^{2+} (d^9) характерны тетрагональная пирамида CuO_5 и квадрат CuO_4 ; Cu^{1+} (d^{10}) – гантель CuO_2 ; для Cu^{3+} (d^8) – квадрат.

Перекрытие $3d$ -орбиталей меди с $2p$ -орбиталью кислорода приводит к образованию валентной зоны и сильной делокализации дырок [166]. В структуре CuO_2 (медь-кислородные слои) движение дырок происходит по анионам кислорода, что делает более вероятным возникновение электронной конфигурации типа $3d^9L$, чем $3d^{10}L$ (L – кислородная вакансия) [166]. Вторым фактором, ответственным за сверхпроводимость оксидных систем, является

низкая пространственная размерность электронной структуры, близкой к двумерной. Низкая эффективная размерность электронной структуры ВТСП-материалов обусловлена наличием медькислородных слоев (рис. 7, 8), у которых и локализованы электроны, обеспечивающие сверхпроводимость. Кроме того, показано [167], что на сверхпроводимость La_2CuO_4 гораздо сильнее влияет нарушение стехиометрии этого оксида по кислороду, чем структурные изменения. Влияние нестехиометрии усиливается при уменьшении соотношения La/Cu . Избыток меди способствует образованию дополнительных кислородных вакансий, что облегчает внедрение кислорода при синтезе, приводя к частичному окислению Cu^{2+} в Cu^{3+} .

В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ нарушение стехиометрии происходит за счет заполнения кислородных слоев в положении $\text{O}(4)$ [168]. Таким образом, в керамических материалах наблюдается ряд особенностей перехода в сверхпроводящее состояние, связанных как со свойствами элементарной ячейки монокристаллов этих материалов, так и со способами их получения. В идеальных условиях сверхпроводящий переход был бы возможен при строго определенной температуре $T=T_c$. В реальных сверхпроводниках из-за различных неоднородностей состава и структуры происходит размытие перехода от долей градуса до нескольких десятков градусов.

Наибольший практический интерес представляют керамические поликристаллические ВТСП-материалы. Это обусловлено их доступностью и сравнительной простотой приготовления, что обеспечивает возможность получения однофазных образцов с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Их недостатками являются низкие критические токи и их быстрое падение при усилении поля, а также низкая коррозионная стойкость. Кроме того, увеличение ширины перехода связано с многофазностью состава, поэтому вводят понятия критической температуры начала перехода T_c и температуры состояния с нулевым сопротивлением $T_f=0$.

Наиболее упорядоченную кристаллическую структуру имеет сверхпроводник состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Эта структура образована последовательностью катион-анионных кладок $\text{CuO} | \text{BaO} | \text{CuO}_2 | \text{Y} | \text{CuO}_2 | \text{BaO} | \text{CuO} \dots$

В отличие от твердых растворов на основе LaCuO_4 , где наблюдается статистическое размещение А-катионов, перовскит характеризуется упорядоченным размещением атомов Ba и Y по А-позициям. Это вызывает утроение параметра ячейки c . Одновременно происходит упорядочение расположения анионных вакансий и атомов кислорода, что обуславливает сильную деформацию структуры, в результате одна из X-позиций в плоскости Y из соображений геометрии не может быть заселена атомами кислорода [169]. Сверхпроводящая ромбическая структура соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ существует при значении кислородного

индекса $x \leq 0.6$ с температурой перехода $T_c \approx 95\text{K}$. При $x > 0.6$ для элементарной ячейки данного оксида характерна несверхпроводящая тетрагональная структура, и состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ обладает полупроводниковыми свойствами. В ромбической фазе соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ кислород может занимать различные кристаллографические позиции: позиции O(2) и O(3) в плоскости $[\text{CuO}_2]$ и позиции O(1) и O(4) в цепочках CuO (рис. 7) [170]. Теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены состояния

кислорода O^{2-} , O^- и O_2^{2-} , которые находятся в динамическом равновесии и оказывают влияние на сверхпроводящие и химические свойства практически всех ВТСП-материалов [171]. Высокая подвижность кислорода в объеме материала обеспечивается теми его формами, которые имеют наименьший заряд или даже совсем не заряжены, а электромиграция – ионами O^{2-} .

Большое число ВТСП-оксидов получено на базе сложных висмутовых и таллиевых систем [172]. Использование катионов Bi^{3+} и Tl^{3+} позволило получить новый, самый богатый набор кристаллических фаз, обладающих сверх-проводящими свойствами. Так, в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ известны три сверх-проводящие фазы с критической температурой T_c , растущей по мере увеличения содержания n с общей формулой $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$ и достигающей в фазе с $n=3$ максимального значения $T_c=110K$ [173]. При этом образцы содержат низкотемпературную фазу с $n=2$ и $T_c=70-80K$ и высоко-температурную с $n=3$ и $T_c=110K$ [174]. Идеальный состав имеет структура типа $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (рис. 8), представляющая собой срастание блоков перовскита и $NaCl$ со следующей последовательностью слоев:

...(CuO₂) (Ca) (CuO₂) (SrO) (OBi) (BiO) (OSr) (O₂Cu)...

перовскитный блок блок по типу NaCl

В А-позициях перовскита находится атом Ca, причем из-за отсутствия кислорода в слое Ca его координационное число понижается с 12 до 8 [175]. Для атома Bi характерно сильно искаженное октаэдрическое окружение. В случае $n=1$ координационным полиэдром атома меди является сильно искаженный октаэдр, при $n=2$ – тетрагональная пирамида, а при $n=3$ два атома Cu находятся в тетрагональных пирамидах и один атом в квадрате. Общим для ВТСП-оксидов на основе Bi и Tl является чрезвычайная сложность их структур, особенно для Bi. С увеличением числа слоев CuO_2 происходит рост T_c .

В заключение можно резюмировать, что возникновению сверхпроводимости способствуют определенные структурные особенности; наиболее важная из них заключается в том, что кристаллические решетки всех типов ВТСП имеют плоскости из атомов меди и кислорода, которые чередуются слоями из других элементов. Когда ВТСП охлаждают до температуры ниже критической, плоскости CuO_2 создают возможность для беспрепятственного движения электронов. Другие элементы можно подобрать и расположить таким образом, чтобы поднять или понизить критическую температуру, при которой появляется сверхпроводимость.

In

IV.2. Химическая реактивность ВТСП на основе Y и Bi

Практическое использование сверхпроводящих материалов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ предполагает изучение их стабильности при хранении и эксплуатации, так как известна высокая чувствительность сверхпроводника к газовым компонентам среды, в частности к парам воды и углекислому газу [176].

Взаимодействие молекул внешней среды с ВТСП-материалом начинается с его поверхности. Как правило, химический состав, состояние и структура на поверхности и в объеме сверхпроводника существенно различаются. Однако свойства поверхностного слоя оказывают непосредственное влияние на электронные свойства и характеристики сверхпроводимости объемной фазы [177]. Исследование керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с помощью фотоэмиссионной спектроскопии показало различие состояний атомов Cu, O, Y, и Ba на «чистой» и «загрязненной» поверхностях [178]. Основные «загрязнения» обусловлены хемосорбцией молекул H_2O , CO и CO_2 . При взаимодействии ВТСП-материалов с атмосферными H_2O и CO_2 происходит его деградация (процесс ухудшения сверхпроводящих свойств), сопровождающаяся потерей сверхпроводимости и распадом сверхпроводящих фаз. Именно взаимодействие с CO_2 является одной из главных причин деградации ВТСП-оксидов при контакте с воздухом. Интенсивность этого взаимодействия зависит от химического состава, плотности образцов и др. Причинами высокой скорости деградации ВТСП могут быть:

- высокий окислительный потенциал ВТСП, который чаще всего связывают с наличием ионов Cu^{3+} ;
- присутствие ионов щелочно-земельных металлов, легко образующих гидроксиды и карбонаты;
- высокая концентрация вакансий в кислородной подрешетке ВТСП-фаз.

Но эти факторы не могут однозначно характеризовать поведение ВТСП-материалов при деградации, т.к. варьирование условий получения материала приводит к трансформации структуры. А это обуславливает еще одну причину деградации. Изучению этого процесса посвящено довольно много работ [179-181], однако информация о процессах деградации носит весьма противоречивый характер. Одним из первых обзоров по химической деградации сверхпроводников является работа [182].

Рассмотрим отдельно вопросы топахимического взаимодействия ВТСП с газами и с жидкой средой.

IV.2.1. Взаимодействие ВТСП-материалов с газами. При исследовании взаимодействия ВТСП-материалов с газами можно выделить три типа процессов, которые обусловлены своеобразием свойств и ВТСП-фаз и газовой среды:

- взаимодействие с инертными газами (N_2 , He, Ar) сводится к адсорбции и хемосорбции на поверхности твердой фазы или интеркаляции молекул газа в объем материала;
- взаимодействие с химически активными газами (CO , CO_2 , H_2O) вызывает фазовый распад;
- взаимодействие ВТСП-материалов с газами-окислителями или газами-восстановителями, в результате чего происходит изменение нестехиометрического содержания кислорода и ухудшение его сверхпроводящих свойств.

При рассмотрении вопроса взаимодействия ВТСП-материалов с инертными газами наиболее важным аспектом является возможность изменения его свойств вследствие контакта с жидким гелием, азотом и аргоном, так как они легко захватывают пары воды и кислород. Повышение T_c согласно [183] связано с тем, что атомы He и N, встраиваясь в кислородные вакансии базальной плоскости, сжимают цепи O-Cu-O. Но число интеркалированных атомов должно быть оптимальным, так как в результате превышения какого-то уровня происходит замещение кислородных атомов в цепях атомами He или N, что приводит к уменьшению T_c . Т.о., при повышенных температурах (≈ 773 К) воздействие химически инертных газов сводится к увеличению нестехиометрического кислорода, что приводит к «орто-тетра» фазовому переходу в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [184]; более того, атомы или молекулы встраиваются в структуру с образованием состава $YBa_2Cu_3O_{5.6}N_{0.5}$ [185].

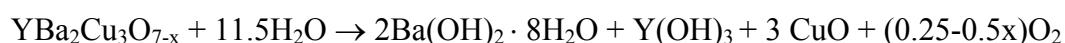
Анализ взаимодействия ВТСП-материалов с CO_2 - и парами воды позволяет утверждать, что термодинамически более выгодной является первая реакция. Этим обычно объясняют присутствие углерода на поверхности ВТСП-фаз, хотя согласно данным ОЭС и РФЭС [186, 187] углерод присутствует на поверхности в виде углеводородов и карбонатов и легко удаляется при ионном травлении; а в объеме – в виде карбоксильных групп CO_x , не удаляемых при ионной бомбардировке. Стейнер [188] утверждает, что CO и CO_2 , взаимодействуя с ВТСП-материалами, образуют карбонаты на поверхности, причем CO первоначально взаимодействует с поверхностным кислородом керамики и вновь образующийся CO_2 способствует появлению карбонатов. Однако толщина слоя продуктов деградации невелика (10-15 ат.% согласно [187] и они могут легко быть удалены посредством ионного травления, механической очистки или отжига в вакууме при 500К. Продукты взаимодействия $Y(OH)_3$, $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ и CuO идентифицированы достаточно точно [189]. На поверхности присутствуют также другие соединения иттрия и так называемая «зеленая» фаза Y_2BaCuO_5 [187]. Но механизм взаимодействия недостаточно

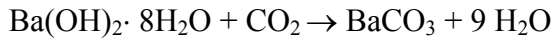
изучен, особенно на начальной стадии процесса, когда происходит адсорбция этих компонентов керамическими материалами. Поскольку процессы взаимодействия керамики $YBaCuO$ с парами воды и CO_2 протекают быстро благодаря химическому сродству этих компонентов к ионам бария, деградация ее свойств при наличии микротрещин неизбежна, что приводит к низким значениям критических токов. При этом сорбция CO_2 при 293K в осушенной среде практически не происходит, но достигает максимума в насыщенной парами воды атмосфере [187, 190]. Уровень насыщения достигается очень быстро и сильно зависит от плотности керамики [191]. В случае высокоплотной керамики имеет место послойный характер взаимодействия, когда углерод проникает во внутренние слои за счет разрыхления предыдущего слоя, а процесс разрушения керамического материала замедляется. CO_2 необратимо сорбируется керамикой и перераспределения его в твердой фазе не происходит – согласно [192] в интервале температур 673-1003K продуктами взаимодействия являются $BaCO_3$, Y_2O_3 , CuO , выше 1003K образуются $BaCO_3$, $Y_2Cu_2O_5$ и CuO .

IV.2.2. Взаимодействие ВТСП-материалов с парами воды. Несмотря на то, что взаимодействие ВТСП-материалов с парами воды термодинамически менее выгодно, чем с CO_2 , кинетически она протекает значительно проще: уже при комнатной температуре и влажности 70-100% ВТСП-оксиды типа $YBaCuO$ активно поглощают влагу. Первоначально это взаимодействие приводит к образованию планарных дефектов, перпендикулярных оси c , через каждые 5-6 слоев бария. На следующем этапе происходит объемное разрушение керамики и образование следующих продуктов: белого $Y(OH)_3$, голубого $Ba_2Cu(OH)_6$ и черного CuO . Структура $Ba_2Cu(OH)_6$ также является перовскитоподобной (50% октаэдров Cu вакантны).

Методом ПМР показано [193], что в керамике $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (где R-РЗЭ элемент) кислород молекулы воды может занимать в структуре два типа позиций: I- кислородные вакансии в базальной плоскости ab , II - между атомами Cu (II) в плоскости, содержащей R. Сделан вывод о том, что молекулы воды встраиваются в позиции II типа. Следовательно, уменьшение расстояния Cu (II)- Cu (II) путем замены Y на ионы R большего размера позволит предотвратить деградацию в присутствии паров воды.

Негативное действие водяных паров заключается еще и в том, что они резко ускоряют воздействие атмосфер CO_2 , O_2 и N_2 на ВТСП-керамику даже при комнатной температуре. Насыщение этих газов водяными парами вызывает деградацию, протекающую по реакциям [194]:

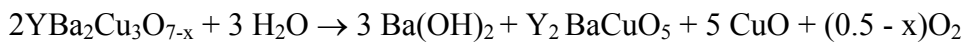




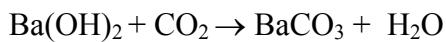
Это означает, что абсолютно сухая атмосфера CO_2 не разрушает сверхпроводник, так как CO_2 , содержащий менее 10% паров воды, не адсорбируется сверхпроводником, а при более высокой влажности наблюдается активная диффузия CO_2 в объем образца [190].

IV.2.3. Взаимодействие ВТСП-материалов с жидкими средами. Некоторые способы синтеза ВТСП-материалов требуют применения различных жидкостей, поэтому проблема взаимодействия ВТСП –оксидов с жидкими средами весьма актуальна.

Выше было отмечено, что пары воды чрезвычайно опасны для сверхпроводников. Также влияет на ВТСП и конденсированная влага. Для изучения влияния жидкой воды керамику погружают в деионизированную воду и определяют рН раствора, содержание в нем керамикообразующих компонентов, изменение фазового состава и сверхпроводящих свойств образца. рН раствора очень быстро повышается с 6.5 до 9.5 и даже до 12 [195]. В результате взаимодействия ВТСП с водой фазовый состав изменяется по вышеуказанной схеме:



Но при стоянии на воздухе рН постепенно понижается до 9.0, что, по-видимому, обусловлено образованием карбонатов:



Чем выше температура воды и чем больше открытая пористость керамики, тем быстрее происходит разрушение сверхпроводника. В некоторых работах не подтверждается образование фазы $\text{Y}_2 \text{BaCuO}_5$, а сообщается о появлении $\text{Y}(\text{OH})_3$, фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и BaCO_3 [196]. Процесс гидролиза ВТСП включает два процесса: выщелачивание бария и выделение кислорода. В этом случае тетрагональная фаза должна быстрее разрушаться водой, поскольку ее объем и выход ионов бария из решетки облегчен. С другой стороны, тетрафаза содержит значительное число кислородных вакансий, которые ускоряют выход кислорода из образца, а также диффузию молекул воды в объем образца. Согласно [195] проникновение воды в образец начинается с его поверхности, на которой даже после кратковременного контакта с влагой образуются иглоподобные белые частицы BaCO_3 , поэтому для повышения стабильности образца необходима защита его поверхности.

По мере проникновения воды вглубь ВТСП-материала происходит развитие трещин между перпендикулярными оси c слоями. Вначале трещины развиваются между зернами, а затем и в глубине зерна. Возрастание плотности трещин приводит к образованию аморфных

продуктов гидролиза. Одновременно с разрушением микроструктуры ухудшаются и сверхпроводящие свойства ВТСП, при этом диамагнитные свойства керамики ухудшаются на порядок медленнее.

Предохранить ВТСП от влияния воды могут повышающие их механическую прочность легирующие добавки, а также спиртовые и щелочные растворы. Фаза $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ лучше всего сохраняется в водно-спиртовых растворах солей натрия или кальция, например в 0.1М NaCl в 20% водном растворе метанола [197]. Кислые растворы разрушают сверхпроводник очень быстро, но концентрированные кислоты HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 и H_3PO_4 образуют пассивирующие слои на поверхности $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, замедляющие дальнейшее разрушение керамики. Органические растворители при комнатной температуре практически не влияют на ВТСП-керамику, но при 373К в ацетоне происходит орто-тетра переход керамики и исчезают ее сверхпроводящие свойства, восстанавливающиеся при окислительном отжиге при 673К.

Таким образом, основными факторами, обуславливающими деградацию, являются:

- несовершенство микроструктуры (низкая плотность, высокая пористость, мелкозернистость);
- дефекты тонкой кристаллической структуры – градиент состава на поверхности и границах зерен по сравнению с объемом;
- высокая концентрация кислородных вакансий, наличие в составе ионов щелочноземельных элементов.

ЧАСТЬ II. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Глава I. Материалы

1.1. Синтетические цеолиты

В качестве объектов исследования были использованы катионные и водород-ные формы цеолитов типа X, Y и ZSM, полученные путем ионного обмена из растворов соответствующих солей в условиях, специально подобранных для избежания разрушения цеолитной структуры в процессе приготовления катализаторов.

Исходными служили цеолиты NaY, ZSM-5, ZSM-111 фирмы “Union Carbide Corporation”. Состав исходных и полученных катионных форм приведен в таблице 1.

1.2. Природные цеолиты

Клиноптилолиты из месторождений Хекордзула (Грузия) и Ноемберян (Армения), их декатионированные, катионмодифицированные и облученные формы (табл.2 - 5).

1.3. Синтезированные ВТСП

Исследуемые ВТСП-материалы были синтезированы из оксидов, пероксидов, карбонатов, нитратов и оксалатов следующих элементов: иттрия, бария, меди, висмута, кальция, стронция и свинца в зависимости от заданного состава синтезируемого образца и выбранного метода синтеза (табл. 6).

В качестве исходных для синтеза оксидных ВТСП использовались следующие материалы реактивной квалификации:

Y_2O_3 (марки ИТО-Люм, ОСТ 48-208-81);

$BaCO_3$ (ОСЧ 9-3, ТУ 6-09-351-76);

BaO_2 (ЧДА, ГОССТАНДАРТ 6054-75);

$Ba(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$ (ЧДА, ГОССТАНДАРТЫ);

CuO (ЧДА ГОССТАНДАРТ 10216-75);

CdO (ЧДА, ГОССТАНДАРТ 10325-66),

подвергшиеся следующей обработке:

- Прокаливание Y_2O_3 и $BaCO_3$ при 673 К в течение 2 часов;
- Прокаливание BaO , CaO и CdO при 673 К в течение 4 часов;
- Сушка BaO_2 и Bi_2O_3 при 403 К;
- Прокаливание CuO при 1103 К в течение 3-5 часов;
- Сушка $Y(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ при 533-553 К в течение 2-3 часов, $(BiO)NO_3 \cdot H_2O$ при 373 К.

Глава II. Использованные методики приготовления образцов

II.1. Методика приготовления катионных форм цеолитов типа X, Y и ZSM.

Кобальтовые, медные и никелевые формы цеолитов получали многократным ионным обменом из 0.1N растворов соответствующих нитратов при pH среды ≈ 6 , комнатной температуре и механическом перемешивании. Соотношение цеолит : раствор соли было равным 1 : 10. По окончании ионного обмена цеолиты промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион соли и высушивали на воздухе при 373 – 393 К (табл.1).

Медные формы получали также многократной обработкой исходных образцов раствором медноаммиачного комплекса при $pH \approx 10$, полученного добавлением к 0.1 N

раствору нитрата меди эквивалентного количества гидроксида аммония. По окончании полученные образцы промывали до $\text{pH} \approx 8$, сушили при комнатной температуре, а затем при 393 К. Химический состав приведен в таблице 1.

Водородные формы цеолитов X, Y и ZSM были приготовлены из 0.1 N раствора хлорида аммония при комнатной температуре и непрерывном перемешивании (табл.1).

II.2. Методы обработки клиноптилолита.

II.2.1. Для каталитических опытов с целью декатионирования, обезжелезивания, а также частичного обогащения за счет удаления некоторых сопутствующих минералов растертые в порошок и промытые 2-3 л воды природные образцы CL подвергали предварительной 3-кратной кислотной обработке 0.1 N раствором HCl при температуре 353-363 К. Продолжительность каждой обработки, после которой цеолит отфильтровывали и высушивали - 1 час, соотношение цеолит : кислота – 1 : 10. По окончании CL промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион и высушивали при температуре 393 К.

Катионные формы CL были получены путем многократной обработки предварительно декатионированных образцов 0.1 N растворами нитратов и аммиачных комплексов кобальта, никеля, серебра и меди (табл. 2).

II.2.2. Для исследования ионообменных свойств образцов CL из различных месторождений в основном использовалась следующая методика декатионирования:

- Измельчение породы;
- Обработка KOH (в различных режимах, см. табл. 3); соотношение цеолит : раствор 1 : 10;
- Промывка дистиллированной водой до $\text{pH} = 8$;
- Термообработка (при различных температурах);
- Обработка HCl (в различных режимах, см. табл. 3); соотношение цеолит : раствор 1 : 10;
- Промывка дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- ;
- Сушка при 453 К;
- Окончательный отжиг при 773, 873 или 973 К (6 час.)

Катионсодержащие образцы готовились из декатионированных следующим образом (путем ионного обмена):

- Обработка растворами солей Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mn^{2+} ;
- Промывка дистиллированной водой до отрицательной реакции на анионы;

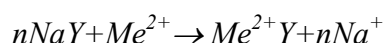
- Сушка при 453 К;
- Окончательный отжиг при 773, 873 или 973 К (6 час.);
- Прессование.

II. 3. Анализ приготовленных цеолитовых образцов.

Степень обмена на введенный катион приготовленных катионных форм для синтетических цеолитов определялась обычными химическими методами анализа [198]. В отдельных случаях количество замещенного катиона ПМ определялось по разности концентраций в исходном растворе и промывных водах. Степень ионного обмена рассчитывалась по формуле:

$$\% = \frac{\sum_{\text{эл. яч.}} Me^{2+}}{\sum_{\text{эл. яч.}} (Na^{+} + Me)} \cdot 100\%$$

исходя из того, что ионный обмен происходит по схеме:



Полный химический анализ полученных форм CL был проведен частично в институте ИФОХ им.П.Меликишвили АН Грузии З. Коридзе, за что и приносим большую благодарность, частично в институте Геологии с помощью атомно-абсорбционного метода (спектрометр "Perkin-Elmer 305B"). Результаты анализов CL из месторождения Ноемберян предоставлены ЕрГУ. Соответствующие данные приведены в таблицах 1 и 2.

Параметры кристаллической решетки, качественная оценка нецеолитных примесей определялись РФ-анализом на дифрактометре "Дрон-3" с CuK_{α} -облучением и приборе Siemens D500 XRD с CuK_{α} -облучением и графитовым монохроматором (Технический университет Крета, Греция).

Изучение состояния и лигандного окружения замещенных и примесных катионов до и после каталитических опытов проводилось методом ЭПР на спектрофотометре THOMSON-CSF TSN-254 старшим научным сотрудником кафедры химической кинетики ТГУ Д.Петвиашвили и группой под руководством Р. Мирианшвили на РЭ – 1307 с компьютерной системой накопления сигнала, за что приношу им глубокую благодарность.

II.4. Методы синтеза и анализа ВТСИ-материалов.

II.4.1. Синтез образцов купратов: Для получения образцов ВТСИ состава $YBa_2Cu_3O_x$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ были применены следующие методы синтеза:

- Керамический твердофазный;

- Метод соосаждения;
- Метод расплава.

Исследовались следующие варианты условий синтеза Y123 твердофазным методом: а) замена исходных компонентов при прочих одинаковых условиях последующей обработки; б) изменение условий термообработки одной и той же шихты.

Изменение условий термообработки заключались в следующем: большое количество заготовленной шихты, представляющей собой смесь оксидов иттрия, бария (или BaCO₃ во избежание влияния возможных ошибок от взвешивания и перетирания) и меди было разделено на части и проводилось прокаливании на воздухе в следующих режимах (табл. 6):

- 2 ч при 673К, 4 ч при 1073К и 7 ч при 1223К, остывание в печи;
- 8 ч при 1223К без закалки;
- 30 ч при 1223К без закалки;
- 20 ч при 1223К с закалкой на воздухе;
- предыдущий образец дополнительно прокаливается 10 ч и остывал в печи.

Также выяснено влияние промежуточного медленного охлаждения образцов на их свойства. Ряд образцов впоследствии прокаливается в токе сухого кислорода.

Висмутовые образцы состава BiCaSrCuO готовились со стехиометрическим соотношением 2:2:2:3 и 2:2:1:2. Прокаливании исходной шихты осуществлялось при температурах 1073, 1123 и 1173К в течение 15, 30 и 40 часов (см. табл. 6).

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре "Дрон-3" с Cu_{Kα}-облучением. РФА использовали для идентификации фаз в образцах ВТСП, закаленных в равновесных условиях в разных областях и для контроля однофазности образцов в процессе синтеза ВТСП и оценки состояния фаз после проведения каталитических экспериментов.

II.4.2. Химические методы анализа: Количественное определение Ва проводили методом гравиметрического анализа, основанным на осаждении Ва в виде сульфата при рН = 4.5-5 из раствора, полученного при растворении образцов ВТСП в HCl, с следующим высушиванием и взвешиванием осадка. Относительная погрешность определения Ва составляла 1.2%. Иттрий определяли комплексонометрическим методом при рН = 5.5 с ксиленовым оранжевым после маскировки меди унитиолом. Относительная погрешность определения Y составляла 1.2%. Количественное определение меди и кислорода проводили методом окислительно-восстановительного титрования (йодометрия). Общее содержимое меди определяли йодометрическим титрованием раствора, который был получен при растворении образцов ВТСП в 0.7 М HCl (медь находится в валентном состоянии Cu²⁺). Для определения

содержания Cu^{3+} образцы растворяли в HCl в присутствия KJ . Валентное состояние меди и кислорода в данном случае не влияет на точность количественного определения содержащегося кислорода. Сопоставление результатов указанных экспериментов позволяет определить среднюю формальную валентность меди и таким образом рассчитать абсолютное содержание кислорода в образцах ВТСП. Подробное описание последовательности этапов синтеза и методов химического анализа полученных ВТСП-образцов приводится в [199].

Глава III. Методы исследования физико-химических свойств полученных цеолитовых и ВТСП-образцов.

III.1. Исследование каталитических свойств.

III.1.1. Методика каталитического опыта: Каталитическая активность цеолитов и купратов проводилась на микропроточной каталитической установке, снабженной вертикальным кварцевым реактором и барботером, при атмосферном давлении, постоянном объеме и зернении катализатора и с варьированием трех параметров: температуры, времени контакта и соотношения спирт : кислород от 1 : 5 до 1 : 15 (подробное описание и схема установки приводится в [200]). По каждому параметру проводилось как минимум три опыта и за результат принималось среднее из трех полученных значений. Среднее отклонение составляло не более 4%.

III.1.2. Подготовка катализаторов и реагентов к опытам:

Катализаторы. Использовались цеолиты, спрессованные без связующего под давлением 200 кг/см^2 с последующим дроблением и выделялась фракция с размером гранул $0.5 \div 0.25 \text{ мм}$. Во избежание восстановления катионов и разрушения структуры в результате быстрой спонтанной дегидратации предварительная термообработка образцов осуществлялась в токе сухого, очищенного воздуха ступенчато при 393, 473 и 723 К для Y цеолитов и 393, 473 и 773 К для ZSM и CL в течение 6 часов.

Исходные реагенты. Метанол и этанол марки "Ч" обезвоживали кипячением в течение 6 часов на прокаленном цеолитом 5A (соотношение 1:5) и последующей перегонкой. Хранили также над обезвоженным цеолитом.

Воздух для очистки пропускали через концентрированный раствор КОН и натронную известь и сушили пропусканием через две последовательно соединенные колонки с прокаленным цеолитом 5A.

III.1.3. *Анализ и расчеты продуктов реакции:* Состав реакционной смеси на входе и выходе из системы осуществлялся хроматографически с помощью обогреваемого шестиходового крана-дозатора (хроматограф ЛХМ- 8МД).

Для идентификации метанола, этанола, формальдегида, ацетальдегида, диметилового и диэтилового эфиров и воды была применена колонка длиной 2 м и диаметром 3мм, заполненную хроматографической фазой – “Porapak T” при 388 К с скорости газа-носителя гелия 35 мл/мин. Анализ на газы CO₂, CO проводился на колонке с активированным углем АГ-3 при 373 К и этилен на колонке с полисорбом-1. Скорость газа-носителя – 40 мл/мин. Для количественных расчетов проводились калибровочные опыты по каждому из веществ. Чувствительность хроматографического анализа не превышала 10⁻³ об.%. В отдельных случаях был рассчитан баланс по углероду для прореагировавших спиртов и продуктов реакции, который был в пределах 90-95%.

Выход (X) метанола и этанола в соответствующие продукты рассчитывали как отношение числа молей образовавшегося продукта к числу молей поданного спирта:

$$X(\text{продукта}) = \frac{\text{образовавшийся продукт, моль}}{\text{поданный спирт, моль}} \cdot 100\%.$$

Общую конверсию определяли как отношение количества молей превращенного спирта к числу молей поданного:

$$X(\text{спирта}) = \frac{\text{превращенный спирт, моль}}{\text{поданный спирт, моль}} \cdot 100\%.$$

Отношение количества молей альдегида к сумме числа молей образовавшихся углеродсодержащих продуктов определялось как селективность (η):

$$\eta = \frac{\text{альдегид, моль}}{\text{сумма продуктов, моль}} \cdot 100\%$$

Объемную скорость по газообразному спирту рассчитывали по формуле:

$$\omega_{C_2H_5OH}^2 = \frac{V_{\text{под.}} \cdot P_{C_2H_5OH} \cdot 60}{P_{\text{атм}} \cdot m_{\text{кат}}} \text{ час}^{-1}$$

где V_{под.} – скорость подачи спиртовоздушной смеси;

P_{C₂H₅OH} - парциальное давление паров спирта;

P_{атм} – атмосферное давление, кПа;

$m_{\text{кат}}$ – навеска катализатора, г.

Время контакта рассчитывали по [201]:

$$\tau = \frac{60}{\omega^2_{C_2H_5OH}} \text{ мин}$$

III.1.4. Расчет кинетических данных: Для определения кинетической области протекания реакции были проведены опыты при различных скоростях подачи спирто-воздушной смеси (от 20 до 400 мл/мин) и с образцами цеолитов и сверхпроводящих купратов с размерами зерен в пределах от 0.25 до 2.0 мм. Результаты показали, что при скоростях 100-240 мм/мин и размерах зерен 0.25÷1.5 мм реакция не лимитируется диффузией реагентов во внешней поверхности кристаллов образцов. Высокие значения энергий активации исключают возможность торможения процесса диффузией реагентов во внутрикристаллической решетке цеолитов.

Определив кинетическую область протекания реакции окислительного дегидрирования $C_1 - C_2$ спиртов, были проведены по две серии опытов по определению порядка реакции по кислороду и спиртам. Первая с изменением концентрации спирта в подаваемой смеси от 1.8 до 12% и постоянной концентрации кислорода – 20 об.%; вторая серия с варьированием концентрации кислорода в смеси (10, 20 и 30%) и постоянной концентрацией спирта – 2.5 об.%. Таким образом был установлен первый порядок по метанолу и этанолу и нулевой по кислороду в указанных пределах концентраций и для определения константы скорости реакции для отдельных образцов было применено уравнение I порядка [202], которое удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные:

$$K = \frac{f}{mp} \left[(1 + 0.5y) \ln \frac{1}{1-x} - 0.5xy \right],$$

где f – скорость подачи спирта, молекул/сек;

m – масса катализатора, г;

p – парциальное давление спирта, атм;

y – доля спирта в реакционной смеси;

x – степень конверсии.

При заданной температуре наблюдалось удовлетворительное постоянство констант для цеолитов, но не для ВТСП-образцов. Максимальное отклонение значений констант скоростей от средних не превышало $\pm 10\%$.

III. 2. Методика исследования ионообменных свойств.

III.2.1. *Статический метод*: Взвешенные количества образцов помещали в определенные объемы растворов солей цезия и стронция и через определенные промежутки времени в фильтрате определяли оставшееся количество ионов Sr^{2+} и Cs^+ атомно-абсорбционным методом. Опыты проводили с варьированием размера гранул цеолита, соотношения цеолит : объем раствора, концентрации и времени выдержки до установления равновесия. В отдельных случаях в фильтрате анализировали количество замещенных на стронций и цезий катионов цеолита, перешедших из массы образца в промываемый раствор.

III.2.2. *Динамический метод*: Взвешенные количества образцов засыпали в градуированные колонки объемом 50 см^3 и с помощью бюреток, снабженных краниками, с определенной скоростью пропускали растворы солей стронция и цезия до полного насыщения, (обычно таковым считается 50%-ный проскок). Анализ фильтрата проводился через определенные промежутки времени методом ААС.

III.2.3. *Расчеты параметров ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^+* : Статическая обменная емкость (СОЕ), коэффициенты сорбции K_c и распределения K_p рассчитывались по формулам:

$$COE = \frac{(C_0 - C)V_{\text{раств.}}}{m_{\text{образца}} \cdot \mathcal{E}} \quad (\text{мЭКВ/Г}),$$

$$K_c = \frac{(C_0 - C)}{C} 100\%,$$

$$K_p = \frac{(C_0 - C)V}{mC} \quad \text{мл/Г},$$

где C_0 – исходная концентрация растворов солей цезия и стронция; C – концентрация катиона в фильтрате; $V_{\text{раств.}}$ – объем раствора; m – масса образца; \mathcal{E} – эквивалент металла.

Если μ_1 и μ_2 – химические потенциалы катиона M^{2+} , соответственно в растворе и в ионообменнике, то при достижении термодинамического равновесия $\mu_1 = \mu_2$. Представляя химические потенциалы μ_1 и μ_2 через концентрации в растворе c_1 и в ионообменнике c_2

$$(\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln c_i), \text{ при равновесии получаем:}$$

$$\frac{c}{c_1} \equiv e\left(\frac{\mu_{10}}{RT} - \frac{\mu_{20}}{RT}\right)$$

Отношение концентраций c_2 и c_1 является коэффициентом распределения катиона M^{2+} в двух фазах K_p . Следовательно, изменение стандартного химического потенциала можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta\mu^0 \equiv -RT \ln K_p \quad [203-205]$$

где K_p представляет собой коэффициент распределения, выраженный как отношение концентраций обменивающегося катиона в двух фазах в условиях равновесия [204].

III.2.4. Анализ продуктов ионообменной сорбции: Анализ ионов ЦЗМ проводился на АА-спектрофотометре “Perkin-Elmer” 305В, а ионов Cs^+ на пламенном АА-спектрофотометре “Perkin-Elmer” –300 сотрудниками института Геологии АН Грузии и сотрудником Гидрометцентра А.М. Цикаридзе, за что приношу им глубокую благодарность.

III.2.5. ЭПР-измерения были проведены в ТГУ под руководством профессора Р. Мирианашвили и доцентом Д.Петвиашвили на спектрометрах THOMSON-CSF TSN-254 и RE-1306 на частоте 9400 мгц ($\lambda=3.2$ см) при 77 и 293 К с использованием в качестве стандарта 1,1-дифенил,2-пикрилгидразина (ДФПГ, $g=2,0036$).

Таблицы образцов

Таблица 1. Химический состав исходного и модифицированных образцов цеолита типа Y, изученных в реакции окислительного дегидрирования этанола

№	Образец	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Степень замещения	Рассчитанный состав элементарной ячейки
1	NaY	4.19	-	$\text{Na}_{62}(\text{AlO}_2)_{62} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
2	HNaY	4.19	62	$\text{Na}_{23,6}\text{H}_{38,4}(\text{AlO}_2)_{60} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
3		-	39.8	$\text{Na}_{26,6}\text{Ni}_{17,6}(\text{AlO}_2)_{62} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
4	NiNaY	-	59.2	$\text{Na}_{21,2}\text{Co}_{28,4}(\text{AlO}_2)_{62} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
5	CoNaY	-	56.7	$\text{Na}_{12,8}\text{Cu}_{24,6}(\text{AlO}_2)_{62} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
6	CuNaY(6)	-	42.2	$\text{Na}_{18,4}\text{Cu}_{19,6}(\text{AlO}_2)_{62} \cdot (\text{SiO}_2)_{130} \cdot 162\text{H}_2\text{O}$
7	CuNaY(10)	75	-	$(\text{TMA},\text{Na})_{2,8} \cdot \text{Al}_{2,49} \cdot \text{Si}_{93,51} \cdot \text{O}_{192}$
8	ZSM-5	75	1.4	-
9	CuZSM-5	111		$(\text{TMA},\text{Na})_{1,9} \cdot \text{Al}_{1,69} \cdot \text{Si}_{94,31} \cdot \text{O}_{192}$
10	ZSM-111 HZSM-5	125		$(\text{TMA},\text{Na})_{0,92} \cdot \text{Al}_{0,88} \cdot \text{Si}_{95} \cdot \text{O}_{192}$

Таблица 2. Химический состав исходного и модифицированных CL, изученных в реакции окислительного дегидрирования этанола

№	Образец	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Степень обмена	Химический состав образцов
1	CL	8.48	-	$0.37\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.11\text{K}_2\text{O} \cdot 0.11\text{MgO} \cdot 0.29\text{CaO} \cdot 0.11\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.48\text{SiO}_2$
2	HCL	19.83	-	$0.12\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.12\text{K}_2\text{O} \cdot 0.18\text{MgO} \cdot 0.47\text{CaO} \cdot 0.09\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.83\text{SiO}_2$
3	NiCL	23.33	20.3	$0.11\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.08\text{K}_2\text{O} \cdot 0.14\text{MgO} \cdot 0.14\text{CaO} \cdot 0.08\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,41\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 23.33\text{SiO}_2$
4	CoCL	20.42	28.6	$0.13\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.06\text{K}_2\text{O} \cdot 0.18\text{MgO} \cdot 0.18\text{CaO} \cdot 0.08\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,33\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20.42\text{SiO}_2$
5	CuCL	19.00	21.9	$0.10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{K}_2\text{O} \cdot 0.15\text{MgO} \cdot 0.11\text{CaO} \cdot 0.06\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,47\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.00\text{SiO}_2$
6	AgCL	16.22	18.7	$0.10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{K}_2\text{O} \cdot 0.15\text{MgO} \cdot 0.11\text{CaO} \cdot 0.11\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,47\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.00\text{SiO}_2$

Таблица 3. Образцы CL из месторождений Грузии и Армении, изученные в ионообменной сорбции Cs⁺ и Sr²⁺.

N	Тип образца	Термообработка		Chemical treatment				Содержание CL, %
		Температура, К	Время, ч.	Реагент	Температура, К	Время, ч.	Число обработок	
1	CL (Ar)	-	-	-	-	-	-	67
2	CL (Ge)	-	-	-	-	-	-	95
4	CL (Ar)H-600	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1 N HCl	353-363	1.0	3	
5	CL (Ar)H-650	923	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1 N HCl	353-363	1.0	3	
6	CL (Ar)KHCa	773	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				6% HCl	353-363	1.0	2	
				1N CaCl ₂	293	1.0	2	
7	CL (Ar)K	973	6	0.3% KOH	323	1.5	1	26
8	CL (Ar)KH-0.	-	-	0.3% KOH	323	1.5	1	39.81
				0.2N HCl	353-363	1	„	
9	CL (Ar)KH	-	-	0.3% KOH	323	1.5	„	
				0.2N HCl	353-363	2	„	
10	CL (Ar)KMn	-	-	0.3% KOH	323	1.5	„	
				1N MnCl ₂	293	0.5	„	
11	CL (Ar)H-0,5	-	-	0.5N HCl	353-363	4	„	
12	CL (Ar) H-1	-	-	1N HCl	353-363	4	„	
13	CL (Ar)H-2	-	-	2 N HCl	353-363	4	„	51.74%
14	CL (Ar)H	-	-	4N HCl	353-363	4		
15	CL(Ar)HCa	-	-	1N HCl	353-363	4		50.56%
				1N CaCl ₂	293	1	2	45.86%
16	CL (Ar)NH ₄	-	-	0.05N NH ₄ OH	293	12	3	82.32%
17	CL (Ar)HK	-	-	1N HCl	353-363	4		
				1N KCl	293	1	2	
18	CL (Ar)HNa	-	-	1N HCl	353-363	4		
				1N Na ₂ SO ₄	293	1	2	
19	CL(Ge)KH-600	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1N HCl	353-363	1.0	3	50.57%
20	CL(Ge)KH-700	973	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1N HCl	353-363	1.0	3	
21	CL(Ge)	673	6	-	-	-	-	
22	CL(Ge)HKCa	723	6	0.1N HCl	353-363	1.0	3	90%
				0.3% KOH	323	0.5	1	
				1N CaCl ₂	293	1.5	2	
23	CL(Ge)	773	6	-	-	-	-	60.5%
24	CL(Ar)KMn	-	-	0.3% KOH	323	1.5		
				1N MnCl ₂	293	1	3	
25	CL(Gr) HK	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
26	CL (Ar)HMn*	-	-	0.1N MnCl ₂	293	1	1	
27	CL (Ar)HNi*	-	-	0.1N NiCl ₂	293	1	1	
28	CL (Ar)HFe*	-	-	0.1N FeCl ₃	293	1	1	
29	CL(Ar)HCu*	-	-	0.1N CuCl ₂	293	1	1	
30	CL (Ar)KMnH	-	-	0.3% KOH	323	1.5	1	
				1N MnCl ₂	293	1	1	
				1N HCl	293	1	1	

образцы, приготовленные для ЭПР-исследований

Таблица 4. Химический состав (масс. %) некоторых изученных в ионообменной сорбции CL: CL(Ar)- необработанный природный CL Армении; CL(Ge)- необработанный природный CL Грузии; CL()H – образец, декатионированный 1N HCl; CL()HCa, CL()HNa и CL()HK – катионные формы, полученные из предварительно декатионированных цеолитов.

№	Тип обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Другие
1	CL(Ar)	68,16	11,29	1,48	0,43	0,32	0,90	6,33	2,46	0,76	13,14	4,28
2	CL(Ar)H	75,88	8,23	0,06	0,11	0,04	0,76	1,38	1,76	0,06	9,21	-
3	CL(Ar)HCa	78,30	8,86	0,04	-	-	0,74	9,04	1,00	0,30	3,56	-
4	CL(Ar)HNa	83,40	9,45	0,07	-	-	0,88	2,60	1,21	6,94	-	-
5	CL(Ar)HK	82,27	8,76	0,06	-	-	0,68	3,04	7,00	0,30	5,50	-
6	CL(Ar)NH ₄	85,00	8,40	1,40	0,40	0,23	0,46	2,69	0,64	0,29	-	-
7	CL(Ge)	59,64	10,25	1,00	0,50	0,02	0,95	3,17	1,25	9,93	13,55	-
8	CL(Ge)H	74,92	6,46	0,05	0,01	0,03	0,79	1,05	0,78	3,24	11,87	-
9	CL(Ge)HCa	73,33	7,38	0,06	0,05	0,03	0,76	9,21	0,43	1,22	7,75	-
10	CL(Ge)HNa	74,84	8,26	0,05	0,05	0,04	0,68	1,00	0,56	8,13	6,32	-
11	CL(Ge)K	74,12	7,45	0,06	0,03	0,02	0,66	1,04	7,68	2,34	7,14	-

Таблица 5. Синтезированные образцы ВТСП, условия приготовления и СП-параметры

Номер №	Тип образца	Исходные реагенты	Номинальный состав	Фазовый состав	Способ приготовления	Температура отжига, К	Число обработок	Время отжига, час	Прочие условия	Сверхпроводящие параметры		
										T _c	ΔT _c	Змечания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Y123	Y ₂ O ₃ BaCO ₃ CuO	Y ₁ Ba _{1,8} Cu _{2,83} O _{6,6}	CuO, Y ₂ BaCuO ₅ , BaCuO ₅ , BaCO ₃	Твердофазный	1193	3	12	723К 4 ч в токе O ₂ ; охлаждение с печью в кислороде	93,2	5,4	
2	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ CuO	Y ₁ Ba _{1,85} Cu _{2,73} O _{6,7}	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-0,28}) Неидентифицированные фазы	„—“	1193	3	12	„—“	94,4	3,2	
3	Y ₁₂₃	Y(NO ₃) ₃ Ba(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	—	„—“	1193	2	12	„—“	95	2,8	
4	Y ₁₂₃	Y ₂ O ₃ , BaO ₂ , CuO	—	—	„—“	1193	3	6	„—“	80,8	12	

5	Y123	Y ₂ O ₃ , BaO ₂ , CuO	—	—	„—„	1193	3	2	„—„			Несв ерх- пров од- ник
6	YSrCu O	Y ₂ O ₃ Sro Cuo	Y _{1,25} Sr _{1,67} Cu ₃ , O _{6,4}	SrY ₂ O ₄ , CuSrO ₄ CuSrO ₂ , Cu ₂ Y ₂ O ₅	„—„	1193	3	12	„—„			„—„
7	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ CuO	Y _{1,25} Ba _{1,97} Cu _{3,28} O _{6,6}	123,BaC uO ₂ CuO	„—„	1193	3	36	723К 4 ч в токе O ₂	95, 1	2,0	
8	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ C uO	Y _{1,2} Ba _{1,98} Cu _{2,9} O _{6,63}	1,23Ba CuO ₂ Y ₂ BaCu O	Термо лиз из распла ва NH ₄ N O ₃	122 3	1	6	Время термоли за 2ч 493-523К	95, 6	1,8	
9	Y123	Y(NO ₃) ₃ Ba(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	—	Метод соосаж дения	122 3	1	12		87	3,6	

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	BI22 12	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O CaO, SrO, CuO	—	—	Тверд офаз- ный	109 3	3	8	723К 4 ч в токе O ₂	—	—	Несв ерх - про в.
11	BI22 12	„—„	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ ,Cu _{3,4} O _{9,5} 5	2212, 2223, 2201 Ca ₂ Cu O ₃	„—„	109 3	3	15	„—„	82 ,5	2, 8	
12	BI22 12	„—„	—	—	„—„	109 3	3	30	„—„	80	2, 5	
13	BI22 12	„—„	—	—	„—„	109 3	1	40	—	—		Спе кся, несв ерх про в.

14	BiBa CaCu O	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O BaO ₂ , CaO, CuO	—	—	„—“	109 3	3	15	723K 4 ч в токе O ₂			Т _с не заф икс и- рова н
15	BiCd Sr CuO	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O CdO, SrO, CuO	Bi ₂ Sr _{2,2} C d _{1,06} Cu _{3,5} O _{4,8}	—	„—“	109 3	3	15	„—“	88	2, 6	
16	Bi22 12	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O CaO, SrO, CuO	—	2212,22 23 Неиде нтифи цирова нные фазы	„—“	112 3	13	15		87	3,3	
17	Bi22 12	„—“	—	—	„—“	112 3	3	15				Спе кся
18	Bi22 12	„—“	—	—	Термо лиз из распл ава NH ₄ N O ₃	112 3	1	15		88	3,0	

Таблица 1. Химический состав исходного и модифицированных образцов цеолита типа Y, изученных в реакции окислительного дегидрирования этанола

№	Образец	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Степень замещения	Расчитанный состав элементарной ячейки
1	NaY	4.19	-	Na ₆₂ (AlO ₂) ₆₂ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162H ₂ O
2	HNaY	4.19	62	Na _{23,6} H _{38,4} (AlO ₂) ₆₀ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162 H ₂ O
3		-	39.8	Na _{26,6} Ni _{17,6} (AlO ₂) ₆₂ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162 H ₂ O
4	NiNaY	-	59.2	Na _{21,2} Co _{28,4} (AlO ₂) ₆₂ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162 H ₂ O
5	CoNaY	-	56.7	Na _{12,8} Cu _{24,6} (AlO ₂) ₆₂ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162 H ₂ O
6	CuNaY(6)	-	42.2	Na _{18,4} Cu _{19,6} (AlO ₂) ₆₂ ·(SiO ₂) ₁₃₀ ·162 H ₂ O
7	CuNaY(10)	75	-	(TMA,Na) _{2,8} ·Al _{2,49} ·Si _{93,51} ·O ₁₉₂
8	ZSM-5	75	1.4	-
9	CuZSM-5	111		(TMA,Na) _{1,9} ·Al _{1,69} ·Si _{94,31} ·O ₁₉₂
10	ZSM-111 HZSM-5	125		(TMA,Na) _{0,92} ·Al _{0,88} ·Si ₉₅ ·O ₁₉₂

Таблица 2. Химический состав исходного и модифицированных CL, изученных в реакции окислительного дегидрирования этанола

№	Образец	Степень обмена		Химический состав образцов
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	CL	8.48	-	0.37Na ₂ O·0.11K ₂ O·0.11MgO·0.29CaO·0.11Fe ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ ·8.48SiO ₂
2	HCL	19.83	-	
3	NiCL	23.33	20.3	0.12Na ₂ O·0.12K ₂ O·0.18MgO·0.47CaO·0.09Fe ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ ·19.83SiO ₂
4	CoCL	20.42	28.6	0.11Na ₂ O·0.08K ₂ O·0.14MgO·0.14CaO·0.08Fe ₂ O ₃ ·0,41NiO·Al ₂ O ₃ ·23.3
5	CuCL	19.00	21.9	3SiO ₂
6	AgCL	16.22	18.7	0.13Na ₂ O·0.06K ₂ O·0.18MgO·0.18CaO·0.08Fe ₂ O ₃ ·0,33CoO·Al ₂ O ₃ ·20.42 SiO ₂
				0.10Na ₂ O·0.04K ₂ O·0.15MgO·0.11CaO·0.06Fe ₂ O ₃ ·0,47CuO·Al ₂ O ₃ ·19.00SiO ₂
				0.10Na ₂ O·0.04K ₂ O·0.15MgO·0.11CaO·0.11Fe ₂ O ₃ ·0,47CuO·Al ₂ O ₃ ·19.00SiO ₂

Таблица 3. Образцы CL из месторождений Грузии и Армении, изученные в ионообменной сорбции Cs⁺ и Sr²⁺.

N	Тип образца	Термообработка		Chemical treatment				Содержание CL, %
		Температура, К	Время, ч.	Реагент	Температура, К	Время, ч.	Число обработок	
1	CL (Ar)	-	-	-	-	-	-	67
2	CL (Ge)	-	-	-	-	-	-	95
4	CL (Ar)H-600	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1 N HCl	353-363	1.0	3	
5	CL (Ar)H-650	923	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				0.1 N HCl	353-363	1.0	3	
6	CL (Ar)KHCa	773	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
				6% HCl	353-363	1.0	2	
				1N CaCl ₂	293	1.0	2	
7	CL (Ar)K	973	6	0.3% KOH	323	1.5	1	26
8	CL (Ar)KH-0.	-	-	0.3% KOH	323	1.5	1	39.81
				0.2N HCl	353-363	1	„	
9	CL (Ar)KH	-	-	0.3% KOH	323	1.5	„	
				0.2N HCl	353-363	2	„	
10	CL (Ar)KMn	-	-	0.3% KOH	323	1.5	„	
				1N MnCl ₂	293	0.5	„	
11	CL (Ar)H-0,5	-	-	0.5N HCl	353-363	4	„	
12	CL (Ar) H-1	-	-	1N HCl	353-363	4	„	
13	CL (Ar)H-2	-	-	2 N HCl	353-363	4		51.74%
14	CL (Ar)H	-	-	4N HCl	353-363	4		
15	CL(Ar)HCa	-	-	1N HCl	353-363	4		50.56%
				1N CaCl ₂	293	1	2	45.86%
16	CL (Ar)NH ₄	-	-	0.05N NH ₄ OH	293	12	3	
17	CL (Ar)HK	-	-	1N HCl	353-363	4		82.32%
				1N KCl	293	1	2	
18	CL (Ar)HNa	-	-	1N HCl	353-363	4		

				1N Na ₂ SO ₄	293	1	2	
19	CL(Ge)KH-60	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	50.57%
				0.1N HCl	353-363	1.0	3	
20	CL(Ge)KH-70	973	6	0.3% KOH	323	1.5	1	90%
				0.1N HCl	353-363	1.0	3	
21	CL(Ge)	673	6	-	-	-	-	60.5%
22	CL(Ge)HKCa	723	6	0.1N HCl	353-363	1.0	3	
				0.3% KOH	323	0.5	1	
				1N CaCl ₂	293	1.5	2	
23	CL(Ge)	773	6	-	-	-	-	60.5%
24	CL(Ar)KMn	-	-	0.3% KOH	323	1.5	1	
				1N MnCl ₂	293	1	3	
25	CL(Gr) HK	873	6	0.3% KOH	323	1.5	1	
26	CL (Ar)HMn*	-	-	0.1N MnCl ₂	293	1	1	
27	CL (Ar)HNi*	-	-	0.1N NiCl ₂	293	1	1	
28	CL (Ar)HFe*	-	-	0.1N FeCl ₃	293	1	1	
29	CL(Ar)HCu*	-	-	0.1N CuCl ₂	293	1	1	
30	CL (Ar)KMnH	-	-	0.3% KOH	323	1.5	1	
				1N MnCl ₂	293	1	1	
				1N HCl	293	1	1	

образцы, приготовленные для ЭПР-исследований

Таблица 4. Химический состав (масс. %) некоторых изученных в ионообменной сорбции CL: CL(Ar)- необработанный природный CL Армении; CL(Ge)- необработанный природный CL Грузии; CL()H – образец, декатионированный 1N HCl; CL()HCa, CL()HNa и CL()HK – катионные формы, полученные из предварительно декатионированных цеолитов.

№	Тип обр.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Mg O	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O.	Друг ие
1	CL(Ar)	68,16	11,29	1,48	0,43	0,32	0,90	6,33	2,46	0,76	13,14	4,28
2	CL(Ar)H	75,88	8,23	0,06	0,11	0,04	0,76	1,38	1,76	0,06	9,21	-
3	CL(Ar)HCa	78,30	8,86	0,04	-	-	0,74	9,04	1,00	0,30	3,56	-
4	CL(Ar)HNa	83,40	9,45	0,07	-	-	0,88	2,60	1,21	6,94	-	-
5	CL(Ar)HK	82,27	8,76	0,06	-	-	0,68	3,04	7,00	0,30	5,50	-
6	CL(Ar)NH ₄	85,00	8,40	1,40	0,40	0,23	0,46	2,69	0,64	0,29	-	-
7	CL(Ge)	59,64	10,25	1,00	0,50	0,02	0,95	3,17	1,25	9,93	13,55	-
8	CL(Ge)H	74,92	6,46	0,05	0,01	0,03	0,79	1,05	0,78	3,24	11,87	-
9	CL(Ge)HCa	73,33	7,38	0,06	0,05	0,03	0,76	9,21	0,43	1,22	7,75	-
10	CL(Ge)HNa	74,84	8,26	0,05	0,05	0,04	0,68	1,00	0,56	8,13	6,32	-
11	CL(Ge)K	74,12	7,45	0,06	0,03	0,02	0,66	1,04	7,68	2,34	7,14	-

Таблица 5. Синтезированные образцы ВТСП, условия приготовления и СП-параметры

Номер №	Тип образца	Исходные реагенты	Номинальный состав	Фазовый состав	Способ приготовления	Температура отжига, К	Число обработок	Время отжига, час	Прочие условия	Сверхпроводящие параметры		
										T _c	ΔT _c	Змечания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Y123	Y ₂ O ₃ BaCO ₃ CuO	Y ₁ Ba _{1,8} Cu _{2,83} O _{6,6}	CuO, Y ₂ BaCuO ₅ BaCuO ₅ , BaCO ₃	Твердофазный	1193	3	12	723К 4 ч в токе O ₂ ; охлаждение с печью в кислороде	93,2	5,4	
2	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ CuO	Y ₁ Ba _{1,85} Cu _{2,73} O _{6,7}	Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-0,28}) Неидентифицированные фазы	„—“	1193	3	12		94,4	3,2	
3	Y ₁₂₃	Y(NO ₃) ₃ Ba(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	—	„—“	1193	2	12	„—“	95	2,8	
4	Y ₁₂₃	Y ₂ O ₃ , BaO ₂ , CuO	—	—	„—“	1193	3	6	„—“	80,8	12	
5	Y123	Y ₂ O ₃ , BaO ₂ , CuO	—	—	„—“	1193	3	2	„—“			Несверхпроводник
6	YSrCuO	Y ₂ O ₃ SrO CuO	Y _{1,25} Sr _{1,67} Cu ₃ O _{6,4}	SrY ₂ O ₄ , CuSrO ₄ CuSrO ₂ , Cu ₂ Y ₂ O ₅	„—“	1193	3	12	„—“			„—“
7	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ CuO	Y _{1,25} Ba _{1,97} Cu _{3,28} O _{6,6}	123BaCuO ₂ CuO	„—“	1193	3	36	723К 4 ч в токе O ₂	95,1	2,0	
8	Y123	Y ₂ O ₃ BaO ₂ CuO	Y _{1,2} Ba _{1,98} Cu _{2,9} O _{6,63}	1,23BaCuO ₂ Y ₂ BaCuO	Термолиз из расплава NH ₄ NO ₃	1223	1	6	Время термолита за 2ч 493-523К	95,6	1,8	
9	Y123	Y(NO ₃) ₃ Ba(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	—	—	Метод соосаждения	1223	1	12		87	3,6	

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	Bi22 12	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O CaO, SrO, CuO	—	—	Тверд офаз- ный	109 3	3	8	723К 4 ч в токе O ₂	—	—	Нес верх - про в.
11	Bi22 12	„—„	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ ,Cu _{3,4} O _{9,5} 5	2212, 2223, 2201 Ca ₂ Cu O ₃	„—„	109 3	3	15	„—„	82 ,5	2, 8	
12	Bi22 12	„—„	—	—	„—„	109 3	3	30	„—„	80	2, 5	
13	Bi22 12	„—„	—	—	„—„	109 3	1	40	—	—		Спе кся, несв ерх про в.
14	BiBa CaCu O	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O BaO ₂ , CaO, CuO	—	—	„—„	109 3	3	15	723К 4 ч в токе O ₂			Т _c не заф икс и- рова н
15	BiCd Sr CuO	(BiO)N O ₃ ·H ₂ O CdO, SrO, CuO	Bi ₂ Sr _{2,2} C d _{1,06} Cu _{3,5} O _{4,8}	—	„—„	109 3	3	15	„—„	88	2, 6	
16	Bi22 12	(BiO)N o ₃ ·H ₂ O CaO, SrO, CuO	—	2212,22 23 Неиде нтифи- цирова нные фазы	„—„	112 3	13	15		87	3,3	
17	Bi22 12	„—„	—	—	„—„	112 3	3	15				Спе кся
18	Bi22 12	„—„	—	—	Термо лиз из распл ава NH ₄ N O ₃	112 3	1	15		88	3,0	

ЧАСТЬ III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава I. Изучение окислительного дегидрирования этанола на катионмодифицированных формах Y цеолита

Известно, в реакциях окисления молекулярным кислородом оксиды переходных металлов являются активными катализаторами вследствие низкой энергии активации изменения степени окисления, что облегчает перенос электронов между субстратом и катализатором. Особенность цеолитных катализаторов в реакциях окисления обусловлена, с одной стороны, тем, что активность фиксированных в матрице катионов ПМ зависит от координации атомами каркаса, с другой стороны, сама матрица вносит свой вклад в образование и превращение промежуточных продуктов, а также в диффузию исходных веществ и продуктов реакции. Следует отметить, что каталитические превращения спиртов на гетерогенных, в том числе цеолитных контактах изучаются довольно интенсивно, но конверсия этанола в окислительной среде на сегодняшний день мало изучена и практически не исследовалась на цеолитных катализаторах.

Чтобы однозначно оценить каталитическую активность полученных цеолитов, нами предварительно было проведено окислительное дегидрирование этанола в гомогенных условиях, т.е. без катализатора. Было установлено, что до 623К в среде молекулярного кислорода конверсии этанола не происходит. Термическое превращение этанола до эфира, ацетальдегида, CO₂ и этилена начинается с 643, 663, 673 и 703 К соответственно (рис. 9).

Для исследования каталитической активности цеолитов были ионообменным методом были получены образцы, содержащие катионы переходных металлов CuNaY, CoNaY, NiNaY, AgNaY и CoMnNaY, активность которых изучалась в температурном интервале 473-773К со скоростью потока 120 мл/мин [206-208]. Предварительными опытами было показано, что исходный NaY проявляет определенную активность в данной реакции (рис. 10).

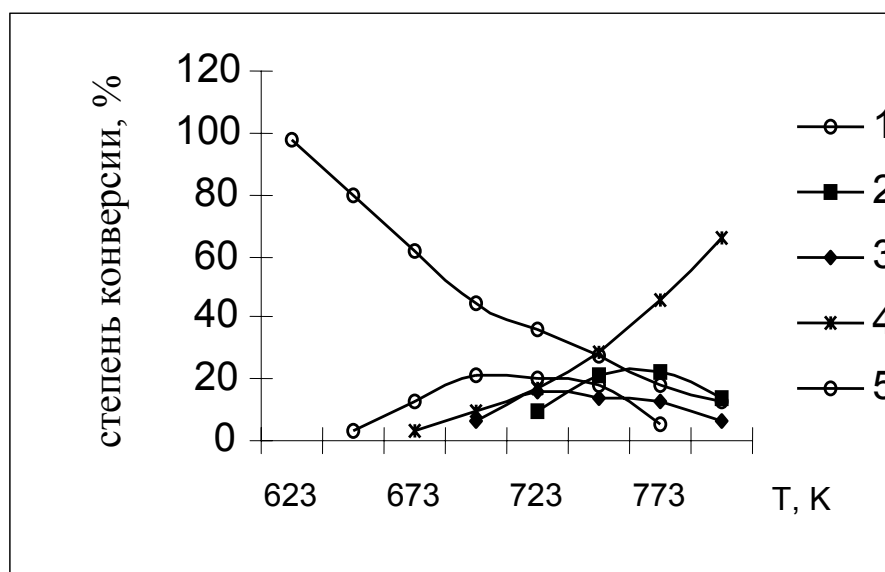


Рис. 9. Гомогенное окисление этанола в кварцевом реакторе:

1 - C_2H_5OH ; 2 - C_2H_4 ; 3 - CH_3CHO ; 4 - CO_2 ; 5 - $(C_2H_5)_2O$.

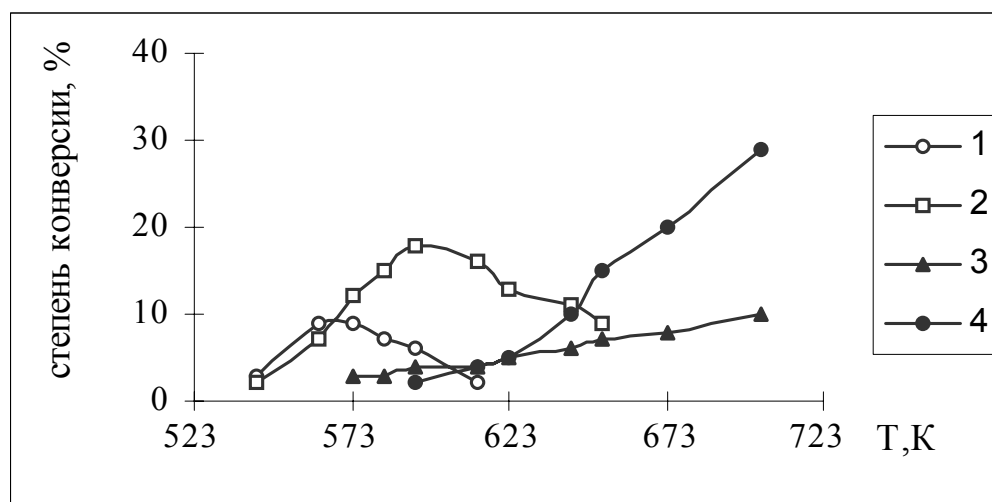


Рис. 10. Соотношение продуктов конверсии этанола на исходном NaY цеолите:

1 - $(C_2H_5)_2O$; 2 - C_2H_4 ; 3 - CH_3CHO ; 4 - CO_2 .

На модифицированных образцах ниже 623 К в отсутствие воздуха происходит только дегидратация спирта. В присутствии воздуха во всем температурном интервале основными продуктами реакции были этилен, диэтиловый эфир, ацетальдегид, диоксид углерода и вода. Монооксид углерода и водород в детектируемых количествах зафиксированы не были. На кобальтовой форме Y цеолита выход диэтилового эфира при 523К достигает максимума –

25% (рис. 11). Введение ионов марганца в CoNaY существенно уменьшает выход эфира (рис. 12) и в данной реакции CoNaMnY наименее активный. Для всех образцов за исключением медного температурный интервал реакции межмолекулярной дегидратации примерно один и тот же – 493 – 553 К. На CuNaY уже с 473 К образование эфира не прослеживается.

С возрастанием температуры помимо процессов полного и частичного окисления протекает внутримолекулярная дегидратация спирта с образованием этилена. На NiNaY, CoNaY и CoMnNaY цеолитах в области 513 - 573К этилен образуется в значительных количествах. Максимальная селективность по этилену (70-90%) достигается при 573 – 623 К. Вместе с тем следует отметить, что содержание этилена в этой температурной области не изменяется и ниже 623 К этилен не превращается в CO₂. В продуктах реакции на CuNaY этилен обнаружен не был.

Согласно данным рис. 11 -14 вышеуказанные цеолиты с катионами ПМ проявляют различную активность в отношении ацетальдегида, более того, механизм его образования на различных катионных формах также различается. Так, ацетальдегид может образоваться путем последовательного превращения спирта сначала в эфир, который затем окисляется в ацетальдегид (с 543 – 563 К). Последующее увеличение температуры вызывает окисление образующихся эфира и ацетальдегида до CO₂. Введение катионов серебра смещает температурный интервал образования ацетальдегида в более низкотемпературную область (рис.14) и значительно (более чем на 0.5 порядка) увеличивает активность катализатора по сравнению с исходной формой. На NaY в той температурной области, в которой AgNaY имеет максимум активности в отношении ацетальдегида, доминирует процесс внутримолекулярной дегидратации до этилена.

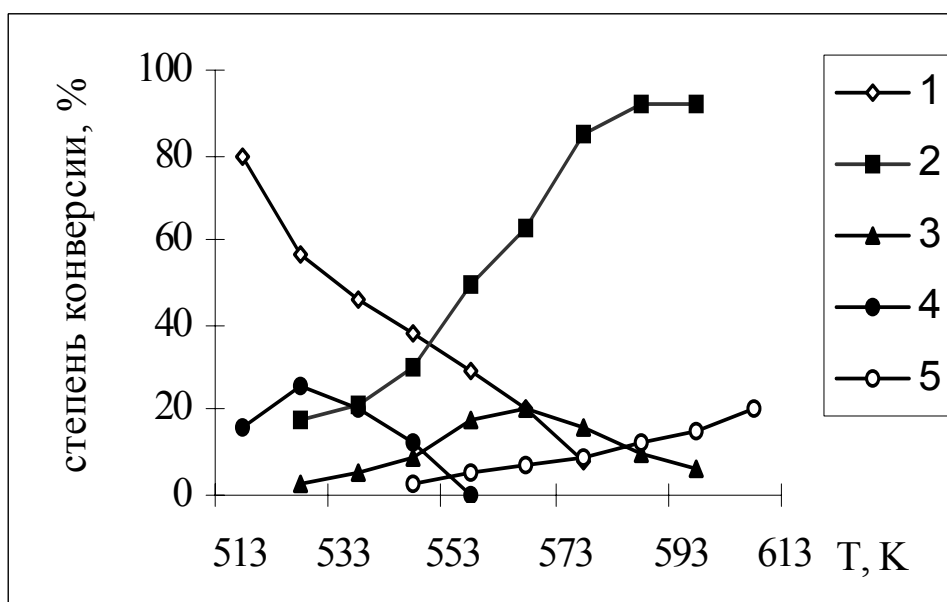


Рис.11. Соотношение продуктов конверсии этанола на CoNaY

1 – C₂H₅OH; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – (C₂H₅)₂O; 5 – CO₂

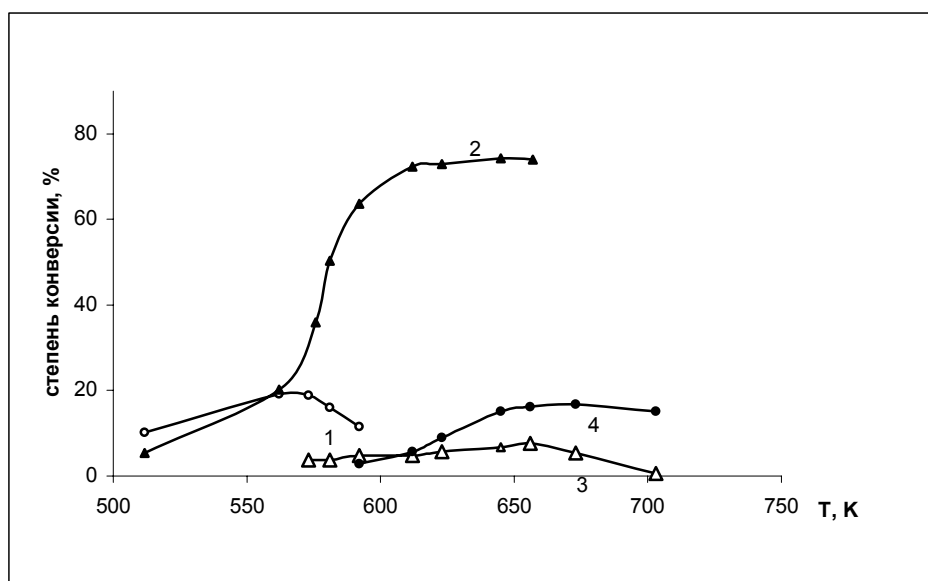


Рис.12. Соотношение продуктов конверсии этанола на CoMnNaY:

1 – (C₂H₅)₂O; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – CO₂

Таким образом, на катализаторе AgNaY конверсия этанола 78.6%, выход альдегида 70 и селективность 89.3% при температуре 543 К. При этом в качестве побочных продуктов образуются оксиды углерода и в следовых количествах диэтиловый эфир.

Co^{2+} и Ni^{2+} -содержащие цеолиты имеют максимум образования ацетальдегида при ~ 573 К, при этом CoNaY более активен, чем NiNaY . Хотя температуры конверсии спирта одинаковы, но характер и глубина превращения различны. До 533 – 573 К и здесь наблюдается ряд последовательных процессов:



Т.е. присутствие Ni^{2+} , Co^{2+} и в особенности Ag^+ в цеолитной матрице меняет механизм образования ацетальдегида. На CoNaY в конверсии этанола наблюдается два пика выхода продуктов – при 523 К для диэтилового эфира и при 573К дял ацетальдегида, а с 593К начинается реакция окисления альдегида до CO_2 .

На CoNaY и NiNaY образование CO_2 происходит примерно при одной и той же температуре - 553 К, хотя выход CO_2 больше на NiNaY . На всех образцах с ПМ был обнаружен углекислый газ, количество которого растет с ростом температуры. Из всех образцов максимальную каталитическую активность в полной конверсии этанола проявляет медьсодержащий образец, основным продуктом которой является CO_2 . Полное окисление имеет место уже при 493 К.

Ниже 523 К на CoNaY и NiNaY , а также CoMnNaY цеолитах протекает только дегидратация спирта даже в присутствии кислорода, который активизируется при более высокой температуре [208].

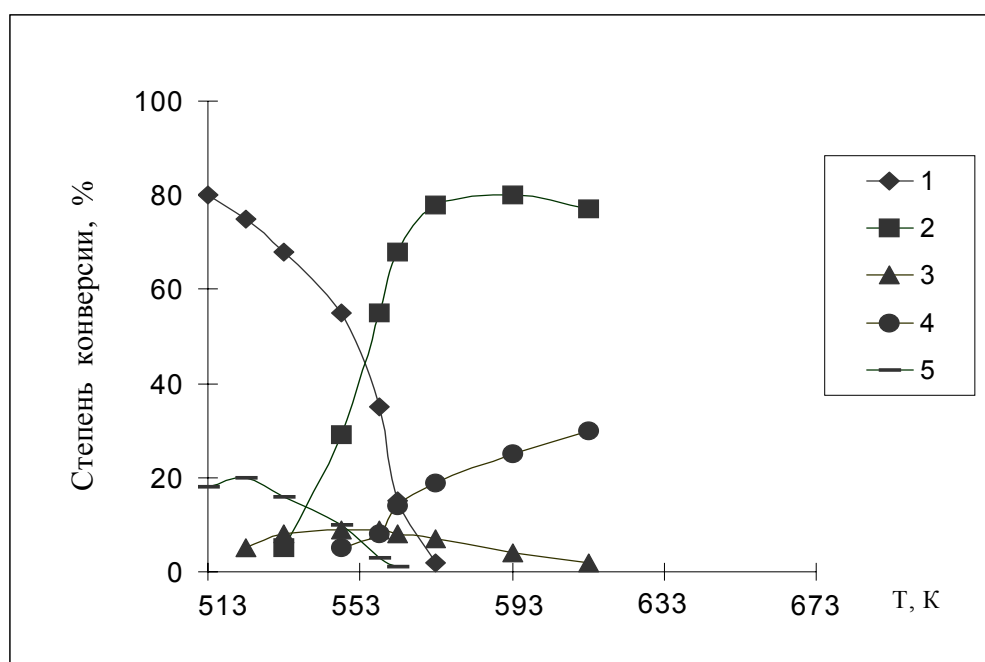


Рис.13. Соотношение продуктов реакции окислительной конверсии этанола на NiNaY :

1 – C₂H₅OH; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – CO₂; 5 – (C₂H₅)₂O

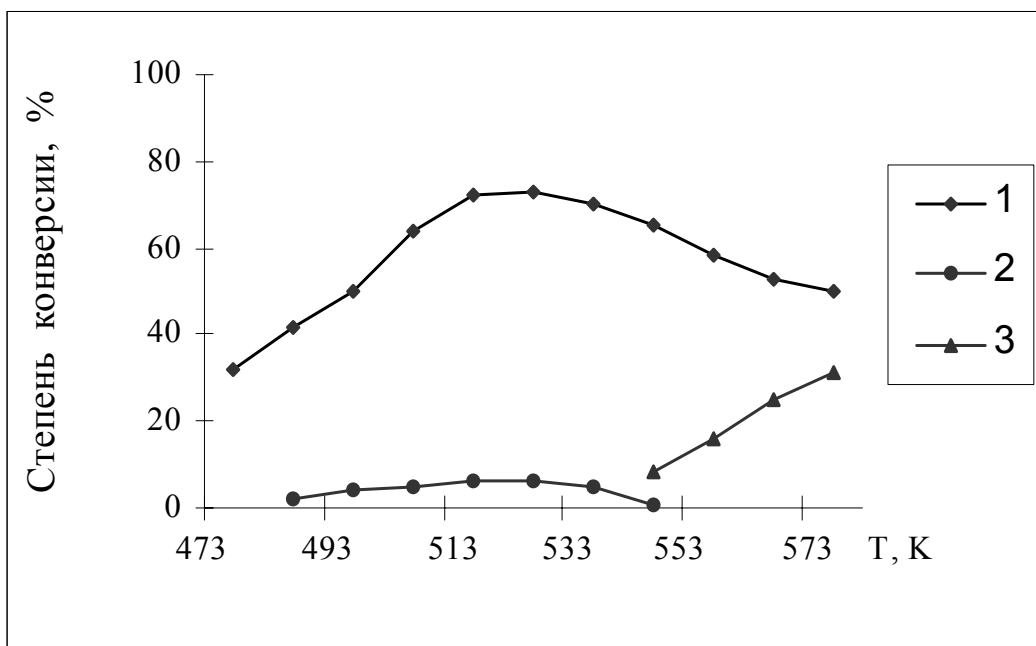
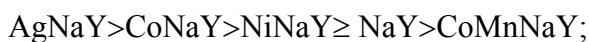


Рис.14. Температурная зависимость продуктов конверсии этанола на AgNaY:
1 – CH₃CHO; 2 – (C₂H₅)₂O; 3 – CO₂

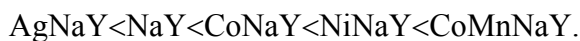
Таким образом, согласно полученным результатам на исходном, Co²⁺, Ni²⁺ - содержащих Y цеолитах, а также смешанном CoMnNaY до 523 К, когда ацетальдегид образуется еще в незначительном количестве, основным продуктом является диэтиловый эфир, выше 523 К соотношение ацетальдегида и эфира меняется и с 553 К диэтиловый эфир полностью превращается либо в ацетальдегид либо в CO₂. Продукт парциального окисления этанола – ацетальдегид – образуется при 523 – 623 К на всех катализаторах, кроме CuNaY, при этом наблюдается следующий ряд активности:



селективность по ацетальдегиду в области 573-623К возрастает в ряду:

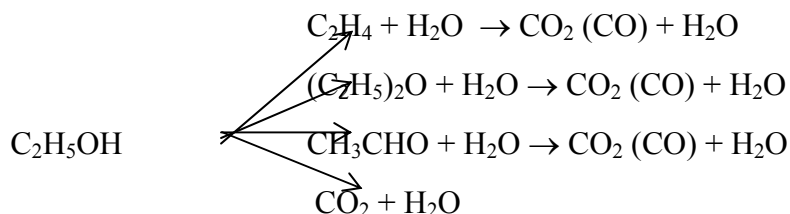


а по селективности по этилену цеолиты составляют обратный ряд:



Выход ацетальдегида для всех катализаторов проходит через максимум, что обусловлено окислением образующегося альдегида до диоксида углерода с повышением температуры.

Таким образом, при конверсии этанола на Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ формах синтетического Y цеолита в области низких температур протекают параллельные и последовательные реакции - внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация, частичное и полное окисление по приблизительной схеме:



Введение в цеолитную матрицу катиона серебра резко увеличивает активность цеолита в частичном окислении спирта и сводит практически к нулю активность во внутримолекулярной дегидратации.

Большое влияние на активность катализаторов и механизм конверсии этанола оказывает время контакта - в области достаточно низких температур с увеличением времени контакта активность и селективность в отношении ацетальдегида возрастает (рис.15). С ростом температуры эта зависимость проходит через максимум для Co^{2+} и Ni^{2+} -содержащих форм, а для Cu^{2+} и

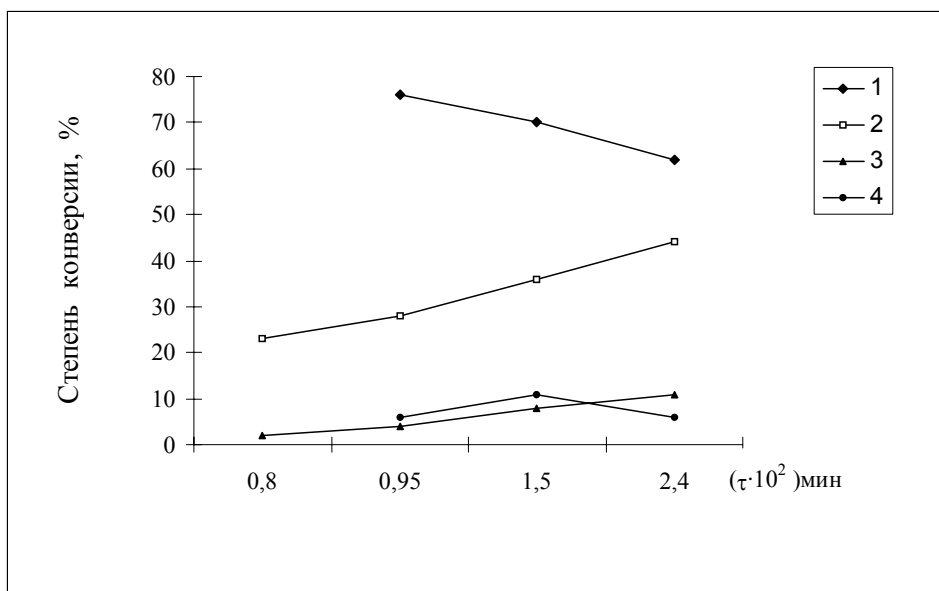


Рис. 15. Влияние времени контакта на активность цеолитов в отношении ацетальдегида: 1 – AgNaY (593 K); 2 – AgNaY (473 K); 3 – CoNaY (523 K); 4 – CoNaY (593 K);

Ag^+ -содержащих с ростом времени контакта активность линейно уменьшается.

В области низких температур образование диэтилового эфира не зависит от времени контакта, но уже выше 523 К его увеличение приводит к уменьшению выхода эфира, соответственно увеличивается активность по отношению к ацетальдегиду и CO_2 , что обусловлено последующим превращением эфира, а далее и ацетальдегида до CO_2 при малых объемных скоростях.

Варьированием соотношения $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, объемной скорости и температуры можно в определенной степени направить реакцию в сторону образования ацетальдегида.

Для установления доли параллельных и последовательных процессов в реакции окисления нами было изучено превращение на $(\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$ Y цеолитах промежуточных продуктов коверсии этанола – ацетальдегида, этилена и диэтилового эфира. Температурный интервал превращения указанных веществ 463 - 523 К, причем продуктами превращения эфира были этилен, CO_2 и этанол. На медном Y цеолите при $T < 513$ К были обнаружены продукты только полного окисления - CO_2 и H_2O , в то время как на никелевом образце выход CO_2 увеличивался в области более высоких температур. Изучение превращения промежуточных продуктов показало, что образование ацетальдегида с ростом температуры уменьшается из-за его дальнейшего окисления. Это указывает на то, что реакция полного окисления протекает и через стадии дегидратации и парциального окисления.

Итак, все изученные формы Y цеолита проявляют определенную каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования этанола, в целом превращение которого протекает параллельно по трем направлениям: дегидратация, окислительное дегидрирование и полное окисление (рис.10-14). В реакции образования ацетальдегида сравнение активности CuNaY , CoNaY , NiNaY и AgNaY с активностью исходной формы NaY показало, что введение одних катионов ПМ (Cu^{2+} , Ag^+) активизирует реакции парциального и особенно полного окисления, других (Co^{2+} , Ni^{2+}) - внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации. Допирование катионами Mn^{2+} образца CoY приводит к снижению активности.

Эти данные подтверждаются и кинетическими расчетами по вышеприведенному уравнению констант скорости реакции и значений энергии активации (табл. 6).

Согласно литературным данным [26] на цеолитах, не содержащих катионы ПМ, превращение спиртов осуществляется по кислотно-основному механизму с образованием эфиров. Установлено также [209], что дегидратация метилового спирта с образованием диметилового эфира может происходить как на катионах, так и на трехкоординированном атоме алюминия, участие которого в качестве активного центра в дегидратации метанола

показано в [210]. Авторы утверждают, что Na-вая форма Y цеолита имеет небольшое количество декатионированных мест, в результате чего она обладает электроноакцепторными и протонно-донорными свойствами. При промывании NaY цеолита происходит частичное декатионирование. И именно наличием декатионированных участков объясняется некоторая дегидратирующая активность исходной формы Y цеолита.

Таблица 6. Константы скорости реакции и кажущиеся энергии активации окислительного дегидрирования этанола, рассчитанные для изученных Y цеолитов

Образец	$K \cdot 10^{18}$, молек.сек ⁻¹ г ⁻¹ кПа ⁻¹ , 623 К	$E_{\text{акт.}}$, кДж моль ⁻¹
NaY	1.78	84.77
CuNaY	1.56 (493 К)	68.67
AgNaY	1.44	61.78
NiNaY	1.77	76.49
CoNaY	1.73	72.31

Известно также, что одновалентные катионы либо не являются активными центрами окислительно-восстановительных процессов, либо ведут процессы полного окисления [142]. Согласно данным этой работы полное окисление циклогексана протекает благодаря его сильной адсорбции на фожазитах, а лимитирующей стадией является поверхностная реакция между прочно адсорбированным циклогексаном и слабо адсорбированным кислородом. Предположителен аналогичный механизм полного и частичного окисления этанола на натриевой форме – через прочную адсорцию спирта и присутствие активного кислорода. Вблизи адсорбированной на катионе натрия молекулы спирта активирование кислорода может произойти на декатионированных участках под влиянием цеолитного каркаса, так как известно, что кислород сорбируется на декатионированных участках, а не катионах натрия [129].

С введением катионов ПМ в решетку Y цеолита значительно меняется характер каталитического действия, что обусловлено не только природой замещающего катиона, но и характером распределения его по позициям.

Во-первых, конверсия этанола может быть связана с ростом числа и силы кислотных центров в результате замещения ионов натрия на двухзарядные катионы ПМ [211]. Согласно [212] удельная каталитическая активность в отношении формальдегида с ростом степени

ионного обмена проходит через максимум. По-видимому, для образования формальдегида требуется определенное соотношение между катионными и декатионированными участками как количественно, так и по распределению в матрице цеолита [212, 213]. Выше было отмечено, что ацетальдегид образуется не только из этанола, но и путем окислительного дегидрирования эфира. В таком случае CoNaY и NiNaY , которые ведут эфи́рообразование с высокой степенью конверсии, должны проявлять высокую активность также и в образовании ацетальдегида. Но, возможно, образующийся в больших количествах диэтиловый эфир экранирует те активные центры, которые несут ответственность за активацию кислорода и поэтому превращение эфира до ацетальдегида и CO_2 затруднено. Интересными и приемлемыми представляются рассуждения Слинкина и Рубинштейна, объясняющих различную активность цеолитов с ПМ в окислительных превращениях [214] различием в валентном состоянии ПМ. Ими было найдено, что в окислении этилена высокоактивны CuY и AgY , малоактивны CoY и NiY и практически неактивны NaY и MnY , несмотря на то, что в составе оксидов марганец, кобальт и никель проявляют наибольшую активность в окислении. Они установили связь между окислительной активностью цеолитов и присутствием катионов с устойчивым высшим валентным состоянием (Cu^{2+} , Fe^{3+}). Менее активны цеолиты с катионами с устойчивыми низшими валентными состояниями (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). В таком случае можно допустить, что лимитирующей стадией сопряженного процесса окисления-восстановления является восстановление, т.е. перенос электрона от катализатора к реагентам или активация кислорода.

Известно, что не только количество, но и состояние катионов, характер их распределения по кристаллографическим участкам, т.е. условия, в которых протекает ионный обмен, определяют направление и степень конверсии спирта. Согласно [84, 85] pH ионообменной среды влияет на фиксирование катиона ПМ в цеолитной матрице. К примеру, в образцах, полученных из раствора нитрата, ионы ПМ располагаются в полостях в виде ассоциатов, связанных некаркасным кислородом. Так, одной из причин высокой окислительной способности CuNaY и AgNaY является присутствие сильных кислородных ассоциатов меди и серебра, и хотя энергия разрыва связи кислорода с серебром ($238.26 \text{ кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$) несколько ниже, чем кислорода с медью ($263.34 \text{ кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [215], на CuNaY в основном имеет место глубокое окисление, а на серебряном протекает довольно селективно парциальное окисление. Резкое уменьшение эфи́рообразования на CuNaY должно быть обусловлено изменением соотношения активных центров дегидратации (т.е. кислотных участков) и расположенных в больших полостях медных ассоциатов. Не исключено, что образующийся на имеющихся кислотных участках эфир дожигается до CO_2 на кластерах

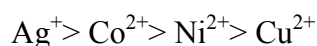
меди за счет слабосвязанного кластерного кислорода, существование которого подтверждается в целом ряде работ [72, 75, 76].

Из полученных данных следует, что наибольшей общей активностью из всех изученных форм Y цеолита обладает медная форма, отличающаяся низким температурным порогом конверсии этанола и высокой окислительной способностью.

При дегидратации в вакууме ионы меди располагаются в позициях S_I' и под влиянием реагирующих молекул мигрируют в легкодоступные S_{III} места, расположенные в больших полостях [75] и которые должны быть более активными каталитическими центрами по сравнению с локализованными в S_{II} катионами [216]. Возможно также, что ионы меди вовлекают в свою координационную сферу молекулы спирта (CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH), достраивая тем самым свою координацию до октаэдрической, деформируя и ослабляя связь молекул спирта с цеолитной решеткой, что повышает их подвижность и реакционную способность [207, 217]. Таким образом, доступность и подвижность ионов меди (или кластеров меди с некаркасным кислородом) определяет их высокую каталитическую активность в реакции полного окисления спиртов [76, 216].

В отличие от ионов меди при дегидратации выше 673 К ионы никеля и кобальта локализуются предпочтительно в гексагональных призмах – местах S_I , недоступных для молекул реагентов [62, 217]. Распределение замещающих катионов при дегидратации в токе воздуха отличается от дегидратации в вакууме [63]. Так, при дегидратации в токе воздуха никелевой формы образуются прочные тетраэдрические комплексы никеля, которые не разрушаются при дальнейшей откачке. Вполне логично, что различное распределение катионов меди, никеля, кобальта и серебра будет иметь место при дегидратации на воздухе, так же как и при термовакуумной обработке. Различное распределение катионов ПМ включает не только занятие различных кристаллографических позиций, но и различные лигандное окружение и прочность связи их с решеткой. Более высокая суммарная каталитическая активность медных форм должна определяться не только локализацией катионов меди в местах, доступных для молекул реагентов, но и меньшей энергией связи с атомом кислорода решетки ($E_{Cu-O}=263.3$ кДж·моль⁻¹); кроме того, большой подвижностью мостичного кислорода ассоциатов катионов, который, как видно, ответственен за полное окисление спирта.

Каталитическая активность в отношении ацетальдегида для катионных форм Y цеолита падает в ряду:



где последнее место медьсодержащей формы обусловлено очень высокой окисляющей способностью CuNaY . Различающаяся активность катионных форм определяется в первую очередь различным окружением активных центров и их специфическими свойствами – их близость и доступность, влияние каркаса, существование изолированных или кластерных ионов и др.

Известно, что взаимосвязь катиона с его окружением можно охарактеризовать двумя параметрами: $\left(\frac{e}{r}\right)$ – ионным потенциалом и конфигурацией его электронного облака. В таблице 7 приведены рассчитанные нами значения ионных потенциалов для рассматриваемых катионов. Значения радиусов катионов взяты для координационного числа, равного шести. Такой выбор вызван тем, что в кристаллической структуре эти катионы характеризуются в основном координационным числом, равным шести и его называют кристаллическим координационным числом.

Таблица 7

Катион	r, нм,	(К.ч.)	Ионный потенциал, $\frac{e}{r}$
Co^{2+}	0,079	(6)	25,3
Ni^{2+}	0,083	(6)	24,1
Ag^+	0,115	(6)	8,69
Mn^{2+}	0,080	(4)	25
Cu^{2+}	0,087	(6)	22,9

Среди рассмотренных катионов наименьшим ионным потенциалом $\frac{e}{r}$ отличается ион Ag^+ . Это указывает на его наиболее слабое взаимодействие с кристаллическим окружением, анионами кислорода, он в какой-то степени сохраняет свою индивидуальность, т.е. в меньшей степени подвергается влиянию цеолитной решетки, что отражается и на его каталитическом действии. Катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} по своим ионным потенциалам незначительно отличаются друг от друга, из них Cu^{2+} выделяется меньшим значением $\frac{e}{r}$, что придает катионам меди способность сравнительно более слабого взаимодействия с окружающими анионами и молекулами субстрата. Поэтому агрегат “ Cu^{2+} - молекула субстрата” более лабильный и легко участвует в каталитическом превращении.

Как уже отмечалось, в результате неполной компенсации заряда каркаса в цеолитах типа Y, содержащих многозарядные катионы, образуются ассоциаты типа “ $Me^+ - O -$ цеолит” или “ $Me^{2+} - O - Me^{2+}$ ”, которые определяют активность в окислительном процессе.

С изменением времени контакта изменяется активность в отношении ацетальдегида. Окисление спирта и образовавшегося эфира до ацетальдегида происходит за счет частично хемособранного кислорода или связанного в катионные ассоциаты кислорода. Это подтверждается увеличением доли ацетальдегида с ростом времени контакта (рис.15). С повышением температуры возрастает доля активированного кислорода, более того в реакцию легко вступает мостичный кислород ассоциатов и с возрастанием времени контакта этанол окисляется уже до ацетальдегида и CO_2 .

Итак, полученные данные показали, что введение катионов ПМ в цеолитную матрицу обуславливает дегидратацию этанола с образованием диэтилового эфира и этилена, что связано с ростом кислотных центров. Вместе с тем катионы ПМ, замещающие ионы натрия, увеличивают активность цеолита в окислительном дегидрировании. Можно предположить, что молекулы спирта, вытесняющие молекулы воды из координационной сферы катионов, реагируют с активными молекулами кислорода с образованием ацетальдегида и CO_2 . Окисление этанола, образующихся ацетальдегида и диэтилового эфира может происходить также за счет мостичного кислорода катионных ассоциатов.

Согласно полученным данным превращение этанола на CuNaY, CoNaY, NiNaY, AgNaY, CoMnNaY формах протекает по следующим параллельным и последовательным реакциям: внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление. Введение ионов серебра в цеолитную матрицу меняет характер процесса – резко возрастает активность в парциальном окислении и практически полностью тормозится внутримолекулярная дегидратация. С введением ионов меди активизируется процесс полного окисления. Эти результаты практически подтверждают сведения о том, что центры дегидратации это кислотные участки цеолитов, а центры окислительных превращений – изолированные катионы ПМ и их ассоциаты или кластеры с мостичным кислородом. Путем моделирования каталитических реакций установлено, что в каждом каталитическом процессе элементарная стадия – межатомные и межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц и их состояние в массе катализатора [91, 119]. Межмолекулярные взаимодействия различаются по силе. Многозарядные ассоциаты более прочные и образуют кластеры адсорбированных частиц; наибольшей способностью к образованию ассоциатов обладают Pt, Pd и Ag [119].

Все вышесказанное дает право сделать заключение, что каталитическое превращение спиртов на цеолитах - прогнозируемый и управляемый процесс; в соответствии с природой замещающего катиона в цеолитном каркасе можно регулировать направление окислительного процесса спиртов и повысить выход желаемого продукта.

Глава II. Изучение цеолитов типа пентасила (ZSM) в каталитической конверсии этанола

В последние два десятилетия в области цеолитного катализа значительный интерес представляет изучение каталитических, адсорбционных и других физико-химических свойств сверхвысокремнистых цеолитов (ZSM) или так называемых пентасилов. Как отмечалось выше, вследствие небольшого содержания алюминия цеолиты типа пентасила отличаются высокой термостабильностью по сравнению с Y цеолитами, вместе с тем малое количество алюминия обуславливает малую величину отрицательного заряда каркаса и соответственно малую концентрацию компенсирующих катионов [218], каковыми являются катионы натрия и катионы используемых в процессе синтеза органических оснований. Эти катионы не обладают ионообменной способностью и обеспечивают формирование кристалла с характерной пористой структурой.

Для использования пентасилов в качестве катализаторов и адсорбентов необходимо удаление органического катиона и освобождение таким образом пор цеолита. Это осуществляется путем термолиза – нагреванием полученных цеолитов на воздухе. При 623 – 723 К органические катионы разлагаются с выделением аммиака, аминов и соответствующих углеводородов без изменения каркаса цеолита. После разложения органических катионов в структуре остаются протоны – активные центры кислотной природы [219] – бренстедовские центры, которые служат источником каталитической активности.

Для выяснения механизма разложения органических катионов, что в значительной степени определяет молекулярно-ситовые, адсорбционные и каталитические свойства пентасилов, нами было проведено дериватографическое изучение пентасилов (таблица 8). Указанные образцы пентасилов были получены с применением катионов тетраметиламмония (ТМА), а силикалит через тетрапропиламмоний (ТПА) под руководством проф. Г.Мирского в Грозненском научно-исследовательском институте. Эти образцы согласно данным рентгеноструктурного анализа представляли собой аналоги цеолита ZSM-5 [220, 221]. Из

данных дериватографического анализа следует, что для всех образцов распад органического катиона представляет собой двухстадийный процесс, и при этом ступенчатое отщепление катиона от цеолитной решетки более резко проявляется для образцов с более низким модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$; 111). Распад ТМА на первой и второй стадиях происходит при 573 - 703К и 653 – 823 К соответственно для образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ и при 628 – 673 К и 673 – 883 К для образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=111$. Для образца с модулем 215 температурные интервалы обеих стадий перекрываются, а для силикалита этот процесс одностадийный.

Таблица 8. Данные дериватографических исследований цеолитов типа ZSM

N	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Состав элементарной ячейки	Потеря массы	Энергия активации, кдж.моль	
				I стадия	II стадия
1	75	$(\text{TMA}, \text{Na})_{2.8} \text{Al}_{2.49} \cdot \text{Si}_{93.51} \cdot \text{O}_{192}$	14.1	37.79	2.74
2	111	$(\text{TMA}, \text{Na})_{1.9} \text{Al}_{1.69} \cdot \text{Si}_{94.31} \cdot \text{O}_{192}$	12.2	32.52	5.15
3	215	$(\text{TMA}, \text{Na})_{0.92} \text{Al}_{0.88} \cdot \text{Si}_{95.00} \cdot \text{O}_{192}$	12.5		
4	Силикалит		11.1		1.91

На основании полученных данных гравиметрии о двухстадийности процесса разложения ТМА и сообразуясь с литературными данными можно допустить, что компенсирующие заряд каркаса не все ТМА-катионы локализованы во внутрикристаллическом объеме. Часть их находится в виде соединения и играет структурообразующую роль. На первой стадии происходит разложение компенсирующего катиона, а на второй распад структурообразующего органического компонента. Это подтверждается тем, что пики на кривой ДТА силикалита совпадают с соответствующими пиками ДТА для второй стадии других образцов, но ввиду отсутствия алюминиевых тетраэдров в силикалите в нем должны отсутствовать компенсирующие заряд решетки катионы. На кривых ДТА не наблюдаются соответствующие дегидратации эндоэффекты. Можно предположить, что эти образцы практически не адсорбируют воду. Этим подтверждается описанная в литературе гидрофобность цеолитов типа ZSM [219].

Каталитическая активность вышеуказанных образцов и медьмодифицированной формы пентасила с модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ в окислительном дегидрировании этанола была изучена в условиях, описанных в экспериментальной главе.

Для H-форм всех трех катализаторов в изученном температурном интервале основными продуктами реакции были этилен и вода (рис. 16). Температура начала конверсии спирта

зависела от модуля: для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ конверсия этанола начиналась с 473 К и резко возрастала при 553 - 573 К (диэтиловый эфир и ацетальдегид в продуктах реакции отсутствовали); для образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=111$ температура начала реакции 523 – 603 К, а для образца с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=215$ - 573 – 693 К. Значит, на H-формах цеолита ZSM конверсия этанола даже в присутствии кислорода - это внутримолекулярная дегидратация.

Медная форма была получена прокаливанием пентасила с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ совместно с CuO (~5%) при 1073 К в течение 4 часов согласно описанной в [222] методике. Медная форма оказалась активной в реакции полного окисления - превращение этанола происходит в основном с образованием CO_2 , выход которого при 523 -573 К достигает 90% (рис. 17).

В цеолитах типа ZSM доля ионов Cu^{2+} незначительна, они находятся в структуре в изолированном состоянии в характерной для них координации двух типов: квадратная пирамида и плоский квадрат. Свойством этих цеолитов является стабилизация изолированных катионов в координационно ненасыщенном лигандном окружении, что способствует их взаимодействию с молекулами веществ различных классов – оксидов азота (II) [223] и углерода (II) [224]. Матрица ZSM обеспечивает стабилизацию ионов Cu^{2+} в координации плоского квадрата и для них характерно взаимодействие не только с молекулами сильных лигандов (аммиак, пиридин, вода), но и с физически адсорбированными молекулами. В цеолитах других типов катионные центры не обладают такой высокой степенью координационной ненасыщенности. Более того, существенной особенностью матрицы ZSM является то обстоятельство, что катионные центры значительно удалены друг от друга, что способствует формированию изолированных активных центров. Изменение координации катиона возможно при участии анионного лиганда. Концентрация катионных центров не превышает 1 – 1.5%. Каталитическая активность обусловлена в основном образованием плоских квадратов координационно ненасыщенных изолированных ионов Cu(II) [225, 226], либо легкостью образования этоксикомплексов аналогично метокси - [218] и динитрозильным [223] комплексам с последующим восстановлением $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ промежуточными продуктами реакции.

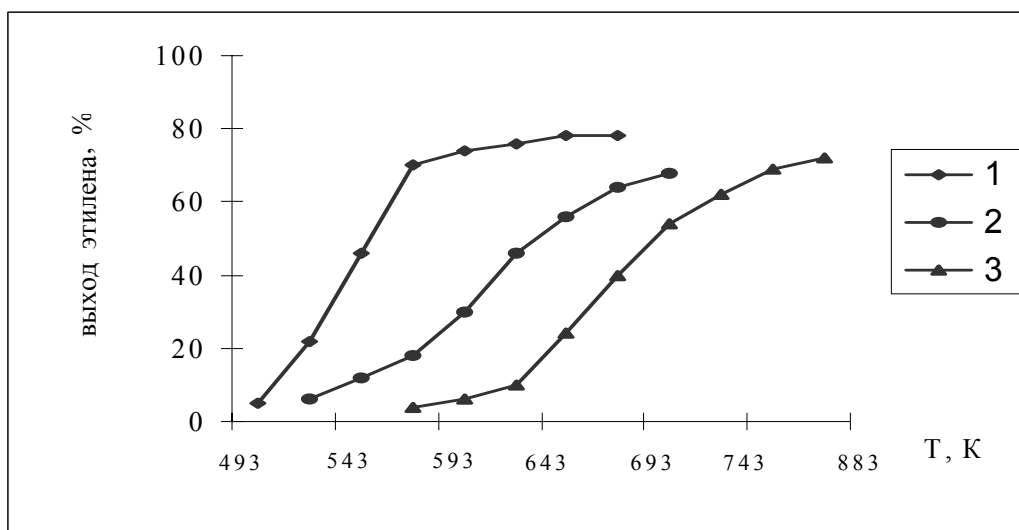


Рис. 16. Температурная зависимость выхода этилена на цеолитах типа HZSM: 1 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$; 2 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 111$; 3 – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 215$.

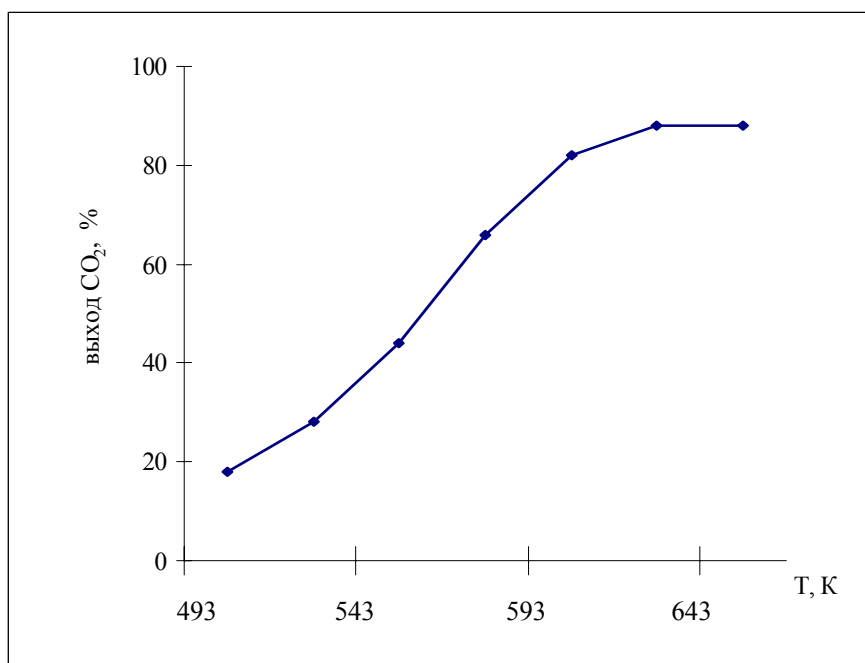


Рис.17. Окислительное превращение этанола до CO_2 на CuHZSM

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что на H-формах цеолита ZSM конверсия этанола даже при 10-кратном превышении концентрации кислорода - это внутримолекулярная дегидратация, а на медных – полное окисление. Отсюда можно резюмировать, что на направление реакции, механизм протекания влияет как природа и

количество замещающего катиона, структурные особенности цеолита, так и состав анионного каркаса. И поэтому желательный продукт конверсии этанола – ацетальдегид – на ZSM получен не был.

Глава III. Каталитическая активность клиноптилолитов в реакции окислительного дегидрирования этанола

Изучение каталитических свойств клиноптилолита (CL) представляет особый интерес, так как он отличается высокими модулем, кислото- и термостойкостью и ионообменной способностью.

Объектами исследования были CL в исходном необработанном виде и полученные нами по описанным выше методикам катионзамещенные формы (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+), РФ-анализ которых показал сохранность структуры после химической и термической обработок. Снятые после каталитической реакции дебаеграммы показали, что CuCL и NiCL подверглись значительной аморфизации, в особенности NiCL. По сохранности структуры приготовленные катализаторы могут быть расположены следующим образом:



Полученные данные показали, что все образцы CL активны в окислительном дегидрировании этанола, при этом исходный CL по своей активности превосходит никелевую форму. Это можно объяснить присутствием железа и других поливалентных катионов в натуральном образце. Наиболее активными в окислительном дегидрировании этанола оказались, как и следовало ожидать, AgCL [225] и CuCL (рис. 18). Максимальная активность в отношении ацетальдегида для медной формы приходится на 603 – 623 К, а для AgCL максимальная активность достигается при более низкой температуре - ~ 573 К.

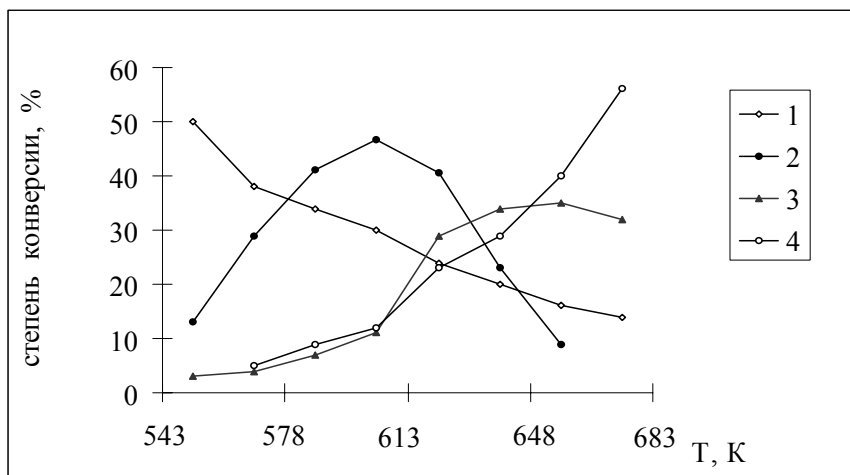


Рис.18. Температурная зависимость выхода продуктов конверсии этанола на AgCL: 1 – C₂H₅OH; 2 – CH₃CHO; 3 – C₂H₄; 4 – CO₂

Окислительное дегидрирование этанола, так же как и на цеолитах типа Y, сопровождается процессами дегидратации и глубокого окисления. С введением ионов Cu²⁺ в матрицу CL понижается температура общей конверсии этанола и увеличивается активность в полном окислении спирта (рис. 19). Максимальная конверсия этанола на AgCL отмечается при 573 – 593 К, для медной формы смещается в область более низких температур (рис.18 и 19). На NiCL при 623 К протекает в основном дегидратация со степенью превращения 25 - 30% (рис. 20). Степень конверсии в ацетальдегид достигает 15 – 20 % в температурном интервале 593 – 673 К и затем падает. Падение активности сопровождается коксообразованием выше 673 К, что подтверждается нарушением углеродного баланса и изменением цвета от зеленоватого до коричневого. Высокой каталитической активностью в процессе внутримолекулярной дегидратации с образованием этилена выделяются CoCL (рис. 21) и исходный CL (рис. 22), причем ход температурной зависимости выхода этилена в области низких температур одинаковый, но сильно различается выше 583 К, когда Co-форма проявляет окислительную активность. В этой области температур резкое уменьшение выхода этилена на CoCL и других катионных формах объясняется не столько окислением образующегося этилена, сколько задействованием конкурирующих реакций полного и парциального окисления. В области 513 -523 К, когда общая активность катализаторов определяется протеканием реакции карбоний-ионного типа, CoCL по активности превосходит другие образцы, но выше 573 К, когда общая активность определяется активностью в парциальном окислении, наиболее активным является AgCL, а за ним следует

CoCL (рис. 18 и 21). На медной форме CL в отличие от CuNaY, на котором практически все сгорает уже при ~ 523 К, при 573 К еще образуется этилен и ацетальдегид, хотя в продуктах реакции уже доминирует CO_2 . Выше 573 К CuCL отличается наибольшей суммарной активностью, в особенности за счет полного окисления (рис. 19). Полное окисление этанола на AgCL, CoCL и NiCL протекает при более высоких температурах, чем на CuCL. Значительное количество образующихся этилена и ацетальдегида указывает на то, что и на этом наиболее активном катализаторе полное окисление этанола происходит стадийно – через образование промежуточных продуктов дегидратации, дегидрирования и парциального окисления. Существенна также доля прямого окисления спирта. Диэтиловый эфир в детектируемых количествах обнаружен не был, тогда как известно, что метанол на CL подвергается межмолекулярной дегиратации с образованием диметилового эфира [226]. На всех образцах CL при сравнительно низких температурах и больших временах контакта преобладает процесс дегидратации этанола. С ростом температуры и объемной скорости растет доля ацетальдегида, но вместе с тем растет выход продуктов полного окисления, особенно с ростом времени контакта.

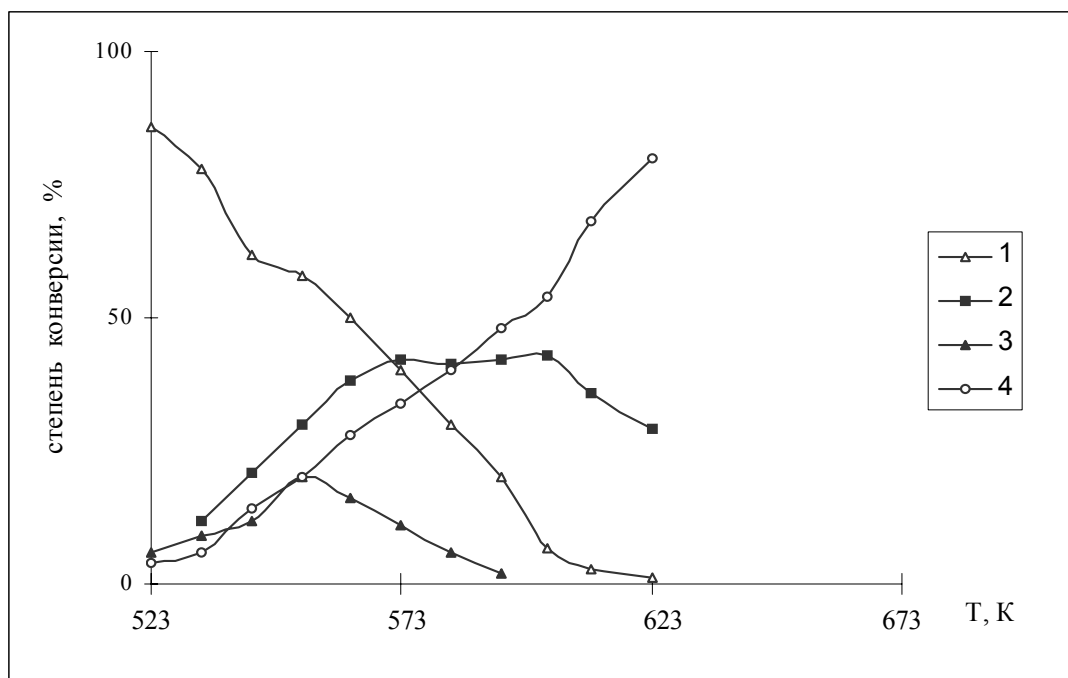


Рис.19. Окислительное превращение этанола на CuCL:
1 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2 – C_2H_4 ; 3 – CH_3CHO ; 4 – CO_2 ;

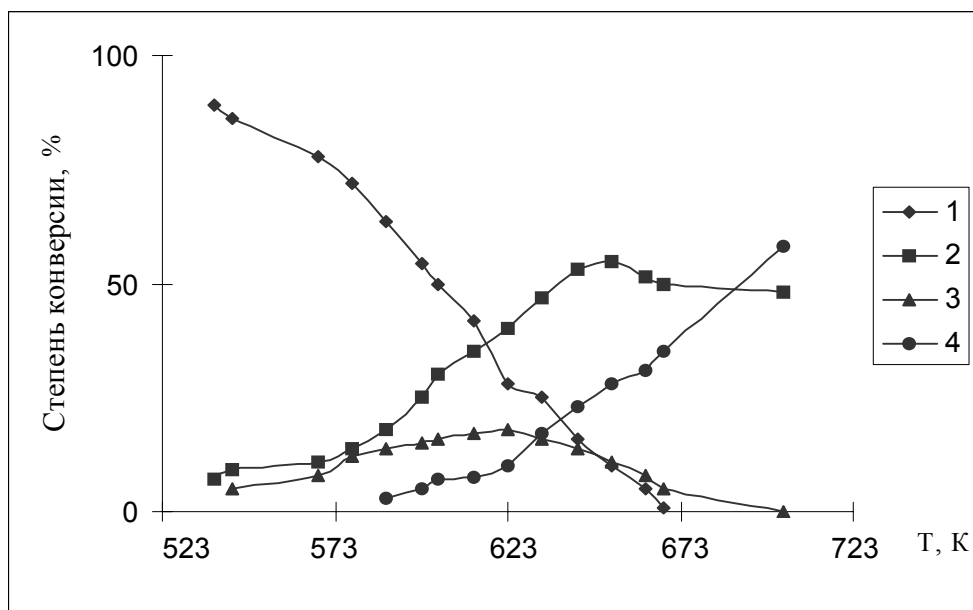


Рис. 20. Температурная зависимость выхода продуктов конверсии этанола на NiCl: 1 – C₂H₅OH; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – CO₂;

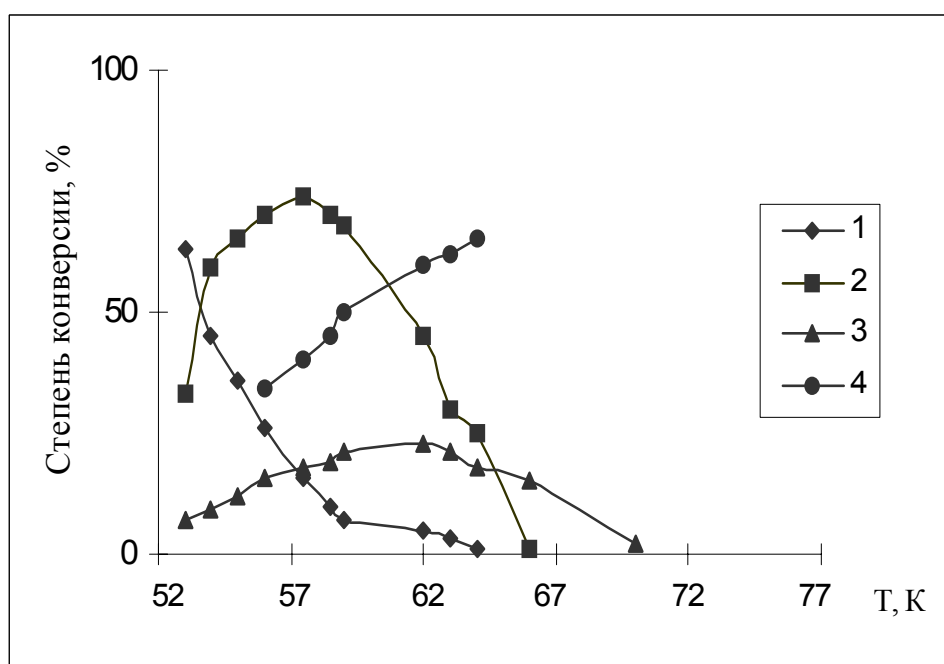


Рис. 21. Температурная зависимость продуктов конверсии этанола на CoCl: 1 – C₂H₅OH; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – CO₂

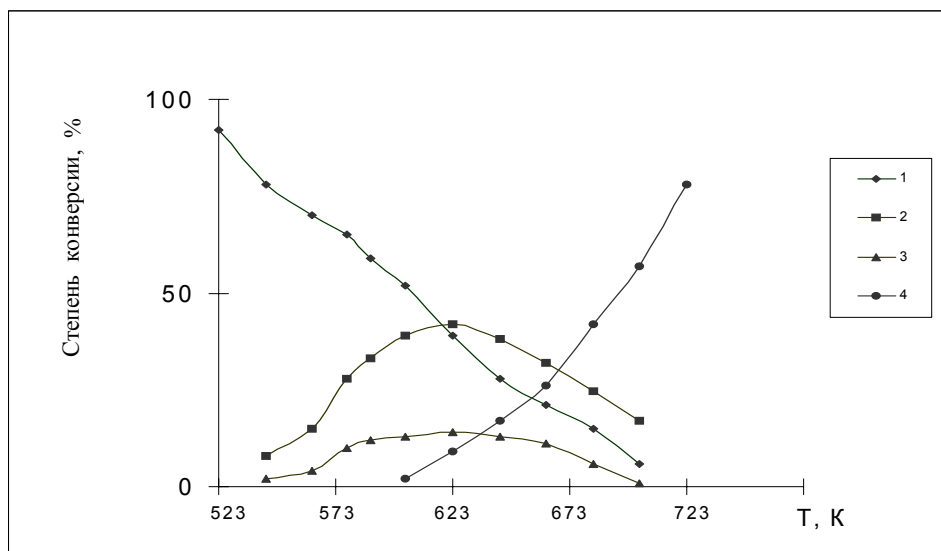


Рис. 22. Температурная зависимость соотношения продуктов конверсии этанола на исходном CL: 1 – C₂H₅OH; 2 – C₂H₄; 3 – CH₃CHO; 4 – CO₂

Все изученные образцы CL активны в реакциях окисления этанола. Как и в случае Y цеолита, катионмодифицированные образцы CL отличаются высокой каталитической активностью в реакциях карбоний-ионного типа, что также объясняется образованием дополнительных OH-групп в больших каналах при ионом обмене [227] и стабилизацией и активацией существующих гидроксогрупп. Замещение Na⁺ на Co²⁺ и Ni²⁺ в фожазитах не влияет на конверсию этанола до ацетальдегида, введение ионов Cu²⁺ значительно уменьшает долю парциального окислительного дегидрирования, а ионов Ag⁺ способствует смещению температурного интервала образования ацетальдегида в более низкотемпературную область. Расположенная в содалитовых полостях синтетических цеолитов типа фожазита часть так называемых активных катионов более жестко закреплена на кислороде каркаса и в меньшей степени участвует в активировании молекул реагента, чем катионы, находящиеся в больших полостях.

От синтетических аналогов фожазита CL отличается как строением каркаса, так и размером каналов и числом участвующих в катализе катионов. Образование незначительного количества ацетальдегида и отсутствие диэтилового эфира в продуктах реакции объясняется особенностями структуры узких каналов CL и распределения катионов в них, что затрудняет диффузию как исходных молекул спирта, так и продуктов реакции.

Согласно литературным данным входные окна исходного CL, эффективный диаметр каналов которого не превышает 0.44 нм [228], вполне доступны для молекул этанола (0.47 нм) при температуре катализа [229], но не доступны для молекул диэтилового эфира (0.51 -

0.59 нм). Если дегидратация спирта и происходит в больших каналах CL, молекулы образующегося эфира не могут диффундировать из пор и подвергаются дальнейшему превращению – полному и частичному окислению. По этой же причине при окислительном дегидрировании метанола на этом же цеолите выход диметилового эфира не превышал 8 %, который, как полагают авторы, образовывался во вторичных порах [106].

При предварительной кислотной обработке CL 0.1 N раствором HCl происходит частичное удаление примесных и замещающих катионов, декатионирование и частичное деалюминирование (таблица 1), в результате чего увеличивается диаметр входных окон до ~0.6 нм, что уже влияет на глубину конверсии.

Катионмодифицированные CL, также как и соответствующие формы Y цеолита, ведут процессы дегидратации и окислительного дегидрирования в области низких температур, т.е. в любом структурном типа цеолита природа обменного катиона ПМ определяет направление конверсии этанола. Для данных образцов характерна различная каталитическая активность в отношении образования ацетальдегида, что можно объяснить как природой катионов, так и их распределением по энергетически различным позициям в результате ионного обмена. Места локализации катионов также в существенной степени влияют на направление реакции. В [230] показано, что катионы ПМ предпочтительно занимают позиции в больших полостях, и все же остаются по большей части подвижны [231]. Данные ЭПР показали, что ионы никеля не присутствуют в больших полостях, в то время как катионы меди располагаются в основном именно в больших полостях. Такое расположение катионов характерно для фожазитов и морденитов, показано, что аналогичное расположение катионов ПМ имеет место в синтетическом CL [232]. Введение различных катионов в декатионированный CL способствует образованию окислительных активных центров различной силы. Образование ацетальдегида на Ni-вых формах, к примеру, смещается в более высокую температурную область – по-видимому, ионы никеля в соответствии с [232] в предварительно декатионированном образце располагаются в освободившихся экранированных или труднодоступных местах и под влиянием молекул реагента мигрируют в большие каналы при повышенных температурах. Ионы меди располагаются в координационно ненасыщенном состоянии в больших каналах решетки, что обуславливает высокую окислительную активность. Изучение направлений конверсии спирта на кобальтовом катализаторе показало, что основной реакцией в низкотемпературной области является внутримолекулярная дегидратация, и на этом образце наиболее высокий выход этилена. Но выше 583 K возрастает активность Co-вой формы в окислительном процессе. Резкое уменьшение выхода этилена может быть объяснено не только его окислением до CO₂,

но и резким изменением направления конверсии спирта – усилением окислительных процессов на Со-вом катализаторе [233]. Факт активности Ag-содержащего CL в окислительном дегидрировании этанола согласуется с данными [234] по окислительному дегидрированию пропанола-2, где выход ацетона достигал 70%.

В отличие от Y цеолита, на модифицированных CL протекают процессы внутримолекулярной дегидратации, окислительного дегидрирования и полного окисления. Таким образом, как и в случае цеолитов типа пентасила не только природа и местоположение катиона, но и матрица, т.е. особенности структуры цеолита оказывают существенное влияние на направление превращения спиртов. Модифицированные катионами меди формы как Y, так CL наиболее активны в полном окислении этанола, т.е., именно катионы меди ответственны за глубокое окисление молекул спирта и промежуточных продуктов его конверсии [235]. Уточнение механизма процесса требует дополнительной информации о влиянии высокой температуры и окислительно-восстановительной среды на изменение зарядного состояния замещающего катиона в матрице цеолита.

В реакции внутримолекулярной дегидратации самой активной оказалась Со-вая форма CL, на которой выход этилена достигал 75 - 80%, что объясняется не только образованием при ионном обмене брэнстедовских ОН-групп. РФА показал, что при термообработке в области 673 – 773 К в токе воздуха СоCL алюмосиликатный каркас в гораздо меньшей степени подвергается аомрфизации, чем кристаллическая решетка декатионированного CL. Исходя из этих результатов, можно высказать предположение, что катионы Со усиливают прочность каркаса.

В реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму, высокая активность цеолитных форм, модифицированных катионами ПМ, согласно [206] обусловлена следующим: при ионном обмене Na^+ и K^+ на катионы ПМ общее число катионов в элементарной ячейке уменьшается, имеет место образование занятых ими участков и свободных декатионированных мест. При термообработке цеолита адсорбированные на замещенных катионах молекулы воды подвергаются диссоциации согласно схеме :



образуются структурные гидроксильные группы, которые участвуют в реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму как кислотные центры типа Бренстеда, а участки, занятые замещенными катионами и имеющие лишний положительный заряд, действуют как льюисовские кислотные центры.

В реакции парциального окисления наибольшей активностью отличается $AgCL$, на котором в отличие от $AgNaY$ протекает также реакция внутримолекулярной дегидратации. Образование диэтилового эфира не происходит ни на одной из форм CL , т.е. из-за стерических затруднений не протекает реакция межмолекулярной дегидратации, тогда как в случае метанола процесс межмолекулярной дегидратации протекает на всех формах CL Хекордзула, хотя и в очень незначительной степени [212]. Примечателен тот факт, что на цеолитах типа $ZSM-5$ протекают реакции только внутримолекулярной дегидратации и полного окисления. На изученном в работе [236] CL также не образуется соответствующий эфир, что, конечно, объясняется геометрией каркаса CL .

Так, некоторые катионсодержащие изученных формы CL (Ag^+ , Co^{2+}) проявляют высокую активность и селективность в парциальном окислении этанола до ацетальдегида и могут найти практическое применение в данном процессе получения альдегида, а медьсодержащая форма может быть успешно доработана для использования в дожигании вредных компонентов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и выбросных газов производств (полиграфических, лакокрасочных и пр.)

В реакции образования ацетальдегида по активности катализаторы можно расположить в ряд:



В реакции полного окисления:



В реакции внутримолекулярной дегидратации:



На всех изученных формах CL протекают реакции внутримолекулярной дегидратации, парциального и полного окисления этанола и не происходит реакция межмолекулярной дегидратации. В низкотемпературной области (453 – 573 К) наибольшей активностью выделяется Со-вая форма CL , при 573 – 673 К – $CuCL$. Реакция окислительного дегидрирования этанола на CL представляет собой совокупность параллельных и последовательных процессов.

Глава IV. Сравнительная каталитическая активность H-форм Y цеолита, ZSM-5 и CL в окислительном дегидрировании этанола

Интересным представляется тот факт, что цеолиты без ПМ, т.е. щелочные, щелочно-земельные и водородные формы также проявляют существенную активность в реакциях

окисления и окислительного дегидрирования. Поэтому для выяснения вклада в общую окислительную активность цеолитной решетки и H-ионов резонным представляется апробирование в окислительных реакциях цеолитов, не содержащих катионов ПМ. С этой целью были приготовлены и изучены в конверсии этанола водородные формы Y цеолита, ZSM-5 и CL.

Как и следовало ожидать, на полученных образцах и в окислительной атмосфере преобладают процессы дегидратации – в низкотемпературной области межмолекулярной и в высокотемпературной - внутримолекулярной дегидратации. На HCL протекает только внутримолекулярная дегидратация до этилена с высокой степенью конверсии в области 573 К. Для HZSM-5 эта область в значительной степени смещена в более высокотемпературную область – 673 К. HY и HCL обладают мало различающейся окислительной способностью в отношении спирта, и активны в окислительном дегидрировании в различных температурных областях.

Тот факт, что дегидратация доминирует над окислительными процессами даже при 10-ти кратном избытке кислорода в реагирующей смеси, приводит нас к выводу, что реакция осуществляется через адсорбцию спиртов на активных кислотных центрах с последующим взаимодействием спирта или образующихся продуктов дегидратации с кислородом из газовой фазы. Очень низкая дегидратирующая активность NaY также подтверждает участие в дегидратации спиртов кислотных центров, возникающих при ионном обмене на полизарядные катионы, которые отсутствуют в NaY. Имеющиеся сильные брэнстедовские центры, т.е. сильнопротонизированные атомы водорода, заменившие координационно сильно ненасыщенные обменные катионы, взаимодействуют со спиртом по ион-дипольному механизму. Слабые кислотные центры образуют прочные химически связанные с каркасом этоксильные группы с раскрытием кислородного мостика между Al (Si)-атомами. И если превращение спиртов в присутствии молекулярного кислорода происходит через хемосорбцию спирта на кислотных центрах, очевидно, что слабо сорбирующийся этанол легко дегидратируется.

Высокая активность HY, полученного через аммонийную форму, в дегидратации спирта обусловлена брэнстедовской кислотностью. По своим свойствам в окислительном дегидрировании Y цеолит существенно отличается от узкопористого клиноптилолита. Наблюдается та же тенденция, что и для катионных форм – в силу структурных особенностей HCL является более селективным в отношении продуктов парциального окисления – межмолекулярная дегидратация спирта практически не протекает.

Глава V. Каталитическая активность модифицированных СL в превращении оксидов азота и углерода

Важнейшим прикладным направлением катализа стала газоочистка, которая всего 30 лет тому назад занимала ничтожную долю в промышленном катализе. Сейчас стоимость катализаторов газоочистки составляет 33 % от общей стоимости выпускаемых катализаторов (около 1 млрд. долл.), и а первом месте по стоимости стоят платиновые катализаторы очистки выхлопных газов бензиновых двигателей [237]. Поиски неплатиновых оксидных катализаторов для этих целей из-за нестабильности изучаемых систем в нестационарных процессах дожигания пока не дают желаемого результата, хотя работы по созданию подобных катализаторов продолжаются.

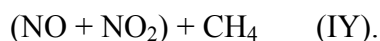
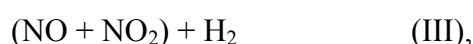
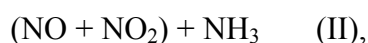
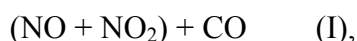
Вместе с тем в автомобильной индустрии с 1975 г. каталитическая очистка автомобильных газов с целью уменьшения количества выделяющихся загрязнителей – поллютантов в развитых странах является стандартным требованием [238]. Из-за неполного сгорания топлива в двигателях различных видов транспорта следовые количества недожигаемых углеводородов и монооксида углерода сопутствуют выхлопам продуктов сгорания топлива [238, 239]. Все три побочных продукта сгорания бензина – углеводороды, CO и NO_x - являются загрязнителями. В данных атмосферных условиях, на солнечном свету углеводороды и NO_x посредством ряда химических и фотохимических реакций образуют кислотные дожди и фотохимический смог в дополнение к образованию тропосферного озона, который губителен на низких высотах. CO – ядовитый газ, вытесняющий жизненно важный кислород из дыхательной системы человека. Обычно федеральные власти развитых стран следят за регулированием количества этих элюентов и требуют уменьшения их уровня до допустимых концентраций [238, 239]. Современные автомобили, двигатели которых работают в условиях стехиометрического соотношения воздух/топливо (A/F) – около 14,7 частей воздуха, смешанного с 1 частью топлива по весу – оснащены трехходовыми катализаторами (TWCs). В Соединенных Штатах эти катализаторы содержат в качестве необходимых ингредиентов очень дорогие благородные металлы Pt (1-2 г), Pd (0,5-1 г) и Ru (0,1-0,2 г) и стоимость этих каталитических нейтрализаторов колеблется от 45 до 90\$ [240]. Pt и Pd непосредственно участвуют в окислении CO и углеводородов, а Ru наиболее эффективен в окислении NO_x. Значительную активность в этих двух процессах проявляют более дешевые катализаторы на основе оксидов металлов. Однако, несмотря на высокую стоимость драгоценных металлов, катализаторы на их основе предпочтительны из-за их (а) высокой стойкости к сульфидным соединениям (каталитическим ядам), содержащимся в выхлопах,

(б) благодаря их высокой специфической активности при достаточно малом объеме катализатора, что важно для быстрого нагревания катализатора при старте двигателя и (в) благодаря легкости его упаковки в транспорте [241]

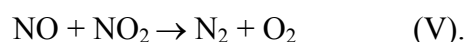
Среди других адсорбентов и катализаторов наибольшей активностью и селективностью по отношению к агрессивным CO , SO_2 , H_2S , NH_3 , N_2O_y отличаются высококремнистые синтетические и природные цеолиты, обладающие полифункциональным действием, - клиноптилолит, шабазит, морденит и др. [242 - 245]. Эти минералы, как уже было отмечено, характеризуются достаточно высокой кислотоустойчивостью, механической прочностью, устойчивостью к действию переменных тепловых нагрузок, доступностью и дешевизной. Поэтому исследование возможности восстановления оксидов азота различными восстановителями на природных цеолитах, в особенности монооксидом углерода приобретает важное практическое значение для так называемой трехкомпонентной очистки (CO , NO_x , углеводороды).

В данной главе приведены результаты изучения каталитической активности CL в исходной, декатионированной и катионных (Cu -, Co -, Ni -) в реакции восстановления оксидов азота монооксидом углерода, и из них наиболее активные исходный и CuCL были исследованы в восстановлении NO_x и другими восстановителями - NH_3 , CH_4 и H_2 . До начала этого исследования в литературе отсутствовали данные по изучению природных цеолитов в разложении или восстановлении оксидов азота.

Каталитические опыты показали, что исходная, декатионированная и катионообменные формы CL активны в реакциях:



Катионные формы активны и в реакции разложения оксидов азота, причем исходный CL проявляет большую активность, чем Co -вый и Ni -вый (рис. 23). CuCL активен также и в реакции разложения оксидов азота по схеме:



Степень конверсии оксидов азота зависит от соотношения реагентов и наибольшее ее значение достигается при стехиометрическом соотношении реагентов $\text{NO} + \text{NO}_2 / \text{CO}$ (табл. 9). Данные о стехиометрическом взаимодействии оксидов азота и углерода подтверждаются параллельным ходом кривых температурной зависимости конверсии NO_x и CO на CL (рис. 23).

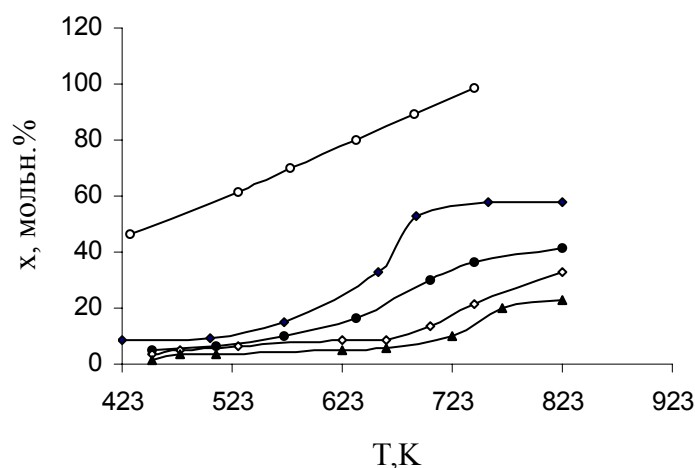


Рис. 23. Температурная зависимость степени конверсии NO_x на модифицированном CL: о – CuCL; ◆ – CL; ● – NiCL; ◇ – CoCL; ▲ – HCL

Таблица 9. Зависимость степени конверсии $(\text{NO} + \text{NO}_2)$ и CO от соотношения реагентов

$(\text{NO} + \text{NO}_2)/\text{CO}$	Общая конверсия $(\text{NO} + \text{NO}_2)$, мольн.%	Конверсия CO, мольн.%
0.38	36.65	25.36
0.66	60.91	52.90
1.14	98.00	100
1.52	85.26	52.83
1.80	76.43	50.22

Исходная форма CL проявила значительную каталитическую активность в реакции (I) (рис. 24). Активность декатионированной и катионных форм, приготовленных (за исключением CuCL), приготовленных введением катионов в предварительно декатионированную форму, ниже, чем исходного CL. CuCL смещает температурный интервал реакции в более низкотемпературную область, увеличивая в то же время степень конверсии при 423–623 K на порядок. Эти результаты совпадают с данными [246, 247] о том, что медьсодержащий Y цеолит проявляет наивысшую активность по сравнению с другими катионными формами, а столь резкая зависимость скорости конверсии от температуры объяснялась переходом $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$.

Подобное явление наблюдается и для CuCL и активность всех катализаторов увеличивается с увеличением температуры реакции.

Должна быть отмечена также высокая активность исходного CL, что связано с присутствием примесных поливалентных катионов, которые удаляются при кислотной

обработке и соответственно падает активность декатионированного образца. Таким образом, кислотные участки не принимают участия в окислительно-восстановительных реакциях (I – V), таковыми активными центрами являются катионы ПМ.

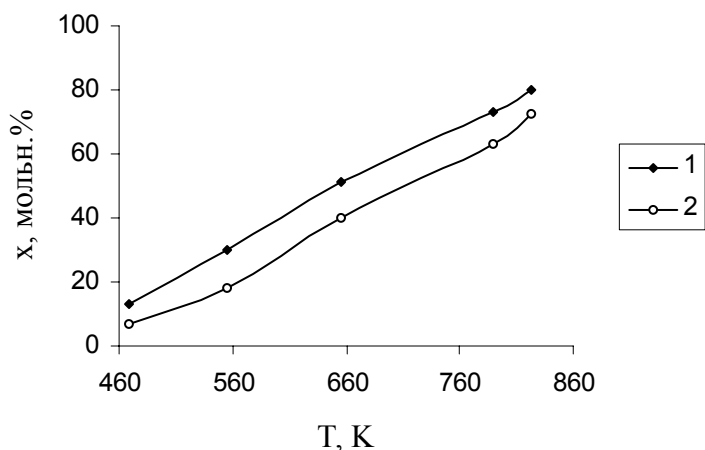
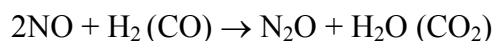
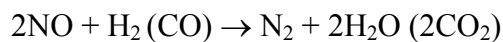


Рис. 24. Температурная зависимость степени конверсии оксидов азота (1) и CO (2) на исходном CL

Результаты по восстановлению оксидов азота вышеуказанными восстановительными реагентами CO, NH₃, H₂ и CH₄ на исходном CL показали, что степень конверсии NO_x зависит от природы восстановителя. Наиболее активными являются аммиак и водород, наименее — метан (рис. 25). Основным продуктом восстановления оксидов азота по реакциям (I, IV, V) является азот, а в реакциях (II, III) при температурах <573 К превалирует геммоксид азота. На CuCL в низкотемпературной области все указанные реагенты резко различаются по своей восстановительной способности (рис. 26). Так, наиболее высокой активностью характеризуется CuCL в совместной конверсии NO_x+CO. Уже при 423 К степень конверсии составляет 45%, а при 773 К практически равна 100%. В области высоких температур CO, H₂, и NH₃ имеют примерно одинаковую восстановительную способность по отношению к оксидам азота, в отличие от метана. При концентрациях, меньших стехиометрических, реакция NO_x+CO до температур менее 573 К протекает с промежуточным образованием N₂O (рис. 27). Возможные схемы реакций:





Уменьшение доли N_2O в продуктах при 623 К происходит за счет распада гемиоксида азота по реакции: $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 0.5\text{O}_2$.

В результате проведенного исследования взаимодействия NO_x с CO , H_2 , CH_4 и NH_3 на CuCL установлен ряд восстановительной активности: $\text{CO} > \text{NH}_3 > \text{H}_2 > \text{CH}_4$, из которого следует, что на CuCL в исследованном интервале температур возможно практически полное обезвреживание двух токсичных газов – NO и CO с образованием азота, воды и углекислого газа.

На основе полученных данных рассмотрим предположительные механизмы, поскольку, как отмечалось и ранее, единого мнения о природе активности цеолитов в окислительном катализе не существует.

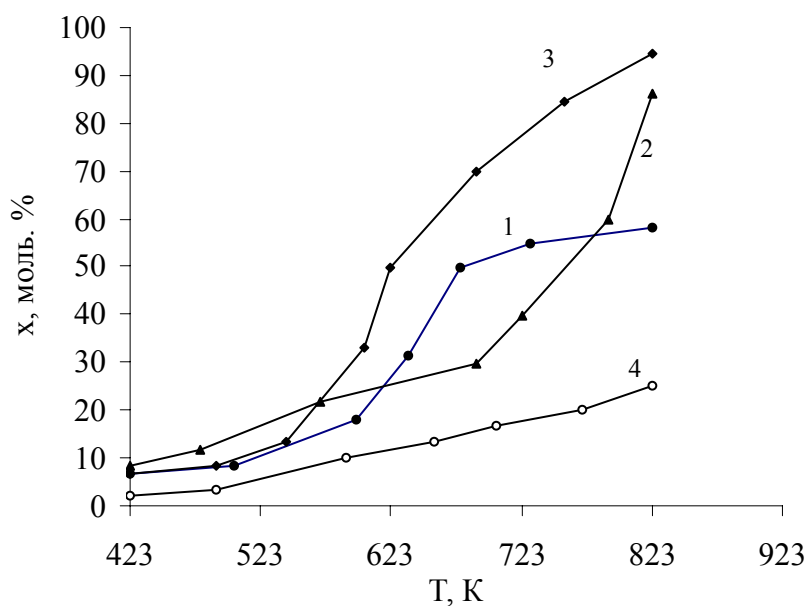


Рис. 25. Совместная конверсия NO_x с CO (• – 1), H_2 (▲ – 2), NH_3 (◆ – 3) и CH_4 (○ – 4) на исходном CL

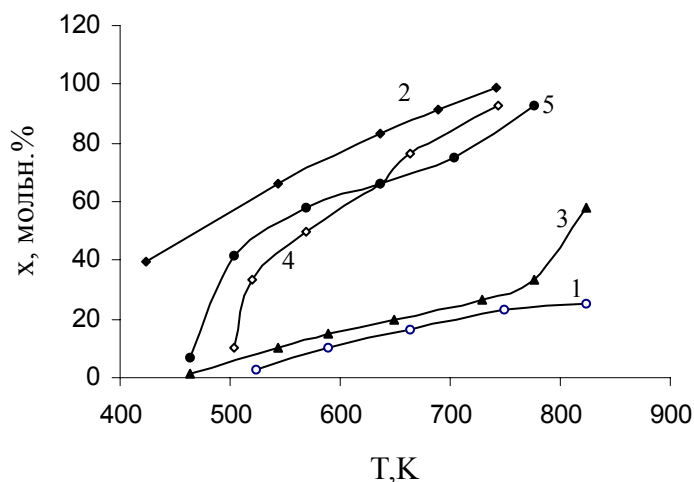


Рис. 26. Температурная зависимость степени разложения NO_x (○ – 1), и в совместной конверсии с CO (◆ – 2), CH_4 (▲ – 3), H_2 (◇ – 4) и NH_3 (● – 5) на CuCl

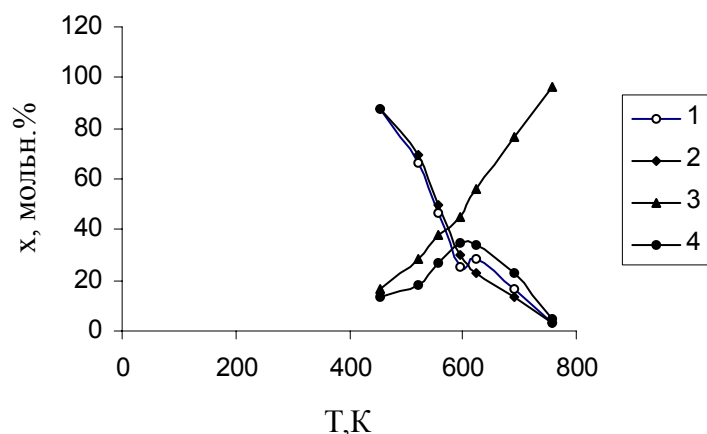


Рис. 27. Соотношение продуктов реакции $(\text{NO}+\text{NO}_2)+\text{H}_2$: 1 – $\text{NO}+\text{NO}_2$; 2 – H_2 ; 3 – N_2 ; 4 – N_2O .

Из-за того, что цеолиты характеризуются неупорядоченным распределением атомов алюминия, кремния и обменных катионов, каталитически активные центры не могут быть однородными. Активность цеолитов в реакциях карбоний-ионного типа и в окислительных процессах объясняют наличием [2]:

- гидроксильных групп или брэнстедовских центров;
- градиента электростатического поля;
- трехкоординированного атома алюминия;

г) металлических кластеров.

Цеолиты с ионами ПМ содержат “активный” кластерный кислород, способный принимать участие в окислительном каталитическом процессе. В частности, каталитическая активность медьсодержащих цеолитов в окислительно-восстановительных реакциях может быть обусловлена либо присутствием кластеров катионов меди (что при низких степенях обмена маловероятно), либо градиентом электростатического поля, возникающего вблизи изолированных ионов меди. Согласно [124, 248] изолированные ионы Cu^{2+} и мостиковые $\text{Cu}^{2+} - \text{O} - \text{Cu}^{2+}$ в синтетическом CuNaY восстанавливаются до Cu^+ и Cu^0 под влиянием CO , H_2 , и NH_3 , а разложение NO_x легко происходит в результате его ассоциативной адсорбции, которая вызывает окисление Cu^+ в Cu^{2+} . Легкостью реакции окисления-восстановления $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ объясняется специфическая активность медьсодержащего цеолита. Иначе говоря, для окислительных реакций необходимо образование кластерных ионов на поверхности или в больших полостях цеолита. Другой предположительный механизм реакции заключается в том, что превращения должны происходить в координационной сфере катионов меди через образование соответствующих нитрозильных и аммиачных комплексов. Не исключается и поляризация молекул под влиянием градиента электростатического поля.

В результате лабораторных исследований установлено, что разработанный полифункциональный катализатор на базе природного цеолита Грузии – CL, содержащего в качестве обменного катиона медь, проявляет более высокую активность и селективность в совместной конверсии оксидов азота и углерода в области достаточно низких температур (473 – 673 К) по сравнению с известными катализаторами дожигания на основе платины, палладия и родия. Лабораторные испытания показали, что по своей эффективности разработанный медный катализатор не уступает известным, а при равной продолжительности работы превосходит их по некоторым показателям, как то: низкие температуры, способность к регенерации термообработкой в токе воздуха при 673 – 723 К, действие без саморазогрева системы, простота и дешевизна приготовления.

Глава VI . Влияние адсорбции аммиака на активность Y цеолита и CL в превращении этанола

Катионы переходных металлов в Y цеолитах непосредственно не участвуют в превращениях, протекающих по карбоний-ионному механизму. Но они ответственны за число и силу кислотных участков, которые концентрированы в каналах и больших полостях

цеолитов. Роль этих кислотных центров в каталитических реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму, может быть подтверждена отравлением цеолитов воздействием таких основных соединений, каковыми являются аммиак, пиридин и хинолин.

Так как конверсия этанола в окислительной атмосфере на цеолитах осуществляется по параллельным, параллельно-последовательным и последовательным реакциям внутримолекулярной, межмолекулярной дегидратации, полного и частичного окисления, большой интерес представляет изучение влияния веществ основной природы на направление конверсии этанола.

Введение аммиака в NaY при низких температурах не влияет на его каталитическую активность, но выше 573 К в продуктах реакции исчезает эфир, вдвое уменьшается выход ацетальдегида и количество прореагировавшего спирта, и выше 723 К превалирует глубокое окисление. Т.е., адсорбция аммиака увеличивает селективность процесса в полном окислении и ингибирует окислительное дегидрирование. Процесс адсорбции аммиака обратим - чем выше температура, тем быстрее десорбируется аммиак и восстанавливается первоначальная активность NaY.

Влияние аммиака на активность и особенно селективность Y цеолита с катионами ПМ (Ni и Co) значительно сильнее. Оба процесса дегидратации подавляются под влиянием аммиака, в интервале 573 – 673 К полностью превалирует процесс полного окисления (рис. 28). Общая активность Co-содержащих форм уменьшается после адсорбции аммиака главным образом благодаря ингибированию процесса дегидратации. Активность и селективность Ni- и Co-форм более чувствительна к аммиаку, чем NaY.

Как было отмечено выше, межмолекулярная дегидратация этанола на природном CL не происходит, что указывает на влияние размера пор и их распределение в CL на направление и механизм превращения этанола. Адсорбция аммиака на катионные формы NiCL и CoCL уменьшает конверсию до этилена и ацетальдегида и существенно увеличивает выход CO₂ и непрореагировавшего спирта, но практически не влияет на активность исходного образца (ср. рис.29 и 30).

Таким образом, адсорбция аммиака на цеолитах подавляет дегидратацию - процесс, протекающий с участием кислотных центров, т.е., аммиак в первую очередь занимает кислотные участки, таким образом блокируя их. Следовательно, молекулы аммиака имеют большее сродство к протону в цеолитной структуре, чем к катионам ПМ. Тот факт, что введение аммиака способствует резкому увеличению активности в полном окислении спирта и образующихся промежуточных продуктов – ацетальдегида, эфира или этилена еще раз подтверждается важную, определяющую роль катионов ПМ в каталитическом окислении

этанола. Это может быть связано с образованием новых, более сильных активных центров – обратимых комплексов $[\text{Co(III)(NH}_3)_n\text{O}_2]^{2+}$ - один комплекс на большую полость для Y цеолита. Кроме этого, окислительная активность может быть связана и с существованием двух типов реактивного кислорода в цеолитной структуре – молекулярный кислород, адсорбированный на модифицированном центре; внещешеточный мостиковый кислород, высвобождающийся при разрушении катионных ассоциатов в больших полостях под влиянием аммиака.

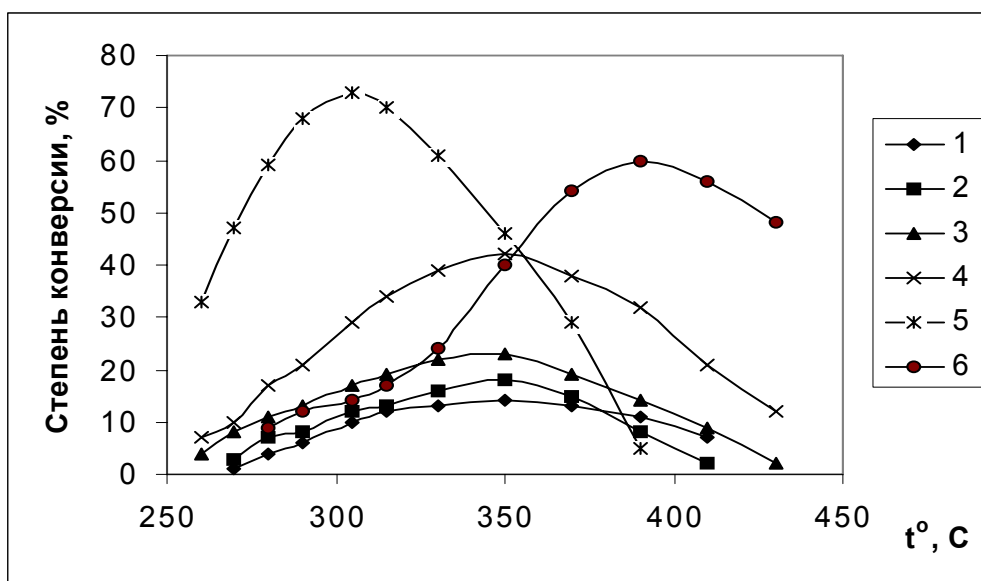


Рис. 29. Температурная зависимость выхода C_2H_4 и CH_3CHO на CL, CoCL, NiCL до адсорбции аммиака; CH_3CHO : 1- CL, 2- CoCL, 3- NiCL; C_2H_4 : 4- CL, 5-CoCL, 6-NiCL

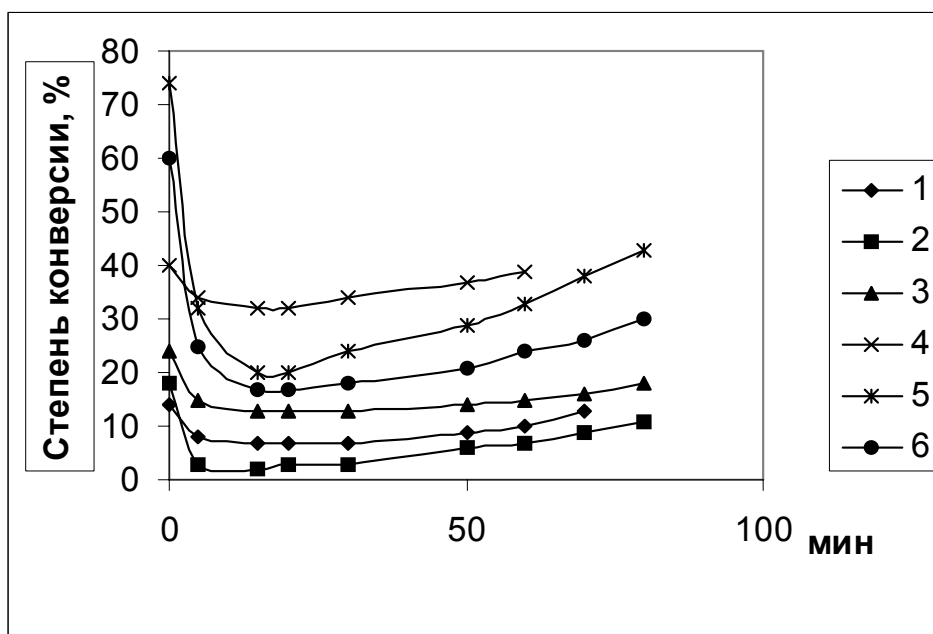


Рис. 30. Изменение соотношения C_2H_4 и CH_3CHO на CL, CoCL, NiCL; CH_3CHO после адсорбции аммиака (623 К): 1- CL, 2- CoCL, 3- NiCL; C_2H_4 : 4- CL, 5-CoCL, 6-NiCL (673 К)

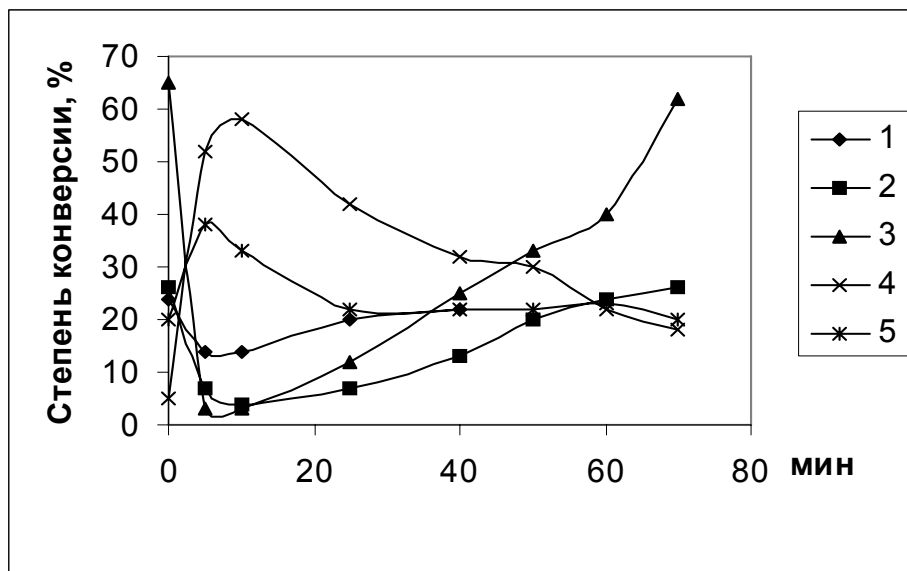


Рис. 28. Изменение соотношения продуктов конверсии этанола после адсорбции аммиака на CoNaY при 573 К: 1- CH_3CHO ; 2- $(C_2H_5)_2O$ (250°C); 3- C_2H_4 ; 4- CO_2 ; 5-непрореагировавший C_2H_5OH .

Глава VII. Ионообменные свойства модифицированных клиноптилолитов

Развитие ядерной энергетики обуславливает скопление больших количеств радиоактивных отходов, неизбежно попадающих в окружающую среду с технологическими и вентиляционными газами и водой. Извлечь какую-либо пользу из них как с технической, так и экономической точек зрения пока не представляется возможным, поэтому на первый план выдвинуты задачи изыскания эффективных и дешевых способов по очистке сточных вод и захоронению радиоактивных отходов. Одним из основных способов их очистки являются ионообменный метод с использованием природных и синтетических неорганических и органических материалов, в том числе цеолитов [249, 250], многоцелевое применение которых обусловлено не только каталитическими, но и их адсорбционными и ионообменными свойствами, а также сравнительно высокой термической, химической и радиационной устойчивостью. Поэтому они пригодны не только для сорбции аминов и

тяжелых металлов из промышленных стоков, NH_4^+ из бытовых стоков, концентрирования и разделения редких металлов в природных водах, но и для сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr и других радионуклидов из радиоактивных сбросных вод АЭС и других ядерных производств.

Чем же обусловлены ионоситовые свойства цеолитов?

Как правило, обменная емкость цеолитов увеличивается вместе с увеличением содержания Al_2O_3 в их составе. Для природных и синтетических цеолитов обменная емкость, рассчитанная на 1 г безводных кристаллов, изменяется от 4 до 14 ммоль. Обмен на цеолитах легко осуществляется при обработке кристаллов цеолитов растворами соответствующих солей, причем при этом наблюдается особый вид избирательности, основанный на ионоситовом действии входных полостей элементарных ячеек. Это действие обусловлено особенностями пористой структуры кристаллов, их жесткостью и ненабухаемостью.

Ионоситовые свойства использованы для разделения смесей ионов Li^+ и Na^+ , K^+ и Rb^+ , Rb^+ и Cs^+ на цеолитах типа А и Х [251]. Одним из основных факторов, определяющих эффективность ионообменного разделения, является избирательность ионообменников к одному из разделяемых ионов [251-255]. Наиболее подробно изучен обмен одновалентных катионов на синтетических и природных цеолитах, причем при уменьшении числа катионов в ячейке селективность к большим катионам Rb^+ и Cs^+ увеличивается. Данные по обмену двух- и трехзарядных катионов на цеолитах сравнительно немногочисленны [256, 257], хотя общие закономерности такие же, как и для однозарядных катионов. Но при проведении ионообменных процессов с участием легко гидролизующихся катионов следует учитывать возможную потерю емкости цеолитов в результате гидролиза, образования водородных форм и частичного разрушения их структуры. В этом смысле значительно более устойчивы в кислых средах высококремнеземистые цеолиты – клиноптилолит, морденит.

Поэтому в технологии очистки радиоактивных сточных вод широкое применение находят природные цеолиты, вермикулит, бентонит, монтмориллонит и др., которые имеют избирательные свойства к катионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов. При этом низкая стоимость природных цеолитов определяет возможность их использования в сорбционных процессах, протекающих без регенерации ионита.

Специфические ионообменные свойства СЛ по отношению к радиоактивным ^{137}Cs и ^{90}Sr были обнаружены более 30 лет назад. С 70-тых годов в США СЛ в небольших количествах используется для извлечения этих радионуклидов из отходов ядерного производства [251], поскольку динамическая емкость КЛ почти в 30 раз больше, чем у ионообменных смол, и в 10 раз превышает емкость гейландита.

Особый интерес вызывает CL кавказских месторождений, обладающий высокой радиационной и термической стойкостью. Имея сравнительно высокую емкость (до $2,7 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$), он проявляет селективность к ряду переходных элементов, а также к катионам щелочных и щелочноземельных металлов [258-263], обладает достаточной механической прочностью и хорошими фильтрующими свойствами.

Работы по изучению клиноптилолита из месторождений Грузии в ионообменной сорбции цезия и стронция, в которых были определены коэффициенты распределения и диффузии для цезия и стронция, интенсивно проводились В.А.Никашиной с сотр. [261, 264]. Но создание и усовершенствование ионообменной технологии очистки радиоактивных сточных вод с использованием природных сорбентов и их модификаций требует систематического исследования ионообменных свойств этих материалов. Правильный подбор сорбента должен быть обоснован данными по изучению влияния модифицирования природных цеолитов на их физико-химические свойства.

Целью данного этапа работы являлось сравнительное изучение ионо-обменной активности и сорбционной емкости малоизученного в ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^+ природного цеолита CL из туфогенно-осадочного месторождения Ноэмберян (Армения) и достаточно полно изученного CL Дзегви (Грузия). Природные образцы модифицировались не применяемым ранее сочетанием методов кислотной, термо- и щелочной обработок в различной последовательности. Методы и условия обработки приведены выше в табл. 5 в экспериментальной части.

Ионообменная сорбция ионов цезия и стронция на приготовленных таблетированных и порошкообразных образцах в статических условиях проводилась из растворов соответствующих нитратов этих металлов при температуре 293 К с варьированием концентрации и соотношения раст-вор/цеолит, степени зернения гранул и температуры предварительной обработки цеолитного материала. Содержание цезия и стронция в исходных и равновесных растворах, а также вымываемых катионов определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и на основании полученных данных рассчитывались соответствующие сорбционные показатели (расчетные формулы приведены в экспериментальной части): коэффициент сорбции K_s , равновесная статическая обменная емкость E , коэффициент распределения K_p [265] и изменение стандартного химического потенциала для процесса ионного обмена $\Delta\mu^0$ в данной системе ионообменник – раствор.

VII.1. Влияние кислотного и щелочного модифицирования на структуру и термостойкость образцов CL.

При кислотном декатионировании с ростом концентрации кислоты от 0.25 до 2 N в цеолитах обоих месторождений повышается значение модуля Si/Al (табл.10).

Таблица 10. Зависимость степени dealюминирования и модуля CL от концентрации кислоты

N	Концентрация HCl, N	CL(Ar)		CL(Ge)	
		Al ₂ O ₃ , %	Si / Al	Al ₂ O ₃ , %	Si / Al
1	-	12.29	10.47	10.25	11.63
2	0.25	11.22	10.82	8.34	12.66
3	0.5	9.75	14.44	6.78	15.63
4	1.0	6.23	17.46	6.46	22.57
5	2.0	2.70	22.83	3.45	28.63

С дальнейшим увеличением концентрации кислоты происходит значительное разрушение кристаллической решетки и образование аморфной фазы, проявляющейся по возрастанию фона дифрактограмм (рис. 31, 32). Для CL(Ar) этот процесс происходит менее интенсивно, чем для CL(Ge). Возможно, покрытые оболочкой аморфного SiO₂ кристаллиты CL(Ar) (содержание аморфного кремнезема в армянском туфе достигает 15%) менее подвержены воздействию кислоты, чем кристаллиты CL(Ge). Химический анализ образцов показал, что при кислотной обработке кальций в отличие от магния легко переходит в раствор уже при применении 0.25 N HCl, и не более 25% магния вымывается при использовании 1N раствора HCl. Действительно, согласно [266] катионы магния практически не участвуют в процессе ионного обмена - в цеолитсодержащей породе магний находится либо в состоянии трудно-растворимых соединений MgCO₃ и Mg(OH)₂, либо в труднодоступных позициях. Так как MgCO₃ и Mg(OH)₂ легко растворяются в кислотах или NH₄OH, можно полагать, что в CL ионы Mg²⁺ должны находиться в трудно-доступных неионообменных позициях. Различная способность компенсирующих катионов к ионному обмену связана с их ионным радиусом, окружением и в конечном итоге различным положением в структуре.

РФА полученных из предварительно декатионированных CL обоих месторождений Na-, Ca- и K-форм показывает существенную зависимость интенсивности рефлексов от типа катиона, но при этом не наблюдается изменения межплоскостных расстояний. В процессе декатионирования происходит изменение катионной плотности цеолита, возможно, изменяются размеры входных окон каналов, но параметры решетки при этом практически сохраняются, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа исходного и декатионированных образцов CL(Ge) (табл.11) – полученные параметры элементарной ячейки совпадают с соответствующими литературными данными [267]. Термообработка исходного CL (Ge) уже при 873 К, а CL(Ar) при 923 К в течение 6 часов более чем на 50% разрушает кристаллическую структуру природных образцов (рис.33. кривые 1, 2).

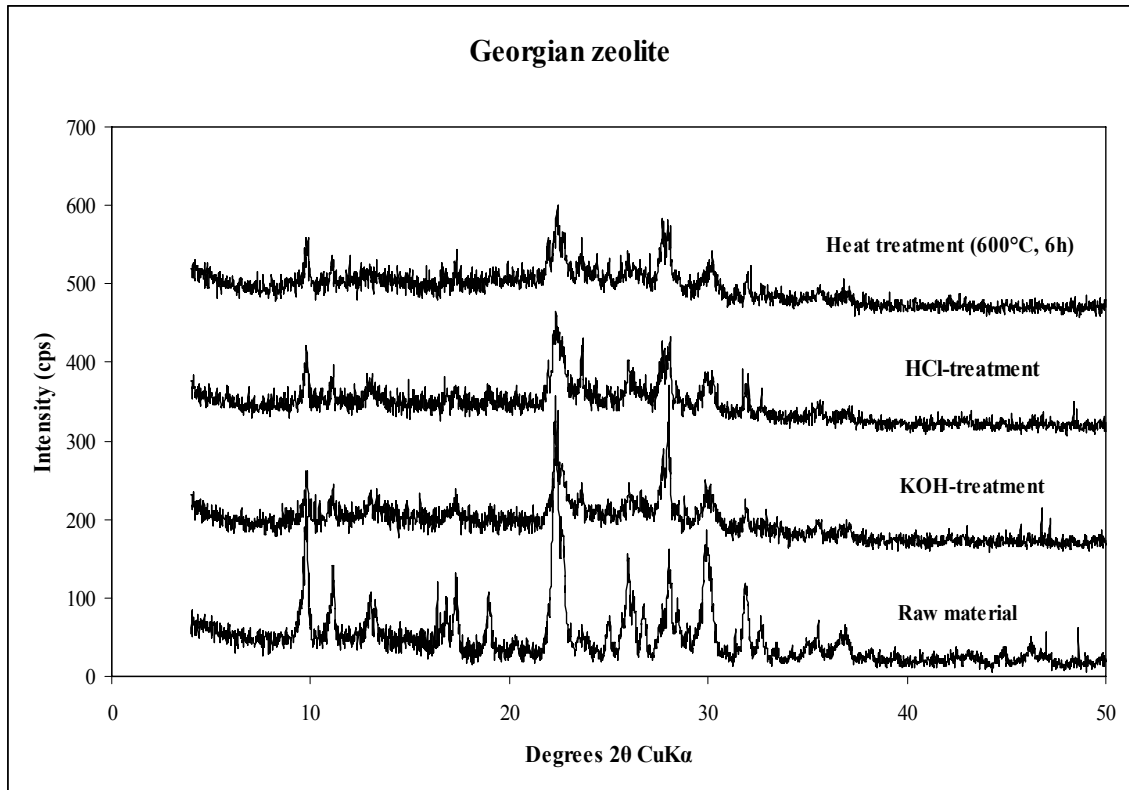


Рис.31. Дифрактограммы CL(Ge) до и после термо-, кислотной и щелочной обработок.

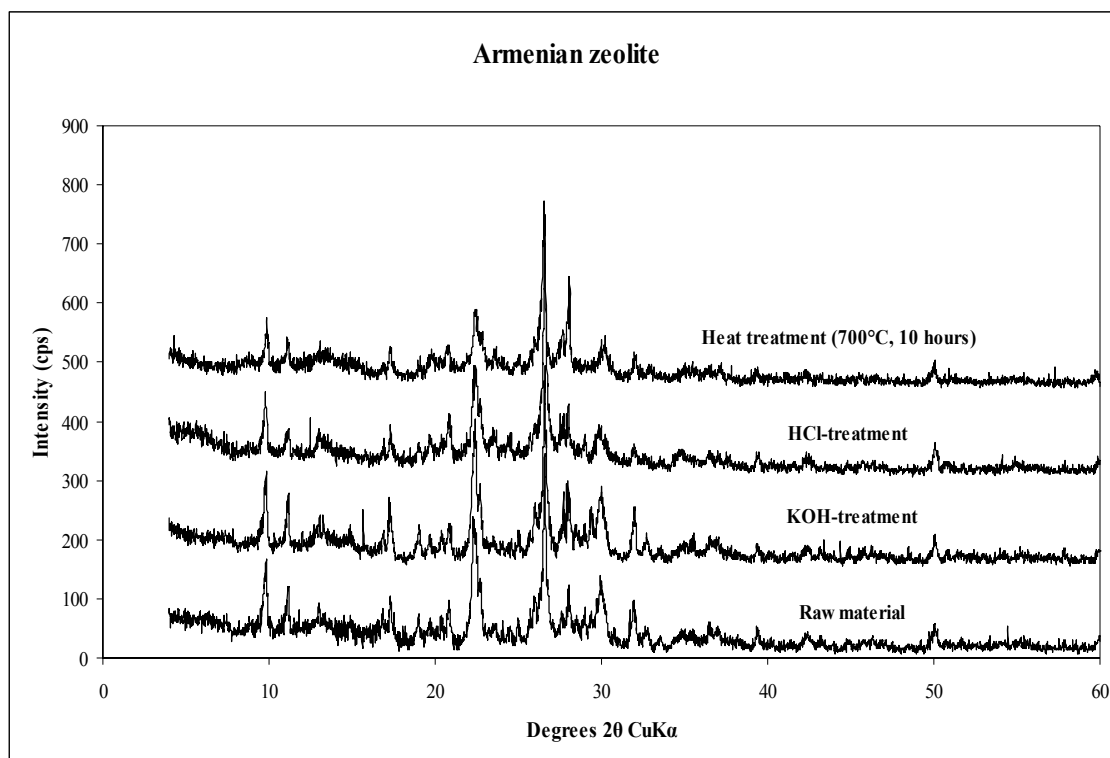


Рис. 32. Дифрактограммы CL(Ar) до и после термо-, кислотной и щелочной обработок.

Таблица 11. Данные параметров кристаллической структуры для исходного, декатионированного и калиевого образцов Грузии

Тип образца	Параметры решетки CL-Дзегви по данным РС-анализа			
	a	b	c	β
CL(Ge)	7,41	17,72	15,82	91°29'
CL(Ge)H	7,44	17,70	15,84	91°29'
CL(Ge) K	7,33	17,73	15,81	91°29'

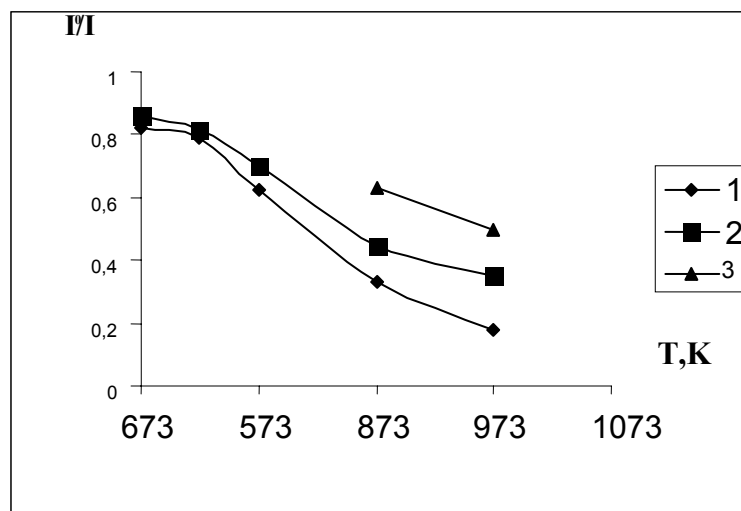


Рис.33. Влияние температуры термообработки на относительную интенсивность базового рефлекса следующих образцов:
1- CL(Ar); 2- CL(Ge); 3 – CL(Ge)K.

В литературе практически отсутствуют данные о щелочном модифицировании цеолитов-ионообменников. Предварительная обработка исходных CL слабым раствором KOH (не более 0.25N во избежание значительного dealюминирования и аморфизации цеолита) также как и существующая обработка калиевыми солями, увеличивает термостойкость CL на ~30%, т.е., введение ионов калия в структуру цеолита способствует повышению его термической стабильности (рис.33, кривая 3). Этот факт объясняется авторами [260] тем, что в CL позиции K^+ локализуются почти в центре восьмичленного кольца, где они прочно координируются с шестью атомами кислорода решетки, а также дополнительно с тремя молекулами воды и тем самым препятствуют разрушению структуры.

Обработка 0.05-0.1N растворами NH_4OH вызывает частичное dealюминирование и декатионирование CL(Ar). Но главная особенность аммонийной обработки CL(Ar) заключается в растворении аморфной оболочки кремнезема, покрывающей блоки

кристаллитов CL из месторождения Ноэмберян, что способствует упорядочению структуры и облегчает доступ ионообменных катионов в полости цеолита. Практически полностью dealюминированный при аммонийно-щелочной обработке CL(Ge) сохраняет лишь незначительную степень кристалличности; по-видимому, не имея такой защитной оболочки кристаллиты CL(Ge) по сравнению с кристаллитами CL(Ar) менее стабильны в щелочной среде.

VII.2. Влияние природы обменного катиона на ионообменную сорбцию цезия и стронция.

Предварительные опыты по ионообменной сорбции катионов цезия и стронция показали, что из всех модифицированных цеолитов наибольшей активностью и емкостью по Sr^{2+} и Cs^+ выделяются Ca- и Na-содержащие CL, поэтому следующим этапом было детальное изучение параметров сорбции для указанных образцов.

Наибольшей ионообменной статической обменной емкостью (COE) по стронцию отличаются модифицированные катионами кальция образцы CL(Ar)HCa и CL(Ge)HCa, значение COE (Sr^{2+}) для которых равна соответственно 1.56 и 1.78 мэкв·г⁻¹ (табл.12), что почти в два раза превышает найденные значения для исходных CL(Ar) и CL(Ge) (0.70 и 0.93 мэкв·г⁻¹), при этом коэффициент сорбции K_c составляет 93%. О более высокой активности CL(Ge)HCa в ионообменной сорбции свидетельствует более высокое значение K_p и наименьшее значение изменения стандартного химического потенциала $\Delta\mu^0$ (табл. 12). Но максимальная COE по стронцию (рассчитанная по содержанию тетраэдрического алюминия для кальциевых образцов CL(Ar) и CL(Ge) и равная соответственно 2.14 и 2.25 мэкв·г⁻¹) не достигается, что характерно для всех двухвалентных катионов и объясняется дефицитом катионов в решетке цеолита [255]. Он связан или с понижением заряда матрицы за счет вхождения протона в Al-Si-O тетраэдры с образованием гидроксогрупп или присутствием H_3O^+ , образуемого в результате взаимодействия раствора с цеолитной водой. Присутствие этих ионов показано в ранних работах [3, 268].

Довольно большой ионообменной емкостью по стронцию характеризуется также натриевая форма: для CL(Ar)HNa и CL(Ge)HNa COE равна соответственно 1.16 и 1.32 мэкв·г⁻¹ (табл. 12). Следует отметить, что кислотное декатионирование исходных CL практически не повлияло на величину сорбции: COE (Sr^{2+}) на CL(Ar)H и CL(Ge)H составила 0.82 мэкв·г⁻¹ и 0.96 мэкв·г⁻¹. Процесс сорбции для образца CL(Ar)HCa характеризуется эквивалентностью

в отличие от исходного CL(Ar) и декатионированного CL(Ar)H. Для необработанного CL $K_c = 49\%$, из них всего 26% от суммы всех обменных катионов - кальция, магния, калия и натрия, замещаются на стронций, остальная часть поглощенного стронция результат либо просто физической адсорбции, либо замещения на H_3O^+ .

Таким образом, ионообменная сорбция стронция на исходном CL осуществляется, в основном, за счет ионов кальция, магния и натрия, а калий практически не вытесняется, что согласуется с данными [269]. При этом значения COE на необработанном и модифицированных CL(Ge) выше, чем на CL(Ar). Это можно объяснить, во-первых, тем, что CL(Ge) отличается от CL(Ar) почти в два раза большим объемом макропор (0.116 и 0.065 $см^3 \cdot г^{-1}$ соответственно), поскольку нельзя исключать существенный вклад в адсорбционную емкость и вторичной пористости.

Таблица 12. Равновесные ионообменные показатели сорбции цезия и стронция необработанных и модифицированных CL, рассчитанные для статических условий при концентрациях растворов 0.1N, степени зернения 0.1÷0.25 мм и соотношении цеолит : раствор 1:100.

Образец	Cs^+			Sr^{2+}		
	COE, мэкв·г ⁻¹	$K_p \cdot 10^2$ мл·г ⁻¹	$\Delta \mu$, кдж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	COE, мэкв·г ⁻¹	$K_p \cdot 10^2$ мл·г ⁻¹	$\Delta \mu$, кдж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
CL(Ar)	0.72	2.71	-7.03	0.70	2.07	-8.44
CL(Ar)H	0.88	2.87	-7.24	0.72	3.04	-7.29
CL(Ar)HCa	0.97	3.12	-7.89	1.56	5.74	-10.85
CL(Ar)HNa	1.34	6.42	-11.92	1.16	4.13	-7.84
CL(Ar)HK	0.94	3.04	-7.29	-	-	-
CL(Ar)H(NH ₄)	0.97	3.09	-7.32	1.32	4.56	-8.63
CL(Ge)	0.89	2.93	-7.77	0.93	2.76	-7.56
CL(Ge)H	0.74	2.74	-7.54	0.96	2.64	-7.05
CL(Ge)HCa	0.96	5.87	-10.94	1.78	6.45	-12.43
CL(Ge)HNa	1.45	7.02	-7.65	1.32	3.87	-7.87

Во-вторых, CL(Ge) отличается от армянского меньшим содержанием калия, а обменивающиеся двухвалентные катионы стронция входят в матрицу CL в частично или

полностью гидратированном состоянии и в результате ситового эффекта не могут достигнуть позиций калия в узких ζ каналах CL.

Отличающиеся результаты получены по ионообменной сорбции цезия - величина предельной СОЕ (Cs^+) почти одинакова для всех изученных образцов, за исключением натриевого (табл. 12). Практически полное насыщение ионом цезия на катионных образцах достигается уже в течение первого часа контакта в отличие от системы компенсирующий катион – Sr^{2+} , время достижения равновесного состояния для которой в 3-4 раза больше. Наиболее медленный обмен цезия наблюдался на декатионированных формах. Авторы [267] также указывают на более высокую скорость ионного обмена одновалентных ионов по сравнению с обменом одно-двухвалентных ионов ввиду различия их зарядов. Обмен на одновалентные катионы протекает намного быстрее, чем одно-двухвалентных катионов главным образом за счет более быстрой диффузии одновалентных катионов внутри частиц. Как известно, скорость обмена в системе $\text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ на CL контролируется в основном внешнедиффузионным процессом [255], что объясняется наличием обменных центров, не благоприятствующих обмену с Cs^+ из-за геометрических факторов, т.е. причиной одинаковой сорбционной способности CL может быть либо ионоситовой эффект либо равная степень доступности катионных позиций в больших каналах для обменных ионов Cs^+ .

По данным РФА ионообменная сорбция стронция не приводит к структурным изменениям, но вызывает понижение интенсивности основных пиков, в особенности 020. При сорбции цезия на CL(Ar)Na также наблюдается значительное изменение основных линий на рентгенограмме образца.

VII.3. Влияние степени зернения.

Как известно, ионообменные и адсорбционные свойства цеолитов в значительной степени зависят от размера гранул – чем меньше размер гранул, тем больше поглощающая поверхность, а следовательно, тем больше скорость и глубина обмена. В работе установлено, что оптимальный размер зерен в динамических условиях эксперимента 0.1-0.25 мм. Дальнейшее уменьшение размера гранул приводит к увеличению времени достижения равновесия, т.е. к внешнедиффузионным затруднениям. С увеличением размера гранул значения обменной емкости и коэффициента сорбции Sr^{2+} существенно уменьшаются.

VII.4. Влияние температуры предобработки образца.

На примере обменной сорбции стронция из 0.01N раствора нитрата стронция показано, что увеличение температуры предварительного прока-ливания выше 250⁰C ухудшает их ионообменные свойства, и, чем выше температура, тем глубже этот процесс, в особенности для CL(Ar) (рис. 34). Уменьшение ионообменной емкости и, следовательно, количества ионообменных центров с ростом температуры, в целом, находится в хорошей корреляции с полученными рентгеновскими (рис. 31, 32) и адсорбционными данными [265]. Очевидно, что термообработка, сопровождаемая потерей цеолитной воды, вызывает миграцию ионообменных катионов щелочных и щелочно-земельных металлов в малодоступные позиции каналов *B* и *C* в CL и их прочное закрепление на стенках каналов. Эти катионы становятся недо-ступными для больших, окруженных гидратной оболочкой ионов стронция, чем и может быть обусловлено понижение степени обмена. Нельзя исключать и фактор сжатия решетки цеолита и уменьшения объема полостей в результате прокаливания. Резкое уменьшение ионообменной емкости образцов, обрабо-танных выше 673 K, должно быть связано с нарушениями структуры цеолитов и их аморфизацией, что подтверждается диффузностью линии 020 на соотве-тствующих дифрактограммах (см. Приложение 1). Катионный состав играет наиболее значи-тельную роль в определении термического поведения CL. Присутствие таких катионов как Cs или K, которые имеют низкую поверхностную или объемную плотность заряда, увеличивают термостойкость CL. В частности, крис-талличность Cs- и K-обменных форм сохраняется при термообработке при 723 K и незначительно уменьшается при 873 K. Предопределение термического поведения природных и катионообменных форм этих CL может дать полезную информацию для возможного применения их в катализе, в случае потребности цеолита с высокой термостабильностью, термического превращения его в керамику или легкие агрегаты [270].

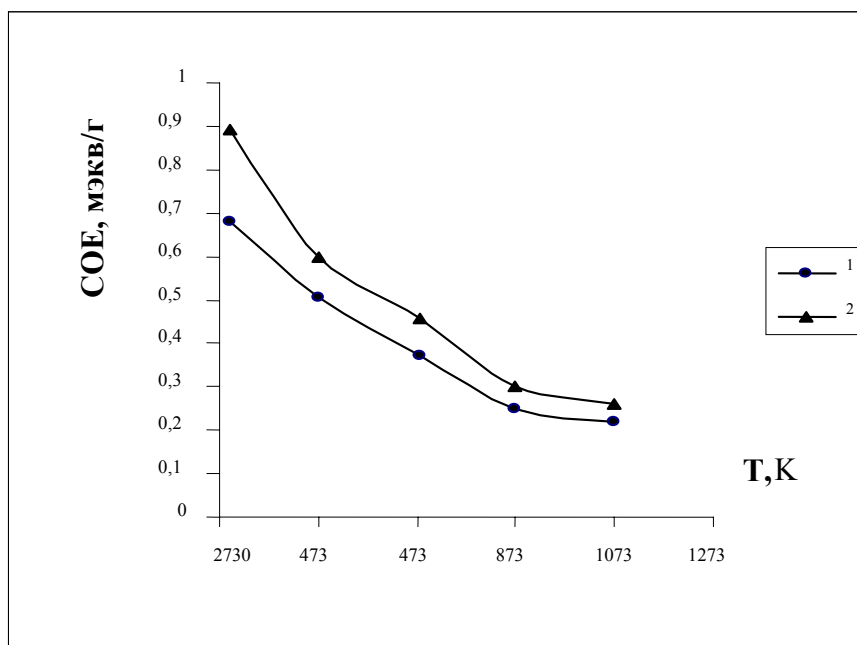


Рис. 34. Зависимость $COE(Sr^{2+})$ от температуры термообработки образцов (концентрация рабочих растворов 0.01N при соотношении цеолит:раствор 1:100): 1 – CL (Ar); 2 – CL(Ge)

VII.5. Влияние концентрации и объема промывного раствора на ионообменную сорбцию.

С ростом концентрации (рис. 35 и 36) наблюдается увеличение количества сорбированного стронция и цезия для исходного и модифицированных образцов, в большей степени это проявляется при ионном обмене стронция. С увеличением концентрации раствора цезиевой соли увеличивается время достижения равновесной обменной емкости в статических условиях. В достаточно концентрированных растворах ионный обмен контролируется внутридиффузионным механизмом, но при низких концентрациях смешанным или внешнедиффузионным. Приведенные на рис. 35, 36 данные показывают, что ионообменная емкость по цезию и стронцию в большей степени зависит от концентрации раствора в области низких значений. Следовательно, с уменьшением концентраций происходит усиление ионной силы раствора и вместе с тем внешнедиффузионных

затруднений, что и обуславливает зависимость ионообменной емкости от концентрации рабочего раствора в изученном интервале ее изменения.

Таким образом, согласно полученным данным наиболее перспективными ионообменными сорбентами для стронция являются модифицированные химическим путем образцы CL – декатионированные и кальциевые, для цезия – натриевые формы цеолитов обоих месторождений с небольшим преимуществом дзегвского, оптимальная степень зренения – 0.1-0.25 мм, температура предобработки не выше 573 К.

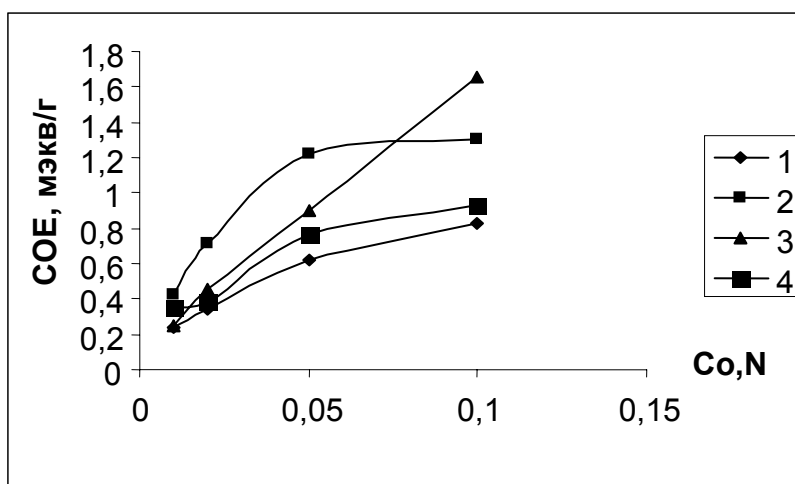


Рис. 35. Зависимость COE (Sr^{2+}) от концентрации раствора при соотношении цеолит:раствор 1:100 модифицированных образцов CL(Ar): 1-CL(Ar); 2-CL(Ar)HNa; 3 - CL(Ar)HCa; 4-CL(Ar)H.

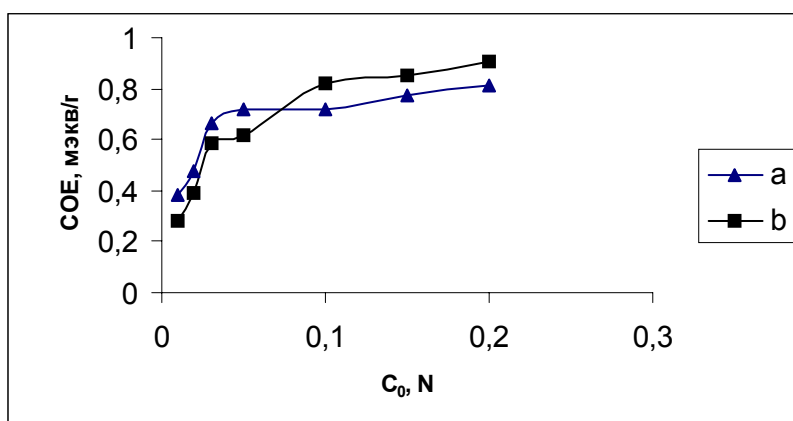


Рис. 36. Зависимость COE (Sr^{2+}) и COE (Cs^{+}) от концентрации растворов для необработанного CL(Ge): a - COE (Cs^{+}); b - COE (Sr^{2+}).

VII.6. Влияние γ - и e -облучения на сорбцию цезия и стронция.

Впервые изучено влияние облучения электронным пучком и γ -лучами на ионообменную сорбцию Sr^{2+} и Cs^+ на примере CL(Ar). В литературе отсутствуют данные по влиянию облучения на ионообменные свойства CL. Согласно полученным результатам облучение почти вдвое уменьшает сорбционные характеристики образцов по отношению к Sr^{2+} (рис. 37), но при этом наблюдается слабая зависимость от дозы. В отличие от стронция обменная емкость по цезию COE (Cs^+) практически не зависит от дозы облучения и находится в пределах $0,419 - 0,430$ мэкв·г⁻¹. В литературе отсутствуют данные по влиянию электронного облучения на ионообменные свойства CL. Поэтому полученные нами экспериментальные результаты требуют тщательного рассмотрения. Облучение почти вдвое уменьшает сорбционные характеристики образцов по отношению к Sr^{2+} , но при этом наблюдается слабая зависимость от дозы. Можно высказать предположение, что облучение электронами возбуждает алюмокремнекислородный каркас, увеличивая на нем электронную плотность.

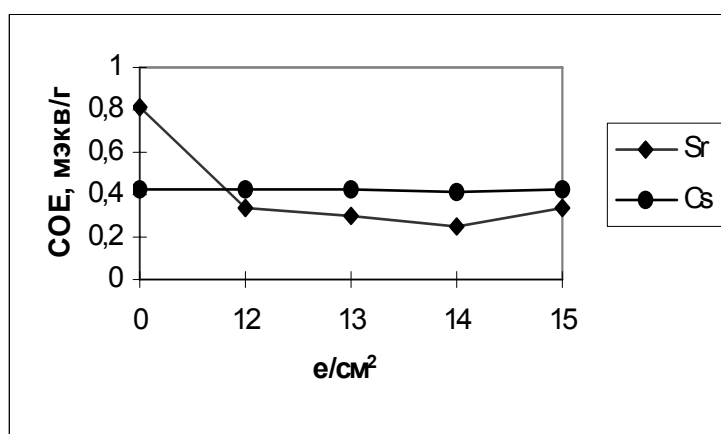


Рис.37. Зависимость COE (Sr^{2+}) и COE (Cs^+) от дозы облучения (цифры на оси абсцисс соответствуют дозам облучения: 0 – необработанный CL(Ar); 12- 10^{12} ; 13- 10^{13} ; 14 - 10^{14} ; 15- 10^{15}).

В результате возникшей метастабильности равновесия происходит перегруппировка катионов внутри цеолита, что, возможно, и является причиной затруднения доступа для ионов стронция. Не исключено, что электроны частично восстанавливают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (и примесных переходных) до атомарного состояния, а это приводит к уменьшению числа катионов, способных к ионному обмену на стронций. Возможно этот механизм преобладает при дозах облучения порядка $10^{12} - 10^{14}$ e/cm². Наблюдающееся некоторое увеличение ионного обмена на стронции при дозах выше

10^{15} е/см² может быть связано с другим механизмом. Еще более четко выражено уменьшение ионообменной способности при γ -облучении независимо от дозы (20 и 70 Мрад) – СОЕ по Sr^{2+} и Cs^+ уменьшается почти на 0.5 порядка.

На основании полученных данных были рассчитаны изменения стандартных химических потенциалов для изученных систем цеолит : раствор и сопоставлены с литературными данными. Как и следовало ожидать, процесс ионообменной сорбции термодинамически наиболее легко протекает на катионмодифицированных образцах, и значительно труднее на облученных электронами и особенно γ -лучами.

В заключение на основании полученных результатов на рис. 38 схематически приводятся значения обменной сорбции стронция для образцов, подвергнутых различным обработкам.

Как видно из рисунка, наибольшей ионообменной активностью по стронцию отличается модифицированный катионами кальция Кл, Е (Sr^{2+}) для которого равно 1,66 мэкв·г⁻¹, что в два раза превышает найденное значение для 1-0 (0,818 мэкв·г⁻¹), а K_c равен 100%. Цеолит практически полностью обменял пропущенный стронций на кальций. Довольно большой ионообменной активностью характеризуется и декатионированная форма CL - Е (Sr^{2+}) = 0,966 мэкв·г⁻¹ и K_c = 96. Таким образом, наиболее эффективными и перспективными ионообменниками в отношении стронция являются кальцийсодержащая и декатионированная формы CL.

Отличающиеся результаты получены для величины предельной ионообменной емкости по цезию (рис. 39). Как видно из этих данных, величина предельной ионообменной емкости по цезию не зависит ни от дозы облучения, ни от типа модифицирования.

VII.8. Сорбция ионов Cs^+ и Sr^{2+} из смеси растворов

Образцы, показавшие наиболее высокую ионообменную активность по Cs^+ и Sr^{2+} : CL(Ar)H, CL(Ar)HNa и CL(Ar)HCa - были использованы для изучения взаимного влияния ионов Cs^+ и Sr^{2+} на совместную ионообменную сорбцию их из смеси растворов.

Опыты проводились с постоянными массой адсорбента – 10 г, концентрации нитрата цезия – 0.05 N и нитрата стронция – 0.005 N при трех различных соотношениях цеолит : раствор, равным 1:10, 1:50 и 1:100. Мольное соотношение ионов Cs^+ : Sr^{2+} было равно 20:1.

Было найдено, что при соотношении цеолит: раствор 1:10 величина обменной емкости СОЕ для всех образцов практически одна и та же (рис. 40 и 41), коэффициент сорбции 98 - 100% (таблицы 13, 14).

Аналогичные результаты были получены и в опытах, проведенных в динамических условиях – значение E для всех образцов и в статических и в динамических условиях колеблется в пределах ~ 0.07 мэкв/г по Cs^+ и $\sim 0.11-0.12$ мэкв/г по Sr^{2+} . С увеличением соотношения возникает и возрастает разброс значений обменной емкости E . Таким образом, при соотношении 1:10 все ионы цезия и стронция обмениваются на катионы цеолита, но равновесное насыщение не достигается. Из всех четырех образцов декатионированная и Са-

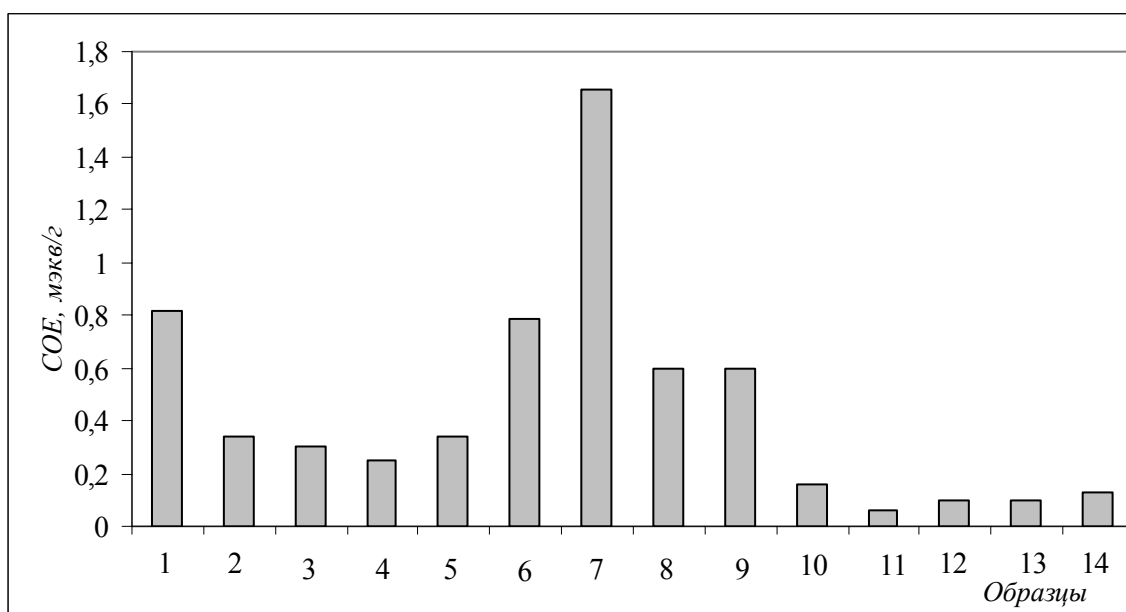


Рис. 38. Сорбционная активность изученных образцов в отношении ионов Sr^{2+} : 1-CL(Ar); 2- 10^{12} ; 3- 10^{13} ; 4- 10^{14} ; 5- 10^{15} ; 6 – HCL(Ar); 7 – CaCL(Ar); 8 – NaCL(Ar) е-облученный; 9 - CaCL(Ar) е-облученный; 10 - CL(Ar)H* (γ -облученный); 11-14 - Ba CL(Ar)-е-облученные.

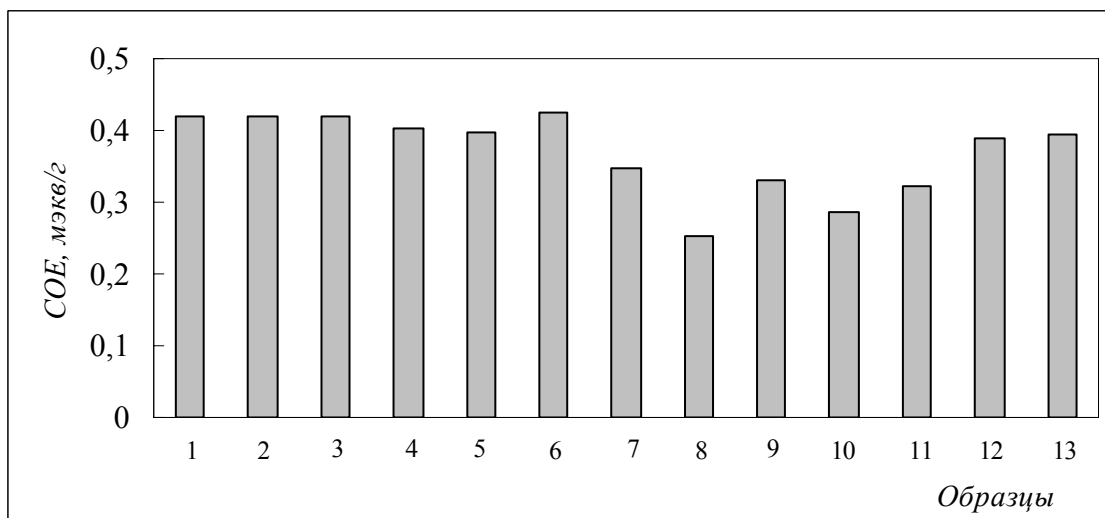


Рис. 39. Сорбционная активность изученных образцов в отношении ионов Cs^{++} : 1-CL(Ar); 2- 10^{12} ; 3- 10^{13} ; 4- 10^{14} ; 5- 10^{15} ; 6- HCL(Ar); 7- CaCL(Ar); 8- NaCL(Ar) е-облученный; 9 - CaCL(Ar) е-облученный; 10 - CL(Ar)H* (γ -облученный); 11-14 - Ba CL(Ar)-е-облученные.

формы CL показали наименьшее значение E в отношении обоих ионов, наиболее активным при соотношении 1:50 и 1:100 по Cs^+ оказался необра-ботанный природный CL, а в отношении стронция – Ca-форма (рис. 40 и 41). Т.е., при наличии ионов Cs^+ и Sr^{2+} в одном растворе ионообменная сорбция каждого из них уменьшается. Для модифицированных образцов сорбция цезия достигает равновесного уровня насыщения при соотношении цеолит:раствор 1:50, для исходного CL этот уровень не достигается и при 100-кратном избытке

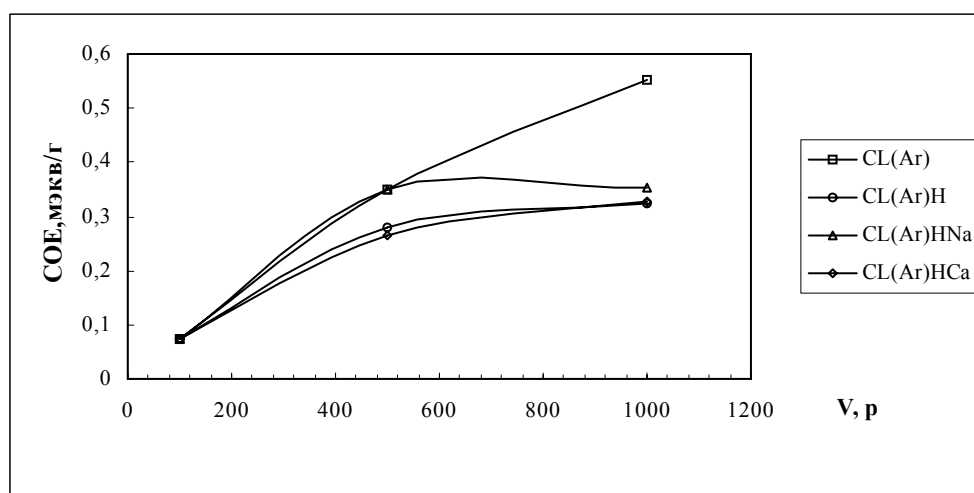


Рис.40. Зависимость $COE(Sr^{2+})$ от объема смеси растворов.

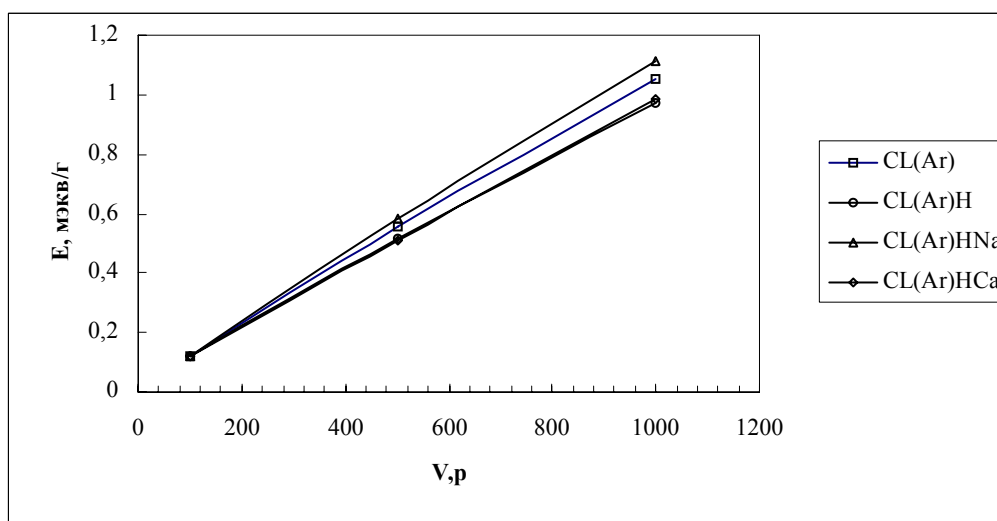


Рис.41. Зависимость $COE(Cs^+)$ от объема смеси растворов раствора. По стронцию величина сорбции возрастает постоянно с увеличением соотношения цеолит: раствор.

Таблица 13. Зависимость обменной емкости $COE(Cs^+)$ и коэффициентов сорбции и распределения от соотношения цеолит : раствор

Образец	Цеолит:раст-вор	$COE, \text{мЭКВ}\cdot\text{г}^{-1}$	$K_c, \%$	$K_p, \text{мл}\cdot\text{г}^{-1}$
Cl(Ar)	1:10	0.0718	98.03	4.98
Cl(Ar)	1:50	0.3484	95.08	1.93
Cl(Ar)	1:100	0.5526	75.38	0.30
Cl(Ar)H	1:10	0.0728	99.34	15.13
Cl(Ar)H	1:50	0.2787	76.04	0.32
Cl(Ar)H	1:100	0.3240	44.20	0.08
Cl(Ar)HNa	1:10	0.0721	98.36	6.01
Cl(Ar)HNa	1:50	0.3491	95.24	2.00
Cl(Ar)HNa	1:100	0.3541	48.31	0.09
Cl(Ar)HCa	1:10	0.073	100	-
Cl(Ar)HCa	1:50	0.2637	71.94	0.25
Cl(Ar)HCa	1:100	0.3264	44.53	0.08

Таблица 14. Зависимость обменной емкости $COE(Sr^{2+})$ и коэффициентов сорбции и распределения от соотношения цеолит : раствор

Образец	Цеолит:раст-вор	$COE, \text{мЭКВ}\cdot\text{г}^{-1}$	$K_s, \%$	$K_d, \text{мл}\cdot\text{г}^{-1}$
Cl(Ar)	1:10	0.119	99.00	10.095
Cl(Ar)	1:50	0.555	92.43	1.24
Cl(Ar)	1:100	1.05	87.12	0.68
Cl(Ar)H	1:10	0.119	99.2	13,15
Cl(Ar)H	1:50	0.518	85.9	0.64
Cl(Ar)H	1:100	0.973	80.7	0.42
Cl(Ar)HNa	1:10	0.118	99.8	5.42
Cl(Ar)HNa	1:50	0.507	84.1	0.53
Cl(Ar)HNa	1:100	0.98	81.6	0.44
Cl(Ar)HCa	1:10	0.119	99.3	15.48
Cl(Ar)HCa	1:50	0.586	97.2	3.59
Cl(Ar)HCa	1:100	1.112	92.3	1.20

На рис. 42 и 43 приводятся данные сопоставления полученных экспериментальных результатов с результатами ионообменной сорбции из индивидуальных растворов Cs и Sr, откуда следует, что значения COE для сорбции из отдельных растворов значительно выше, чем для сорбции из смеси растворов цезия и стронция для всех изученных форм CL. Отсюда

следует, что ионы Cs^+ и Sr^{2+} влияют друг на друга, конкурируя и препятствуя тем самым обменной сорбции. Согласно имеющимся литературным данным [41, 43] на сорбцию стронция наиболее сильно влияют ионы калия и бария. Близкий по природе и размеру к иону калия ион цезия так же должен препятствовать ионообменной сорбции стронция. Как видно из рис.40 и 41, зависимость значений COE от объема носителя практически линейный характер для цезия и уменьшение $\text{COE}(\text{Cs}^+)$ меньше, чем для стронция, т.е., стронций в меньшей степени препятствует поглощению цезия, чем ионы цезия адсорбции стронция. Суммарная обменная емкость $\text{COE}(\text{Sr}^{2+} + \text{Cs}^+)$ для всех образцов, кроме кальциевого, равна приблизительно значению $\text{COE}(\text{Sr}^{2+})$ для сорбции из раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (отклонение 10-20%) и в два раза превышает емкость по цезию $\text{COE}(\text{Cs}^+)$ из CsNO_3 .

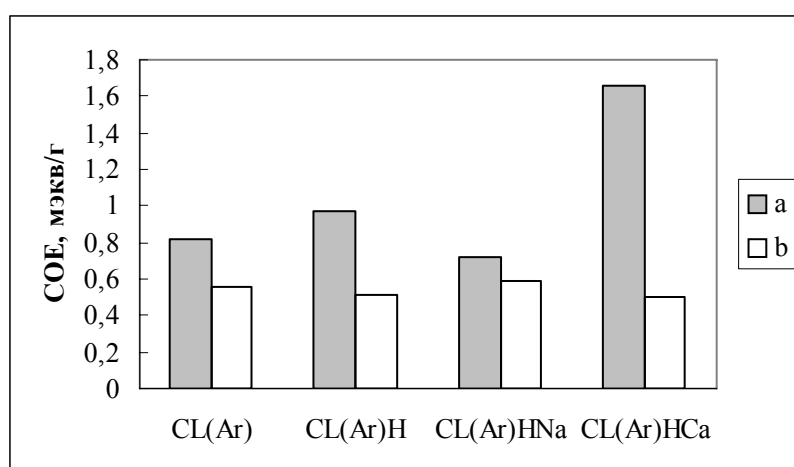


Рис. 42. Диаграмма сравнительных значений $\text{COE}(\text{Sr}^{2+})$ для ионообменной сорбции из: а) индивидуальных растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и б) смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3

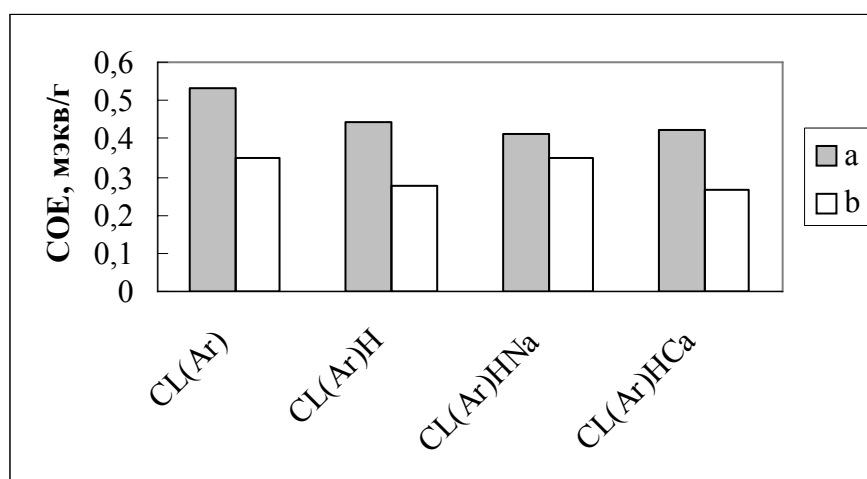


Рис. 43. Диаграмма сравнительных значений $\text{COE}(\text{Cs}^+)$ для ионообменной сорбции из: а) индивидуальных растворов CsNO_3 и б) смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3

Таким образом, в результате изучения влияния химического и термического модифицирования клиноптилолитов из месторождений Ноемберян и Хекордзула на ионообменную сорбцию Cs^+ и Sr^{2+} в статических условиях при 293 К установлено, что кислотное и щелочное модифицирование CL с последующим введением катионов натрия и кальция увеличивает ионообменную сорбцию ионов Cs^+ и Sr^{2+} , дегидратация образцов при температуре выше 573 К значительно ухудшает ионообменные свойства как необработанных, так и модифицированных образцов, оптимальная степень зернения – 0.1÷0.25 мм, с увеличением концентрации и объема рабочих растворов возрастает степень обмена стронция и цезия. По рассчитанным значениям обменной емкости, коэффициентов сорбции и распределения найдено, что наиболее активным ионообменником в отношении стронция является обработанный ионами кальция после предварительной кислотной обработки CL(Ge), а по цезию наибольшую активность проявили натриевые образцы; обменная емкость COE (Cs^+) для остальных образцов практически одинакова. Равновесное состояние для обменной системы компенсирующий катион/ Sr^{2+} достигается за более длительное время, чем для системы компенсирующий катион/ Cs^+ .

Установлено, что:

- При ионообменной сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из смеси растворов их солей при мольном соотношении ионов 20:1 соответственно наблюдается конкурирующая и взаимопрепятствующая сорбция этих ионов, что понижает обменную сорбцию по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов. Это различие особенно проявляется для Sr^{2+} .
- 10-кратный и более избыток раствора над цеолитом недостаточен для насыщения и полного замещения катионов цеолита ионами Cs^+ и в большей степени Sr^{2+} .
- Более чем двукратное превышение величины емкости COE(Sr^{2+}) над COE(Cs^+) показывает, что в данном случае не столько природа, сколько размер иона играет определяющую роль в ионообменной сорбции.
- Если при сорбции из индивидуальных растворов в отношении Sr^{2+} более активными были монокатионные H-, Na- и особенно Ca-образцы, а в отношении Cs^+ ни химическая обработка, ни облучение не влияли на значение ионообменной сорбции и коэффициент сорбции, то в случае сорбции из смеси растворов солей этих металлов в результате конкуренции и взаимного влияния ионов наиболее активным цеолитом является необработанный природный CL(Ar).

- На основе полученных результатов разработана схема установки для очистки сточных вод от радиоактивных цезия и стронция с применением клиноптилолитов из месторождений Грузии и Армении (см. Приложение 2).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии на ионообменную активность и емкость в отношении ионов цезия и стронция предварительного модифицирования клиноптилолита.

Глава VIII. Влияние способа получения, состава исходных компонентов и условий синтеза на сверхпроводящие свойства синтезированных образцов

Из литературных данных известно, что на свойства оксидных ВТ керамик с перовскитоподобной структурой существенно влияют условия их получения: температура и режим обработки, состав газовой смеси. Поэтому была поставлена задача исследования влияния всех вышеперечисленных условий на структурные, магнитные, сверхпроводящие и каталитические свойства керамики, в частности оксидные соединения Y-Ba-Cu-O (Y123) и Bi-Sr-Ca-Cu-O (Bi 2212 и Bi 2223).

Для всех полученных образцов был проведен РФ-анализ на $Fe_{K\alpha}$ -излучении, который показал, что все образцы, обнаруживающие эффект сверхпроводимости, имеют хорошо сформированную орторомбическую решетку. Образцы, закаленные на воздухе, имеют примесь так называемой «зеленой фазы», фазы тетрагональной структуры.

Была разработана методика химического анализа кислорода, избыточного по отношению к составу $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ и основанная на восстановлении Cu(III) до Cu(II) солью Мора в сернокислой среде. Эта методика имеет преимущество перед иодометрическим титрованием, т.к. при этом не происходит восстановление до Cu(I). Точность определения индекса при кислороде 4%.

Для образцов, синтезированных на воздухе, получены следующие результаты по электропроводности. Образцы 1,3 обнаруживают устойчивый СП-переход при 92.1 К, причем ширина перехода (ΔT) оказывается наименьшей (0.9 К) в тех случаях, когда прокаливание проводится в несколько стадий с промежуточным охлаждением. При этом индекс y при кислороде равен 6.8 ± 0.05 . Закалка образцов на воздухе приводит к исчезновению перехода, индекс понижается до $y \approx 6.6$. Последующий отжиг этих образцов приводит к возникновению широкого перехода со ступенькой в области 80 К. Следует отметить, что образцы, полученные из нитратов, не обнаруживают существенных отличий от

керамических ни по T_c , ни по ΔT . Медленное охлаждение (1К/мин) не приводит к улучшению характеристик. Было исследовано влияние прокаливания в токе кислорода при 1173 К в течение 2 ч на характеристики образцов. Y-Ba-Cu-O (Y123), прокаленный на воздухе и остывавший в течение 2 ч, имел $y = 6.70 \pm 0.3$, $T_c = 79.5$ К, $\Delta T = 6.3$ К. После прокаливания в кислороде индекс составил 6.8 ± 0.03 , $T_c = 90$ К, $\Delta T = 3$ К. Прокаливание образца с $y = 6.82 \pm 0.02$ не привело к заметному изменению индекса, но дало некоторое сужение перехода.

В большинстве исследований не уделяется должного внимания вопросам синтеза Y123, хотя известно, что сверхпроводящие свойства керамики в значительной мере зависят от способов получения, состава и чистоты исходных реагентов. Для твердофазной реакции, лежащей в основе синтеза иттриевых систем, используются оксиды, а также соли - карбонаты, нитраты, оксалаты, которые при прокаливании разлагаются с образованием соответствующих оксидов [271].

VIII.1. Влияние состава исходных реагентов на параметры Y-содержащих систем, полученных твердофазным методом.

Для изучения влияния состава исходных компонентов на структуру и свойства Y123 были синтезированы несколько образцов с использованием карбоната, пероксида и нитрата бария (табл.5). Температурная зависимость удельного сопротивления (рис.44) позволяет отметить, что замена карбоната бария пероксидом не влияет на ширину перехода (ΔT_c). Для образца №1 температура перехода $T_c = 94.4$. $\Delta T_c = 3.4$. значение критического тока $I_c = 14.8$ а/см²; для образца №2 $T_c = 96.6$, $\Delta T_c = 2.8$, $I_c = 14.43$ а/см². РФА не выявил каких-либо фазовых изменений (рис. 45, 46). На основании проведенных химических и РФ анализов установлено, образец №1 содержит 4.5% BaCO₃, содержание сверхпроводящей фазы не превышает 60%, CuO, Y₂BaCuO₅ и BaCuO₅ составляет около 5%. Замена BaCO₃ на BaO₂ вызвало значительное уменьшение содержания примесных BaCO₃ и CuO, а результате чего возросло содержание сверхпроводящей орторомбической фазы до 80% (рис. 45, 46). Известно, BaCO₃ начинает разлагаться при 1300 К, BaO₂ теряет кислород и плавится уже при 773 К. Это обуславливает более полное

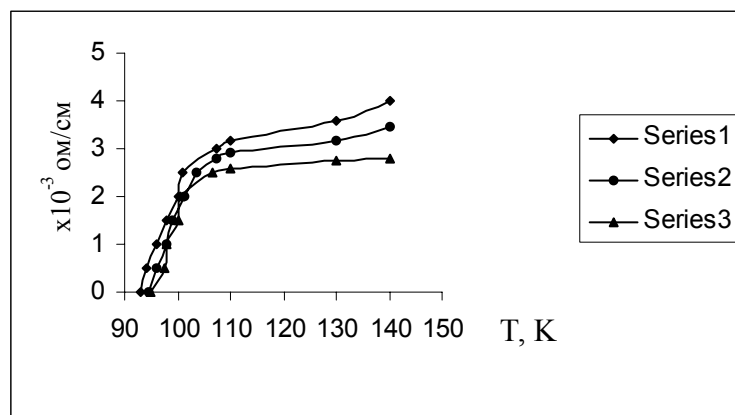
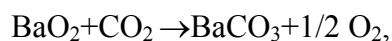


Рис. 44. Температурная зависимость удельного сопротивления Y123: 1-№1; 2-№2; 3-№3

взаимодействие расплавленного пероксида бария с оксидами меди и иттрия с 773 К с образованием соответствующих купратов бария и иттрия [272]. Затем жидкая фаза исчезает и протекает реакция между твердыми компонентами. Поэтому применение BaO_2 дает возможность избегать в процессе синтеза многократных промежуточных перетираний и уменьшить время отжига почти до 4 часов. Недостатком его применения является отсутствие весовой формы этого реагента, так как в процессе синтеза он интенсивно поглощает воду и углекислоту. Так, BaO_2 реагирует с CO_2 в широком температурном интервале согласно реакции:



интенсивно выделяя кислород с образованием BaO ниже 873 К. Этим можно объяснить присутствие небольшого количества карбоната бария в образце №2 (не более 2%). В соответствии с данными [272] применение пероксида бария вызывает понижение температуры синтеза тетрагональной фазы

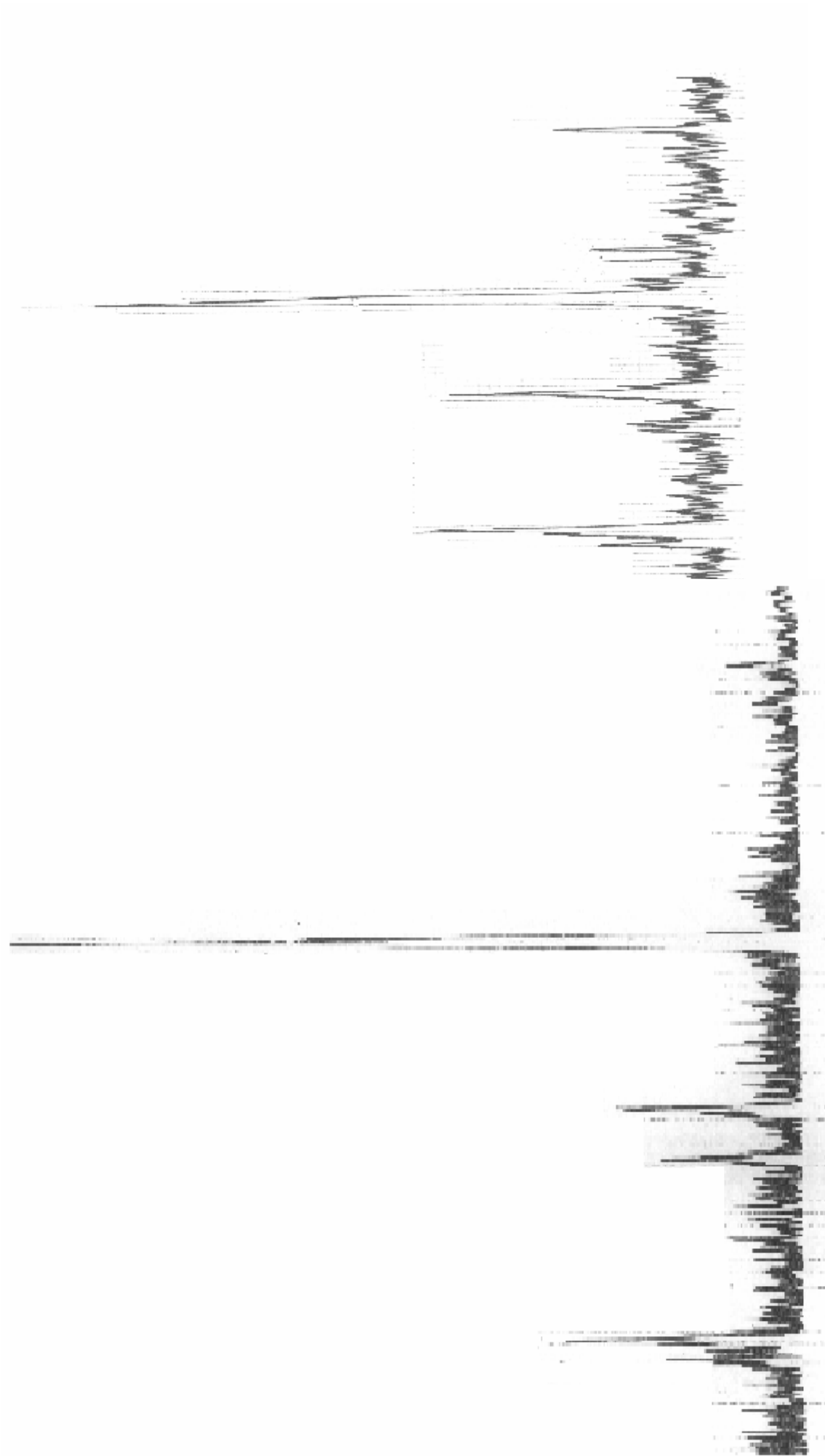


Рис.45.
Рентгеног
рамма
образца
Y123 №1

Рис. 46. Рентгенограмма Y123 № 2

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$, представляющей собой промежуточную фазу образования сверхпроводящей орторомбической модификации.

С целью избежания кинетических затруднений в процессе синтеза Y123 и увеличения степени гомогенизации в качестве исходных компонентов были опробованы нитраты соответствующих металлов, плавящиеся и разлагающиеся в интервале 573 – 923 К. Образец №3, полученный из нитратов, отличается несколько большей температурой перехода - $T_c=95$ К и низким значением удельного сопротивления. Можно утверждать на основе рентгеновских и литературных данных, что в интервале 923 – 973 К в смеси отсутствуют исходные компоненты, а выше 973 К начинает формироваться орторомбическая фаза. Температурная

зависимость электропроводимости для первых трех образцов (рис. 44) имеет примерно одинаковый ход и характер несмотря на различие в фазовом составе. Наши данные подтверждают мнение, что изменение фазового состава в довольно больших пределах (до 30%) не влияет на температуру сверхпроводящего перехода и оказывает сильное влияние на магнитную восприимчивость материала [273]. Действительно, электропроводимость чувствительна к макроструктуре образцов, т.е. к размеру зерен, пористости и состоянию межзеренных границ, а магнитные свойства сильно зависят от фазового состава и содержания кислорода [274, 275]. И все же, применение нитратов в качестве исходных компонентов позволило получить более однородные высокодисперсные порошки, применение пероксида бария вместо карбоната дало возможность понизить температуру синтеза на 323 – 343 К и избежать протекающих при 1125 К эвтектических и перитектических процессов, которые обуславливают образование плотной шихты. Замена BaCO_3 на BaO_2 резко ускоряет образование промежуточного двойного оксида и последующей лимитирующей стадией процесса является взаимодействие BaCuO_2 с оксидом иттрия [276].

VIII.2. Влияние способа получения на сверхпроводящие параметры Y123.

В литературе существует большое количество противоречащих друг другу литературных данных как по вопросам оптимальных условий синтеза, так и фазообразования [179, 277, 278]. С целью уточнения влияния методов синтеза на электрофизические свойства керамики на основе иттрия нами были приготовлены три образца типа Y123 тремя способами: твердофазным, соосаждением из растворов нитратов и термолизом шихты из расплава нитрата аммония.

Самые низкие значения удельного сопротивления и высокие значения температуры перехода были получены для образцов, синтезированных методом термолиза из расплава – отжигом при 873 К был получен черный порошок, согласно дифрактограмме содержащий нитраты бария и иттрия и смешанный $\text{Cu}_3(\text{ONO}_3)_2$. Последующий отжиг шихты выше 873 К вызвал выделение газов - оксидов азота и кислорода – и в качестве основной фазы образование несверхпроводящей фазы $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.5-x}$. Отжиг при 1203 К и последующая термобработка в токе кислорода вызвали на дифрактограмме исчезновение линий нитратов, в то же время в расплаве образовался карбонат бария.

Приготовление образца №9 методом соосаждения из соответствующих нитратов протекало в две стадии: первоначально осаждали катионы Y^{3+} и Ba^{2+} 1N раствором Na_2CO_3 (pH=9.5); затем к полученной суспензии для осаждения Cu^{2+} в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ добавляли NaOH (pH=11), так как в присутствии Na_2CO_3 ионы меди образуют комплекс Cu

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [279]. Дальнейшая обработка приведена в табл.6. В полученных соосаждении образцах наряду с основной фазой фиксируется присутствие непроводящих фаз: BaCO_3 , CuO , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Повторный отжиг образцов в атмосфере кислорода в течение 12 часов способствовал увеличению доли сверхпроводящей фазы и уменьшению доли $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Полученные кривые температурной зависимости удельного сопротивления (рис.47) свидетельствуют о том, что наилучшими электрофизическими параметрами отличается образец №8, полученный термолизом, хотя температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c практически не зависит от метода синтеза. Образец №10, полученный методом соосаждения, характеризуется самым низким значением удельного сопротивления, а после отжига самым большим. По-видимому, это вызвано изменением состояния межзеренных границ. Преимущество метода термолиза образование высокодисперсного порошка, возрастание содержания однородной фазы и резкое уменьшение продолжительности процесса достаточно однократного отжига. Но выделение токсичных оксидов азота вынуждает обратиться опять же к менее безопасным методам синтеза: соосаждения и твердофазному, хотя первый более ограничен в возможностях, а второй трудоемкий и продолжительный.

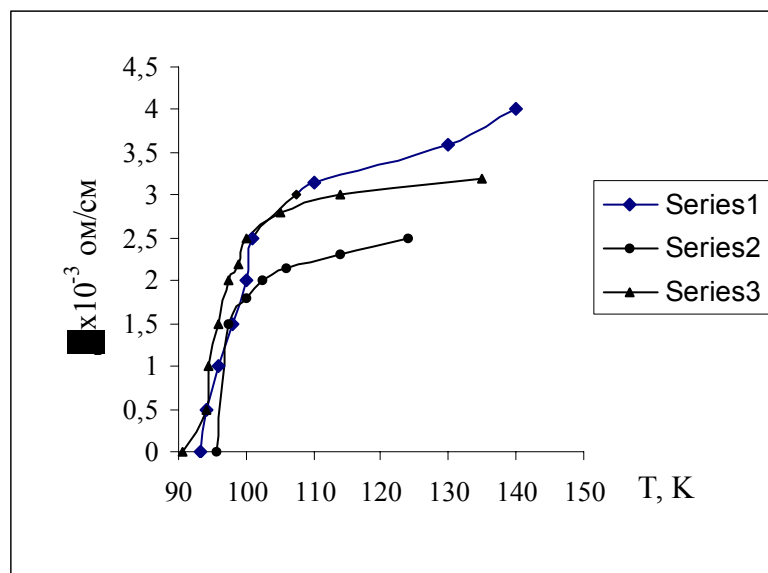


Рис. 47. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов Y_2O_3 приготовленных различными методами: 1-№1 (твердофазный метод); 2-№8 (термолизом из расплава); 3-№9 (метод соосаждения)

VIII.3. Влияние режимов термообработки на керамику типа Y123 и Bi2223.

На примере Y-содержащих образцов №№2, 4, 5 и 7 и Bi-содержащих №№11-12 изучено влияние времени термообработки на электрофизические свойства ВТСП. Время отжига при 1203 К керамики типа Y123 составляло 2, 6, 12, 24 и 36 часов с последующим самоохлаждением. Согласно полученным данным с повышением времени отжига при максимальной температуре до 12 часов значение T_c постепенно возрастало (табл. 16) и с дальнейшим увеличением

Таблица 16. Зависимость T_c от времени отжига образцов Y123

Образец	Время отжига, ч	T_c , К
№2	12	94,4
№4	6	86,8
№5	2	-
№7	36	95,1

продолжительности термообработки сохраняло это значение. Интересен факт, что характер температурной зависимости сопротивления для образца №5с отжигом меняется от полупроводникового до металлического, т.е. 2-х часовой отжиг недостаточен для формирования сверхпроводящей фазы. Авторы [280] этот факт объясняют образованием первичной промежуточной кубической или тетрагональной фазы со следующими параметрами решетки $a=b=c/3$ и ее постепенным переходом в сверхпроводящую орторомбическую фазу с увеличением содержания кислорода.

Таким образом, можно считать, что оптимальное время отжига ВТСП типа Y123 при трехкратной обработке с промежуточным размолотом 10-12 часов. Дальнейшее возрастание времени не влияет на сверхпроводящие параметры.

Керамика системы $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ представляет собой один из наиболее популярных объектов исследования, поскольку не содержит дорогих редкоземельных элементов, более стабильна к деградации и, что самое главное, имеет $T_c > 100$ К. К настоящему времени в этой

системе идентифицированы три сверхпроводящие фазы с $n=1, 2, 3$, температура перехода которых 20, 80 и 110 К соответственно [173]. Вместе с этими фазами, которые обозначаются соответственно 2201, 2212, 2223 и имеют слоистую структуру с различным числом слоев CuO_2 , в этой системе образуется еще целый ряд несверхпроводящих фаз [281]. Т.е., образовывались многофазные системы с размытым двухступенчатым переходом. Фаза 2223 с $T_c=110$ К очень чувствительна к изменениям условий синтеза, что обуславливает понижение ее стабильности и плохую воспроизводимость фазообразования. Причиной последнего является применения карбонатов и оксидов, значительно лучшими свойствами обладают образцы, полученные из нитратов. Более эффективным методом является частичное замещение висмута свинцом или кадмием (допирование) [282-285]. На данном этапе мы пытались получить фазу 2223 без допирования, но происходило образование фазы с $T_c = 82-85$ К, т.е. 2212.

Известно, что основными факторами, влияющими на формирование Bi -содержащих сверхпроводящих материалов, являются: отжиг при низком парциальном давлении кислорода, качество исходной шихты, оптимальная стехиометрия [286], температура и продолжительность отжига [287, 288]. Последние особенно важны, поэтому мы поставили задачу изучить влияние именно этих параметров на формирование Y - и Bi -содержащих образцов. Согласно полученным данным наиболее оптимальным временем отжига является 12-ти часовой для $\text{Y}123$ (рис. 48) и 15-часовой отжиг $\text{Bi}2212$ (рис. 49) при прочих равных условиях – температура 1093 К, исходный состав оксидный (табл.5). Дальнейшее повышение времени отжига ухудшает не только сверхпроводящие, но и проводящие свойства поликристаллических образцов. Наши данные подтверждаются авторами [289] о том, что продолжительное выдерживание таблетированных Bi -содержащих образцов при температурах синтеза, близких к точке плавления и разложения вызывает расслоение состава – величины электрического сопротивления на разных участках гранул различаются почти на полпорядка, особенно на поверхности и разломах. В некоторых случаях длительная термообработка вызвала спекание образцов (№13), образование пленки металлического висмута и полное исчезновение сверхпроводящей фазы. Известно, что при температурах выше, чем 973 К упругость паров металлического висмута составляет 1 мм рт.ст. [290] и его характеризует высокая летучесть. Поэтому несмотря на окислительную атмосферу отжига ионы Bi^{3+} могут восстанавливаться до меньшей и нулевой степени окисления.

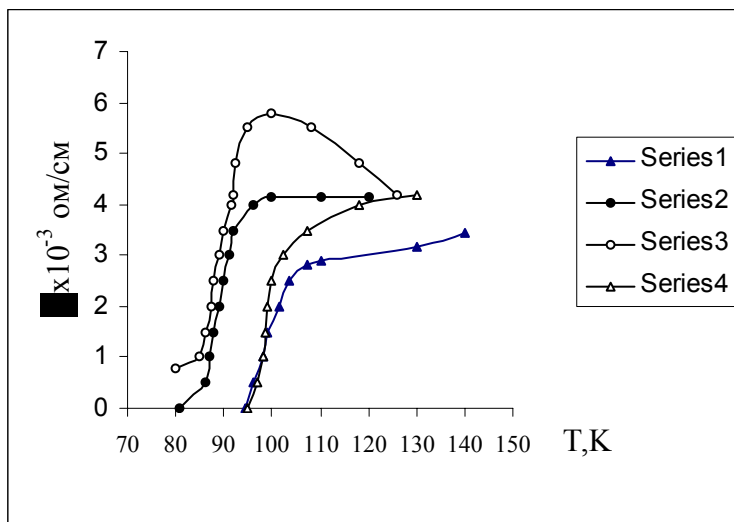


Рис. 47. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов Y123 с различным временем отжига : 1 – №2 (12 ч); 2 – №4 (6 ч); 3 – №5 (2 ч); 4 – №7 (36 ч)

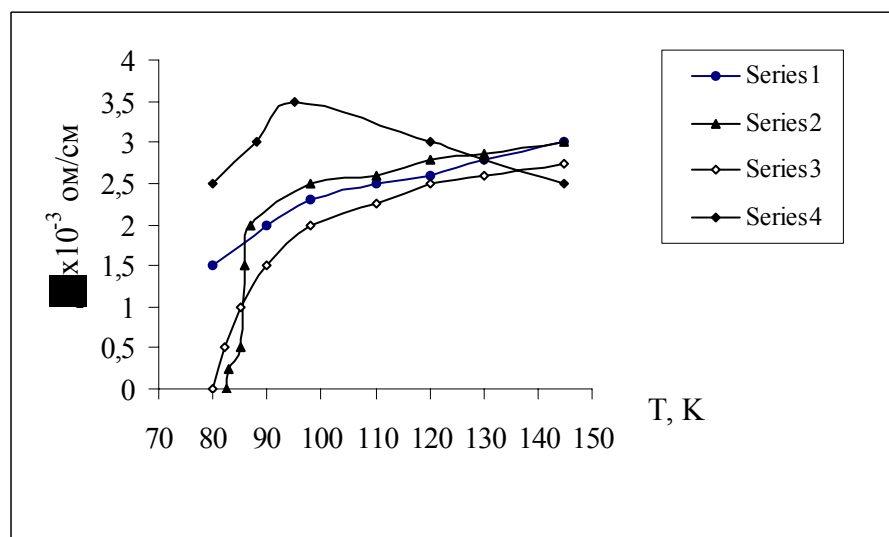


Рис. 48. Влияние времени температурного отжига на температурную зависимость удельного сопротивления для висмутовых образцов:
1 – №10 (8 ч); 2 – №11 (15 ч); 3 – №12 (30 ч); 4 – №13 (40 ч)

В этом случае роль восстановителя играет Cu_2O , образуемый в результате диссоциации CuO по схеме [289]:



Протекание этого процесса подтверждается выделением кислорода при 973 – 1073 К. Образование металлического висмута значительно облегчает диффузию ионов Bi^{3+} в керамике. Использование в качестве исходного реагента основного оксида висмута (более легкоплавкого, чем оксид), температурные градиенты, низкая степень дисперсности вызвали расслоение и концентрирование восстановленного металлического висмута на поверхности кристаллов.

С целью изучения влияния температуры отжига на структуру и сверхпроводящие свойства висмутовых образцов была проведена термообработка гранул Bi 2212 при 1093, 1123, 1143 и 1173 К, основываясь на литературных данных о температурах формирования фазы 2223: 1113–1118 К согласно [291] и 1133–1141 К согласно [292]. Большое влияние температуры синтеза и температурного градиента на состав полученного материала подтверждается электрофизическими данными (рис. 49) и РФА (рис. 50 и 51), согласно которым при 1123 К образуется фаза 2212, с повышением температуры отжига повышается доля фазы 2201 и соответственно ухудшаются сверхпроводящие свойства. Образование висмутсодержащих многофазных систем обусловлено своеобразием механизма роста кристаллической фазы и конкуренцией стронция и кальция на гранях кристаллов в процессе осаждения. Рост мольной доли кальция и соответственно уменьшение доли стронция вызывает повышение температуры образования фазы 2212. В полученных нами образцах содержание кальция не превышает 1.2 – 1.3 и оптимальная температура синтеза не превышала 1123 К.

С целью подбора наиболее приемлемой методики синтеза Bi -содержащей керамики использовали как твердофазный, так и химические методы: из

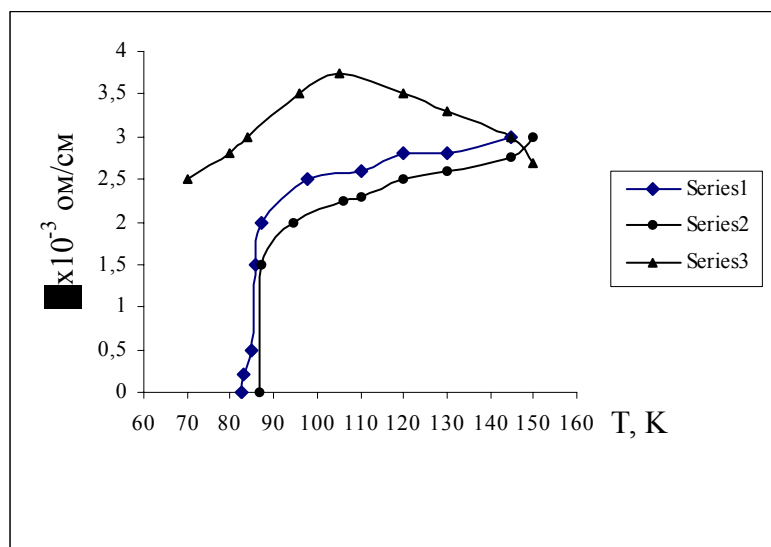


Рис. 49. Влияние температуры синтеза на ход кривой температурной зависимости удельного сопротивления:

1 – №11 ($t=1093$ К); 2 – №16 ($t=1123$ К); 3 – №17 ($t=1173$ К)

растворов соответствующих нитратов, так и путем термолиза из расплава нитрата аммония. Было установлено, что химическая гомогенизация в меньшей степени влияет на висмутовые образцы, чем на иттриевые – температура сверхпроводящего перехода возросла с 88 до 91 К, уменьшились (T_c с 3.8 до 2 К и плотность. Образцы №11 и №16 стали более пористыми, что вызвало уменьшение критического тока с 3 а/см^2 до 0.3 а/см^2 и рост магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) (рис. 52). Это указывает на присутствие ухудшающих сверхпроводящие свойства межгранульных слоев, образование которых зависит от силы прессования – чем выше давление и соответственно больше плотность, тем выше значения I_c и χ .

В заключение следует отметить, что эмпирическим путем найдены оптимальные режимы синтеза Bi-содержащей фазы 2212: температура отжига 1093 – 1123 К с оптимальным соотношением Sr/Ca, равным 1.7/1.3.

VIII.4. Влияние допирующих добавок бария и кадмия.

Как отмечалось выше, увеличения сверхпроводящей фазы и плотности ВТСП можно добиться частичным замещением Bi на Pb [289, 293, 294]. Кроме того, положительное воздействие на керамику оказывает введение в качестве допирующих добавок кадмия, свинца и бария, свинца и сурьмы, свинца и алюминия [293, 294]. Зачастую результаты противоречивы, что вызвано сложностью системы и комплексным действием совокупностью параметров.

Нами изучено влияние совместного введения бария и кадмия на висмутовую керамику.

Показано, что введение только ионов бария ухудшает сверхпроводящие характеристики – вызывает резкое падение температуры перехода (не фиксируемое при температуре жидкого азота) и образование несверхпроводящих фаз BiBaO_2 , BaCuO_5 , CuO . Допирующая роль ионов свинца по мнению авторов [289] заключается в уменьшении диффузионной подвижности ионов Bi .

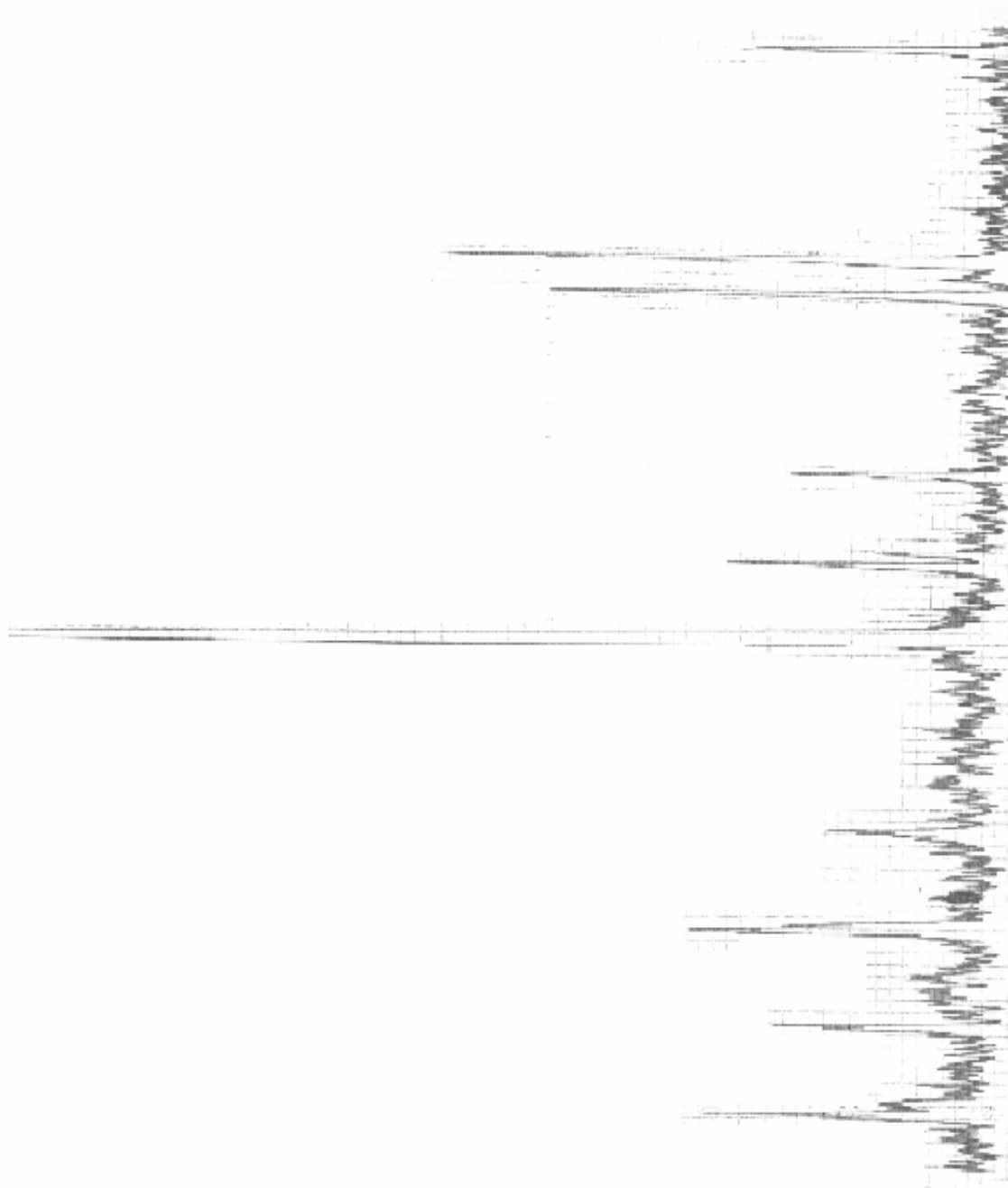


Рис. 50. Рентгенограмма образца № 11 типа Bi 2212

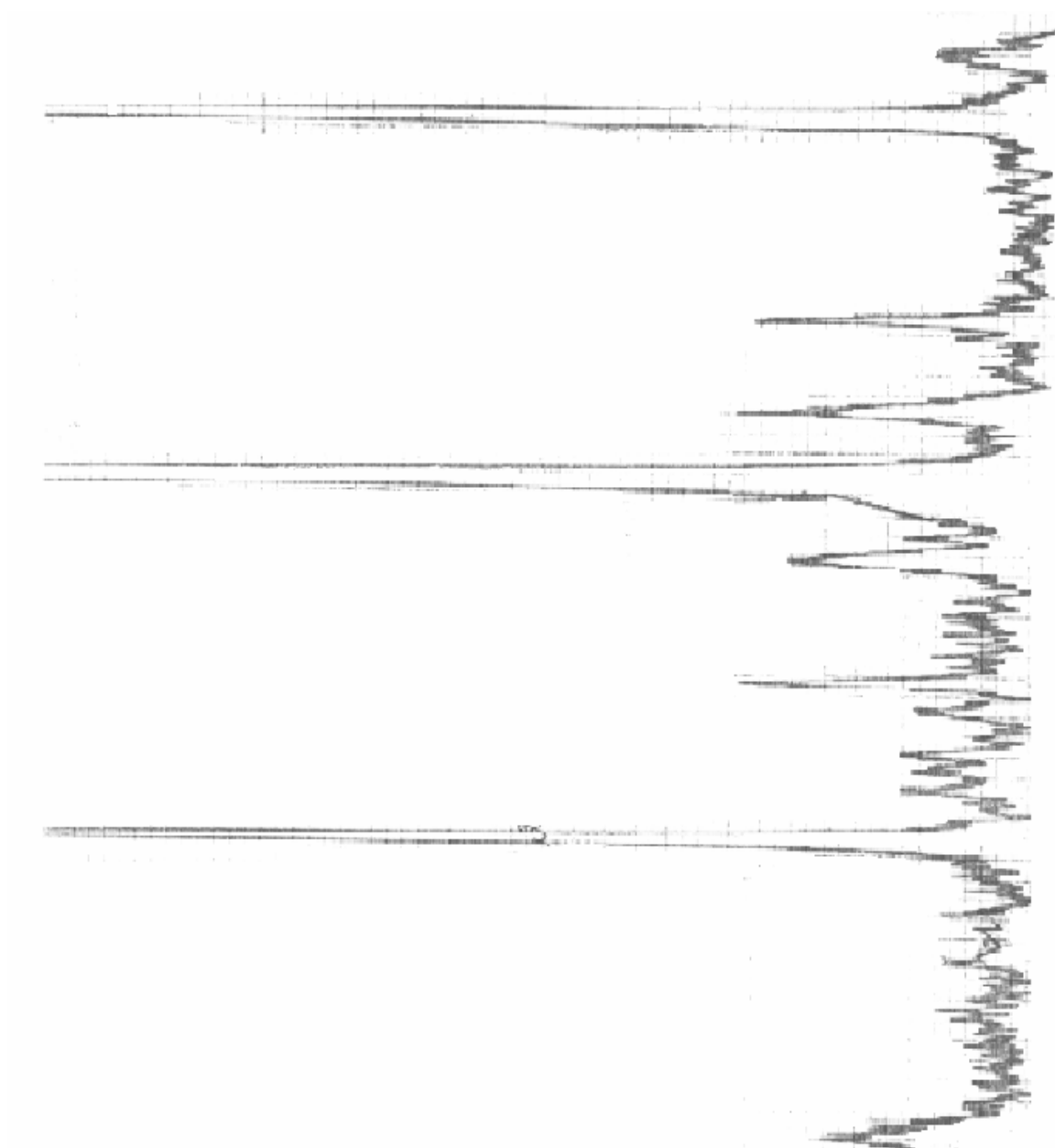


Рис. 51. Рентгенограмма образца № 16 типа Vi 2212

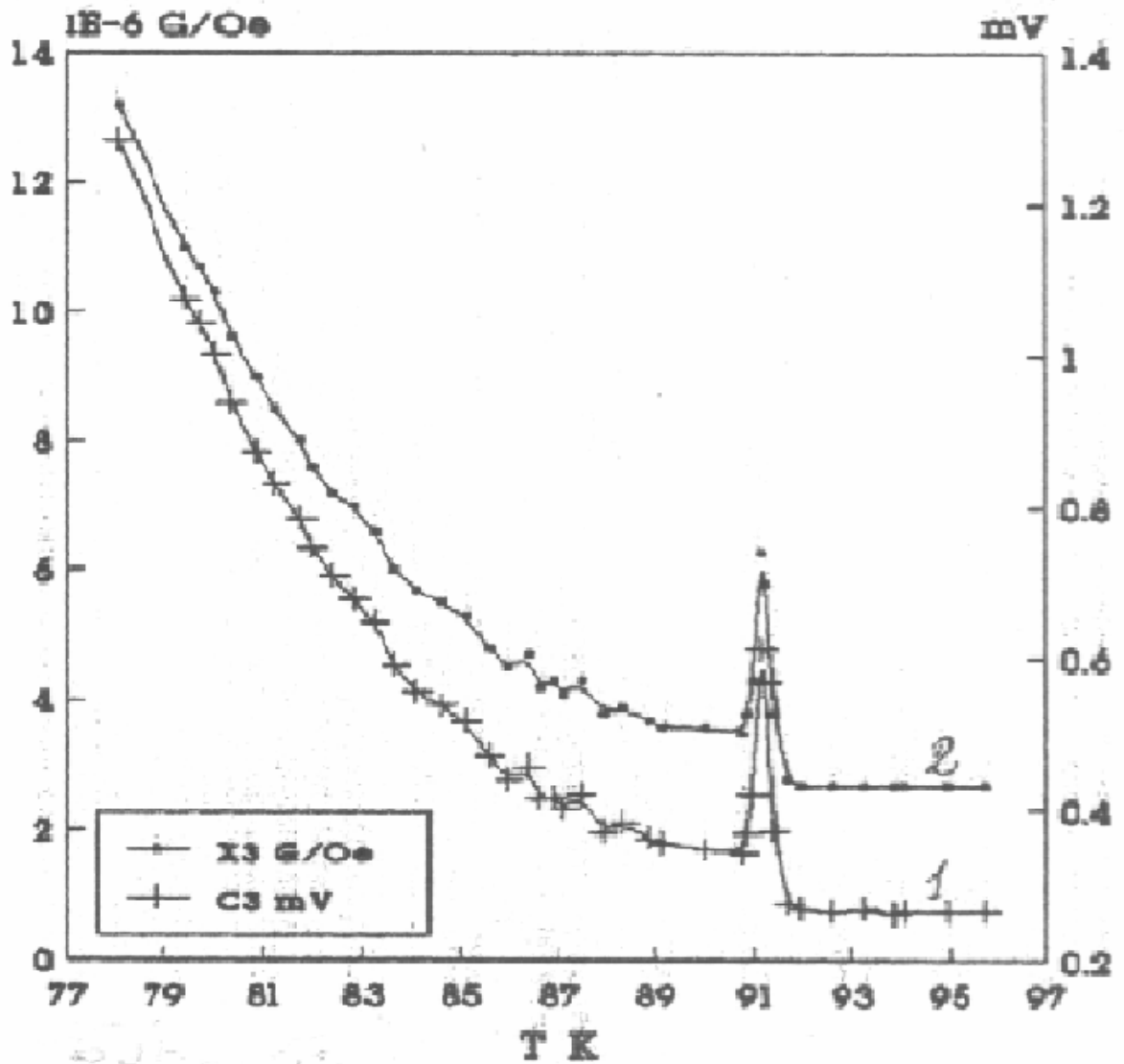


Рис. 52. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ : 1 – образец № 11; 2 – образец № 9.

Исходя из этого, замещение свинца на такие ионы, которые уменьшат миграцию висмута к поверхности, вызовет стабилизацию сверхпроводящей фазы. Таким элементом является кадмий, он замедляет диффузию ионов висмута в оксиде висмута Bi_2O_3 [288] и тем

самым повышает стабильность СП-фазы. Такой обработкой, т.е. заменой кальция на кадмий был получен сверхпроводник с $T_c=88\text{K}$ и $\Delta T_c = 2,6\text{K}$ (образец №15, табл. 1). Синтез Bi-содержащей керамики осуществляется в узком интервале температур и времени и определяющая стадия синтеза скорость диффузии ионов Bi^{3+} , которая, в свою очередь, зависит от дисперсности шихты и качества состава. Использование в качестве исходного компонента основного нитрата висмута вместо оксида способствует диффузии висмута при более низкой температуре – 1093 К, чем указанная в [295] - 1123К.

Глава IX. Химическая деградация ВТСП состава Y-Ba-Cu-O и BiSrCaCuO под влиянием диоксида углерода и воды

Как уже отмечалось выше, ВТСП-материалы нестабильны по отношению к постоянным компонентам внешней среды - диоксиду углерода и воды. Процессу химической деградации посвящено достаточно много публикаций [176, 179, 180, 181, 279, 297,], но эти данные носят разрозненный и зачастую противоречивый характер. Считается, что причиной деградации является взаимодействие керамики со средой, в результате чего меняется ее состав и структура. Изучение деградации осуществляется различными физико-химическими методами.

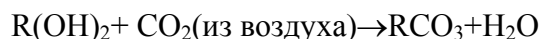
В данной работе проведено изучение влияния CO_2 и воды на керамику состава Y-Ba-Cu-O (**Y123**) и BiSrCaCuO (**Bi2212**) при разных температурах некоторыми физико-химическими методами.

IX.1. Влияние воды на Y123 и Bi2212.

Изучение взаимодействия Y- и Bi-содержащих образцов с водой проводилось рН-метрическим методом в сочетании с электрофизическим в различных температурных условиях.

На основании полученных данных было найдено, что при комнатной температуре удельное сопротивление гидратированной порошкообразной керамики возросло примерно в три раза, а при обработке при 353 К удельное сопротивление Y123 возросло на три порядка, а для Bi2212 – на 2.5 порядка (рис. 53). В то же время для Bi2212 температура перехода осталась практически неизменной, но ΔT_c уширилась до 8 К. Более того, для гидратированных образцов прослеживался полупроводниковый ход температурной зависимости сопротивления. рН-метрические измерения показали, что при первых 15 минутах контакта с водой при 353 К рН резко возрастает с 7.5 до 12, затем медленно до 13.

Для гидратированного при 298 К порошкообразного Y123 состояние с pH=13 достигается через 24 часа, а при стоянии на воздухе в течение нескольких суток значение pH уменьшалось до 10.2. Это вызвано карбонизацией образующихся гидроксидов щелочноземельных металлов:



Bi2212 образцы отличаются от иттриевых более низкими значениями pH (рис. 54), хотя время достижения полного гидролиза то же самое. В первые 15 минут на поверхности раствора с порошкообразным Y123 образуется белый налет, а отпрессованные образцы покрываются голубовато-белым налетом через сутки. Химический анализ показал, что этот налет представляет собой гидроксид бария - основной продукт гидратации иттриевых образцов. По данным рентгенофазового анализа происходит возрастание содержания фазы $Y_2Ba_2CuO_5$ и соответственно возникновение дополнительной линии, типичной для рентгеноаморфного гидроксида бария.

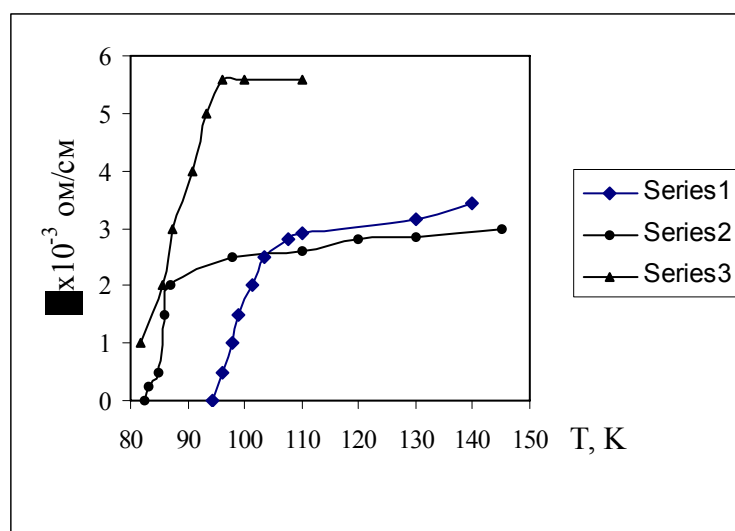


Рис. 53. Температурная зависимость удельного сопротивления исходных и гидратированных образцов: 1 – Y123 (№2); 2 – Bi 2122(№11); 3 – Y123 гидратир. при 293 К

После 30-минутной экспозиции эти линии имели незначительную интенсивность, но после 4-часовой выдержки их интенсивность резко возросла. Факт столь быстрого образования $Ba(OH)_2$ объясняется подвижностью и легкостью взаимодействия с водой гидрофильного иона бария. Кроме того, известно, что растворимость $Ba(OH)_2$ выше, чем гидроксида стронция и тем более кальция, поэтому он быстрее и легче переходит в раствор

и со временем на поверхности гранул подвергается карбонизации под влиянием атмосферного CO_2 .

Время полного распада Y123 в воде при комнатной температуре примерно 10 суток. В результате гидролиза образуются Y_2BaCuO_5 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и BaCO_3 , кроме того на дифрактограмме появилась линия, характерная CuO .

Экспериментальные данные, полученные для Y123 и Bi2212, выраженные как соотношение времени достижения полного гидролиза τ и температуры гидратации t , были сопоставлены с соответствующими рассчитанными авторами [300] зависимостями. Эта зависимость (рис. 55) для таблетированной керамики выражается следующей формулой:

где $\alpha=1.4$, $\beta=200$ (α и β подобраны эмпирическим путем). Экспериментальные данные, полученные для таблетированных образцов, практически совпадают с теоретической кривой, но деградация порошкообразных образцов не может быть описана этим соотношением, так

$$t = \alpha \left(\frac{\beta}{T} \right)^5$$

как в этом случае снимаются снимаются какие-либо диффузионные затруднения. Влияние температуры на время достижения полного гидролиза не имеет такого важного значения, как плотность керамики.

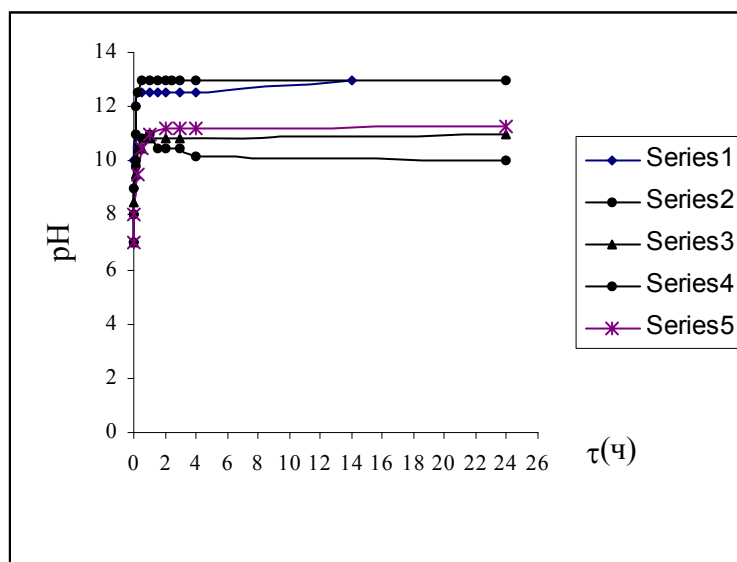


Рис. 54. Зависимость pH смеси от времени выдержки порошков ВСТП и температуры:
1 – Y 123(298 K); 2 – Y 123(353 K); 3 – Bi 2122(298 K);
4 – Bi 2122(353 K); 5 – Y 123(обр. №2 таблетир.).

Согласно литературным данным [274, 301, 302] при взаимодействии ВТСП-керамики с водой ее фазовый состав меняется согласно вышеприведенной схеме:



Т.е., результатом гидролиза ВТСП являются два процесса: выщелачивание бария и потеря кислорода. Микрокалориметрическими исследованиями* полученного Y123 показано, что адсорбция воды на сверхпроводнике протекает по ион-дипольному механизму. Это сильное взаимодействие характеризуется теплотами адсорбции порядка $100 \div 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При малых заполнениях адсорбция воды на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, по-видимому, проходит по двум последовательным этапам: первоначально осуществляется адсорбция воды в результате установления координационной связи с катионами; затем молекулы воды, имеющие сильно асимметричное распределение электронной плотности, сами выступают в роли активных центров, на которых посредством водородной связи осуществляется адсорбция другой молекулы (или молекул) воды. Причиной нарушения равновесия $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$ и, следовательно, причиной инициирования изменений электрофизических свойств ВТСП-материала считается взаимодействие $\text{Cu}^{1+} - \text{H}_2\text{O}$.

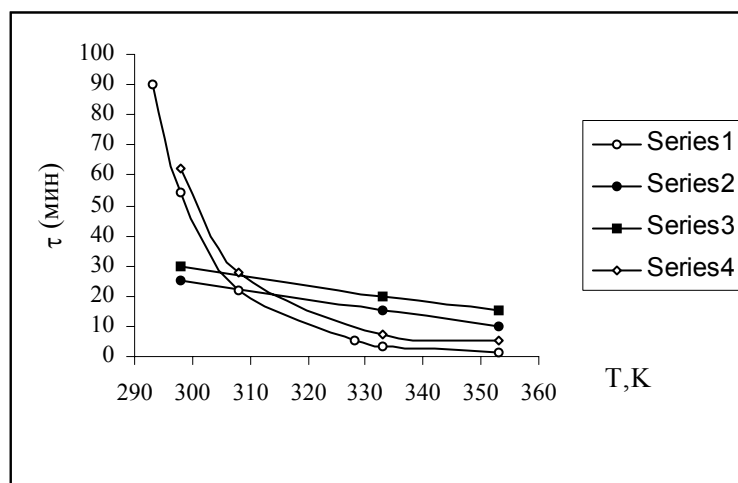
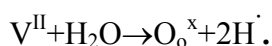


Рис. 55. Зависимость времени полного гидролиза от температуры: \circ – теоретическая кривая; \bullet – Y 123 (порошок); \diamond – Bi 2122 (порошок); \blacklozenge – Y 123 (табл.)

На основании полученных нами и существующих литературных данных можно заключить, что взаимодействие Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O с водой протекает следующим

* Данные микрокалориметрических измерений предоставлены ст.н.с. ТГУ К. Марчилашвили и М. Матушевской.

образом: первоначально вода поглощается с образованием планарных дефектов перпендикулярно c -оси, затем происходит объемное разложение керамики и образование белого $Y(OH)_3$, голубого Y_2BaCuO_5 , черного CuO и смешанного оксида $Ba_2Cu(OH)_6$ (в случае $Bi2223$ это смешанные оксиды стронция и кальция). Образовавшиеся в объеме гидрооксиды, в свою очередь, мигрируют к поверхности и легко распадаются под влиянием CO_2 с образованием соответствующих карбонатов и CuO . Эти последние вызывают блокируют проводимость керамики. Из вышеприведенного следует, что основным условием взаимодействия керамики с водой является присутствие бария, кальция и стронция. Начальным условием считается существование кислородных вакансий, с которыми молекулы воды реагируют по следующей схеме:



Последующей рекомбинацией O_o^x и H^{\cdot} образуется гидроксильная группа OH^- [303] и образование гидрооксидов бария, кальция и стронция. Полученные нами данные совпадают с результатами [274], согласно которым Bi -вая керамика более стабильна по отношению к воде, чем иттриевая, что объясняется структурными различиями и в перспективе представляет собой значительное преимущество в практическом применении.

IX.2. Влияние CO_2 на сверхпроводящие свойства $Y123$ и $Bi2212$.

Интенсивность взаимодействия диоксида углерода с ВТСП зависит от типа сверхпроводника, его химического состава, плотности, температуры и влажности среды [274, 304]. Результатом этого взаимодействия является образование $BaCO_3$, CuO и $Y(OH)_3$. Изучение влияния CO_2 на керамику имеет значение не только для изучения химической деградации, но и для вопросов применения для синтеза ВТСП из карбонатов и органических веществ. Значительный интерес также представляет изучение влияния CO_2 при температурах, близких к температуре потери кислорода в процессе синтеза (~ 673 К).

В данной работе было изучено взаимодействие CO_2 с $Y 123$ и $Bi 2212$ от комнатной температуры до 673 К каталитическим методом на микропроточной установке в условиях постоянной скорости подачи газа и постоянного парциального давления CO_2 450 - 500 Па. Потеря сверхпроводимости определялась обычным образом, т.е. исчезновением сверхпроводимости и эффекта Мейсснера. Воздействие сухого CO_2 практически не прослеживалось. Опыты проводили в атмосфере влажного CO_2 , так как известно, что пары воды ввиду отсутствия кинетических затруднений легко взаимодействуют с ионами металлов и тем облегчают их дальнейшую карбонизацию [274, 304].

С этой целью на микропроточной установке на образцы $Y123$ и $Bi2212$ напускали влажный CO_2 в вышеописанных условиях и в дальнейшем измеряли сверхпроводящие

параметры и определяли сохранность структуры. Установлено, что температурная зависимость удельного сопротивления оставалась практически постоянной при выдержке во влажном CO_2 при 298 К в течение 6-ти часов (рис. 56). В продуктах взаимодействия при 373 К хроматографическим анализом были обнаружены следы кислорода. Содержание выделившегося при 673 К кислорода достигло 20 отн.%. С увеличением температуры до 373 К (рис.56, кривая 3) сопротивление возрастает в 1.5 – 2 раза, на графике исчезает перегиб, а для образцов, подвергшихся 6-часовой обработке при 673 К, сопротивление возрастает в 3.5 раза (рис.56, кривая 4). Перехода в сверхпроводящее состояние при 77 К не наблюдается.

Взаимодействие с влажным CO_2 уже при 373 К вызывает потерю сверхпроводимости, что обусловлено образованием кислородных вакансий, т.е. переходом орторомбической фазы в тетрагональную. Для образцов Y123 и Bi2212 графики временной зависимости количества непоглощенного CO_2 от времени совпадают и практически не зависят от последнего. Увеличение температуры до 373 К и тем более до 673 К для Y123 вызывает резкое увеличение количества поглощенного CO_2 , тогда как для образцов Bi2212 эта зависимость проходит через минимум (рис. 56, кривые 3 и 4), и это уменьшение можно объяснить образованием на поверхности керамики карбонатных слоев двух элементов – стронция и кальция. CaCO_3 и SrCO_3 препятствуют дальнейшему проникновению молекул CO_2 в объем сверхпроводника. К тому же диффузия еще более затрудняется для более плотных образцов (4.5 г/см^3).

Установлено, что висмутовые образцы более стойкие по отношению к CO_2 , чем иттриевые, но в обоих случаях с повышением температуры воздействия диоксида углерода резко уменьшается время исчезновения сверхпроводимости. Y123 теряет сверхпроводимость при 673 К за 30-40 минут, а образцы типа Bi2212 после 3-х часовой обработки. Эти данные соответствуют литературным о сравнительной стойкости висмутовой керамики к воздействию атмосферы [173], что, по мнению авторов [274], обусловлено отсутствием данных о продуктах деградации керамики типа Bi-Sr-Ca-Cu-O.

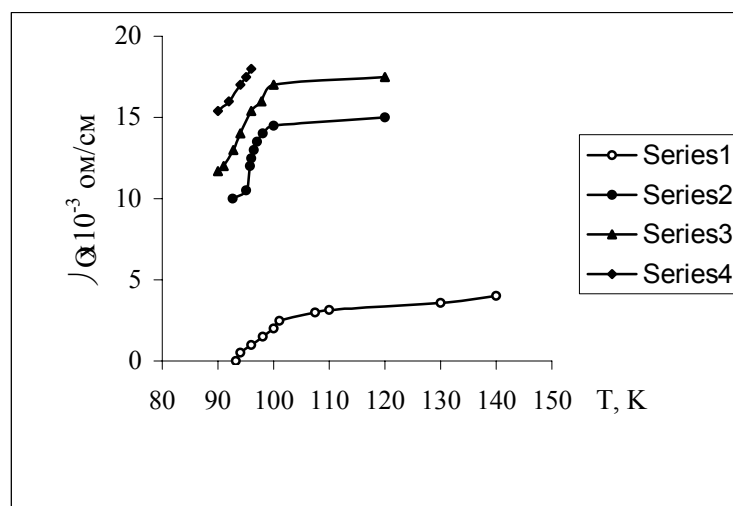


Рис. 56. Изменение удельного сопротивления под влиянием влажного CO_2 Y-вых образцов: 1 – исходный Y123; 2 – обработанный CO_2 при 298 К; 3 – обработанный CO_2 при 353 К; 4 – обработанный CO_2 при 673 К.

РФА поверхностных слоев показывает, что изменение состава на поверхности происходит и при комнатной температуре [305]. Особенно сильное отклонение от стехиометрического состава наблюдается в приповерхностных слоях Bi 2223 при погружении его в воду. Согласно данным РФА при взаимодействии Y 123 с CO_2 при 673 К образуются следующие продукты деградации: $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , BaCO_3 .

Таким образом, на основании полученных данных хроматографического и химического анализов продуктов взаимодействия полученных нами образцов ВТСП с CO_2 и измерения их электрофизических свойств, а также имеющихся литературных данных [274, 181, 306] можно заключить, что взаимодействие Y123 и Bi2212 с влажным CO_2 вызывает образование карбонатов соответствующих щелочноземельных металлов на поверхности сверхпроводника.

Известно, взаимодействие Y123 с водяным паром термодинамически менее выгодно, чем с CO_2 [274] и все же даже при комнатной температуре реакция с водяным паром протекает гораздо легче. ВТСП типа Y123 активно подвергаются гидролизу без какого-либо заметного индукционного периода. Более того, процесс гидратационной деградации обратимый (без дальнейшей карбонизации). Окислительный обжиг восстанавливает сверхпроводящие свойства, в то время как в результате взаимодействия с CO_2 на поверхности сверхпроводника происходит образование карбонатов. Это взаимодействие при низких температурах носит необратимый характер, т.е. образовавшиеся карбонаты, помимо

понижения критических параметров сверхпроводника, блокируют кислородный обмен и таким образом затрудняют в процессе синтеза образование орторомбической фазы.

Глава X. Каталитические свойства ВТСП-материалов

Огромное число публикаций подтверждает, что химический состав керамик ВТСП оказывает определяющее влияние на их электрофизические свойства [307-309]. Так, удаление кислорода из $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ приводит к орто-тетра переходу и исчезновению сверхпроводимости, замена меди на 3d-металлы приводит к изменению температуры начала фазового перехода (T_c), введением допирующих добавок (Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.) можно повышать T_c и I_c и сужать ширину перехода, изменять плотность и механическую прочность. Не менее значительное влияние на структурные физические свойства ВТСП оказывает воздействие водорода, азота, оксидов углерода, паров воды, различных химических реагентов. Поэтому чрезвычайно большое значение имеет изучение образующихся на поверхности керамики природы и состояния активных центров, которые, по всей видимости, ответственны за протекание физико-химических процессов с участием химических реагентов. Для их изучения эффективную и полезную информацию можно получить с помощью каталитических методов. Более того, исследования каталитических свойств этих материалов и механизма их деградации под воздействием различных химических веществ важны и в понимании природы высокотемпературной сверхпроводимости.

Обзор многочисленных исследований каталитических свойств медьсодержащих систем – оксидов $Cu(II)$ и $Cu(I)$, различного рода смешанных купратов, медьсодержащих цеолитов – в гетерогенно-каталитических реакциях позволяют сделать вывод о том, что высокая каталитическая активность указанных соединений связана с активными центрами, образованными атомами меди в том или ином зарядовом состоянии и координационном окружении [106, 124, 310, 311, 312], и в ВТСП это обусловлено присутствием лабильного нестехиометрического кислорода. С нашей точки зрения, в этом аспекте особый интерес представляет исследование каталитических свойств медьсодержащих ВТСП, тем более, что в настоящее время число таких работ все еще весьма ограничено [313-317]. В качестве модельных реакций использовались дейтериеводородный обмен, пара-орто конверсия водорода [316, 317], но исследование взаимодействия газофазных соединений – CO , CO_2 , NO и др. с ВТСП-материалами представляет особый интерес для катализа, а также для исследования стабильности этих материалов и механизма их деградации под воздействием различных реагентов. В основном изучены каталитические свойства только $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в

реакциях окисления CO в CO₂ [315, 316], разложения и окисления оксида азота [318], взаимодействия между CO и NO с образованием азота, кислорода и CO₂ [319], окисления метанола и метана [317, 320], конверсия углеводородов [321, 322] и др. Показано, что каталитическая активность Y-Ba-Cu-O систем в окислении CO до CO₂ зависит от способа приготовления керамики, в частности, наличие «слабосвязанного» кислорода в образцах, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, делает их более эффективными катализаторами окисления [315, 316]. Таким образом, «слабосвязанный» кислород определяет не только СП-свойства, но и каталитическую активность ВТСП. В реакции дейтериеводородного обмена оксидная система Y-Ba-Cu-O менее активна по сравнению с металлическими катализаторами никелевым и кобальтовым [323], но заметно более активна, чем цеолиты в исходной натриевой форме [324, 325]. Сделан вывод о том, что возможными активными центрами на керамике являются поверхностные атомы меди, соседствующие с кислородными вакансиями. Каталитические свойства синтезированных Y-Ba-Cu-O систем, имеющих неодинаковый фазовый состав поверхности, в реакции окисления монооксида углерода различаются. Так, наличие на поверхности сверхпроводящей фазы примесной фазы купрата бария делает катализатор менее активным [326], а наличие соединения Y₂BaCuO₅ значительно повышает каталитическую активность. Влияние примесной фазы CuO на каталитические свойства не столь заметно. В реакции окисления метанола как собственно Y-Ba-Cu-O оксидные системы, так и содержащий нанесенный оксид серебра Ag₂O, выявили значительную активность. Основным продуктом конверсии метанола на оксидных системах является CO₂, но не обнаружено ни водорода, ни CO, хотя формальдегид присутствует в количестве до 8% во всем изученном температурном интервале [327]. По данным [328] в продуктах конверсии метанола до 720K преобладает CH₂O, а с дальнейшим повышением температуры преобладают CO и CO₂, причем после 700K оксиды углерода образуются не только за счет окисления спирта, но и доокисления образующегося формальдегида. Степень конверсии в формальдегид достигает почти 30%.

Для изучения каталитической активности синтезированных нами ВТСП в реакциях окислительного дегидрирования метанола и этанола мы выбрали по два иттриевых и висмутовых образца – с отжигом в кислороде и без кислородного отжига.

Согласно полученным экспериментальным данным ВТСП на основе иттрия проявили довольно значительную активность в реакциях полного и частичного окисления метанола и этанола. Но, в отличие от цеолитов, дегидратация спиртов до соответствующих эфиров не протекает – в продуктах реакции не обнаружены (CH₃)₂O и (C₂H₅)₂O. Частичное

окисление метанола до CO и окислительное дегидрирование до CH_2O на ВТСП протекает примерно в одинаковом температурном интервале – от 523 до 773К (рис. 57 и 58) в отличие от медьсодержащих цеолитов, на которых формальдегид образуется при температурах 493 – 593 К с максимумом для NaCuX ~ 523 К и 553 – 573 К [212]. Конверсия метанола до CH_2O для Y-Ba-Cu-O имеет максимум при температуре 693 К, а до CO – 723 К (рис. 57). Параллельный ход кривых по CO и CO_2 после 693 К изменяется: график образования диоксида углерода резко поднимается вверх, тогда как выход CO после 723 К постепенно идет на убыль. До 623 К в продуктах реакции преобладает формальдегид – выход CH_2O ~30% с общей степенью превращения метанола 45%, тогда как степень конверсии метанола в CO и CO_2 7 и 5% соответственно.

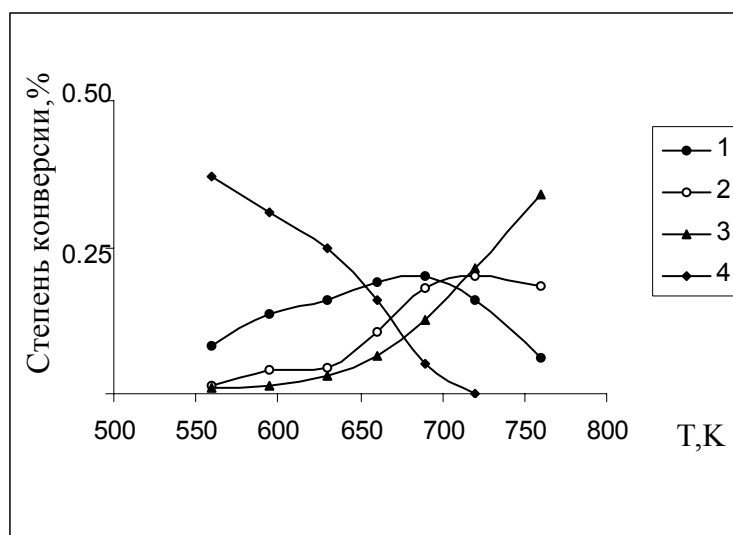


Рис. 57. Соотношение продуктов конверсии метанола на Y123: 1 – CH_2O ; 2 – CO; 3 – CO_2 ; 4 – CH_3OH

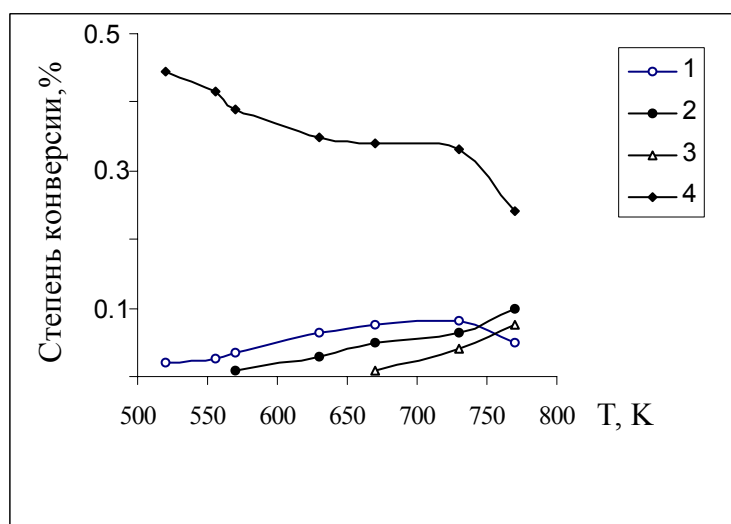


Рис. 58. Соотношение продуктов конверсии метанола на Bi2212:
1 – CH₂O; 2 – CO; 3 – CO₂; 4 – CH₃OH

Селективность по CH₂O составила 50%. При 723 К соотношение продуктов меняется: при 100% конверсии метанола выход CH₂O 32%, CO и CO₂ – 28 и 37% соответственно, селективность по CH₂O не превысила 30%.

Висмутсодержащий образец проявляет значительно меньшую активность как в окислительном дегидрировании, так и полной конверсии метанола (рис. 59). Так, в том же температурном интервале, что и для Y-Ba-Cu-O, максимальная степень конверсии метанола в формальдегид не превышала 14%, в CO – 22 и CO₂ – 20%. Селективность по CH₂O достигает всего лишь 25%.

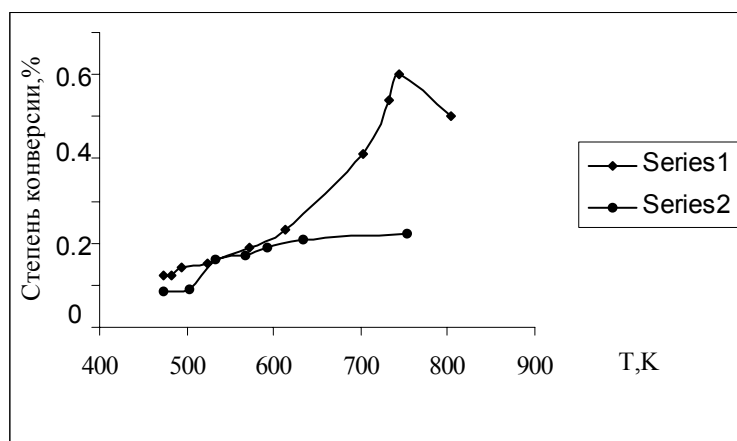


Рис. 59. Кривые общей конверсии спирта на 1 – Y123; 2 – Bi2212.

Увеличение времени контакта при постоянной температуре на 123, так же как на цеолитах, вызывает рост выхода CH₂O в области 523 – 673 К; дальнейшее повышение температуры при больших временах контакта приводит к существенному росту выходов CO и CO₂ и соответственно уменьшению количеств образовавшегося формальдегида и непрореагировавшего метанола.

Окислительное превращение этанола на изученных ВТСП наблюдается в интервале 493-723 К с максимумом конверсии в ацетальдегид при ~600-650 К, хотя выход ацетальдегида не превышает 20% для Y123 и 12% для Bi2212. Внутримолекулярная дегидратация до этилена протекает в очень незначительной степени – выход C₂H₄ на Y123 не

выше 10%. На иттриевых образцах в основном преобладает окисление до оксидов углерода, а на висмутовых, как и для метанола, общая степень конверсии этанола чрезвычайно низкая.

Таким образом, сопоставление цеолитных и сверхпроводниковых керамических материалов по их каталитической активности в окислительном дегидрировании метанола и этанола показало, что как и на медьсодержащих цеолитах, так и медных ВТСП-материалах протекают реакции полного и частичного окисления спиртов, и не имеет места реакция дегидратации в изученном температурном интервале, хотя причины совершенно разные.

Известно, что на цеолитах, не содержащих переходных металлов, превращение метилового спирта осуществляется по кислотно-основному механизму с образованием ДМЭ [329]. Более того, в настоящее время установлено, что в результате взаимодействия протона цеолита с ОН метанола высвобождаются ионы CH_3^+ , которые являются промежуточными в катализируемых протонами реакциях и не могут свободно существовать в цеолитах [330]. С другой стороны, одновалентные катионы не являются активными центрами окислительно-восстановительных процессов [155]. В нашем случае превращение метанола на натриевых формах цеолита X происходит по параллельно осуществляющимся направлениям: дегидратация, окислительное дегидрирование и окисление до CO и CO₂. Введение двухзарядных катионов ПМ в структуру цеолитов приводит к существенному изменению характера их действия, т.е. резко возрастает активность в полном и частичном окислении метанола. Из сравнения данных видно, что соотношение продуктов реакции на NaCuX и Y123 практически одного порядка, с одинаковыми формами кривых температурной зависимости удельной активности. Разница заключается в смещении в область более высоких температур и уширении температурного интервала полного и частичного окисления метанола на ВТСП по сравнению с медьсодержащим цеолитом и отсутствие ДМЭ в продуктах реакции. Следовательно, в ВТСП в отличие от цеолитов отсутствуют кислотно-основные центры, на которых, как правило, протекает дегидратация спирта по кислотно-основному механизму. Можно однозначно определить, что активность исследованных ВТСП в полном и частичном окислении метанола зависит от присутствия меди, ее зарядного состояния и местоположения, т.е. и от структурных особенностей. Из сравнения данных по соотношению продуктов реакции на 123 и 2212 (рис.57 и 58) видно, что активность 123 в отношении всех “параллельно-последовательных” реакций в 3 раза превышает активность Bi-содержащих образцов. Это, как уже отмечалось, должно быть обусловлено структурными различиями 123 и 2212 и, соответственно, разным числом ионов меди, т.е. разным числом активных центров на единицу объема. Если структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ можно представить следующей последовательностью слоев ...CuO/BaO/CuO₂/Y/CuO₂BaO/CuO/ ... , а структуру

на базе Bi [331] примерно таким образом $\text{CuO}_2/\text{Ca}/\text{CuO}_2/\text{SrO}/\text{Obi}/\text{BiO}/\text{SrO}/\text{O}_2\text{Cu}/\dots$, то ясно, что число слоев $\text{CuO} - \text{CuO}_2$ на элементарную ячейку превышает число CuO_2 в Bi -керамике почти в 2 раза, а значит и концентрация “слабосвязанного” кислорода в 123 выше, чем в 2212. Этим можно объяснить значительно более высокую активность ВТСП на базе иттрия.

Существуют литературные данные о то, что оксид иттрия является активным катализатором дегидрирования метанола [332], но при высокотемпературной адсорбции воды процесс дегидратации превалирует над дегидрированием спирта, что объясняется блокировкой активных центров гидроксильными группами. Поэтому нельзя исключить определенный вклад и ионов иттрия в каталитическую активность 123 в окислительном дегидрировании метанола.

Глава XI. ЭПР-исследование полученных СЛ и сверхпроводящих купратов

Значительный интерес представляет изучение состояния и мест локализации компенсирующих и примесных парамагнитных катионов, играющих определяющую роль в окислительном катализе, а также миграции и изменения их лигандного окружения в матрице природных СЛ Армении и Грузии после обработки различными методами.

Кроме того, поиск эффективных катализаторов на основе меди постоянно является актуальной проблемой, так как медьсодержащие материалы активно используются в качестве катализаторов целого ряда технологически важных гетерогенно-каталитических процессов, в частности реакций окисления. В связи с этим особенный интерес вызывает роль и состояние меди как основного элемента ВТСП.

Одним из наиболее перспективных и информационных методов для диагностики комплекса ионов, в особенности ионов меди, их окружения и взаимодействия с близлежащими ионами, а следовательно, для описания адсорбционных и каталитических центров и реальной структуры кристаллов является метод ЭПР.

Поскольку данные ЭПР-исследований синтетических цеолитов приводятся выше, по природным цеолитам практически отсутствуют, рассмотрим вкратце литературные данные ЭПР-исследований ВТСП и родственных структур.

С самого начала интерпретация ЭПР-сигналов меди в ВТСП носит весьма противоречивый характер. Наблюдаемый в этих системах ЭПР-сигнал разными авторами приписывается различным источникам. Одни приписывали этот сигнал сверхпроводящей фазе, другие – примесям, образующимся в процессе формирования и дальнейшей обработки фазы. Известно, что соединения с формулой $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где $\text{R}=\text{Y}$ и другие РЗЭ элементы)

представляют собой орторомбическую фазу, когда содержание кислорода близко к 7, в случае $\delta=1$ фаза переходит в тетрагональную. Орторомбическая фаза сверхпроводящая, соответствующая тетрагональная несверхпроводящая, поэтому $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta=1$ антиферромагнетик и не дает ЭПР-сигнала.

Так как исследования проводились на монокристаллах, одни авторы относили сигнал к изолированным ионам Cu^{2+} , имеющим анизотропный орторомбический g-фактор [335]. Во многих случаях изменение интенсивности сигнала связано с критической температурой T_c и таким образом приписывается непосредственно сверхпроводимости [336, 337]. Некоторые авторы попытались объяснить наличие сигнала с $g=2$ существованием Cu^{3+} с высоким значением спина ($S=1$) [338].

Так как структура ВТСП-систем содержит по крайней мере два различных участка местоположения меди в элементарной ячейке, и ионы Cu^{2+} довольно близки друг к другу, следует ожидать, что обменное взаимодействие приведет к образованию ионных пар [339]. Вывод в пользу присутствия ЭПР-сигнала ионов Cu^{2+} сделан в работе [340], где показано, что облучение нейтронами вызывает сжатие элементарной ячейки и усиление обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} с последующим улучшением сверхпроводящих свойств (повышение T_c) и резко усиливает интенсивность ЭПР-сигнала.

В работах Гускоса с сотр.[341, 342] также зафиксирован соответствующий ЭПР-сигнал ионов Cu^{2+} , но в тетрагональной фазе, интенсивность которого сильно зависит от температуры и приписывается обменным парам Cu^{2+} с электронным спином $S=1$. Среди различных ассоциированных фаз систем RBCO наиболее изученной является фаза R_2BaCuO_5 , в которой 5 ионов меди связаны с кислородом, образуя искаженную тетрагональную пирамиду. Так как считается, что ионы меди находятся близко друг от друга, поэтому допустимо существование обменных пар между Cu^{2+} .

Сравнение интенсивностей резонансных сигналов родственных несверхпроводящих структур в работе [343], содержащих в своем составе медь Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показало, что сигнал поступает от примесных фаз, содержание которых составляет не более 0.1%. Отсюда следует вывод, что ЭПР-сигнал идет от примесей, которые образуются либо при синтезе, либо при последующей химической и термической обработке, т.е., чистая сверхпроводящая фаза не дает сигнал от ионов Cu^{2+} .

Ранее [344-346] было установлено, что ВТСП-материалы имеют естественные зонды в виде низкополевого сигнала (НПС) и иона Cu^{2+} . Наличие таких зондов позволяет судить о качестве сверхпроводящих материалов, пользуясь для их исследования методом ЭПР.

XI.1. ЭПР-изучение CL в исходной и модифицированных формах.

В отличие от синтетических ЭПР исследование природных цеолитов затруднено вследствие существования в самих образцах мелкодисперсных магнитных примесей, полное удаление которых практически невозможно без нарушения структуры.

Исходные природные образцы. Спектр поглощения природного необработанного образца CL(Ar) представляет собой суперпозицию двух компонент – практически симметричной и асимметричной (рис. 60), имеет довольно широкий сигнал с $g=2.3$, принадлежащий, по всей вероятности, примесным ионам Ni^{2+} , а с повышением чувствительности спектр усложняется - появляется секстет с основным сигналом с $g = 2.00$, который можно приписать ионам Mn^{2+} и связать как с присутствием кальцита, всегда содержащего изоморфную примесь марганца, так и содержанием примесных Mn^{2+} в каналах цеолита, причем амплитуда сигнала ЭПР прямо зависит от содержания ионов марганца.

Чтобы идентифицировать входящие в структуру компенсирующие катионы натрия, калия и кальция и примесные катионы никеля, марганца и железа, обуславливающие существование в спектре поглощения сигналов с $g=2.34$, $g = 2.00$ и $g= 4.312$ соответственно, из декатионированного цеолита CL(Ar)H были приготовлены соответствующие катионные формы, а также в

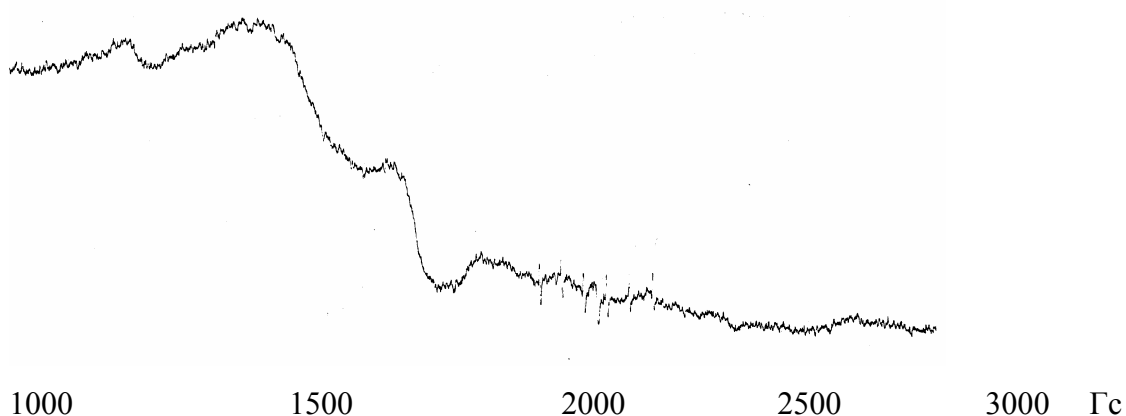


Рис.60. ЭПР-спектр дегидратированного исходного CL(Ar)

качестве парамагнитного катиона-зонда в декатионированные формы CL(Ar) и CL(Ge) ввели ионы Cu^{2+} .

CL(Ar)HNi. В спектрах CL(Ar)HNi и CL(Ge)HNi наблюдался четкий ЭПР-сигнал, величина g-фактора которого полностью совпадает со значением последнего для исходного образца ($g=2.3$). Этим подтверждается, что CL(Ar) в качестве компенсирующего катиона в микроколичествах содержит ионы Ni^{2+} . Но присутствующий никель не дает существенной информации, так как ЭПР-спектр Ni^{2+} не имеет СТС. В таких неориентированных системах, каковыми являются цеолиты, спектры ионов Ni^{2+} характеризуются наличием синглета, размазанным в широком интервале магнитного поля от g_{\perp} до g_{\parallel} и в результате сильного искажения значительно усложняется расчет тензора. В подобных случаях расчет затруднен даже для крупных монокристаллов, а в случае природных цеолитов не только отсутствие монокристаллов, но и такие особенности, как сильные отклонения от идеализированных состава и структуры, усложняют расчет.

CL(Ar)HMn В спектре поглощения CL(Ar)HMn наблюдается секстет (рис. 61) с $g = 2.00$, однозначно приписываемый Mn^{2+} . Сигнал ЭПР-спектра дегидратированного образца изменяется, в частности, между компонентами СТС возникают линии, соответствующие запрещенным переходам. Таким образом, ионы Mn^{2+} в гидратированном цеолите, для которого не наблюдаются запрещенные переходы, находятся в поле кубической симметрии, т.е., в октаэдрическом окружении молекул воды, так как в структуре CL кубическая симметрия может осуществиться только при помощи молекул воды. При дегидратации ионы Mn^{2+} переходят в окружение с искаженной аксиальной симметрией.

После щелочной обработки раствором KOH в спектре MnCL по-прежнему наблюдается секстет, форма которого практически неизменна, только несколько уменьшена интенсивность компонентов СТС. Это объясняется тем обстоятельством, что при щелочной обработке ионы марганца почти не участвуют в ионном обмене. Последующая обработка соляной кислотой также не вызвала изменений в спектре (произошло только незначительное сужение компонентов СТС). По всей видимости, в этом случае кислотная обработка не дает того эффекта «чистки», как в случае исходной формы CL. Отсюда следует, что обработка образца раствором KOH вызывает блокирование внутрикристаллических полостей ионами калия, что мешает тем самым ионам марганца участвовать в ионном обмене.

Но при введении Mn^{2+} в K-содержащую форму в спектре KMnCL линии СТС при комнатной температуре исчезают, т.е. в обмене принимают участие нелокализованные,

находящиеся в каналах А и доступные для молекул воды катионы. Находясь в открытых позициях, катионы Mn^{2+} образуют аквакомплексы. Спектры и гидратированного и дегидратированного образцов не обладают разрешенной структурой. Т.е., ионы калия сравнительно легко вытесняют натрий и не замещаются ионами марганца в более недоступных позициях; после предшествующей калиевой обработки ионы ПМ и при дегидратации не могут полностью координироваться с кислородами решетки и остаются практически в виде аквакомплексов. Существование СТС в сигнале недекатионированных образцов объясняется образованием высокосимметричных комплексов с водой, связанных с алюмокремнекисло-родным каркасом.

Т.о., по экспериментальным данным установили, что ионы переходных металлов, в частности Mn^{2+} в CL находятся в различном координационном окружении и их состояние зависит от степени гидратации цеолита, природы замещаемых ими катионов и условий приготовления.

CL(Ge)HCu В спектре гидратированных форм CuCL наблюдается ассиметричная линия, характерная для g-фактора в случае анизотропии в поликристаллических образцах с параметрами $g_{||}=2,38$; $g_{\perp}=2,08$ (рис.62). В области низких полей наблюдаются четыре компоненты сверхтонкой структуры, что обусловливается существованием ядерного спина Cu^{2+} с $I=3/2$.

Наблюдаемая симметричная компонента характерна для ионов меди, которые находятся в структуре CL в виде октаэдрических гексааквакомплексов $[Cu 6(H_2O)]^{2+}$. Такие аквакомплексы, как правило, вращаются, что вызывает усреднение анизотропии g-фактора и соответственно уширение сверхтонкой структуры. С большой долей вероятности можно полагать, что эти аквакомплексы располагаются в больших каналах CL. Ассиметричная компонента должна принадлежать ионам Cu^{2+} , находящимся в координации квадратной бипирамиды или плоского квадрата. Находящиеся в такой координации Cu^{2+} более прочно связаны с решеткой, чем те ионы, которые находятся в виде гексааквакомплексов. В спектрах дегидратированных образцов симметричная компонента полностью исчезла, что может быть обусловлено изменением координации в результате термообработки, в частности происходит разрушение гексааквакомплексов и ионы Cu^{2+} , закрепляясь в каркасе цеолита, теряют подвижность и переходят тем самым в аксиально искаженную координацию.

ЭПР-спектры облученных образцов CL(Ar). Еще большее расширение и анизотропия линий спектра по сравнению с исходным необработанным

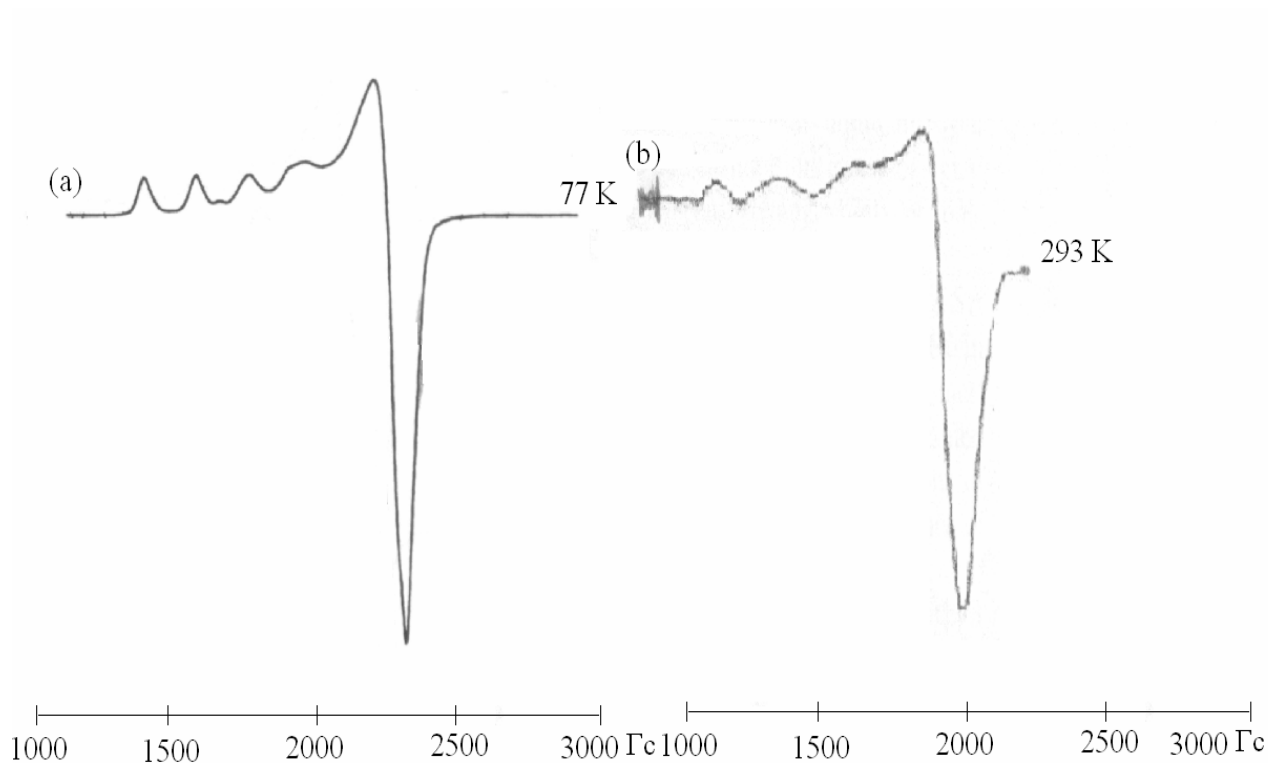
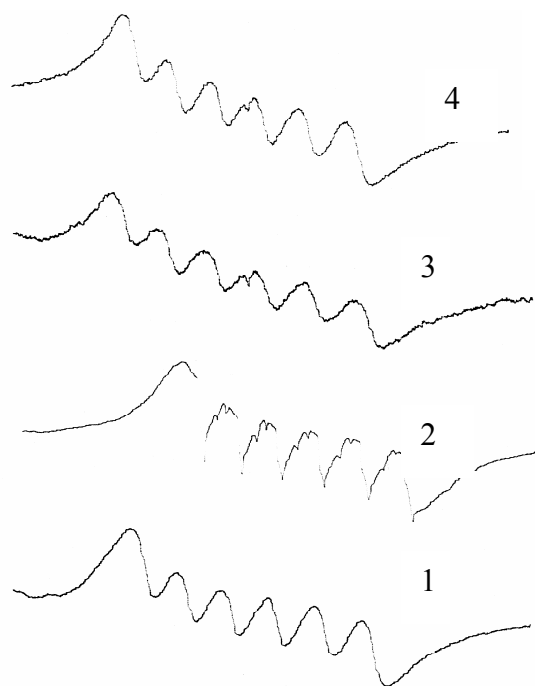


Рис.62. ЭПР-спектры гидратированных образцов CL(Ge)HCl, снятых при 293 и 77 К.

CL(Ar) наблюдается в облученных электронами и γ -лучами образцах, причем интенсивность возрастает более чем на порядок по сравнению с исходным цеолитом, и с увеличением дозы облучения интенсивность и разупорядоченность больше (рис. 63). Известно, что при облучении цеолитов, не содержащих адсорбированных молекул, активированных и запаянных в ампулы под вакуумом, возникают парамагнитные центры. Но изучение облученных цеолитов осложняет плохая воспроизводимость результатов. Кроме того, большое значение имеет время выдержки с момента облучения. γ - и e -облучение цеолитов в присутствии кислорода вызывает образование перекисных ионов O_2^- , связанных с цеолитными катионами и имеющими довольно большой сигнал. В литературе отсутствуют данные по облучению CL электронами. Весьма вероятно, что появление такого насыщенного сигнала обусловлено образованием индуцированных облучением перекисных ионов кислорода. Спектр, характеризуемый $g = 2,08$, представляет собой спектр O_2^- , который связан с ионами натрия, локализованными в обычных местах каркаса NaX и NaY. В поликатионных цеолитах образуется несколько типов радикалов O_2^- , спектры которых

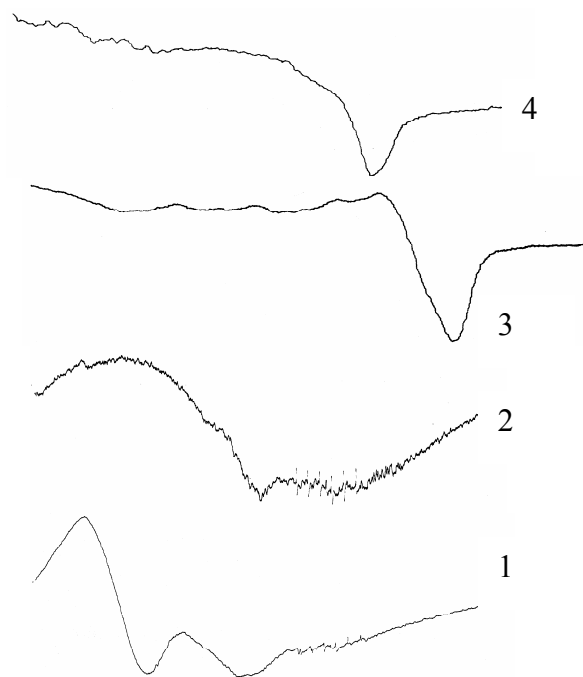
характеризуются различными g-факторами. При e -облучении маловероятно восстановление обменных катионов до металлического состояния, так как в противном случае должна была бы появиться линия, характерная для металлического натрия. Наблюдаемая картина достаточно сложна и не имеет однозначного объяснения.



1000 1500 2000 2500 3000

Гс

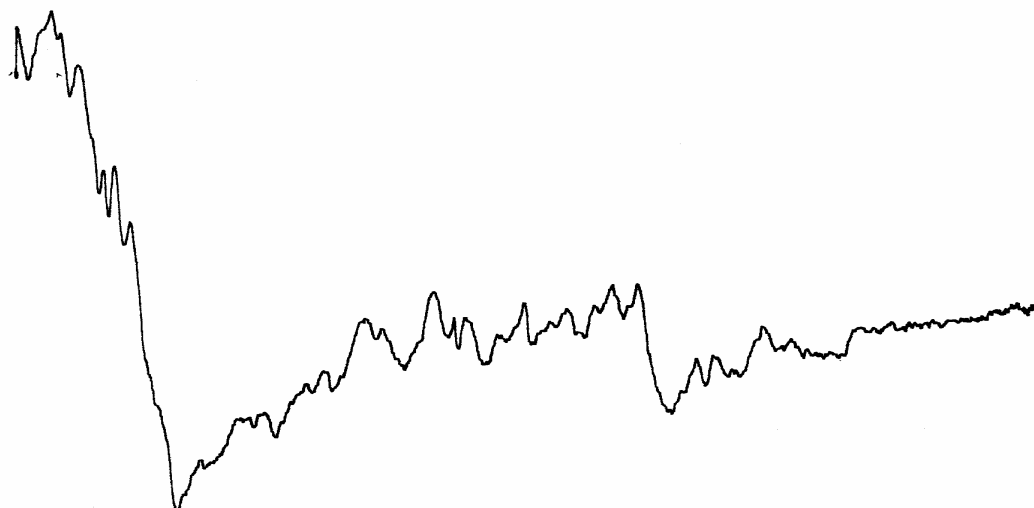
Рис.61. ЭПР-спектр: 1- $CL(Ar)HMn$; 2- дегидрат. $CL(Ar)HMn$; 3- $CL(Ar)HMnK$; 4- $CL(Ar)HMnKH$.



1000 1500 2000 2500 3000

Гс

Рис.62. ЭПР-спектр: 1- необраб. $CL(Ge)$; 2- дегидрат. $CL(Ge)$; 3- $CL(Ge)HCu$; 4- дегидрат. $CL(Ge)HCu$.



 1000 1500 2000 2500 3000 Гц

Рис..63. Спектр γ -облученного CL(Ar)

XI.2. Исследование методом ЭПР синтезированных сверхпроводящих медных купратов Y123.

Для получения более полной информации о состоянии керамик, фазовые изменения и валентное и координационное состояние меди в оксидных сверхпроводниках после конверсии метанола изучалось методом ЭПР при 293 и 77 К.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре “TSN-254” фирмы “Thomson”, работающем на частоте 9.25 МГц с частотой модуляции 6 КГц при 298 К.

Сигнал ионов меди Cu^{2+} в спектрах ЭПР синтезированных образцов Y123, приписываемый примесной несверхпроводящей фазе Y_2BaCuO_5 [347] наблюдался во всем изученном диапазоне вблизи 3300 Гс. Интенсивность низкополевого сигнала $I_{\text{нпс}}$ образцов Y123, отработанных в конверсии метанола в течение 3 ч в области 473 – 723 К, уменьшалась (рис. 64). С повышением температуры реакции до 773 К в течение того же времени начиналось уменьшение $I_{\text{нпс}}$ для Bi 2212, но интенсивность сигнала от Cu^{2+} оставалась неизменной [348].

Падение интенсивности $I_{\text{нпс}}$ носит необратимый характер при повышении температуры отжига вплоть до 573 К, но обработка Y123 при 1023 К приводит к полному восстановлению $I_{\text{нпс}}$. Падение $I_{\text{нпс}}$ сопровождается возрастанием интенсивности сигнала Cu^{2+} , т.е. ростом концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+} , который связан с фазовыми переходами, в частности с возникновением необратимой фазы Y_2BaCuO_5 . Термообработка при 773 К в среде кислорода вызывает падение $I_{\text{Cu}^{2+}}$ почти до исходного значения. Таким образом, в процессе каталитического превращения необратимого разрушения СП-фазы не происходит.

Согласно [349] исчезновение $I_{\text{нпс}}$ связано с удалением “слабосвязанного” кислорода, т.е. с нарушением под воздействием реакционной среды стехиометрии по кислороду, наличие которого обуславливает СП-свойства керамики. Иначе говоря, удаление кислорода в результате взаимодействия как с метанолом, так и образующимися альдегидом и СО вызывает переход орторомбической СП-фазы в тетрагональную, не обладающую сверхпроводимостью. Авторы [350] связывают уменьшение и последующее исчезновение $I_{\text{нпс}}$ с сильным диполь-дипольным взаимодействием между неспаренными электронами соседствующих ионов Cu^{2+} . Возрастание $I_{\text{Cu}^{2+}}$ с повышением температуры реакции выше 573

К, по всей видимости, связано с участием в реакции кислорода решетки [348]. Полученные результаты позволяют заключить, что имеющиеся и образующиеся на поверхности фазы "123" некоторые примесные фазы не только влияют на каталитические свойства этой системы, но и предохраняют ее от разрушения, выполняя роль своеобразных протекторов, так как само соединение Y123 в отсутствие примесных фаз под воздействием реакционной среды практически полностью деградирует в результате выхода в приповерхностные слои бария с последующим образованием соответствующего карбоната.

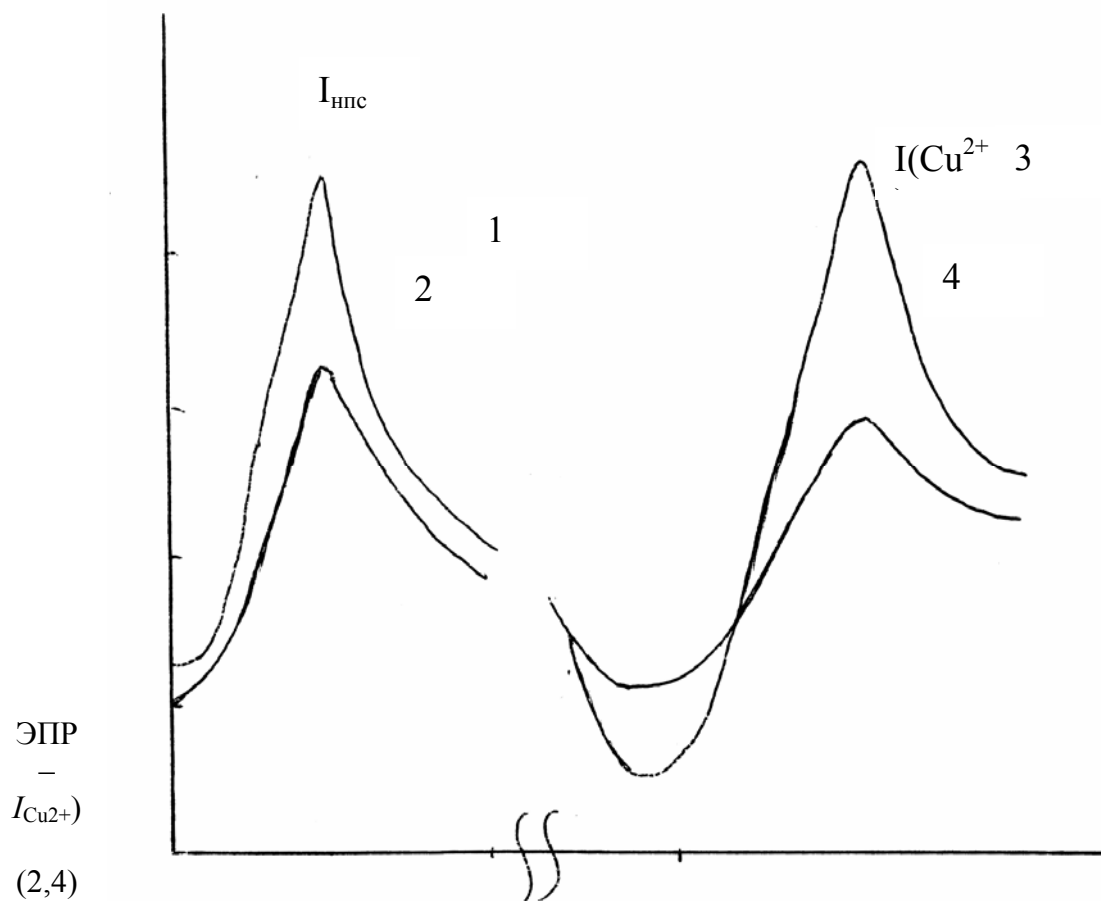


Рис.64.
Спектры
Y123: 1,2
 I_{npc} ; 3,4 –
до (1,3) и
после
реакции.

Глава XII. Сравнительная каталитическая активность некоторых катализаторов в изученных окислительных реакциях

В реакциях окисления молекулярным кислородом, как отмечалось выше, каталитические свойства цеолитов связываются главным образом с каталитическим действием катионов ПМ, либо фиксированных изолированно в кристаллографических позициях цеолитов, либо в виде мостичных структур. Некоторые исследователи предполагают, что каталитическое действие переходных элементов, закрепленных в цеолитах в виде отдельных катионов, их кластеров или металла и его ассоциатов отличается от действия катализаторов того же состава, но без цеолитной матрицы.

Из всех медных контактов в реакциях глубокого и парциального окисления спиртов достаточно широко изучены меднооксидные катализаторы и установлено, что при окислении первичных спиртов реализуется последовательная схема образования CO_2 через альдегид с меньшим числом атомов углерода с одновременным отщеплением CO .

По полученным нами данным цеолиты с ПМ имеют узкий и низкотемпературный интервал реакции окислительного дегидрирования (рис.65), наибольшей удельной каталитической активностью в отношении ацетальдегида обладают серебряные формы (рис.65, кривые 6 и 8), наибольшую суммарную активность и селективность в глубоком окислении проявляет медьсодержащая форма цеолита Y. На оксидных системах Y123 Bi2122 температурный интервал конверсии до альдегида более широкий и смещен в область высоких температур (рис.65, кривые 2 и 3). Данные рисунка явственно подтверждают, что определяющую роль в окислительном катализе играют катионы ПМ. На примере CuNaY образцов показано, что не только природа и количество замещающего катиона, но и его состояние в матрице цеолита, которое, в свою очередь, зависит от условий ионного обмена и термообработки, в значительной степени определяют направление и глубину каталитического процесса. Влияние условий модифицирования на состояние катиона подтверждается как нашими каталитическими и ЭПР данными, так и литературными: мостичные структуры ионов меди с нерешеточным кислородом, образовавшиеся в результате гидролиза исходной соли при ионном обмене с $\text{pH}=5$, обуславливают высокую каталитическую активность в полном окислении этанола. Подвижность и реакционную способность кластеров меди увеличивает также дополнительная координация ионов меди молекулами реагентов. Медный цеолит, приготовленный из медноаммиачного комплекса при $\text{pH}=10$, содержит катионы меди, координированные молекулами аммиака за счет его

большей координационной способности по сравнению с ОН-группами, что препятствует образованию мостичных структур.

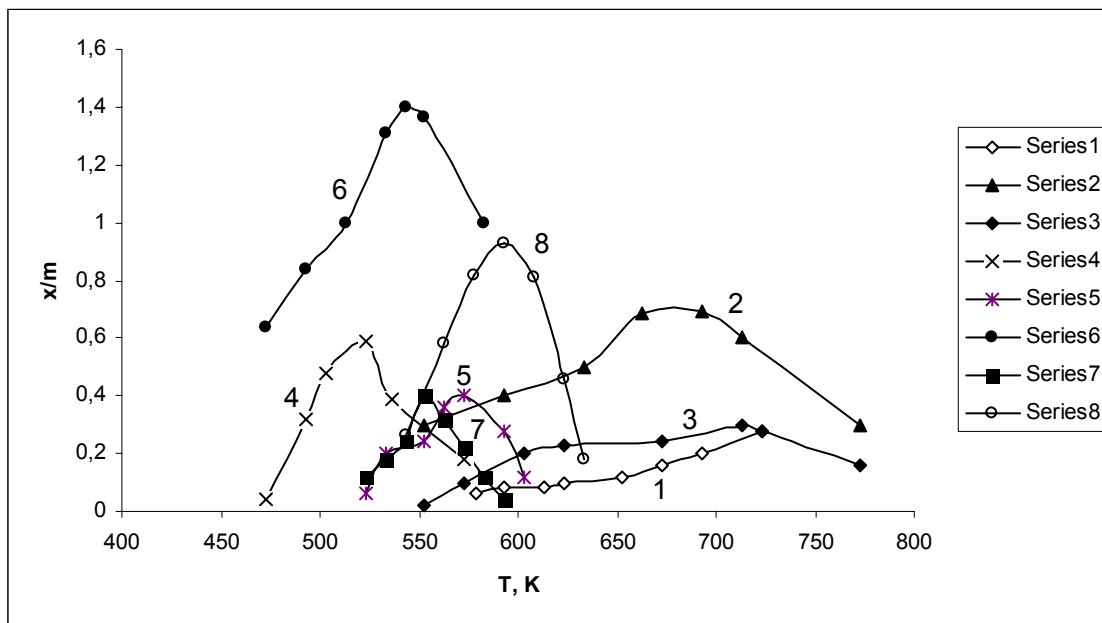


Рис. 65. Температурная зависимость удельной активности по ацетальдегиду некоторых из изученных катализаторов: 1 – NaY; 2 – Y123; 3 – Bi2212; 4 – CuNaY; 5 – CoNaY; 6 – AgNaY; 7 – CuCL; 8 – AgCL.

Термообработка ведет к расселению изолированных катионов меди по более высоксимметричным позициям – SII и SI' в Y цеолитах и предположительно в B и C каналах клиноптилолита. Под влиянием молекул спирта при температурах реакции ионы меди, локализованные в содалитовых полостях в SII' мигрируют в большие полости – участки SIII в Y цеолитах и большие каналы A клиноптилолита и достраивают координацию до октаэдрической на счет молекул этанола. Дополнительная координация Cu^{2+} приводит к более слабому связыванию с решеткой цеолита, что увеличивает их подвижность и реакционную способность [212, 333]. Эта доступность и подвижность катионов меди (или ассоциатов, содержащих некаркасный кислород) обуславливает их высокую активность в полном и частичном окислении метанола и этанола. Т.е., активными центрами каталитического окислительного превращения спиртов на цеолитах в значительной степени являются ионы Cu^{2+} , ведущие частичное и глубокое окисление.

В реакции окислительного дегидрирования метанола изученные оксидные системы Y123 и Bi2212 менее активны по сравнению с медьсодержащими цеолитами, но Y123 все же заметно активнее, чем исходный NaY цеолит. Авторы [334] установили, что в реакции

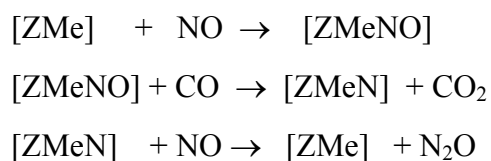
окисления CO до 673 К потеря «слабосвязанного» кислорода восполняется за счет кислорода газовой фазы, выше 673 К, как уже отмечалось, происходит потеря решеточного кислорода, что приводит к фазовым переходам и образованию соединений Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ в Y-вой системе и $CuBiO_4$ и купратов Sr и Ca в Bi-вой системе. И в нашем случае выше 673 К интенсивное образование CO_2 сопровождается уменьшением активности по CH_2O и CO. О наличии в изученных Y-вых образцах фазы Y_2BaCuO_5 свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Ссылаясь на литературные данные [326], именно присутствием в поверхностных слоях стабильной фазы Y_2BaCuO_5 можно объяснить относительную каталитическую активность Y-вой керамики. Наличие на поверхности купрата бария делает этот катализатор менее активным [326]. Аналогично можно предположить, что низкая активность висмутовых образцов обусловлена также образованием в поверхностных слоях купратов Sr и Ca, блокирующих доступ реагирующих молекул. Кроме того, не исключено, что в процессе реакции поверхность катализатора блокируется за счет образования карбонатов бария, кальция и стронция при их взаимодействии с образующимся диоксидом углерода.

При проведении конверсии метилового спирта в инертной атмосфере аргона при 673-773 К в первые 10-15 минут фиксировался практически такой же выход CO и CO_2 , как и в присутствии кислорода, затем выход резко понижался и через 30 минут опыта в продуктах реакции можно было обнаружить заниженное содержание формальдегида (для Y123 конверсия в CH_2O не превышала 10%) и водород. Этот факт свидетельствует о том, что при указанных температурах «слабосвязанный» кислород керамики участвует в образовании формальдегида, CO и CO_2 и по мере расходования кислорода прекращаются процессы полного и парциального окисления и в очень незначительной степени происходит дегидрирование спирта до CH_2O и H_2 .

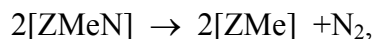
Каталитическая активность Y123 обусловлена наличием одинаковых по силе активных центров – ассоциатов ионов меди с кислородом. Для ВТСП это представляет собой либо $-O - Cu - O -$ цепи, либо плоскости CuO_2 , лишенные подвижности в отличие от цеолитов, но способные менять свою координацию или степень окисления вследствие потери или поглощения «слабосвязанного» кислорода, восполняемого в ходе реакции кислородом из газовой фазы.

Следует подчеркнуть, что еще много неясностей связано с механизмом каталитического действия медных ассоциатов в ВТСП, а также локализацией, природой и механизмом каталитического действия Cu-ионных участков в медьсодержащих цеолитах. Во-первых, в цеолитах может существовать множество вне решеточных участков Cu и они

меняются с температурой, окислительным состоянием меди, методом приготовления (к примеру, рН раствора) и присутствием других ионов, связанных с ним или ближайшими парами [351]. Во-вторых, относительно высокое отношение Si/Al и отсюда низкая концентрация меди в материалах, имеющих практическое значение. Большинство предложенных механизмов каталитического действия медных контактов основываются на окислительной и автовосстановительной способности ионов меди. Так, считается, что по крайней мере часть ионов меди существует в виде $[\text{Cu}^{2+} \text{OH}]$ или $[\text{Cu}^{2+} \text{O}^-]$ комплексов (если ион меди расположен близко к одному атому алюминия) и они наиболее активны в окислительных реакциях. Cu^{2+} этих комплексов превращаются в Cu^+ либо при вакуумировании, либо при высокой температуре [352]. Как отмечалось выше, в цеолитной структуре существуют также медные $[\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}]$ оксокатионы и они в действительности могут быть активными участками окислительной реакции. Так, они могут быть также участками разложения NO, взаимодействия монооксида азота с углеводородами, аммиаком и монооксидом углерода, однако не установлено, что они являются единственными активными центрами [240]. Азот и кислород при разложении NO образуются через перегруппирование Cu^+ -динитрозильного комплекса (т.е. два NO лиганда, связанные с одним и тем же Cu^+), в результате чего образуются N_2O и $[\text{Cu}^{2+} \text{O}^-]$ [351, 353] и далее при взаимодействии N_2O с Cu^+ происходит высвобождение O_2 из двух ближайших $[\text{Cu}^{2+} \text{O}^-]$ с регенерацией активного Cu^+ центра. Для взаимодействия монооксидов азота и углерода на цеолитных катализаторах нами предложена следующая приблизительная схема механизма реакции:



или



где $[\text{ZMe}]$ – ион ПМ, связанный с цеолитной решеткой.

Полагаем, что конверсия NO и CO осуществляется через образование нитрозильного комплекса с катионом ПМ и последующим восстановлением монооксидом углерода.

ВЫВОДЫ:

1. Проведено исследование окислительного дегидрирования этанола на синтетических цеолитах типа Y и ZSM-5 и впервые на природном цеолите в исходной, декатионированной и катионмодифицированных формах. Исследованы влияние природы катиона (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , H^+) и структуры на активность и селективность катализатора и направление конверсии спирта. Активность цеолитных катализаторов и направление конверсии спирта существенно зависят от природы обменного катиона и в меньшей степени от структуры цеолита и условий реакции: температуры, соотношение реагентов и времени контакта;
2. Установлено, что при превращении этанола на катионных формах Y цеолита протекают параллельные и последовательные реакции: внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление; их соотношение определяется природой катиона – на AgY возрастает активность в отношении парциального окисления и практически не происходит образование этилена, CuY ведет только полное окисление. Активность и селективность цеолита типа Y по ацетальдегиду уменьшается в ряду: $\text{AgNaY} > \text{CoNaY} > \text{NiNaY} > \text{NaY} > \text{CuNaY}$. Активными центрами окислительных превращений являются изолированные катионы и их ассоциаты - кластеры;
3. На модифицированных клиноптилолитах окислительное дегидрирование представляет собой совокупность последовательных и параллельных процессов. На всех формах клиноптилолита (CL) протекает внутримолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление и не имеет места межмолекулярная дегидратация, что связано со структурными особенностями CL. Установлены следующие ряды активности: по ацетальдегиду: $\text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
в реакции полного окисления: $\text{CuCL} > \text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
в реакции внутримолекулярной дегидратации: $\text{CoCL} > \text{AgCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
4. Установлено, что каталитическое превращение спиртов на цеолитах является процессом прогнозируемым и управляемым. Направление окислительного процесса и увеличение выхода целевых продуктов можно регулировать введением различных обменных катионов в каркас цеолита и варьированием условий эксперимента;
5. Введение соединения основного характера - аммиака способствует резкому увеличению активности в полном окислении спирта и образующихся промежуточных

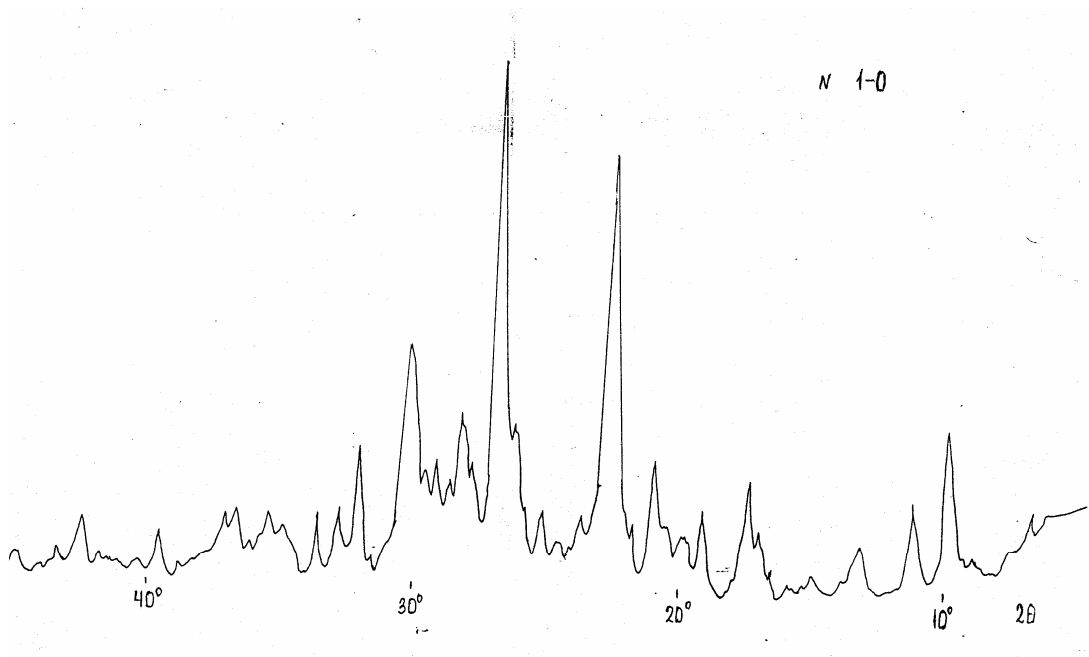
- продуктов – ацетальдегида, эфира или этилена, и подтверждает определяющую роль катионов ПМ в каталитическом окислении этанола. Это может быть связано с образованием новых, более сильных активных центров – обратимых комплексов $[\text{Me(II)(NH}_3)_n\text{O}_2]^{2+}$ - один комплекс на большую полость для Y цеолита. Кроме этого, окислительная активность может быть связана и с существованием двух типов реактивного кислорода в цеолитной структуре – молекулярный кислород, адсорбированный на модифицированном центре, внеклеточный мостиковый кислород, высвобождающийся при разрушении катионных ассоциатов в больших полостях под влиянием аммиака;
6. Высокая активность НУ, полученного через аммонийную форму, в дегидратации спирта обусловлена брэнстедовской кислотностью. По своим свойствам в окислительном дегидрировании Y цеолит существенно отличается от узкопористого клиноптилолита. Наблюдается та же тенденция, что и для катионных форм – в силу структурных особенностей НСL является более селективным в отношении продуктов парциального окисления – практически не протекает межмолекулярная дегидратация спирта;
 7. Проведены исследования по ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^+ на исходных CL Грузии и Армении и впервые облученных образцах CL(Ar), а также полученных нами декатионированной и кальциевой формах в статических и динамических условиях. Были изучены влияние степени зернения, температуры предварительной обработки цеолитов, концентрации и объема промывного раствора на степень обмена, рассчитаны обменная емкость, коэффициенты сорбции и распределения. Найдено, что наиболее активными ионообменниками в отношении стронция является модифицированный ионами кальция после предварительной кислотной обработки CL(Ar), но обменная емкость по цезию остается практически постоянной.
 8. Изучение CL-туфа методом ЭПР осложняется присутствием в образцах примесей магнитных минералов. Наблюдаемый секстет в спектре CL(Ar) обусловлен присутствием примесных ионов марганца. Установлено, что исходная форма CL (Ar) содержит также ионы никеля и железа. В спектрах природных цеолитов Грузии наблюдается широкий сигнал с $g=4.31$, принадлежащий изолированным ионам Fe^{3+} в тетраэдрической координации;
 9. Кислотная обработка соляной кислотой по данным ЭПР обуславливает удаление примесей парамагнитных ионов из образцов CL Армении и Грузии – наблюдается практически полное исчезновение сигналов. Кислотная обработка после

- предварительной калиевой не вызвала полное удаление цеолитных примесей из-за блокировки введенными ионами K^+ входных каналов, в которых могут находиться парамагнитные оксидные примеси;
10. Ионы Mn^{2+} во внутрикристаллических полостях CL находятся в октаэдрическом окружении молекул воды, а при дегидратации их лигандное окружение меняется - они связываются с решеточным кислородом с аксиально искаженной симметрией. Щелочная обработка раствором КОН и последующая кислотная обработка MnCL показали, что ионы Mn^{2+} , прочно закрепляясь в каналах цеолита, практически не участвуют в ионном обмене. В структуре цеолита ионы Mn^{2+} по-прежнему остаются в виде подвижных гексааквакомплексов. При введении Mn^{2+} в K-содержащую форму в обмене принимают участие нелокализованные, находящиеся в каналах А и доступные для молекул воды катионы ЦМ. Т.е., после калиевой обработки ионы ПМ и при дегидратации не могут полностью координироваться с кислородом решетки и остаются практически в виде аквакомплексов;
 11. По полученным ЭПР данным ионы меди в гидратированном CuCL находятся в виде гексааквакомплексов $[Cu (H_2O)_6]^{2+}$ и квадратной пирамиды или плоского квадрата. При дегидратации CuCL аквакомплексы распадаются и ионы Cu^{2+} связываются с кислородом каркаса цеолита. В зависимости от условий ионного обмена ионы Cu^{2+} в клиноптилолитах стабилизируются в виде кластеров или изолированных ионов.
 12. Проведены синтез и физико-химическое исследование высокотемпературной сверхпроводящей керамики типа Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O. Изучено влияние изменения состава исходных компонентов, способа получения, времени и температуры отжига на их электрофизические свойства. Установлено, что замена реагентов не оказывает существенного влияния на температуру и ширину перехода, но меняет фазовый состав. Наилучшие сврхпроводящие параметры получены для образцов, синтезированных термолизом шихты из расплава аммония. Достаточным временем отжига при максимальной температуре для Y123 является 10-12 часов; для Bi-вой с увеличением температуры отжига сверхпроводящие свойства ухудшаются;
 13. Проведено изучение химической деградации полученных ВТСП-материалов под влиянием воды при различных температурах рН-метрическим методом. Найдено, что результатом гидролиза являются два процесса: выщелачивание ЦЗЭ и потеря кислорода. Образующиеся гидроксиды бария, стронция и кальция, накапливаясь в объеме и мигрируя к поверхности, легко распадаются под действием CO_2 с образованием карбонатов и CuO, которые блокируют проводимость керамики. Вместе

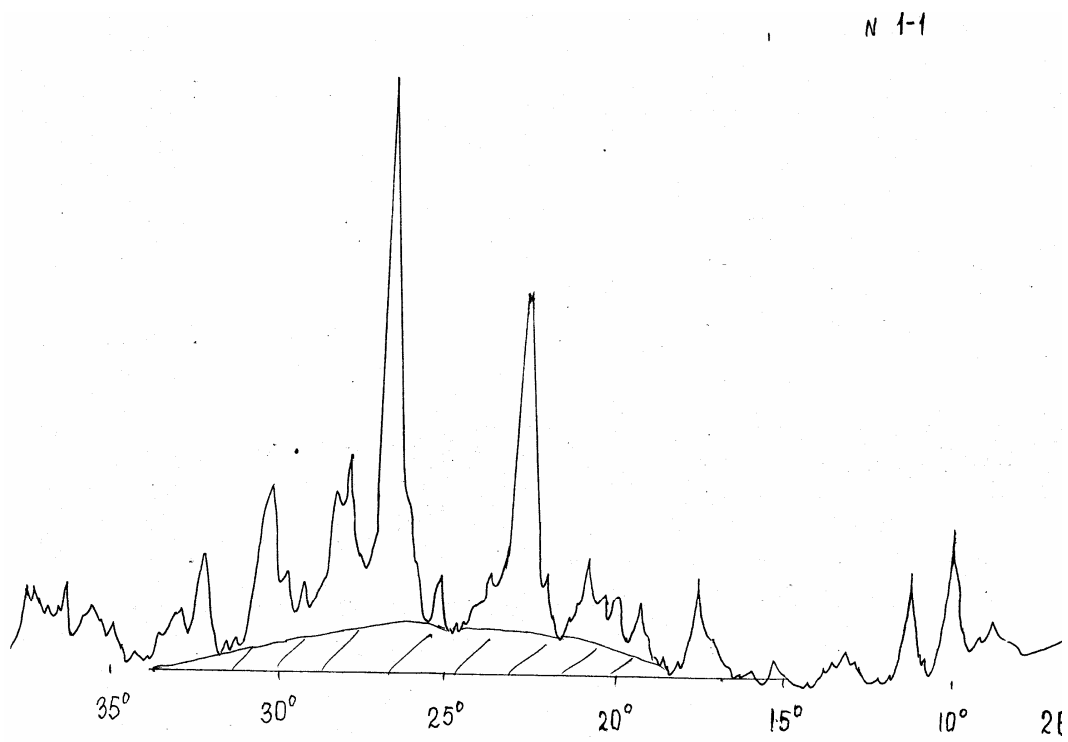
- с тем, Bi-содержащие структуры проявляют по сравнению с Y-выми большую устойчивость к влаге, что объясняется различиями кристаллической структуры;
14. Изучена химическая деградация полученных ВТСП-материалов под влиянием диоксида углерода в каталитическом режиме. Найдено, что взаимодействие ВТСП составов Y123 и Bi2212 с CO₂ приводит к образованию на поверхности твердофазных образцов карбонатов ЩЗЭ. С увеличением температуры до 373К и тем более до 673К поглощение CO₂ Y123 резко возрастает, в то время как для Bi2212 эта зависимость проходит через минимум, что можно объяснить образованием на поверхности ВТСП слоя карбонатов двух ЩЗЭ (SrCO₃ и CaCO₃), затрудняющих дальнейшую диффузию CO₂ в объем сверхпроводника;
 15. Впервые проведено исследование каталитической активности ВТСП-оксидов типа Y123 и Bi2212 в реакциях окислительного дегидрирования C₁-C₂ спиртов. Установлено, что на медных купратах не протекает дегидратация спиртов, Y123 проявляет значительную активность и селективность в окислительном превращении спиртов - конверсии метанола и этанола до соответствующих альдегидов и в полном окислении. Активность Bi2212 образцов почти в три раза ниже.
 16. Сравнение каталитической активности медьсодержащих цеолитов и сверхпроводящих медных купратов позволяет заключить, что активность и селективность этих катализаторов в окислительном дегидрировании C₁ – C₂ спиртов определяются природой, зарядным состоянием и лигандным окружением катиона меди. Значительное влияние на направление реакции и степень конверсии оказывают структура и химический состав матрицы, а также места локализации, обеспечивающие окружение катионов ПМ.
 17. Разработана модель установки очистки на основе отстойника, работающего в статическом режиме, состоящего из двух вертикально расположенных одна под другой последовательных камер со съёмными контейнерами, заполняемыми периодически заменяемым адсорбентом.

Приложение 1

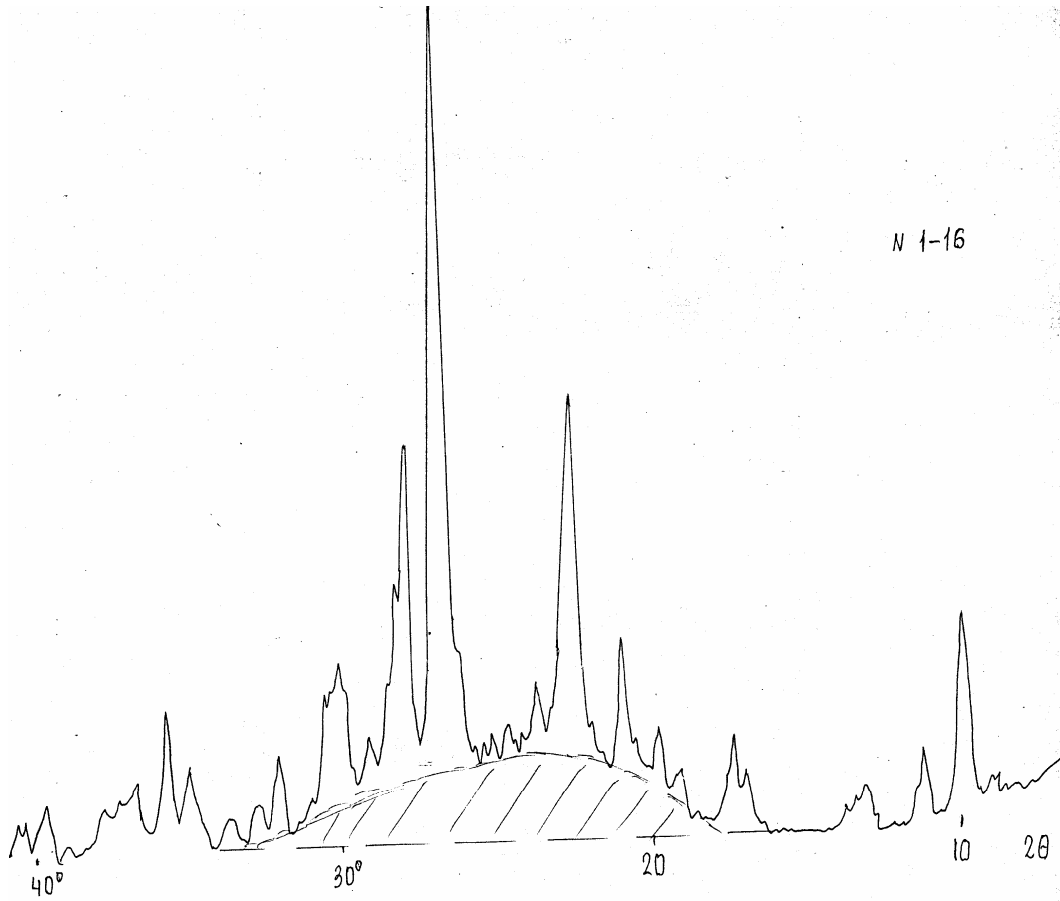
Рентгенограммы некоторых образцов клиноптилолитов Грузии и Армении



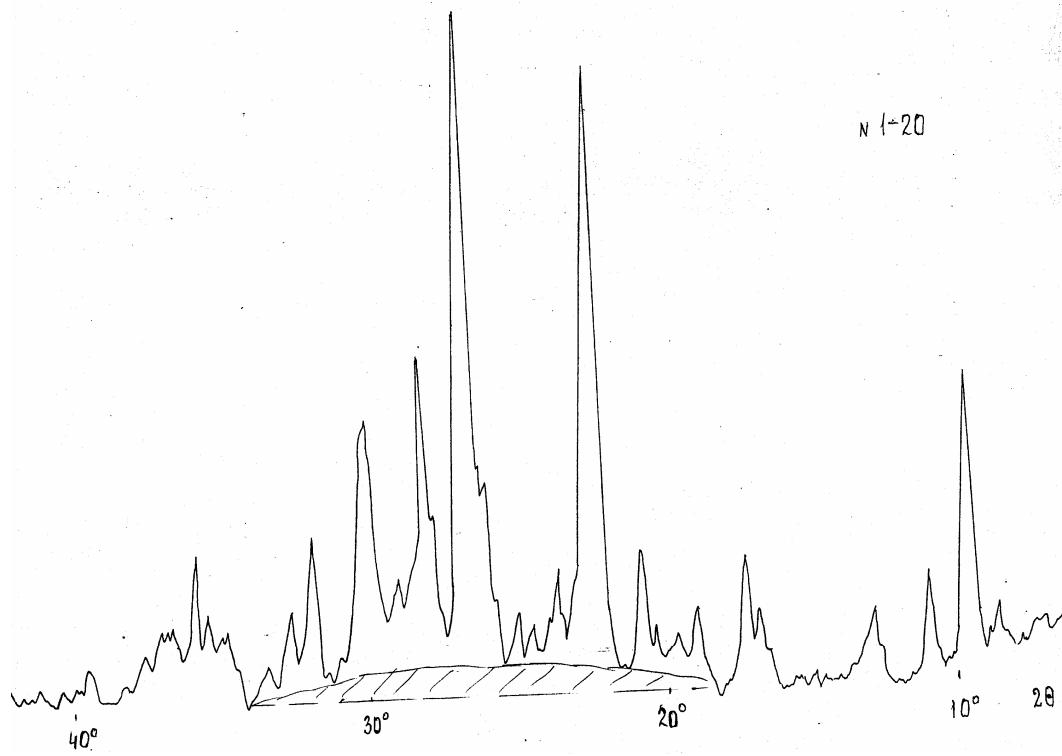
Рентгенограмма исходного необработанного CL(Ar)

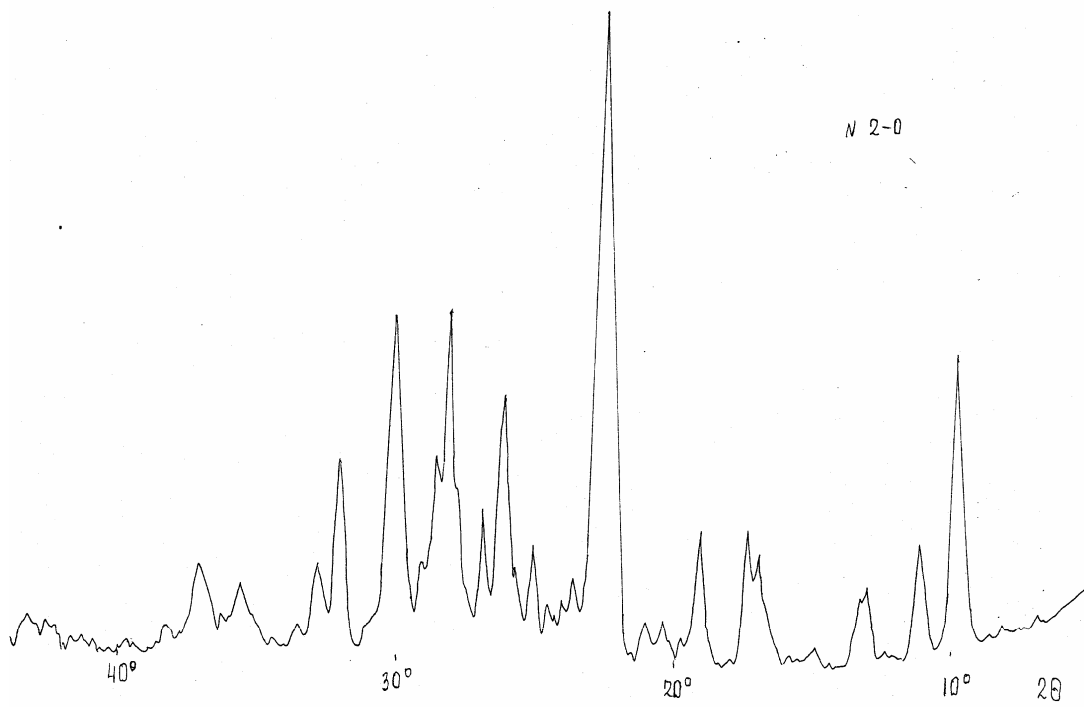


Рентгенограмма CL(Ar)H-600

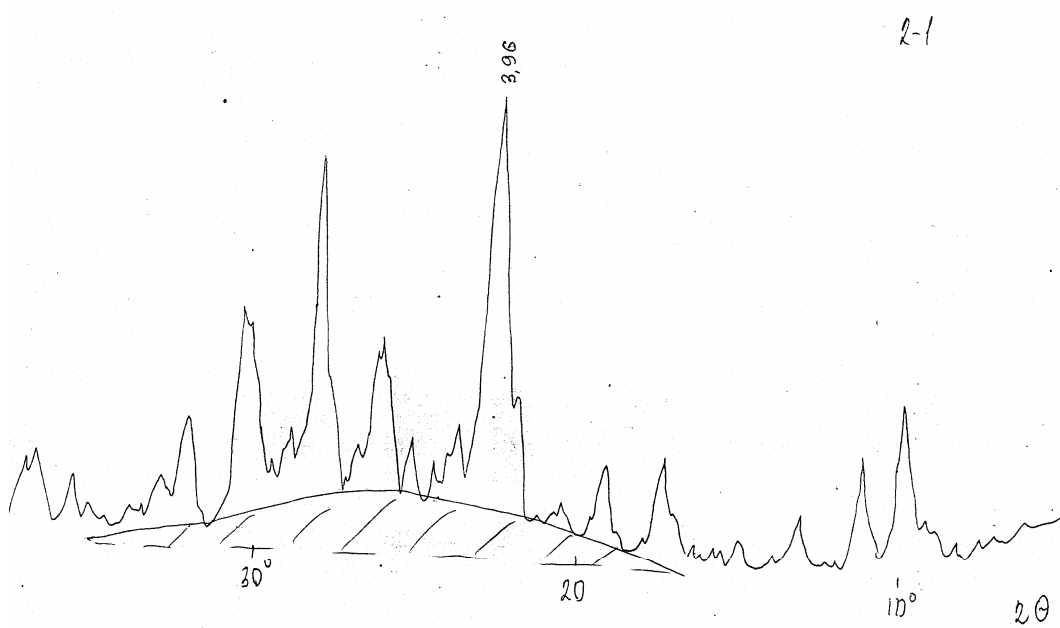


Рентгенограмма CL(Ar)H-1

Рентгенограмма $CL(Ar)NH_4$



Рентгенограмма необработанного CL(Ge)



Рентгенограмма CL(Ge)H

Приложение 2

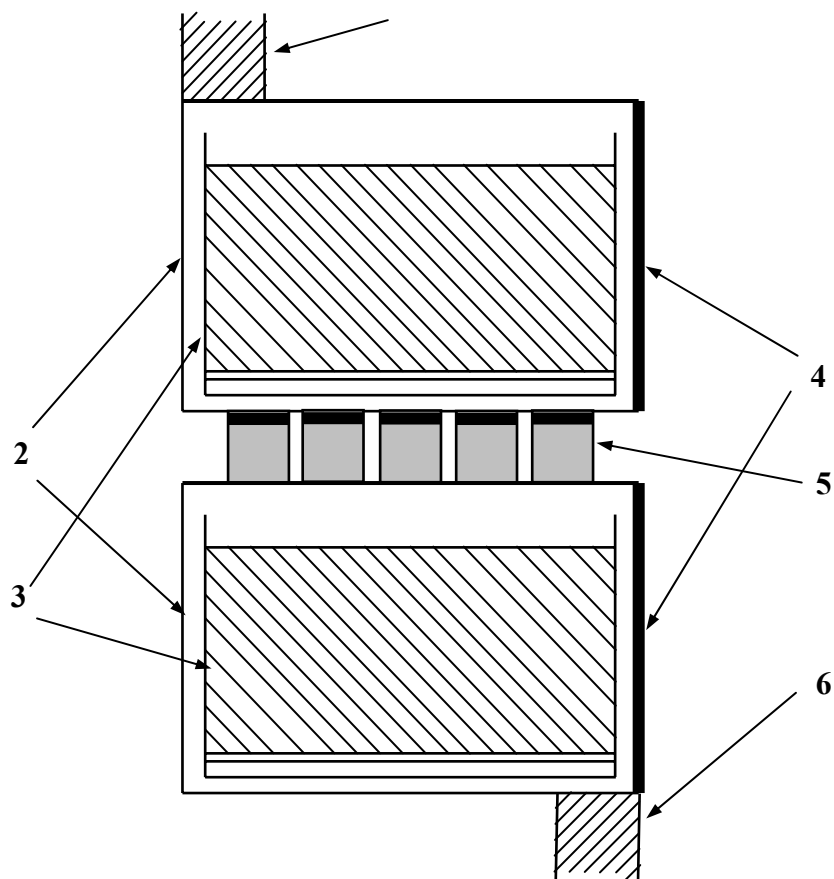


Схема модели установки очистки сточных вод АЭС от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на основе отстойника

1. Впуск для загрязненной воды.
2. Камеры - отстойники.
3. Съёмные контейнеры с сетчатым дном, загруженные адсорбентом.
4. Двери (герметические) для удаления контейнеров.
5. Фильтры для спуска воды в нижнюю камеру.
6. Слив очищенной воды, снабженный фильтром.

Л и т е р а т у р а

1. A.Corma, D.Kumar. Micro- and Meso-Porous Materials as Catalysts. In "New Trends in Material Chemistry". NATO ASI, vol. 498, 1997, p.403.
2. Дж.В.Смит. Структура цеолитов. В кн. «Химия цеолитов и катализ на цеолитах». Под ред. Дж.Рабо. «Мир», 1980, с.11.
3. Жданов С.П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968.
4. Sand L.B. Synthesis and properties of large-pore and small-pore mordenites/- Molecular Sieves. Soc. Chem. Ind., London, 1968, p.71-77.
5. Smith J.V. Adv.Chem.Ser., 101 (1971) 171-197.
6. Mumpton F.A. Zeolite mineral type is clinoptilolite in the lower tuffs heulandite. Amer. Mineral., 45 (1960) 351-369.
7. Д.Брек. Цеолитовые молекулярные сита, «Мир», Москва, 1976.
8. M.M.J.Treacy and J.B.Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2001.
9. Mumpton F.A. Clinoptilolite Redefined. - Amer. Mineral., **45** (1960) 351-369.
10. Mason B. and Sand L.B. Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between Clinoptilolite and Heulandite. - Amer. Mineral., **45** (1960) 341-350.
11. Merkle A.B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of Heulandite. - Amer. Mineral., **53** (1968) 1120-1138.
12. Koyama K. and Takeushi Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability. - Z.Kristallogr., S., **145** (1977) 216-239.
13. Armbuster T. A dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite. Am.Mineral, **78** (1993) 260.
14. Smyth J.R., Spaid A. T., and David L. B. Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite Am.Mineral, **75** (1990) 5.
15. Breger J.A., Chandler J.C. and Zubovich P. – An infrared study of water in Heulandite and Clinoptilolite. Amer. Mineral., **55** (1970) 825-840.
16. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. ВИЭМС, Москва, 1974, 40с.
17. Barrer R.M. Makki M.B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. - Can.J.Chem. **42**, 6 (1964) 1481-1487.
18. Пат.США 3899544 (1975).

19. Dr. Wolfgang Hölderich, Dr. Michael Hesse, Dr. Fritz Näumann. Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses. **27**, 2 (2003) 226-246.
20. Olson D.N., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M. Crystal Structure and Structure-Related properties of ZSM-5. *J. Phys.Chem.*, **85**(1981) 2238-2243.
21. Kokotailo G.T., Lawton S.L. Olson D.N. Structure of Synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, **272** (1978) 437-438.
22. Suib S.L., Stucky G.D., Blattner R. Auger F. Spectroscopy Studies of Natural and Synthetic Zeolites. *J.Catal.*, **65**, 1 (1980) 174-178.
23. L.S.Stokes, D.M.Murphy, R.D. Farley, C.C. Rowlands, aand S.Bailey. EPR investigation of Pd^I spieces in palladium exchange ZSM-5 and beta zeolites. *Phys. Chem.. Chem. Phys.*, 1 (1999) 621-628.
24. Hughes A.E., Wishier K.G., Sexton B.A., Smart P. *J. Catal.*, 80 (1983) 221.
25. Vedrine J.C., Auroux A., Bolis V. et al. Infrared, Microcalorimetric, and Electron Spin Resonance Invesigations of the Acidic Properties of the H-ZSM-5 Zeolite *J. Catal.*, 59 (1979) 248-262.
26. Якобс Т.М. Карбонийионная активность цеолитов. "Химия", 1983, с.142.
27. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В. Природа протонной активности кристаллических и аморфных алюмосиликатов. *ДАН СССР*, **226**, 6 (1976) 1370-1373.
28. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж.Рабо. Москва, 1980.
29. Beran S., Wichterlova B., Kerge H.G. *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990) 3033.
30. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В. Структура кислотных форм цеолитов и механизм их деструкции. *Ж. Структ. Химии*, **19**, 1 (1978) 96-102.
31. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В. Структура цеолитов с поливалентными катионами и причина их стабильности. *Ж. Структ. Химии* **19**, 3 (1978) 480-487.
32. Шубин А.А., Масашхин В.М., Ионе К.Г. Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, изд. АН СССР, 1982, с.103.
33. Rabo J.A., Angell C.M., Kasai P.H. and Schomaker V. Studies of Cations in Zeolites: Adsorption of Carbon Monooxide; Formation of Ni ions and Na₄³⁺ centers. *Disc.Faraday Soc.*, **41** (1966) 328-349.
34. Ward J.W. The nature of Active Sites on Zeolites. *J.Catal.*, **22**, 2 (1971) 237-244.
35. Лыгин В.И., Серегина В.А., Грязнова З.В. Расчет расширенным методом Хюккеля гидроксилсодержащих структур остова цеолита. *ДАН СССР*, **226** (1976) 640-643.

36. Lygin V.I., Gryaznova Z.V., Seryogina V.A. Quantum chemical calculation of models of hydroxyl Containing fragments of zeolite framework. –React. Kinet. And Cat. Letters, **9** (1978).
37. Лыгин В.И., Серегина В.А. Квантовохимические расчеты моделей адсорбционных комплексов кремнезема и цеолитов. – Вестник МГУ, серия 2, **17**, 5 (1976) 515-528.
38. Цицишвили Г.В., Багратишвили Г.Д., Бежашвили Г.А., Барнабишвили Д.Н., Шукриашвили М.С. Получение и исследование свойств цеолитов типа X в аммонийной и водородной ионообменных формах. – ДАН СССР, **152**, 5 (1963) 1136-1139.
39. Жданов С.П., Лыгин В.И., Титова Т.И. Инфракрасные спектры цеолитов различной структуры. – В сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.-Л., Наука, 1965, 53-58.
40. Whyte T.E., Wu E. L., Kerr C. T. and Venuto P.B. Synthetic offretite. Physicochemical Characterization. J. Catal., **20**, 1 (1971) 88-96.
41. N.K.Moroz, I.S.Afanassyev, F.A.Paukshtis, G.P.Valueva. Accumulation of acid sites on natural clinoptilolite under recurring dehydration. – Phys. Chem. Minerals, **30** (2003) 243-247.
42. Turcevich J. Zeolites as Catalysts. I., Catal. Rev., **1**, 1 (1967) 1-35.
43. N. Dobelin and Th. Armbruster. Stepwise dehydration of Sr-exchanged heulandite: A single-crystal X-Ray study. American Mineralogist, **88** (2003) 527-533.
44. Dempsey E. Calculations on model zeolite crystals. Molecular sieves. Soc. Chem. Ind., London, 1968, 293-305.
45. W.M.Meier and C.Baerlocher. Zeolite Type Frameworks: Connetivies, Configurations and Conformations, 2003.
46. Pickert P.E., Rabo J.A., Dempsey E. And Schomaker V. Zeolite cations with strong electrostatic Fields as Carboniogenic Catalytic Centers. – Proc. Intern. Congr. Catal., 3-rd, Amsterdam, 1965, 714-728.
47. Lin Zhu and Karl Seff. Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X. J. Phys. Chem., **103** (1999) 9512-9518.
48. Lechert H. NMR Investigations of the Framework Cations of various Faujasite-Type Zeolites and their Interpretation by Model Calculations. 3-rd Intern. Conf., Zurich. Adv. Chem. Ser., **121** (1973) 74-86.

49. Mortier W.J., Bosmans H.J. and Uytterhoeven J.B. Location of Univalent Cations in Synthetic Zeolites of the Y and X Type with Varying Silicon to Aluminum Ratio. II. *J. Phys. Chem.*, **76**, 5 (1972) 650-656.
50. J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methivier. Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium. *Microporous and Mesoporous Materials*, **43** (2001) 91-101.
51. Kayama K., and Takeuchi Y. Clinoptilolite: The distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr., S.*, **Bd.145**, (1977) 216-239.
52. Th. Armbruster. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. – *American Mineralogist*, **78** (1993) 260-264.
53. M.Jhonson, D. O'Connor, P.Barnes, C.R.Catlow, S. Owens et al. – Cation exchange, Dehydration, and Calculation in Clinoptilolite: in *Situ X-ray Diffraction and Computer Modeling*. – *J. Phys. Chem.*, **B107** (2003) 942-951.
54. Barry T.J. and Lay L.A. Selective exchange of cation sites in zeolite observed by electron spin resonance of Mn^{2+} . II. Linde Y. – *J.Phys. Chem. Solids*, **29**, 8 (1968) 1395-1405.
55. Грязнова З.В., Лыгин В.И., Серегина В.А., Бурджанадзе М.Н. Исследование состояния катионов никеля в цеолитах $NaNiX$ и $NaNiCaX$ методом спектроскопии диффузного отражения. – *ЖФХ*, **52**, 8 (1978) 2020-2024.
56. Ануфриенко В.А., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г., Давыдов А.А., Дохов Ю.А., Бобров Н.Н., Ионе К.Г. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами. – В сб. *Применение цеолитов в катализе*. Новосибирск, Наука, 1977, 113-154.
57. Nicula A., Stamires D., Turcevich J. Paramagnetic Resonance Adsorption of Copper Ions in Porous Crystals. – *J.Chem. Phys.*, **42**, 10 (1965) 3684-3692.
58. Vansant E.F., Lunsford J.H. Electron Paramagnetic Resonance Study of Copper (II)-ammonia Complexes in Y-Type Zeolites. – *J. Phys. Chem.*, **76**, 20 (1972) 2860-2965.
59. Михейкин И.Д., Бротиковский О.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б., Изучение с помощью оптических спектров и спектров ЭПР координационного состояния и мест локализации ионов кобальта в цеолитах типа X и Y. *Кинетика и катализ*, **12**, 6 (1971) 1442-1447.
60. Михейкин И.Д., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа Y с помощью оптических спектров и спектров ЭПР. – *Кинетика и катализ*, **11**, 3 (1970) 747-751.

61. К.Г.Ионе, П.Н.Кузнецов, В.Н.Романников, П.В.Клюева. Влияние состояния переходных металлов в цеолитном каркасе на каталитические свойства цеолитов типа Y. Сб. “Применение цеолитов в катализе”, “Наука”, Новосибирск, 1977, 31-103.
62. Galley E., Eisenbach D. and Ahmed A. Ion Exchange of the Transition Metal Ions Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} in Synthetic Zeolites NaX and NaY. – J. Catal., **33**, 1 (1974) 62-67.
63. Coughlan B., Mc-Cann W.A. and Carroll W.M. Electronic Spectroscopic Studies of Transition Metal-Enriched Zeolites. I. – J.Coll. Interf.Science, **62**, 2 (1977) 229-237.
64. Слинкин А.А., Локтев Л.И., Мишин И.В., Плахо Ю.А., Клячко А.Л., Рубинштейн А.М. Распределение катионов меди в мордените и его окислительно-восстановительные свойства. Кинетика и катализ, **20**, 1 (1979) 181-188.
65. Ионе К.Г., Бобров Н.Н., Вострикова Л.А. Каталитические свойства цеолитов в реакциях окисления молекулярным кислородом. В сб. “Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, Наука, 1977, 57-80.
66. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г., Лохов, Ионе К.Г., Бобров Н.Н. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами. - Сб. “Применение цеолитов в катализе”, “Наука”, Новосибирск, 1977, 113-153.
67. Ath. Godelitsas, Th.Armbruster. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead.- Microporous and Mezoporous Materials, **61** (2003) 3-24.
68. V.Yu Borovkov, Ming Jiang, and Yilu Fu. Investigation of Copper Carbonyl Species Formed upon CO adsorption on Copper-Exchanged zeolites by Diffuse Reflectance FTIR. – J/Phys. Chem., **B103** (1999) 5010-5019.
69. Bert M. Weckhuysen, An A. Verberckmoes, L.Fu, and R.A. Schoonheydt. Zeolite encapsulated Copper(II) Amino acid Complexes: Synthesis, Spectroscopy, and Catalysis. – J. Phys. Chem., **100** (1996) 9456-9461.
70. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B. Etude par diffraction des rayons X des déplacements des ions cuivriques dans une zeolithe de type Y apres chimisorption d’ammoniac on de pyridine. – C.R.Acad. Sc. Paris, C **272** (1971) 261-263.
71. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B. X-Ray Diffraction Study of Curic Ion Migration in Two Y-type Zeolites Containing Adsorbed Reagents. – J.Catal. **26**, 2 (1972) 295-302.
72. Nicula A., Stamires D., Turcevich J. Paramagnetic Resonance Adsorption of Copper Ions in Porous Crystals. – J.Chem. Phys., **42**, 10 (1965) 3684-3692.
73. Vansant E.F., Lunsford J.H. Electron Paramagnetic Resonance Study of Copper (II)-ammonia Complexes in Y-Type Zeolites. – J. Phys. Chem., **76**, 20 (1972) 2860-2965.

74. Михейкин И.Д., Бротиковский О.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б., Изучение с помощью оптических спектров и спектров ЭПР координационного состояния и мест локализации ионов кобальта в цеолитах типа X и Y.
75. Михейкин И.Д., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа Y с помощью оптических спектров и спектров ЭПР. – Кинетика и катализ, **11**, 3 (1970) 747-751.
76. Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф., Ионе К.Г., Шинкаренко В.Г. Спектры ЭПР и состояние ионов меди в CuNaY цеолитах. – ЖСХ, **13**, 6 (1972) 1020-1025.
77. Михейкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. Изучение методами ЭПР и оптической спектроскопии мест локализации катионов переходных металлов в синтетических цеолитах. – Успехи химии, **41**, 5 (1972) 909-939.
78. Chao C.C. and Lunsford J.H. Electron Paramagnetic Resonance Study of Copper (II)-Ammonia Complexes in Y-Type Zeolites. – J. Phys. Chem., **76**, 20 (1972) 2860-2865.
79. Ward J.W. Spectroscopic Study of the Surface of Zeolite Y. – Trans. Far. Soc., **67**, 5 (1978) 1489-1499.
80. Gallezot P. and Imelic B. Location of Nickel Ions in Y Zeolites. – J. Phys. Chem., **77**, 5 (1973) 652-656.
81. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B. X-Ray Diffraction Study of Nickel Ion Migration in Y-Zeolites. – J. Catal., **26**, 3 (1972), 481-483.
82. Olson D.H. Crystal Structure of the Zeolite Nickel Faujasite. – J. Phys. Chem., **72**, 13 (1978) 4366-4373.
83. Simpson H.D. and Steifink H. An X-ray Diffraction Study of the Zeolite Complex m-Dichlorobenzene-Nickel Faujasite. J. Amer. Chem. Soc., **91**, 23 (1969) 6225-6229.
84. Bremer H., Morke W., Schodel R., and Vogt F. Influence of Cations on the Thermal Stability of Modified Y Zeolites. – Adv. Chem. Ser., **121** (1973) 249-257.
85. Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С., Юсифов Ю.А. Исследование состояния переходных элементов в синтетических цеолитах методом РФЭС. – В сб. “применение цеолитов в катализе. Новосибирск, Наука, 1977, 104-112.
86. Рубинштейн А.М., Миначев Х.М., Слинкин А.А., Гаранин В.И., Ашавская Г.А. Структура и каталитические свойства никель-цеолитных катализаторов. – Изв. АН СССР, сер. Хим., **4** (1968) 736-790.
87. Egerton T.A., and Vickerman J.C. Magnetic Studies of Zeolites. – J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **1** (1973) 39-49.

88. Грязнова З.В., Лыгин В.И., Серегина В.А. Изучение методом УФ спектроскопии изменения мест фиксации катионов никеля в Y цеолите при дегидратации и адсорбции воды. – Вестник МГУ, сер. 2. Химия, **17**, 2 (1976) 224-227.
89. Лыгин В.И., Серегина В.А., Грязнова З.В. Изменение спектра колебаний каркаса цеолитов при дегидратации в вакууме. Вестник МГУ, сер. 2. Химия, **20**, 3 (1979) 281-283.
90. J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methivier. Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium. Microporous and Mesoporous Materials, **43** (2001) 91-101.
91. Самарский А.А., Слинько М.Г. Известия РАН, сер. хим., 10 (1998) 1895.
92. Moricc J. A. and Rees L.V.C. Mossbauer Studies of ⁵⁷Fe in Zeolites. Trans. Far. Soc., **64**, 54 (1968) 1389-1395.
93. Garten R.L., Delgass W.N., Boudart M. A Mossbauer Spectroscopic Study of the Reversible Oxidation of Ferrous Ions in Y Zeolite. J. Catal., **18**, 1 (1970) 90-107.
94. Egerton T.A., and Vickerman J.C. Magnetic Studies of Zeolites. Magnetic Properties of NiA, NiX and NiY. J.Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1 (1975) 39-49.
95. Egerton T.A., Hagan A., Stone F.S. and Vickerman J.C. Magnetic Studies of Zeolites. Magnetic Properties of CoA and CoY. J.Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, 4 (1976) 723-735.
96. Бобров Н.Н., Боресков Г.К., Ионе К.Г., Терлецких А., Шестакова Н. А. Каталитическая активность железосодержащих цеолитов в отношении реакции окисления окиси углерода. Кинетика и катализ, **15**, 2 (1974) 413-418.
97. Максимов Н.Г., Ионе К.Г., Ануфриенко В.Ф., Кузнецов П.Н., Бобров Н.Н., Боресков Г.К. Влияние условий ионного обмена на состояние и каталитические свойства меди в цеолитах. ДАН СССР, **217**, 1 (1974) 135-138.
98. Chao C.C. and Lunsford J.H. EPR Study of Copper (II) Ion Pairs in Y-type Zeolites. J. Chem. Phys., **57**, 7 (1972) 2890-2898.
99. Рабо Дж.А., Энджелл К.Л., Шомейкер В. Каталитические свойства и структура редкоземельных обменных форм цеолита типа Y. – В сб. “Основы предвидения каталитического действия”. Труды IV Международного конгресса по катализу. М., Наука, 1970, 115-128.
100. Utterhoeven J.V. and Schjnnheydt P. Studies of the Hydrogen Held by Solids. XVI. J. Catal., **13**, 4 (1969) 425-434.
101. Слинкин А.А. Изолированные Cu²⁺ в каналах цеолитов: связь локальной структуры центра с его каталитической активностью в окислении этана. Кинетика и катализ, № (1992) 618.

102. Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. и Исаков Я.И. Исследование состояния Ni в Ni-формах цеолита Y методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. Хим., **9** (1973) 2131-2133.
103. Миначев Х.М., Севостьянов Е.Н., Кондратьев Д.А., Чан Зуй Ньюй и Антошин Г.В. Изотопный обмен между молекулярным кислородом и синтетическими цеолитами. Изв. АН СССР, сер. Хим., 1971, 841-843.
104. Minachev Kh. M., Antoshin G.V., Yusifov Yu.A. and Shpiro E.S. NO reduction and CO oxidation over zeolites Containing Transition Elements. 4-th Intern. Conf. On Molecular Sieves. University of Chicago, ACS, Washington, D.C., 1977, 559-571.
105. Рогинский С.Г., Альтшулер О.В., Виноградова О.М., Селезнев В.А., Цитовская Н.А. Каталитические свойства цеолитов, содержащих ионы ПМ в реакциях окислительно-восстановительного типа. ДАН СССР, **196**, 4 (1971) 872-875.
106. Грязнова З.В., Нефедова А.Р., Ахалбедашвили Л.Г. Окислительное дегидрирование метанола на цеолитных катализаторах. – В сб. “Катализ”. Изд. Московского Университета, 1987, 247-261.
107. Грязнова З.В., Ахалбедашвили Л.Г. Окислительное дегидрирование метанола на цеолит типа X, модифицированных кобальтом и никелем. Нефтехимия, **19**, 1 (1979) 101-106.
108. Kruerke U., Jung P. Beziehungen zwischen Paramagnetismus und Hydratation bei antheschen Kupfer-ausgetauschten Zeolithen. Z. Phys. Chem., Neue Folge, S., **58** (1968) 53-63.
109. R. M. Barrer, R.P. Townsend, J.Chem. Soc. Faraday Trans., **1**, 72 (1976) 2650.
110. A.Godelitsas, D. Chariston, J.Dwyer, C.Tsipis, A. Filippidis, E. Pavlidou. Micropor. Mezopor. Mater. 33 (1999) 77.
111. Stolz, T.Armbruster, in: C.Colella, F.A.Mumpton (Eds.), Natural Zeolites for the third Millenium. De Frede-Editoe, Naples, 2000, pp.119-138.
112. D.Zhao, R.Szoztak, L.Kevan. Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modilation Spectroscopic Studies of Cupric Ions. J.Phys. Chem., B101 (1997) 5382-5390.
113. Tsutsumi K., Fuje S., Takahashi H. Cumene-Cracking Activity of Zeolite Catalysts. J.Catal., **24** (1972) 8-17.
114. Kerr G.A., Jonson G. C. J. Phys. Chem., 64 (1960) 381.2- Rabo J.A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E. Actes II Congress Internationale de Catalyse, Paris, 1961, v.2, p.2055.

115. В.Цицишвили, Ш.И.Сидамонидзе, Ш.А.Зедгенидзе. Каталитическая активность цеолитов NaA, CaA и NH в реакциях крекинга и дегидратации. ДАН СССР, **153**, 6 (1963) 1395-1398.
116. Breck D. W., Milton R.M. Pat. USA N3013987, 1961г.
117. Рогинский С.З., Альтшулер О.В., Виноградов О. М., Каталитические свойства цеолитов, содержащих катионы переходных металлов в реакции окислительно-восстановительного типа. ДАН СССР, **196**, 4 (1971) с.872-875.
118. Сидамонидзе Ш.И., Цицишвили Г.В., Хеладзе Т.А. Исследование влияния природы замещенных катионов и структуры цеолитов на каталитическую активность. ДАН СССР, **234**, 6 (1977) с.1387-1390.
119. I.Kiricsi, H.Forster,G.Tasi, and J.B.Nagy. Generation, Characterization, and Transformation of Unsaturated Carbenium Ions in Zeolites. Chem. Rev., **99** (1999) 2085-2114.
120. Pickert P.E., Rabo J.A., Dempsey E., and Schomaker V. Zeolite Cations with Strong Electrostatic Fields as Carboniogenic Catalytic Centers. Proc. 3-d Intern. Congr. Catal., Amsterdam, 1965, 714-728.
121. Hatado K., Ono Y., and Tominaga K. Reactions of Aromatic Compounds with Ammonia over Y Zeolite. Adv. Chem. Ser., **121** (1973) 501-508.
122. Миначев Х.М., Гаранин В.И., Исаков Я.И. Применение синтетических цеолитов в катализе. Успехи химии, **35**, 12 (1966) 2151-2177.
123. Миначев Х.М. Катализ цеолитами. Кинетика и катализ, **11**, 2 (1970) 413-421.
124. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М., Наука, 1990.
125. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. МГУ, 1976, 165 с.
126. Firth J.C. and Holland H.B. Catalytic oxidation of Methane on Zeolites Containing Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum. Trans. Far. Soc., **59**, 55 (1979) 1891-1896.
127. Rudham R., and Sanders M.K. The Catalytic Properties of Zeolite X Containing Transition Metal Ions. Methane Oxidation J.Catal., **27**, 2 (1972) 287-292.
128. Gentry S.J., Rudham R., and Sanders M.K. The Catalytic Properties of Zeolite X Containing Transition Metal Ions. Propylene Oxidation J.Catal., **35**, 3 (1974) 376-382.
129. Селезнев В.А., Кадушин Л.А. Поверхностные соединения на цеолитах и их роль в процессах каталитического окисления. - В сб. "Проблемы кинетики и катализа", М., Наука, 1975, №16, 171-188.

130. Mochida J., Hayata Sh., Kato A., Seiyama T., Catalytic Oxidation of Propylene over Cu(II)–Y Molecular Sieve. *J.Catal.*, **15**, 3 (1969) 314-316.
131. Mochida J., Hayata Sh., Kato A., Seiyama T., Catalytic Oxidation over Molecular Sieves Ion Exchanged with Transition Metal Ions III. *J.Catal.*, **23**, 1 (1971) 31-37.
132. Mochida J., Jitsimatsu T., Kato A., Seiyama T., Catalytic Oxidation over Molecular Sieves Ion Exchanged with Transition Metal Ions VI. *J.Catal.*, **36**, 3 (1975) 361-370.
133. Грязнова З.В., Смирнов В.С., Епишина Г.П., Крымова В.В. Окислительная дегидрогенизация циклогексана на цеолитах типа X. *Изв. АН СССР, сер. Хим.*, 5 (1977) 1000-1003.
134. Sh. Tsuruya, M. Tsukamoto, M. Watanabe and M. Masai. Ethanol Oxidation over Y-type Zeolite Ion-exchanged with Copper(II) and Cobalt (II) Ions. *J. Catal.*, **93** (1985) 303-311.
135. Сидамонидзе Ш.И., Цицишвили Г.В., Хеладзе Т.А., Шарабидзе Л.М. Влияние условий приготовления на каталитические свойства кобальдсодержащих цеолитов типа фожазита, L и эрионита. *Изв. АН Груз. ССР, сер.хим.*, **4**, 2 (1978) 176-180.
136. B. Witcherlova. Structural analysis of potential active sites in metallo-zeolites for selective catalytic reduction of NO_x. *Topics in Catal.*, **28**, 1-4 (2004) 131-139.
137. B.R.Wood, J.A.Reimer, A.T.Bell, M.T.Janicke, K.C. Ott. Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide. *J. Catal.*, **225** (2004) 300-306.
138. Mochida J., Hayata Sh., Kato A., Seiyama T., Catalytic Oxidation over Molecular Sieves Ion Exchanged with Transition Metal Ions II. *J.Catal.*, **19**, 3 (1970) 405-407.
139. Mochida J., Jitsimatsu T., Kato A., Seiyama T., Catalytic Oxidation over Molecular Sieves Ion Exchanged with Transition Metal Ions. IV. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 8 (1971) 2595-2600.
140. Kubo T., Kumada F., Tominaga H. , Kunugi T. Oxidation of propylene over palladium (II)-copper(II)-Y zeolite catalyst in the presence of steam. *J. Chem. Soc. Jap.*, **50**, 11 (1979) 4603-4608.
141. Delgass W.N., Garten R.L., Boudart M. A Mossbauer Effects of Exchangeable Ferrous Ions in Y Zeolite and Dowex 50 Resin. *J. Chem. Phys.*, **50**, 11 (1970) 4603-4608.
142. Миначев Х.М., Тагиев Д.Б., Зульфугаров., Харламов В.В. Окислительное дегидрирование циклогексана на катионных формах цеолитов. *Кинетика и катализ*, **20**, 2 (1979) 399-404.
143. Миначев Х.М., Тагиев Д.Б., Харламов В.В. Окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексен на катионных формах цеолитов. *Изв.АН СССР, сер. Хим.*, 8 (1977) 1931-1934.

144. Rouchand J., Sondengam L. et Fripiat J.J. Activite Catalytique en Oxydation des zeolithes d'elements de transition. Bull. Soc. Chim. Belges, 77 (1968) 505-512.
145. Rouchand J., Milkay P. et Fripiat J.J. Oxydation du para-xylene liquide Catalysee par les zeolithes charges d'elements de transition. Bull. Soc. Chim. Belges, 77 (1968) 537-542.
146. Агудо А.Л., Бедкок Ф.Р., Стоун Ф.С. Окисление изомеров гексана на цеолитных катализаторах NaX, CaX и MnX. Основы предвидения каталитического действия. - Труды IV Международного конгресса по катализу. М., Наука, 1970, 169-177.
147. Скалкина Л.В., Колчин И.К., Марголис Л.Я., Ермоленко Н.Ф. Железосодержащие цеолиты – катализаторы глубокого окисления пропилена. Изв. АН СССР, сер. Хим., 5 (1970) 980-984.
148. Кость М.В., Еременко А.М., Пионтковская М.А., Неймарк И.Е. Об окислительных свойствах поверхности натриевых фожазитов. Теорет. и экспер.химия, 8, 3 (1972) 396-400.
149. Цитовская И.Л., Альтшулер О.В., О некоторых особенностях окисления циклогексана на цеолите NaY. ДАН СССР, 212, 6 (1973) 1400-1403.
150. Альтшулер О.В., Берман А.Д., Цитовская И.Л., Кадушин А.А., Крылов О.В. О механизме окисления циклогексана на цеолитах NaX и NaY. III Советско –Японский семинар по катализу, Алма-Ата, июль, 1975.
151. Paetow H. and Riekert L. The catalytic activity of copper(II)-ions in zeolites as compared to copper(II)-oxide and copper-aluminium-spinel. - Proc. Symposium on zeolites, 1978, Sreged, Hungary. Acta Phys. et Chem., nova series, XXIV, 1-2, 245-250.
152. Боресков Г.К., Бобров Н.Н., Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф., Ионе К.Г., Шестакова Н. А. Каталитическая активность медьсодержащих цеолитов в отношении реакции окисления СО. ДАН СССР, 202, 4 (1971) 887-890.
153. Benn F.R., Dwyer J., Esfahani F., Evmerides M. Reactive Oxygen in NaCuX Zeolites. J.Catal., 48, 1 (1977) 60-72.
154. Антошин Г.В. Исследование каталитических свойств окислов РЗЭ и синтетических цеолитов в отношении реакций с участием молекулярного кислорода. – Докторская диссертация. М., 1975, 293 с.
155. Брегадзе Т.А. Окисление окиси углерода на цеолитах, содержащих ионы переходных металлов. – Дис. канд.хим.наук, М., 1974, 131 с.
156. Брегадзе Т.А., Селезнев В.А., Крылов О.В., Кушнеров М.Я. Каталитическая активность цеолитов FeY и CoY после воздействия на них ударной волны. Изв. АН СССР, сер.хим., 4 (1974) 917-919.

157. W. F. Schneider, K. C. Hass, R. Ramprasad and J. B. Adams. "Cluster models of Cu binding and CO and NO adsorption in Cu-exchanged zeolites. *J. Phys.Chem.* **100** (1996) 6092.
158. R. Ramprasad, K. C. Hass and W. F. Schneider. "Cluster model studies of Cu complexes in zeolites" Ford Technical Report. August. 1994.
159. J. B. Adams, A. Rockett, J.Kieer. W. Xu, M. Nomura, K. A. Kilian, D. F.Richards and R. Ramprasad. "Atomic-level computer simulation", *J. Nucl. Mater.* **216** (1994) 695.
160. J.C.Bednorz, K.A.Muller. Possible high system -*Z.Phys. B, Condens. Matter*, **64**, 189 (1986) 189-193.
161. M.K.Wu, J.R. Ashburn, C.J.Torgn, P.H. Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu – Lattice instability and high T_c superconductivity in the $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ *Phys.Rev.Lett.*, **58** (1987) 908-910.
162. A.W. Sleight. *Acc.Chem. Res.*, 28 (1995) 103.
163. Г.Ф. Воронин. Термодинамические свойства и устойчивость иттриевой сверхпроводящей керамики. *Журн. Всесоюз. Хим. О-ва им. Д.И.Менделеева.* 34, (1989) 466472.
164. C.N.R.Rao, R.Nagarajan, R. Vijayraghavan. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 1 (1993).
165. R.J.Cava, R.B.van Davier, B.Batlogg, E.A.Rietman – Bulk superconductivity at 36 K in $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ - *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 408-410.
166. Химия оксидных сверхпроводников (под ред. Ч.Н.Р.Рао). Институт катализа СО РАН. Новосибирск, 1993.
167. J.Beille. R.Cabanel at al. *C.R.Acad. Sci., Ser.* **2**, 304, (1987) 1097.
168. H.Guyot. *Surf. Sci.*, 269/270, (1992) 1082.
169. Ковба Л.М., Кобзарева В.П., Лыкова Л.Н., Паромова М.В. О строении аквакомплексов резкоземельных элементов галлия и индия. *Коорд.Химия.* **4**, 4, (1978) 72-79.
170. C.P. Enz. *Helv. Phys. Acta.* 61 (1988) 741.
171. C.N.R.Rao. XPS Study of Oxygen Valence in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. *Physica C*, 1762 (1988) 153-155.
172. S.X.Dou, H.K.Zhang and W.M.Bian – On the new phase $(Bi, Pb)_3 Sr_2Ca_2CuO_y$ in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system – *Supercond. Sci. Technol.* 4 (1991) 203-206.
173. Maeda H., Tanaka Y.,Fukotomi M., Asano T. A new high- $T(c)$ oxide superconductor without a rare earth element. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, (1988) L209.

174. Гасульянц В, Э., Казьмин С. А., Поляков В. А., Хабаров С.Э. СФХТ, **4**, 3, (1991) 586-593.
175. Imai K.L.A. Jap. J. Appl. Phys. **27**, 9 (1988) 1661-1664.
176. Garland M.M. J. Meter. Res., **3**, 5 (1988) 830-831.
177. C. Calandra, F. Maughi, T. Minerva, G. Goldoni, Europhys. Lett., **8**, (1989) 791.
178. P.S. Healy, S. Myhra, A.M. Steward. Philos. Mag. B, **58** (1988) 227.
179. Yan M.F., Barns R. L., O'Brayan H. M., Gallagher P. K., Sherwood R. C. Appl. Phys. Lett. **55**, 7 (1987) 532-534.
180. Оськина Е.Е., Солдатов Е. А., Третьяков Ю.Д., Кравчук А.И. Взаимодействие $YBa_2Cu_3O_x$ с углекислым газом и водой. "Физико-химия и технология ВТСП материалов". - Труды I Всесоюзного совещания., М., "Наука", 1989. 433-444.
181. Торбова О.Д., Куркин Е.Н., Буданов А.А., Ганин В.В. Химическая деградация керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ под воздействием диоксида углерода. СФХТ, **4**, 11 (1991) 2242-2245.
182. Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И., Соколов А.Н. Физико-химические особенности процессов, сопутствующих деградации высокотемпературных сверхпроводников. Журн. Всесоюз. Хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, **34**, 4 (1989) 528-536.
183. Matthews D.N. e.a. Nature, **328**, 6133 (1987) 786-787.
184. Langer H.G., Dichiara R.A. Thermochim. Acta, **133**, 3 (1988) 33-38.
185. Gabelica Z/ e.a. Solid State Comments. **64**, 9 (1987) 1221-1224.
186. Parmigiani F., Chiarello G., Ripamonti N. Observation of carboxylic groups in the lattice of sintered $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ high- T_c superconductors. Phys. Rev. B, **35**, 36 (1987) 7148-7150.
187. Л.Л.Макаршин, Д.В. Андреев, В.Н. Пармон. Успехи химии. **69**, 4 (2000) 307-336.
188. Steiner P. Physica C, **156** (1988) 213-220.
189. Dominec J., Smreka L., Vasek P. E.a. Solid State Communs., **65**, 5 (1989) 373-374.
190. Оськина Т.Е., Солдатов Е.А., Третьяков Ю.Д. и др. Изв. АН СССР. Неорган. Мат. **25**, 1 (1989) 134-138.
191. Оськина Т.Е., Третьяков Ю.Д., Шапиро Я.А., Солдатов Е.А. Изв. АН СССР. Неорган. Мат. **26**, 4 (1990) 849-852.
192. Fjelvaag H. E.a. Acta Chem. Scand. A, **42**, 3 (1988) 178-184.
193. Еремина Е.А. и др. СФХТ, 1989.
194. Shinozaki K. e.a. Thermochim. Acta **136**, (1988) 297-306.
195. Banzal N.R., Sandkuhl A.L. Appl. Phys. Lett. **52**, 4 (1988) 323-328.

196. Nakada I. E.a. Jap.J.Appl.Phys. **26**, 5 (1987) L697-L698.
197. Venkataramani B. E.a. Colid State Communs. 67, 4 (1988) 397-400. 198. А.П.Крешков. Основы аналитической химии. М., Химия, 1976.
199. ი.დავითულიანი. YBaCuO და BiSrCaCuO ტიპის ზოგიერთი მაღალტემპერატურული ზეგამტარის სინთეზი და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა. საკანდიდატო ლისერტაცია. თბილისი, 1999.
200. ა.მსხილაძე ზოგიერთი სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითისა და მათი მოდიფიცირებული ფორმების კატალიზური აქტივობა ეთანოლის ჟანგვითი დეჰიდრირების რეაქციაში. საკანდ.დის., თბილისი, 2001.
201. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии., М., Госхимиздат, 1959, 807 с.
202. Gentry S.J., Rudham R. and Sanders M.K. The catalytic Properties of Zeolite X Containing Transition Metal Ions. J. Catal., 35, 3 (1974) 376-382.
203. C.E.Harland. Ion Exchange: Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, 1994.
204. И.М. Галабова. Г.Д.Градев. Физико-химические исследования ионного обмена цезия и стронция на клиноптилолите и мордените. В сб. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. «Мецниереба», Тбилиси, 1985, стр.124.
205. А.М.Толмачев, И.В. Баранова, И.В.Ростовцева. Ж. физ.химии, XLVIII, N8 (1974) 2029.
206. А.Г.Мсхილაძე, Б.Г.Чанкветაძე, Ш.И.Сидамонидзе, Г.В.Цицишвили, Л.Г.Ахалбедашвили. Конверсия этанола на катионмодифицированных цеолитах типа Y. Сообщ. АН Груз.ССР, **129**, 2 (1988) 345-348.
207. L. Akhalbedashvili, G.Maisuradze, A.Mskhiladze, Sh. Sidamonidze. The kinetic study of ethanol conversion over modified Y zeolite and clinoptilolite. RRR., Book of abstracts and recent research reports. 2 FEZA Conference, Taormina, Italy, Sept., 2002.
208. Ш.И.Сидамонидзе, Л.Г.Ахалбедашвили, А.Г.Мсхილაძე, Д.А.Гонашвили. Окислительное дегидрирование этанола на AgNaY и HNaY цеолитах. Gergian Engineering News, 1 (2000) 103-105.
209. Chang C.D., Silvestry A.J. The Conversion of Methanol and other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts. J.Catal., **47** (1977) 247-259.
210. Dempsei E. Alternative Model of Zeolites to Explane their Acid Behaviour. J.Catal., **39** (1975) 155-157.

211. Richardson J.T. Crystal Field Effects in ion-Exchanged Faujasites. *J.Catal.*, 9 (1969) 179-181.
212. Ахалбедашвили Л.Г. Окислительное дегидрирование метанола на модифицированных цеолитах типа X, Y, L, морденита и клиноптилолита. Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1980, 152 с.
213. Salvador P., Kladnig W. Surface Reactivity of Zeolites Type H-Y and Na-Y with Methanol. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 8 (1977) 1153-1168.
214. Слинкин А.А., Рубинштейн А.М. Некоторые проблемы строения металлцеолитных катализаторов. В сб. "Проблемы кинетики и катализа", "Наука", Москва. т.16, 1975, 140.
215. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, "Наука", Москва, 1974.
216. Михайкин И.Д., Печерская Ю.И., Казанский В.Б. Изучение каталитического разложения и адсорбции спиртов на медной форме цеолита типа Y. *Кинетика и катализ.* 12, 1 (1971) 191-194.
217. Миначев Х.М., Шпиро Е.С. Достижения в исследовании природы, структуры и состава активных центров в цеолитах. *Кинетика и катализ.* 27, 4 (1986) 824-837.
218. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила. *Успехи химии*, 52, 12 (1983) 1923-1973.
219. Aurux A., Bolis V., Wiezchowski P., Cravella P., Vedrına P. Study of the acidity of ZSM-5 zeolite by Microcalorimetry and Spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 75, 11 (1979) 2544-2555.
220. Лимова Г.В., Неймарк И.Е. О некоторых физико-химических свойствах сверхвысококремнистого цеолита. *Коллоидный журнал*, 41, 2 (1979) 354-357.
221. Хашагулькова Н.С., Хаджиев С.И., Агабалян Л.Г. Доступность структуры высоккремнеземных цеолитов в динамических условиях. *Кинетика и катализ*, 23, 1 (1982) 231-233.
222. Кучеров А.В., Слинкин А.А. Реакция в твердой фазе как метод введения катионов переходных металлов в высоккремнистые цеолиты. *Успехи химии*, 61, 9 (1992) 1688-1718.
223. J. Dedecsek and B. Wichterlova. Geometry of the Cu⁺ 540 nm luminescence centres in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 629-637.

224. В.К.Яцимирский, Л.П.Олексенко, Н.В. Турутина, И.В. Бондарева. Металлсодержащие Pd и Cu/HZSM-5 цеолиты – новые каталитические системы окисления монооксида углерода. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 1998.
225. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Кондратьев Д.А., Бондаренко Т.Н., Рубинштейн А.М., Миначев Х.М. О коорбинации и реакционной способности катионов Cu^{2+} в мордените и ZSM-5. Кинетика и катализ, **26**, 2 (1985) 409-415.
226. Газиев Р.Г., Берман А.Д., Кучеров А.В., Слинкин А.А., Крылов О.В. О возможности окислительного дегидрирования этана на модифицированных пентасилах. Кинетика и катализ, **30**, 5 (1989) 1112-1116.
225. Л.Г. Ахалбедашвили, И.О.Даварашвили, Н.П.КеКелидзе, А.Г.Мсхиладзе, Ш.И.Сидамонидзе, А.В.Алиев. Окислительное дегидрирование этанола на модифицированных формах клиноптилолита. Азербайджанский химический журнал, №3 (2001) 46-48.
226. Грязнова З.В., Цицишвили Г.В., Сидамонидзе Ш.И., Ахалбедашвили Л.Г., Коридзе З.И. Окислительное дегидрирование метанола на модифицированных клиноптилолитах. Сб. “Природные цеолиты”, Тбилиси, “Мецниереба”, 1979, 203-208.
227. Dempsey E. Acid Strength and Aluminum Site Reactivity of Y Zeolite. J. Catal., **33** (1974) 497-499.
228. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. Москва, “Наука”, 1985, 223 с.
229. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.М. Цеолиты – новый тип минерального сырья. Москва, “Недра”, 1987.
230. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Меиаллсодержащие цеолиты в катализе. Москва, “Наука”, 1976.
231. Атанасова В.Д., Швац В.А., Казанский В.Б. Исследование методами ЭПР и оптической спектроскопии ионов переходных металлов в цеолитах и их комплексообразования с адсорбированными молекулами. Успехи химии, **50**, 3 (1981) 385-405.
232. H.Chao, A.M.Prakash. Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies on the formation and Adsorbate Interactions of Ni(I) in Synthetic Clinoptilolite. J.Phys.Chem. B., **103**, 30 (1999) 6193-6198.
233. Сидамонидзе Ш.И., Чанкветадзе Б.Г., Мсхиладзе А.Г., Гонашвили Д.А., Цицишвили Г.В. Превращение этанола на природном клиноптилолите и его катионзамещенных формах. Сообщ. Груз. ССР, **34**, 3 (1989) 129-132.

234. გონაშვილი დ.ა. კლინობთილოლითის და ფოჯახიტის ტიპის ცეოლითების კატალიზური აქტივობა ჟანგვით და კარბონიუმ-იონის წარმოქმნის მექანიზმით მიმდინარე რეაქციებში. საკსნდიდატო დისტრტაცია, თბილისი, 1994.
235. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова Н.В. Окисление спиртов на металлах подгруппы меди. Проблемы кинетики и катализа, 19 (1985) 146-175.
236. Bun Sawane, Satiry Niskiyma, Tsuruya Sh. The conversion of ethanol on ZSM-5 ionexchange zeolite. Appl. Catal., **59**, 1 (1990) 13-29.
237. О.В.Крылов. Катализ на пороге XXI века. Некоторые прогнозы. Российский химический журнал, 4 (2000) 53-57.
238. Kummer J.T. Prog.Energy Combust. Csi. **6** (1986) 177.
239. Shelef, M., Graham G.W. Catal. Rev.- Csi.Eng. **36**, 3 (1994) 433.
240. R.Ramprasad. Density Functional Study of NO Decomposition with Cu-exchanged Zeolites. Thesis. Washington State University, 1997.
241. Kummer J.T. J. Phys. Chem. **90** (1986) 4747.
242. Tanaka K., Hasimoto K., Matsyi K. Pat. N50-14238, Japan, 1970.
243. Чивадзе Г., Цицишвили Г., Андроникашвили Т. Применение природных цеолитов для очистки промышленных газовых выбросов. Тбилиси, изд. ТГУ, 1990, 300 с.
244. Ш.И.Сидамонидзе, Г.В.Цицишвили, Л.Г. Ахалбедашвили, Б.Г.Чанкветадзе. Способ очистки газов от окислов азота и окиси углерода. Авт.свид.СССР №831166, 21.I.1981г., В 01 08/02.
245. Sh.Sidamonidze, L. Akhalbedashvili, B.Chanrvetadze. Catalytic Activity of Clinoptilolite in Nitrogen Oxide Conversion/ Vestn. Slov. Kem.Drus.,32,N3,1985,p. 263-272.
246. T.Seiama, T.Arakava, T.Matsuda, J.Takita and M.Yamazoe. Catalytic Activity of Transition Metal Ion Exchanged Y zeolites in the Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. J. Catal., **48**, 1-3 (1977) 1-7.
247. S.Kagawa, H.Furukawa, M. Iwamoto. Proc. 7-th Intern.Congr. Catal., Elsevier, Amsterdam, 1981, 1406.
248. Nacchache C., Ben Taarit. J.Catal. **22** (1971)171.
249. Н.Ф.Челищев, Б.Г.Беренштейн, И.Ф. Володин. Цеолиты – новый тип минерального сырья, Москва, «Недра», 1987, 176с.
250. Shepard R.A. "Geological Survey Bulletin", 1332-B.
251. В.А.Федоров. Ионобменные свойства синтетических цеолитов типа А и X. Автореф. Канд. дисс., М., 1964, 12с.

252. А.М.Толмачев. В кн. “Неорганические ионообменные материалы”, L, 1 (1974) 152-162.
253. E.Erdem, N.Karapinar, R.Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Colloid and Interf. Science*, 280 (2004) 309-314.
254. M.Sprynskyu, M.Lebedynets, A.P.Terzyk et al. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpatian clinoptilolite studies under dynamic conditions. *Colloid and Interf. Science*, 284 (2005)408-415.
255. Н.Ф. Челищев, В.Ф.Володин, В.Л.Крюков. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. Москва, «Наука», 1988, 130 с.
256. Nikashina V.A., Zvereva L.I., Olshanova K.M., Potapova M.A. – *J.Chromatogr.*, **120** (1976) 155-158.
257. А.М.Толмачев В.А.Федоров. – Вестник МГУ, Химия, 4 (1976) 34-38; Nikashina V.A., Tyurina V.A., Mironova L.I. *J.Chromatogr.*, 201 (1980), 107.
258. P.H.Jacobs and U.Förstner. *Wat.Res.*, vol. 33, No 9 (1999), 2083.
259. H.Faghihian,M.Ghannadi,H.Kazemian.<http://www.geocites.com/kazemian.Kazemian>, H. et.al. 5th Intern.Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 1997, Naples, Italy.
260. V.A.Nikashina, E.M. Kats, I.V. Komarova, N.K.Galkina and K.I.Sheptovetskaja. Study of cation-exchange properties of an organozeolite. The 13th Intern.Conf.on Zeolites, Montpellier, 2001.F.
261. Rachdi and L.C.de Menorval. In “Studies in Surface Science and Catalysis”,2001,135, p.357.
262. Л.Г.Ахалбедашвили, М.Г.Алапишвили, И.П.Давитулиани, А.Г.Мсхиладзе, Р.П. Табидзе,Ц. Г.Саришвили. Грузинский химический журнал, т.3, №3 (2003), 216.
263. Nikashina V.A., Tyurina V.A., Mironova L.I. *J.Chromatogr.*, 201 (1980), 107.
264. G.Gradev et.al., *J.Radioanalytical Chemistry*, 45 (1978), 103.
265. О.Г. Девдариани. Микрокалориметрическое исследование теплот адсорбции на цеолитах типа фожазита, L, морденита и клиноптилолита. Канд.дисс., Тбилиси, 1979.
266. M.M.J.Treacy and J.B.Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2001.
267. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., Наука, 1970.
268. Г.Д.Градев, И.В.Голубцов, М.В.Миланов. Сорбция стронция на кальциевом клиноптилолите. В сб.»Природные цеолиты», Тбилиси,1979,стр.135-141.

269. A. Langella, M. Pansini, G. Cerri, P. Cappelletti and M. de'Gennaro. Thermal behavior of natural and cation-exchange clinoptilolite from Sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, **51**, 6 (2003) 625-633.
270. Третьяков Ю.Д. Химия и технология ВТСП- основные направления развития. *Ж. ВХО им Д.И. Менделеева*, **34**, 14 (1989) 436-445.
271. Фотиев А.А. Кощеева С.Н. Изучение процессов синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ с использованием BaO_2 , CuO и Y_2O_3 . *Сверхпроводимость. Физика. Химия, техника*, **3**, 16 (1990) 94-98.
272. Олейников Н.Н., Ли С.Р., Кодин П.Е., Муравьева Г.П., Петряник А.А. Реальная структура ВТСП-порошка, состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и возможности ее идентификации. *СФХТ*, **5**, 1 (1992) 105-112.
273. Н.Н. Олейников, Е.А. Еремина, В.И. Нефедов, А.Н. Соколов. Физико-химические особенности процессов, сопутствующих деградации высокотемпературных сверхпроводников.- *Ж. ВХО им Д.И. Менделеева*, **34**, 14 (1989) 528-537.
274. Глушкова В.Б., Егорова О.И., Зиновьев С.Ю. и др. Влияние способа получения на электрофизические св-ва керамики $YBa_2Cu_3O_x$. *Сверхпроводимость. Физика. Химия, Техника*, **3**, 13 (1990) 485-490.
275. Можаяев А.П. Терешин В.И., Шаталин Р.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников. *Ж. ВХО им Д.И. Менделеева*, **34**, 14 (1989) 504.
276. Cava R.J., Batlog B., Van Dover R.B. et.al. Thermodynamic fluctuation in the high T_c perovskite superconductors. *Phys Rev. Lett.* **58**, 116 (1987) 1676.
277. Гребеншиков Р.Г., Микиртичева Г.А., Чигарева О.Г. и др. Модулированная структура сверхпроводящей керамики $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. *ДАН СССР*, **302**, 3 (1988) 626.
278. Saito Y., Takashi N., Endo A. Superconductivity of Sr-La-Cu Oxides Prepared by Coprecipitation Method. *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**, 59 (1987) L 836-L837.
279. Lin G.M., Huang O.Z. and Zhang I.X. Evolution of the orthorhombic phase and superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1705-1709.
280. Hazen, R. M.; Prewitt, C. T.; Angel, R. J.; Ross, N. L.; Finger, L. W. Superconductivity in the high- T_c Bi-Ca-Sr-Cu-O system - Phase identification *Phys Rev. Lett.*, **60**, 112 (1988) 1174.
281. Takano M., Takada J., Oda K., Kitaguchi H. e.a. *Jap. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L 1014.

282. Гасумянц В.Э., Кайданов В.И., Кузьмин и др. О возможности определения особенностей гранулярной структуры висмутовых ВТСП-керамик по их электрическим и магнитным свойствам. СФХТ, **4**, 13 (1991) 586-593.
283. Слободин Б. В., Остапенко И.А. Фотиев О.А. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$. Журн. Неорг. Химии, **37**, 2 (1992) 571-577.
284. Черняев С.В. Кудра М.М., Можаяев А.П. Катионная и кислородная нестехиометрия висмутсодержащих ВТСП. Журн. Неорг. Химии, **38**, 4 (1993) 571-577.
285. Endo U., Koyama S., Kawai T. [Composition Dependence on the Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O](#). Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L 190.
286. Кононюк И.Ф. Ваисюк В.В., Махнаг М.В. Зонов Ю.Г. Температура и продолжительность отжига. СФХТ, **2**, 17 (1989) 75.
287. Chaviza E., Eckudero R., Kiod-Iara D., Leon L.M. Phys Rev. B, **38** (1988) 9272.
288. А.В. Дубровицкий., Е.Ф. Макаров., М.Н. Макова., В.А. Маржанов., В.Н. Тоников. - Синтез фазы с $T_c=110\text{K}$ сверхпроводящей керамики состава Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O . СФХТ, **4**, 15 (1991) 1024-1031.
289. Ефимов и др. Свойства неорганических соединений. Л. Химия, 1983, с. 392.
290. T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, and K. Ogawa, "Growth of the 2223 Phase in Lead Bi-Sr-Ca-Cu-O System Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L 2055.
291. Кравченко В.С., Романенко А.И., Потапова О.Г., Разлевинская О.В., Куропятник И.Н. - Особенности синтеза и сверхпроводящие св-ва фазы 2223 в системе Bi(M)-Sr-Ca-Cu-O . (M=Pb, Pb-Ba, Pb-Al, Pb-Sb). Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. 1 (1990) 85-93.
292. Sunshne S.A., Siegrist T. Scheemeyer V.F. at al. Phys. Rev. B., **38**, 11(1988) 893.
293. Kawai T., Kawai S., Tanaka S. Effect of Ba Addition on the Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors. Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 12, (1988) L 2296-L2299.
294. А.Г.Шнейдер., Ю.С. Булышев., А.И.Селявко. Влияние режимов термообработки и компонентного состава на соотношение фаз в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O . СФХТ, **4**, 15 (1991) 1003-1005.
295. Оськина Е.Е., Солдатов Е. А., Третьяков Ю.Д., Кравчук А.И. Взаимодействие $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с углекислым газом и водой. "Физико-химия и технология ВТСП материалов".- Труды I Всесоюзного совещания., "Наука", 1989 с. 443.
296. Н.Н. Олейников, Е.А. Еремина, Ю.Д. Третьяков., М. А. Колотырнина. Влияние паров воды на процессы деградации керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. "Физико-химия

- и технология ВТСП материалов".- Труды I Всесоюзного совещания., М., "Наука", 1989. 439-440.
297. M.F. Barba, P. Ortega, E. Sair J.S., Hoya. Degradation of YBaCuO and YBaCuO_y composites by water. J. Mat. Letters, 10, 14-5 (1990) 149-152.
298. Kaneko K., Ihara H., Hizabayashi M. e.a. Jap. J. Appl. Phys., **26**, 15 (1987) 7314-7315.
299. Z. Daxin, X. Mingshan, Zh. Ziging. Y. Shubin. Hydrolitic and Deliquescent properties of Superconducting Y-Ba-Cu Oxide Solid states Comm., **65**, 5 (1988) 339-341.
300. Narottam P., Basel and ann. L. Sankuhl. Chemical durability of high-temperature superconductors YBa₂Cu₃O_{7-x} in aqueous environments. J. Appl. Phys. Lett., 2, 14 (1988) 323-325.
301. М.А. Калинина, М.Г. Деган, П.А.Тихонов и др. Исследование процессов гидратационного старения керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}. СФХТ, , 3, 19 (1990) 432.
302. Nazita N., Ieng S. Nigashida K. Proc. Int. Seminar Materials Research Science. Tokyo. 1988. p.17.
303. Оськина Е.Е., Солдатов Е. А., Третьяков. Кинетические особенности начальной стадии взаимодействия Y-Ba₂-Cu₃O_{7-x} с парами воды и углекислым газом. СФХТ, 4, 5 (1991) 1032-1039.
304. He Z. H., Chen Z. Y.,Xiao L.S. J. Appl. Phys., 64, 17 (1988) 3589-3592.
305. А.Г. Шнейдер, А.И. Сиявко, Л.С. Бабакина. Последовательность образования кристаллических фаз в системе Bi₂Sr₂CaCu₂O_x при твердофазном синтезе. СФХТ, 4, 13 (1991) 594-597.
306. L. S. Topchyan et. al., Irradiation effects on the La-Ba-Cu-O compounds. Preprint FTT-4, November 1988.
307. S. Glenis, G.Choi, C.L. Lin, and Mihalisin. Oxygen dependence of the Josephson weak link effect, specific heat, and the transition temperature of YBa₂Cu₃O_x. J. Appl. Phys., 79, 8 (1996)5873-5875.
308. В.М.Пан. Критические токи в высокотемпературных сврхпроводниках. – ЖВХО им. Д.М.Менделеева, 34, 4 (1989) 509-518; Ю.Д.Третьяков. Химия и технология ВТСП – основные направления развития. - ЖВХО им. Д.М.Менделеева, 34, 4 (1989) 436-445.
309. S. Hansen, J.Otamiri, J.-O. Bovin, A.Anderson. Oxidation catalysis in YBa₂Cu₃O_{6+x}. Nature, 334 (1988) 143-145.
310. M.A.Pena, J.L.G.Fierro. Chemical Structure and Performance of Perovskite Oxides. Chem. Rev., 101 (2001) 1981-2017.

311. Тагиев Д.Б., Миначев Х.М. Каталитические свойства цеолитов в реакции окисления. – Успехи химии, 50, 11 (1981)1929-1959.
312. Okamura F.P., Sueno S., Nakai I., Oho A. Proc. Jap. Acad. B., 1987, v.63, 16, p.165-170;
313. J.X. Zang, G.M. Lin et al. An investigation of the migration of oxygen deficiencies in the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. J. Phys. Condens. Matter. 1989.V. 4535, 139, p.6939-6950.
314. Роберт Дж. Кава. Новые сверхпроводящие керамики. В мире науки. 1990, 110, с. 16-24.
315. Vigiazaghaven R. Mohan Ram R., A., Ganapathi L., Rao C. N. R. Modern Phys. Lett., 1988 v.2. 13-4, p.629-634.
316. P. Karen and A. Kjekshus. Phase diagrams for the $YBa_2Cu_3O_7$ family-anno 1996. J. of Thermal Analysis. Vol. 48, (1997) 1143-1227.
317. Xiao G. e.a. Phys. Rev. Lett. 1988 v.60, 114, p.1446-1449.
318. He Z. H., Chen Z. Y.,Xiao L.S. J. Appl. Phys., 1988, v.64, 17, p.3589-3592.
319. T.M. Rice. Condensed Matter Europhysics news, **29**, 15 (1998) 182.
320. Ш.И Сидамонидзе, К.Г. Тохадзе. Каталитическая ароматизация циклогексана и н-парафинов на металлооксидной керамике типа Y-Ba-Cu-O. Изв. АН Грузии, сер.хим., 19, 2 (1993) 413-416.
321. Ш.И Сидамонидзе, К.Г. Тохадзе. Термодесорбция углеводородов с металлооксидной керамике типа Y-Ba-Cu-O. Изв. АН Грузии, сер.хим., 13, 3 (1993) 891-894.
322. Adrian J.C., Smith J.M. – J.Catalysis, 18 (1970) 57.
323. Миначев Х.М., Дмитриев Р.В., Исаков Я.И., Бронников О.Д. Взаимодействие дейтерия с поверхностными гидроксильными группами, водородом и водой на цеолитах типа Y и морденита. Кинетика и катализ, **12**, 13 (1971) 712-719.
324. Парбузин В.С., Гульянц В.В. Каталитическая активность сврхпроводящей керамики типа Y-Ba-Cu-O в реакции H-D обмена молекулярного водорода. Ж. физ. химии, **63**, 11 (1989) 3135-3137.
325. Беренцвейг И.И., Лагуткина О.И., Шабатин И.П. Y-Ba-Cu-Оксидные системы как катализаторы реакции окисления монооксида углерода. Кинетика и катализ, **33**, 5-6 (1992) 1174.
326. Klissurski B., Pesheva J. New Developments in Selective Oxidation. 1989.P. F31.
327. ი. დავითულიანი. $YBaCuO$ და $BiSrCaCuO$ ტიპის ზოგიერთი მაღალტემპერატურული ზეგამტარის სინთეზი და ფიზიკო-ქიმიური კვლევა. საკანდ. დის., თბილისი, 1999.

328. Venuto P.B. and Landis P.S. Organic catalysis over Crystalline Alumosilicates. – *Advances in Catalysis: Acad.Press., New York*, **18** (1968) 259-366.
329. R.A. van Santen. Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films. *Nato Asi Series. Applied Science*. 1997, 371-393.
330. Е.А.Антипов, Л.Н.Лыкова, Л.М.Ковба. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов. *ВХО им.Д.И. Менделеева*, **34**, 4 (1989), 458-467.
331. М.В.Красильников. Исследование разложения спиртов на окиси иттрия. Ав-т дисс.на соис.уч.ст.канд.хим.наук, Москва, 1966.
332. Maxwell J.E. and de Boer J.J. Crystal Structure of Hydrated and Dehydrated Divalent-Copper-Exchanged Faujasite. – *J.Phys. Chem.*, **79**, 17 (1975) 1874-1879.
333. А.А.Мурадян, Т.А.Гарибян, М.Г.Арутюнян. Исследование методом ЭПР процесса взаимодействия CO, CO₂ и их смесей с кислородом с YBa₂Cu₃O_{7-x} и Ca₂Sr₂Bi₂Cu₃O_{10-x}. *Кинетика и катализ*, **33**, 3 (1992) 605-610.
334. D. Shaltiel et al., *Physica C***158**, (1989) 424.
335. S..K. Misra et al., *Solid State Commun.*, **81** (1992) 503.
336. Y.H. Hayashi et al., *Physica*, **B165-166** (1990) 1317.
337. M.D.Sastry. Evidence of Cu³⁺ in YBa₂Cu₃O_{7-δ} from ESR measurements. *Physica*, **B151**(1988) 513.
338. Juh Tzeng Lue. Electrone spin resonance studies of Ag-, Eu-, and Cu-doped Y-Ba-Cu-O high-T_c superconductors. *Phys. Rev. B***38** (1988) 4592.
339. გ. ქარჩავა. სწრაფი ნეიტრონების მცირე დოზებით დასხივების გავლენა მაღალტემპერატურული ზეგამტარული YBa₂Cu₃O_{7-δ} ნიმუშების ფიზიკურ თვისებებზე. საკანდ. დის. თბილისი, 2003.
340. N.Guskos, G.P.Triberis, W.Likodimos, A.Kondos. A.Koufoudakis, C.Mitros, H.Gamari-Seals and D. Niarchos. *Phys. Stat. Sol. (b)* **164** (1991) K105.
341. N.Guskos, G.P.Triberis, M. Calamiotou, A.Koufoudakis, C.Mitros, H.Gamari-Seals and D. Niarchos. *Phys. Stat. Sol. (b)* **163** (1991) K89.
342. R.N. de Mesquita. ESR experiments and spegra simulations in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ and BaCuO_{2+x}. *Phys. Rev.* **B39** (1989) 6694.
343. Yu J.T., Hwong J.G., Isai C.- C., Lii K.H. *Solid State Commun.* **77**, 2 (1989) 683.
344. Jones R. *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 4 (1990) 663.

345. Минин В. В., Нефедов В.И. Экспрессное определение относительного количества сверхпроводящей фазы ВТСП с помощью спектрометра ЭПР. Журн. неорган. химии. **35**, 2 (1990) 405-407.
346. С. В. Черняев, М.М. Кудра, А.П. Можаяев. Катионная и кислородная нестехиометрия висмутсодержащих ВТСП. Журнал Неорганической химии, **38**, 4 (1993) 571-577.
347. Л.Г.Ахалбедашвили, М.Г.Алапишвили, И.П.Давитулиани, Н.П.Кекелидзе, Д.Г.Петвиашвили, Ц.Г.Саришвили. Каталитическая активность высокотемпературных сверхпроводников состава Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O в окислительном дегидрировании метанола. Журнал физической химии. **75**, 10 (2001) 1771.
348. А.Г.Мержанов, Ю.Н.Баранов, И.П.Боровинская, С.В. Лысиков, Ю.Г. Морозов, М.Д. Нерсесян. Термодеструкция СВС-ВТСП. СФХТ, **3**, 6 (1990) 1111-1120.
349. Л.Форни, Ч.Олива, Ф.П.Ватти, Н.А.Синицына, С.В.Сорочкин, А.В.Моев, А.В.Вишняков. Свойства катализаторов на основе купратов металлов. Журнал физической химии, **67**, 8 (1993) 1600-1606.
350. Саков Д.М., Липсон А.Г., Саунин Е.И., Кузнецов В.А., Громов В.В., Торопов Ю.И. Активные центры на поверхности сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Журнал Физической химии, **65**, 5 (1991) 1214-1220.
351. Mortier W.J., Schoonheydt R.A. Prog. Solid State Chem. **16** (1985) 1.
352. Larsen S.C., Aylor A., Bell A.T., Reiner J.A. J. Phys. Chem., **98** (1994) 11533.
353. Giamello E., Murphy D., Magnacca G., Morterra C., Shioya Y., Nomura T. J. Catal. **136** (1992) 510.