

УДК 541.128.3 + 543.422.27

РЕАКЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ КАК МЕТОД ВВЕДЕНИЯ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ

© 1992 г.

Кучеров А.В., Слинкин А.А.

Показано, что реакция в твердой фазе может быть использована для введения в ВК-цеолиты одного или нескольких поливалентных катионов переходных металлов, большинство из которых не удается ввести в эти матрицы другими методами. Проанализировано влияние различных факторов на процессы стабилизации катионных частиц в каналах цеолитов. Показано, что получаемые на основе пентасилов системы с дискретными изолированными центрами являются уникальными объектами для поиска зависимости катализических свойств катиона переходного элемента от локальной структуры центра. Отмечается, что твердофазное модифицирование пентасилов позволяет получить высокоактивные и стабильные катализаторы полного окисления алканов и разложения оксидов азота.

Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1687
II. Методика проведения обмена в твердой фазе и методы исследования получаемых образцов.....	1688
III. Введение ионов переходных элементов в катионные позиции ВК-цеолитов по реакции в твердой фазе	1689
IV. Роль газовой среды и анионного фрагмента соли в твердофазном обмене в ВК-цеолитах.....	1712
V. Катионы переходных металлов в матрице H-ZSM-5 как изолированные катализические центры.....	1713
VI. Заключение.....	1716

I. ВВЕДЕНИЕ

Введение различных ионов в цеолиты является одним из методов модифицирования их адсорбционных и катализических свойств, что обуславливает большой интерес к проблеме. Для широкопористых цеолитов, например типа фожазита, универсальным методом введения любых ионов в катионные позиции является обмен из жидкой фазы (обычно из водных растворов). Результаты использования ионного обмена для таких цеолитов обобщены в ряде обзоров [1, 2].

Однако для цеолитов типа пентасила возможности метода ионного обмена из жидкой фазы оказываются весьма ограниченными, поскольку размер каналов слишком мал для диффузии многозарядных ионов в сольватных оболочках. Для этого типа цеолитов обмен позволяет вводить лишь однозарядные и некоторые двухзарядные ионы, но не дает возможности ввести в каналы большинство ионов переходных металлов, которые как раз представляют большой интерес с точки зрения окислительно-восстановительных катализических свойств. Для анализа катализических процессов на атомно-молекулярном уровне именно модифицированные ВК-цеолиты представляют уникальную возможность, поскольку в них возможно создание дис-

крайнего набора изолированных центров, структура и строение которых определяются типом решетки цеолита, а пространственное окружение — строением каналов.

ВК-цеолиты обладают высокой термостабильностью каркаса, и это позволяет обратиться к топохимическим методам введения катионов по реакции с различными соединениями переходных металлов в твердой фазе. Анализу именно этого направления исследований, начавшему развиваться лишь в последнее десятилетие, и посвящен данный обзор.

Цель настоящей работы — обобщить данные о введении ионов переходных элементов в ВК-цеолиты по реакции в твердой фазе, а также обсудить природу образующихся окислительно-восстановительных центров и каталитические процессы с их участием. Материал в значительной мере является обзором собственных работ авторов, что связано с нашим приоритетным интересом к рассматриваемой проблеме и проведением систематических исследований начиная с 1984 г.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОБМЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Типичная процедура обмена в твердой фазе является очень простой и заключается в прокаливании механических смесей цеолита с оксидом (солью) переходного элемента в токе инертного газа, в вакууме или на воздухе. Растворимые соединения могут быть нанесены на внешнюю поверхность цеолита более однородно методом "сухой" пропитки, что способствует более быстрому протеканию последующей реакции в твердой фазе.

Температура, при которой процесс обмена в твердой фазе начинает идти с заметной скоростью, зависит от природы катиона и аниона. В достаточно жестких условиях степень обмена достигает максимально возможной для данного цеолита величины, а избыток соединения переходного элемента сохраняется в смеси в виде отдельной фазы.

Для исследования процессов твердофазного обмена с NH_4^+ - или H-формами цеолитов может быть использован целый ряд методов: ИК-спектроскопия, РФЭС, ТГ, анализ выделяющихся в газовую fazу продуктов (HCl в случае хлоридов металлов, H_2O в случае оксидов). Однако для катионов переходных элементов следует особо выделить метод ЭПР как чрезвычайно чувствительный и информативный. Для таких катионов, как Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , данные ЭПР позволяют не только регистрировать процесс диспергирования ионов в цеолитной матрице, но и уверенно судить о координационном окружении изолированных катионов и его изменениях при взаимодействии с различными молекулами.

В начале 1970-х годов получены некоторые интересные результаты, показывающие, что взаимодействие в твердой фазе между цеолитом и солями щелочных металлов может сопровождаться ионным обменом. Так, Рабо с сотр. [3—5] наблюдал замещение остаточных протонов на катионы Na^+ при прокаливании (575—675 К) смесей цеолитов NaY , CaY , BeY и LaY с NaCl . В процессе реакции регистрировалось выделение HCl и резко уменьшалась каталитическая активность цеолитов в реакциях, катализируемых кислотными группами. В ИК-спектрах CaY и LaY после прокаливания с NaCl наблюдалось уменьшение интенсивности линий от кислотных OH -групп. Метод взаимодействия с NaCl в твердой фазе использовался в [3—5] для удаления остаточных кислотных групп в цеолите Y.

В работе [6] при приготовлении образцов для исследования методом ЭПР наблюдалось выделение HCl и стабилизация ионов в катионных центрах цеолитов типа A, X и Y в результате взаимодействия в твердой фазе H-форм этих цеолитов с хлоридами цинка, кобальта, никеля и хрома.

Это направление исследований, связанное с модифицированием кислотно-основных свойств цеолитов солями щелочных и щелочноземельных металлов, было расширено в

последнее время и на ВК-цеолиты (морденит, H-ZSM-5). Детальные исследования в этой области велись группой сотрудников под руководством профессора Карге, полученные результаты обобщены в [7]. В нашем обзоре мы не будем касаться вопросов модификации кислотно-основных свойств цеолитов щелочного элементами, а сосредоточимся на системах с катионами переходных металлов.

III. ВВЕДЕНИЕ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТИОННЫЕ ПОЗИЦИИ ВК-ЦЕОЛИТОВ ПО РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В качестве первых работ, в которых обсуждалась миграция ионов переходных элементов по кристаллам цеолита, наряду с [6] можно указать статьи [8–10], где рассматривались процессы восстановления—реокисления ионообменных цеолитов CuY, CuM и AgY. В [8] для восстановленных в водороде образцов CuY наблюдалось образование кристаллов Cu^0 двух типов: внутри больших полостей цеолита и на внешней поверхности. Реокисление малых кристаллов Cu^0 протекало легко и сопровождалось появлением Cu^{2+} снова в катионных позициях цеолита. Показано [9], что при восстановлении образцов CuM в каналах морденита не остается ионов Cu^{2+} , а на внешней поверхности формируются частицы Cu^0 диаметром $\sim 200 \text{ \AA}$. Реокисление образцов приводило, однако, не к образованию кристаллов CuO на внешней поверхности, а к миграции ионов Cu^{2+} и их локализации в каналах морденита. Таким образом, было показано, что в Н-формах цеолитов в окислительной атмосфере возможна диффузия с внешней поверхности в катионные позиции. Схожие эффекты наблюдались также в [10], где процесс реокисления AgY можно было рассматривать как реакцию в твердой фазе между Н-формой цеолита и фазой Ag/Ag_2O , локализованной на внешней поверхности кристаллов.

Естественно, что указанные выше работы давали толчок к детальным исследованиям твердофазных процессов в механических смесях ВК-цеолит—оксид (соль) переходного элемента. В первую очередь исследования были проведены на медьсодержащих системах. Это связано с тем, что ион Cu^{2+} (в отличие от большинства ионов переходных металлов) может быть введен в ВК-цеолиты методом ионного обмена. Детальные исследования ионообменных образцов, проведенные в последнее время, дают прекрасную базу для сравнительного анализа.

1. Топохимическая реакция соединений меди с морденитом и пентасилами

В работах [11, 12] детально рассмотрено введение катионов Cu^{2+} по реакции в твердой фазе при 400–800°C между соединениями меди (CuO, основной карбонат меди (OKM), металлическая медь, $CuCl_2$, CuF_2 , $Cu_3(PO_4)_2$, Cu_2S) и различными образцами морденита и пентасилов (табл. 1).

Таблица 1
Образцы, изученные в [11]

Цеолит	SiO_2/Al_2O_3	Обмен Na^+ на H^+ , %	Цеолит	SiO_2/Al_2O_3	Обмен Na^+ на H^+ , %
NaM	10	0	Пентасил-140	140	95
HNaM	10	50	Пентасил-280	280	95
HM	10	95	Аморфный алю- мосиликат ($S = 360 \text{ m}^2/\text{г}$)	14	—
HNa-ZSM-5*	69	40			
H-ZSM-5	69	95			

*Получен выжиганием органических катионов из образца с 40%-ным дефицитом Na^+ .

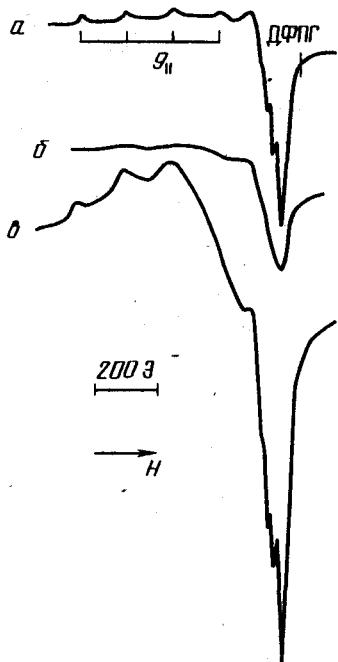


Рис. 1

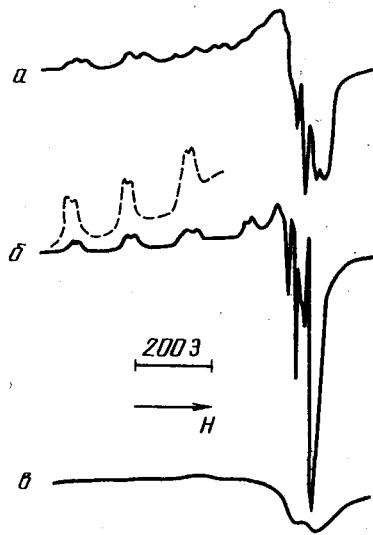


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР при 20°C смеси [HM + OKM], прокаленной на воздухе [11]

а — 550°C, 1 ч, образец откачен при 20°C; *б* — пуск воздуха; *в* — 700°C, 1 ч + 800°C, 1 ч, образец откачен при 20°C

Рис. 2. Спектры ЭПР при 20°C смеси [H-ZSM-5 + Cu⁰], прокаленной на воздухе [11]

а — 550°C, 1 ч, образец откачен при 20°C; *б* — 800°C, 1 ч, образец откачен при 20°C; *в* — пуск воздуха

На рис. 1 представлены спектры ЭПР ионов Cu²⁺ в смеси [HM + OKM], прокаленной при различных температурах. Напуск воздуха при 20°C ведет к обратимому уширению линий СТС в спектрах и исчезновению расщепления на перпендикулярной компоненте (рис. 1, *б*). При окислительном прокаливании смеси [HM + Cu⁰] наблюдается схожая картина формирования сигналов ЭПР. Отличие заключается лишь в том, что после обработки в течение часа при 550°C сигнал ЭПР слабее спектра на рис. 1, *а* в ~5 раз (при полном совпадении СТС), однако увеличение температуры до 700°C приводит к значительному росту интенсивности сигнала, а после термообработки в течение часа при 800°C сигнал для смеси [HM + Cu⁰] как по форме, так и по интенсивности совпадает с сигналом для [HM + OKM] (рис. 1, *в*).

Необходимо отметить отсутствие качественных различий в процессах, сопровождающих окислительное прокаливание смесей цеолитов с OKM, CuO и Cu⁰. Естественно, что во всех трех случаях реакция идет с оксидом меди(II), быстро образующимся при температурах опытов как из OKM, так и из Cu⁰. Однако на скорость процессов заметно влияет дисперсность фазы CuO. В наиболее неоднородной системе, когда используется порошок Cu⁰ с размерами частиц в десятки микрон, скорость формирования изолированных ионов, дающих сигнал ЭПР, оказывается существенно ниже. Принципиально важно, однако, что прокаливание различных смесей в достаточно жестких условиях ведет к достижению некоторой предельно возможной для данного образца цеолита интенсивности сигнала ЭПР от диспергированных ионов Cu²⁺.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР Cu^{2+} [11]

Образец	Температура прокаливания, °C	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}, \text{Э}$	$A_{\perp}, \text{Э}$
HM + CuO	550	2,325	2,055	144	19
HNa-ZSM-5 + CuO	550 и 800	2,37	2,075	135	—
H-ZSM-5 + CuO	550	2,33	2,07	142	17,5
		2,27	2,045	175	29
H-ZSM-5 + CuO	800	2,31	2,06	153	
		2,29	2,05	156	23
H-ZSM-5 + CuF_2 или $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	500 и 700	2,31		153	
		2,29		156	
		2,37		120	
		2,38		120	

Прокаливание смеси [NaM + ОКМ] при 550—800 °C на воздухе не сопровождается появлением сигналов ЭПР от Cu^{2+} , т.е. обмен Na^+ на Cu^{2+} не идет, и для стабилизации ионов Cu^{2+} необходимы протонные центры.

Сигналы ЭПР, возникающие при прокаливании на воздухе смеси [H-ZSM-5 + Cu^0], приведены на рис. 2. СТС сигнала ЭПР (рис. 2, б) не меняется и интенсивность не расщепляется при увеличении времени термообработки при 800°C до 4 ч. Пуск O_2 на образец при 20°C вызывает резкое обратимое уширение линий в спектре ЭПР от Cu^{2+} (рис. 2, в).

Сигналы ЭПР, появляющиеся при прокаливании HNa-ZSM-5 с CuO, отличаются параметрами (табл. 2), а максимальная интенсивность сигнала ЭПР от Cu^{2+} в этом случае заметно меньше, чем для H-ZSM-5. Значит, присутствующие в цеолите катионы Na^+ блокируют центры, способные связывать катионы Cu^{2+} в H-ZSM-5.

Взаимодействие CuO с образцами пентасила с различными модулями сопровождается появлением спектров ЭПР, практически совпадающих по форме, но отличающихся предельной интенсивностью. Наблюдается линейная зависимость интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} от содержания алюминия в цеолите, четко подтверждающая вывод о локализации Cu^{2+} в местах катионных вакансий, образуемых решеточным Al^{3+} .

Прокаливание смеси H-ZSM-5 с безводным CuCl_2 в вакууме при 400°C в течение 30 мин сопровождается появлением спектра ЭПР от Cu^{2+} (рис. 3, а). Обработка смеси при 550°C в течение часа вызывает значительный рост интенсивности сигнала. Прокаливание при 800°C в течение часа на воздухе приводит к формированию сигнала, представленного на рис. 3, б. Термообработка в вакууме при 550—800°C смесей H-ZSM-5 с CuF_2 и $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ также приводит к появлению сигналов ЭПР от изолированных ионов Cu^{2+} . Напуск воздуха ведет к обратимому уширению линий в спектрах ЭПР. По данным рентгеновского анализа не обнаруживается разрушения каркаса цеолита при прокаливании H-ZSM-5 с CuF_2 при 800°C в течение двух часов. В табл. 2 приведены параметры спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в образцах, исследованных в [11, 12].

Анализ полученных результатов существенно облегчается возможностью подробных сопоставлений с данными для медьсодержащих цеолитов, подготовленных из тех же образцов ионным обменом и подробно изученных в [13, 14], а также с данными для CuH-ZSM-5 [15, 16]. Очевидно, что прокаливание сильно неоднородных механических смесей H-форм морденита и пентасила с CuO сопровождается значительным диспергированием и миграцией части ионов Cu^{2+} в каналы цеолитов. При этом локализация ионов в мордените и пентасиле происходит в тех же катионных позициях, которые характерны для соответствующих образцов, полученных ионным обменом. Так, сигнал ЭПР (рис. 1, а), возникающий при прокаливании HM с ОКМ в достаточно мягких условиях, практически совпадает со спектром ионообменного образца CuHM с малой

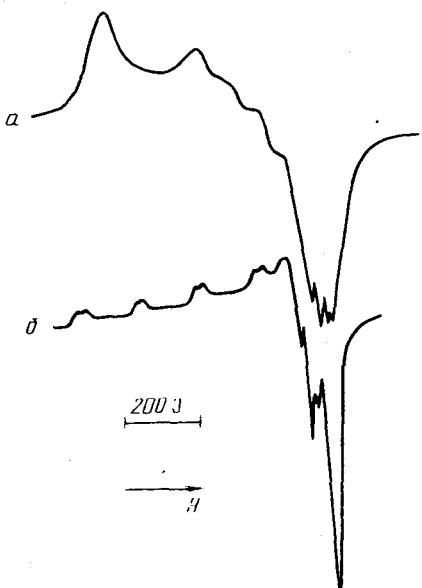


Рис. 3. Спектры ЭПР при 20°С смеси HZSM-5 с CuCl₂, прокаленной в вакууме [12]

a — 400°C, 30 мин; b — 800°C, 1 ч

степенью обмена (1 ион Cu²⁺ на 3 элементарные ячейки (э.я.)), где практически вся введенная медь локализована в виде изолированных ионов в координации квадратной пирамиды. Уширение компонент спектра ЭПР ионов Cu²⁺ за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами O₂, входящими в первую координационную сферу, свидетельствует о 100%-ной дисперсности катионов Cu²⁺ в каналах цеолита. С увеличением жесткости термообработки НМ с CuO растет интенсивность спектра ЭПР и меняется его форма, что свидетельствует о взаимодействии между ионами Cu²⁺. Спектр, представленный на рис. 1, в, характерен для слабых ассоциатов взаимодействующих ионов Cu²⁺ и по форме и интенсивности идентичен спектру ЭПР обменного образца CuHM, содержащего два иона Cu²⁺ на одну элементарную ячейку. Таким образом, картина изменений сигналов ЭПР, сопровождающая взаимодействие НМ и CuO в твердой фазе, оказывается идентичной картине, наблюдаемой при увеличении концентрации в НМ обменных катионов Cu²⁺. Итак, по мере миграции ионов Cu²⁺ в НМ происходит сначала их локализация в виде изолированных катионов, затем с нарастанием их количества в каналах формируются слабые ассоциаты, причем достигается предельно возможная концентрация (несмотря на большой избыток CuO на внешней поверхности).

Для сопоставления количеств Cu²⁺, вводимых в морденит разными способами, в [12] было рассмотрено окислительное прокаливание смеси ОКМ с ионообменным образцом CuHM, имеющим максимальную степень обмена. Оказалось, прокаливание при 700—800°C не сопровождается ростом интенсивности сигнала ЭПР от Cu²⁺. Следовательно, предельное количество катионов Cu²⁺ для морденита существенно не зависит от способа введения, а определяется числом доступных мест локализации, причем это число достигает лишь половины полной катионной емкости.

Для цеолитов типа пентасил обменом в водной среде может быть введено ~ 20% Cu²⁺ от количества алюминия в решетке, причем после прогрева при 500°C вся медь локализуется в виде изолированных координационно-ненасыщенных катионов двух типов в координациях квадратной пирамиды ($g_{\parallel} = 2,31$; $A_{\parallel} = 155$ Э) и плоского квадрата ($g_{\parallel} = 2,27$; $A_{\parallel} = 175$ Э). С увеличением температуры прокаливания до 800°C сохраняются два типа локализации (квадратные пирамиды, отличающиеся степенью искажения в сторону плоского квадрата). Полученные при прокаливании механических смесей спектры ЭПР (рис. 2, а, б) полностью совпадают со спектрами катионов Cu²⁺ в

обменном образце CuH-ZSM-5, прокаленном соответственно при 550 и 800°C. Однаково резко проявляется влияние O₂ на СТС спектров ЭПР как обменного образца, так и прокаленных механических смесей.

Таким образом, и в случае пентасила можно заключить, что диффузия ионов Cu²⁺ с внешней поверхности приводит к их локализации в катионных позициях, характерных для обменных образцов. Несмотря на большой избыток CuO на внешней поверхности пентасила, количество атомарно диспергированных ионов Cu²⁺ достигает постоянной величины, а образования ассоциатов не происходит. Максимальная степень заполнения катионных вакансий в H-ZSM-5 диффундирующими с поверхности ионами Cu²⁺ оценена в [12] 30—40% от полной емкости. Окислительное прокаливание смеси ионообменного образца CuH-ZSM-5 (20% обмена) с ОКМ при 700—800°C сопровождается увеличением интенсивности сигнала ЭПР от изолированных ионов Cu²⁺ в ~1,5 раза, что также свидетельствует об увеличении степени обмена до 30%. Таким образом, в случае пентасила взаимодействие в твердой фазе позволяет несколько увеличить степень обмена по сравнению с ионным обменом в водной среде.

Следует подчеркнуть полную идентичность ионообменных образцов и образцов, приготовленных прокаливанием механических смесей с CuO, по отношению к адсорбции различных веществ из газовой фазы. Все изменения в координации изолированных ионов Cu²⁺ оказываются абсолютно идентичными для образцов этих типов. Это относится как к адсорбции сильных лигандов (NH₃, пиридин, C₃H₆ [17, 18]), так и к эффектам, вызываемым физической адсорбцией гексана и ксенона [19, 20].

2. Изменения лигандного окружения Cu²⁺ при адсорбции различных молекул в H-ZSM-5

Число состояний, в которых находятся катионы Cu²⁺ в цеолите ZSM-5, зависит от условий термической обработки и концентрации катионов Cu²⁺ в цеолите. В [15] катионы Cu²⁺ вводили ионным обменом в цеолит NaH-ZSM-5, полученный разложением в вакууме при 600°C NaTPA-ZSM-5. После обмена цеолит содержал примерно один катион Cu²⁺ на 10³ тетраэдр. Дегидратация этого цеолита при 400°C привела к появлению сигнала ЭПР от ионов Cu²⁺, находящихся только в одном состоянии ($g_{\parallel} = 2,310$; $g_{\perp} = 2,052$; $A_{\parallel} = 172 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹). Концентрация катионов Cu²⁺ в этом цеолите составила 1 катион на 10 э.я. По данным [16] в 10 э.я. цеолита находилось ~6 катионов Cu²⁺ и в спектре ЭПР образца, дегидратированного в вакууме при 400°C, удалось выделить три сигнала, соответствующие трем состояниям катиона Cu²⁺ ($g_{\parallel}^1 = 2,31$; $A_{\parallel}^1 = 164 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $g_{\parallel}^2 = 2,30$, $A_{\parallel}^2 = 163 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $g_{\parallel}^3 = 2,27$;

$A_{\parallel}^3 = 176 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹). Дегидратация в вакууме при 550°C приводит к исчезновению одного из состояний ионов Cu²⁺, а два оставшихся состояния практически не отличаются по параметрам спектров ЭПР ($g_{\parallel}^1 = 2,31$, $A_{\parallel}^1 = 170 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $g_{\parallel}^2 = 2,30$, $A_{\parallel}^2 = 175 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹). В работах [11—14, 19—20] содержание катионов Cu²⁺ в H-ZSM-5 достигало ~1 катион на 1 э.я. и в цеолите присутствовали два типа катионов Cu²⁺ (см. табл. 2), причем образцы, полученные обменом и по реакции в твердой фазе, были идентичны.

Необходимо обратить внимание на важный аспект поведения ионов Cu²⁺ в цеолите H-ZSM-5 в процессе вакуумной тренировки. В [16] указывается, что тренировки образца в течение 3 ч в вакууме при различных температурах сопровождаются значительным уменьшением интенсивности сигнала ЭПР. Если же образец непосредственно перед вакуумированием был подвергнут окислительной термообработке, такой эффект не наблюдался [11—14]. Не исключено, что уменьшение интенсивности обусловлено наличием в образце небольших количеств адсорбированных органических

примесей. Судя по данным, приведенным в [16], окислительная обработка образца до его вакуумной тренировки не наблюдалась.

Адсорбция NH_3 при 20°C не приводила к значительному изменению A_{\parallel} в [17, 18] и при этом в отличие от [15, 16] в области g_{\perp} не наблюдалось расщеплений от взаимодействия с ядерным спином атомов координированных молекул NH_3 . Это может быть обусловлено стерическими затруднениями при взаимодействии молекул NH_3 с катионами Cu^{2+} , локализованными в ZSM-5 [16], причем стерические затруднения, вероятно, возрастают с увеличением концентрации катионов Cu^{2+} в цеолите [15]. Два типа катионов Cu^{2+} по данным [16, 17] по-разному взаимодействуют с NH_3 . Взаимодействие Cu^{2+} в цеолите ZSM-5 с пиридином более затруднено по сравнению с NH_3 [16]. В соответствии с этим и меньше меняются параметры спектра ЭПР катионов Cu^{2+} [17, 18], а также в области g_{\perp} не наблюдается компонент СТС от взаимодействия с ядерным спином атома азота.

Интенсивно протекает взаимодействие молекул $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ с катионами Cu^{2+} в ZSM-5 [17, 18], причем, видимо, оба типа катионов Cu^{2+} участвуют в этом взаимодействии с образованием двух типов комплексов, содержащих, вероятно, разное количество молекул $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ в координационной сфере [15]. Несколько адсорбционных комплексов с разным количеством молекул возникает и при взаимодействии CH_3OH с Cu^{2+} в цеолите ZSM-5. Характерно, что тенденция изменения g_{\parallel} и A_{\parallel} при взаимодействии катионов Cu^{2+} с молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и CH_3OH (увеличение g_{\parallel} и уменьшение A_{\parallel} по сравнению со значениями этих величин для катионов Cu^{2+} в исходном образце) аналогична изменению этих параметров при гидратации катиона Cu^{2+} [15] и подтверждает протекание процесса комплексообразования с выходом комплексов в прямой канал или в места пересечения каналов.

Использование в [15, 16] наряду с ЭПР импульсной спин-эхо-спектроскопии позволило существенно дополнить информацию о стереохимии парамагнитных комплексов Cu^{2+} в H-ZSM-5.

Авторы работы [15] считают, что в исходном гидратированном образце Cu^{2+} координирован октаэдрически с 6 молекулами воды и этот комплекс локализован в пересечении каналов. Откачка при 20°C оказывается достаточной для удаления трех молекул воды, активация при 400°C приводит к полному удалению H_2O и образованию частиц Cu^{2+} с ограниченной доступностью из большого канала цеолита, т.е. находящихся в пятичленном кольце. Адсорбция полярных молекул (H_2O , NH_3 , пиридин, спирты) вызывает быструю миграцию Cu^{2+} в позиции в больших каналах и образование комплексов Cu^{2+} , координированных с двумя молекулами CH_3OH , тремя молекулами $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или пиридина, четырьмя молекулами аммиака. Этилен и бензол как неполярные молекулы значительно хуже взаимодействуют с Cu^{2+} .

Из факта отсутствия модуляции на ^{27}Al в спектрах спин-эхо следует, что катионы Cu^{2+} не локализованы предпочтительно на отрицательно заряженных элементах решетки AlO_2^- (расстояние Cu—Al не менее 6 Å). В [15] отмечается, что концентрация Cu^{2+} в цеолите может играть важную роль в образовании различным образом координированных ионов Cu^{2+} . Например, в [16] для образца, содержащего в 7 раз больше меди, были обнаружены 2 типа частиц после вакуумирования при 20°C . Также найдено, что при адсорбции пиридина образуется комплекс Cu^{2+} с двумя, а не тремя молекулами.

По данным [11—14] не только малая концентрация меди в цеолите, но и присутствие в нем натрия должно влиять на координацию и локализацию Cu^{2+} . Ионы Na^+ в цеолите прочно занимают большинство мест, блокируя их от координации с Cu^{2+} , чего удается избежать только при работе с исходной H- или NH_4 -формой ZSM-5.

Этот вывод подтвержден в [16], где проведено сопоставление способности Cu^{2+} в H-ZSM-5, Na-ZSM-5, K-ZSM-5 и Ca-ZSM-5 образовывать комплексы с метанолом и этианолом. Делается вывод, что эта способность зависит от присутствия второго

катиона и предполагается, что в H-ZSM-5 образуются комплексы с 4 молекулами, тогда как в других образцах — с 3 молекулами спиртов. Кроме того, для Cu^{2+} в чистом H-ZSM-5 приводятся параметры спектра ЭПР, близкие к таковым в [11—14] ($g_{\parallel} = 2,27$, $A_{\parallel} = 180 \text{ Э}$; $g_{\perp} = 2,05$) и заметно отличающиеся от параметров спектров ЭПР Cu^{2+} в цеолите, содержащем Na^+ (см. табл. 2).

3. Физическая адсорбция *n*-гексана и ксенона

При изучении взаимодействий изолированных катионов Cu^{2+} с различными молекулами в каналах ZSM-5 было обращено внимание на то, что не только иенасыщенные и полярные молекулы оказывают влияние на координацию Cu^{2+} , но и адсорбция *n*-гексана сопровождается измеримыми изменениями в спектрах ЭПР. Подробный анализ эффектов, вызываемых физической адсорбцией алканов (*n*-гексан) и инертных газов (Ar , Xe) в каналах CuH-ZSM-5, проведен в [19, 20]. Сигнал ЭПР исходного CuH-ZSM-5, прокаленного при 800°C , представлял собой суперпозицию двух спектров от изолированных ионов Cu^{2+} : $g_{\parallel}^1 = 2,30$, $A_{\parallel}^1 = 159 \text{ Э}$ и $g_{\parallel}^2 = 2,31$, $A_{\parallel}^2 = 156 \text{ Э}$. Перпендикулярные компоненты были разрешены не полностью, однако анализ давал значения: $g_{\perp}^1 = 2,05$, $A_{\perp}^1 = 23,5$ и $g_{\perp}^2 = 2,06$, $A_{\perp}^2 = 22,5 \text{ Э}$. Из полученных величин следовало, что образец содержит два дискретных типа изолированных катионов Cu^{2+} , локализованных в квадратных пирамидах с заметным искажением в сторону плоского квадрата.

Адсорбция аргона (~ 150 мм рт.ст.) на образец CuH-ZSM-5 при 20°C не вызывала измеримых изменений в спектре ЭПР от Cu^{2+} . Напротив, сорбция ксенона (200 мм рт.ст.) сопровождалась заметным и обратимым влиянием на один из двух наборов линий ЭПР.

Сорбция *n*-гексана (20°C , давление насыщенных паров) также сопровождалась изменениями в СТС одного из сигналов ЭПР от Cu^{2+} . Медленное повышение температуры до 200°C при непрерывной откачке ($10^{-6} \text{ мм рт.ст.}$) сопровождалось медленными изменениями в спектре ЭПР от Cu^{2+} и после вакуумирования при 200°C в течение 30 мин наблюдалось практически полное возвращение к исходному спектру ЭПР.

Итак, изменения параметров ЭПР при адсорбции оказались заметными только для одного из двух типов катионов Cu^{2+} ($\Delta g_{\parallel} = 0,03 \pm 0,04$; $\Delta g_{\perp} = 0,01$; $\Delta A_{\parallel} = 9 \pm 12 \text{ Э}$; $\Delta A_{\perp} \sim 3 \text{ Э}$). Таким образом, катионы Cu^{2+} , локализованные в двух дискретных местах, мало различающихся типом координации, значительно различаются по способности взаимодействовать с адсорбированными молекулами ксенона или гексана. Для одного типа ионов изменения координации пренебрежимо малы, тогда как для другого сорбция вызывает заметное ослабление искажения квадратно-пирамидального окружения Cu^{2+} .

Изменения симметрии иона Cu^{2+} в результате образования координационной или ковалентной связи типично для большинства соединений (ненасыщенные и полярные молекулы). Однако трудно представить образование связи между ионами Cu^{2+} и неполярной насыщенной молекулой (гексан) или тем более атомом инертного газа (ксенон). Известно, что сорбция гексана в H-ZSM-5 при 20°C может быть представлена как заполнение каналов жидким углеводородом. Сорбция идет не на определенных центрах, а весь объем каналов заполняется конденсированной фазой. По мнению авторов работ [19, 20], полученные результаты свидетельствуют о некотором геометрическом смещении ионов Cu^{2+} в одном из типов катионных позиций в результате дисперсионного взаимодействия с молекулами (атомами) адсорбата, заполняющими каналы цеолита.

4. Квантово-химических анализ взаимодействия молекул с изолированными катиопами Cu^{2+} в H-ZSM-5

В настоящее время лишь в одной работе рентгенографическим методом установлено положение катиона переходного металла (Ni^{2+}) в цеолите H-ZSM-5 [21]. Установлено существование двух мест локализации: 1) в прямом канале вблизи стенки; 2) внутри элемента $\text{T}_{14}\text{O}_{20}$, состоящего из пятичленных колец. Катион в прямом канале связан только с 3 атомами кислорода в решетке, он обязательно должен иметь внорешеточные кислородные лиганды. Второе место локализации менее доступно и в нем катион имеет 6 решеточных лигандов. Геометрия этого места представлена на рис. 4. Особенности локализации катиона меди проанализированы с помощью квантово-химических расчетов [17, 18]. Оказалось, что компоненты g -тензора g_{qq} , рассчитанные стандартным методом в приближении Стоуна, хорошо согласуются с

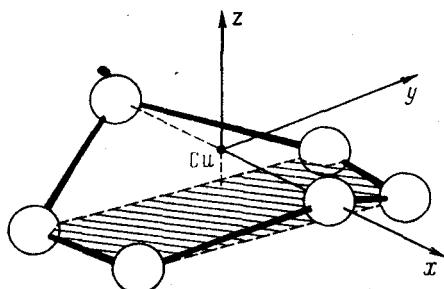


Рис. 4. Кластерная модель $[\text{Cu}^{2+}(\text{O}_b^q)_6]^Q$ изолированного иона Cu^{2+} в структурном элементе H-ZSM-5 [17], определенном по рентгеновским данным работы [21]

компонентами экспериментального спектра. Так, почти равные компоненты g_{11} и g_{22} оказались близки к значению $g_{\perp} = 2,05$, а теоретическая величина g_{33} удовлетворительно совпала с экспериментальным значением g_{\parallel} . Наиболее интересным результатом оказалось, однако, что малые смещения иона Cu^{2+} в рассматриваемом хелатном узле могут вызывать резкие изменения параметров g -фактора. Даже пренебрежимо малое смещение иона $\Delta z = 0,01 \text{ \AA}$ должно приводить к заметным изменениям компонентов g_{qq} (особенно g_{33}). Необходимо отметить и резкую зависимость расчетных параметров спектра ЭПР от изменения донорно-акцепторных свойств лигандного окружения Cu^{2+} при $\Delta z = 0$.

Квантово-химические расчеты компонент g -тензора [17, 18] позволили также оценить взаимодействие Cu^{2+} в центре (см. рис. 4) с аммиаком. Параметры ЭПР комплексов с 1 или 2 молекулами NH_3 , расположенными на оси z под или над ионом Cu^{2+} с типичным расстоянием связи $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$, могут быть легко рассчитаны. Однако отличие расчетных параметров от экспериментальных оказалось чрезвычайно большим. Для комплексов с одной молекулой NH_3 над кластером $g_{11} = 2,003$, $g_{22} = 2,383$ и $g_{33} = 2,493$, а для комплекса с двумя молекулами NH_3 $g_{11} = 2,003$, $g_{22} = 2,057$ и $g_{33} = 2,090$. Значит, либо взаимодействие с аммиаком должно протекать с удалением Cu^{2+} из такого места локализации, либо молекула NH_3 должна локализоваться достаточно далеко от рассматриваемого кластера.

Итак, для части ионов Cu^{2+} в H-ZSM-5 возможна локализация в таких позициях, где параметры ЭПР очень чувствительны как к небольшим геометрическим смещениям иона, так и к малым изменениям донорно-акцепторных свойств лигандного окружения. Таким образом, данные квантово-химического расчета подтвердили возможность того, что слабые эффекты физической адсорбции ксенона или гексана способны вызывать измеримые изменения параметров ЭПР Cu^{2+} , отмечавшиеся выше.

5. Особенности реакции H-ZSM-5 с различными соединениями меди

Из полученных в [11, 12] данных следует, что протонные центры в ВК-цеолитах можно рассматривать как сильные энергетические ловушки для мигрирующих ионов. С этой точки зрения рассматриваемый топохимический процесс можно представить как взаимодействие CuO с кислотой (протонные центры) и образование своего рода "соли" слабого основания и сильной кислоты. Взаимодействие CuO с H-ZSM-5 при 550—800°C в вакууме (10^{-6} мм рт.ст.) протекает точно так же, как и на воздухе, т.е. отсутствие O_2 в газовой фазе не влияет на процесс миграции и локализации ионов Cu^{2+} в H-ZSM-5.

Выше отмечено, что реакция H-ZSM-5 в твердой фазе может идти с различными соединениями. Высокотемпературное взаимодействие H-ZSM-5 в вакууме с $Cu_3(PO_4)_2$, $CuCl_2$ и CuF_2 сопровождается, как и при реакции с CuO, появлением сигналов ЭПР от изолированных ионов Cu^{2+} (см. рис. 3, 4). Однако в этих случаях заметные отличия в СТС спектров ЭПР наглядно демонстрируют влияние аниона, который должен служить внешеточным лигандом для изолированных катионов Cu^{2+} , локализованных в цеолите (см. табл. 2).

Заметная миграция Cu^{2+} при 400°C в смеси $CuCl_2$ с H-ZSM-5 связывается с малой стабильностью решетки $CuCl_2$ ($T_{пл} = 596^\circ C$). Необходимо отметить различия в типах координации Cu^{2+} , обусловленных присутствием разных анионных фрагментов. Так, в прокаленных системах (H-ZSM-5 + CuF_2) или (H-ZSM-5 + $Cu_3(PO_4)_2$) могут быть выделены по крайней мере 4 типа координации. Два из них полностью совпадают с типами координации, характерными для (CuO + H-ZSM-5), а два других соответствуют кристаллическому полю октаэдрической симметрии. Таким образом, можно считать, что значительная доля изолированных катионов Cu^{2+} в каналах цеолита взаимодействует с сильными внешеточными лигандами F^- и PO_4^{3-} .

Изучение взаимодействия H-ZSM-5 с таким соединением одновалентной меди, как Cu_2S [12], позволило заключить, что изолированные ионы Cu^+ также могут мигрировать в катионные позиции цеолита после прокаливания смеси в вакууме, а их последующее окисление приводит к появлению изолированных ионов Cu^{2+} .

Итак, на примере медьсодержащих высококремнистых цеолитов в [11, 12] показано, что термостабильность каркаса ВК-цеолитов и особенности протонных центров в них обеспечивают возможность введения катионов по реакции в твердой фазе. Получаемые образцы полностью идентичны ионообменным, что подтверждается не только физико-химическими исследованиями, но и катализическими данными, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Вслед за исследованиями медьсодержащих ВК-цеолитов в литературе можно выделить целый цикл работ, в которых возможности метода реакции в твердой фазе анализируются на примерах ряда других переходных элементов.

6. Реакции морденита и пентасилов с соединениями хрома

Взаимодействие морденита и пентасилов (см. табл. 1) в твердой фазе при 500—820°C с оксидами хрома подробно изучено в [22—26].

Термообработка механических смесей H-форм цеолитов с CrO_3 и Cr_2O_3 сопровождалась появлением сигналов ЭПР изолированных ионов Cr^{5+} . При прокаливании различных смесей в достаточно жестких условиях интенсивность этих сигналов достигала некоторого предельного значения, которое определялось концентрацией в цеолите кислотных центров. Нагревание смесей с NaM до 820°C не приводило к появлению сигналов ЭПР, характерных для изолированных ионов.

На рис. 5 представлены спектры ЭПР, возникающие при прокаливании на воздухе или в вакууме механической смеси H-ZSM-5 с CrO_3 . Охлаждение образца до $-196^\circ C$ в

вакууме ведет к увеличению интенсивности сигнала (рис. 5, б) без изменения его формы ($\Delta H = 50$ Э, $g_0 = 1,98$). Напуск воздуха при 20°C вызывает резкое, но обратимое уширение сигнала (рис. 5, в).

Для исходной смеси H-ZSM-5 с 1,2 мас. % Cr_2O_3 в спектре ЭПР при 80°C наблюдалась широкая симметричная линия ($\Delta H = 460$ Э), характерная для массивного антиферромагнитного $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Прокаливание смеси на воздухе сопровождалось значительным уменьшением интенсивности этого сигнала от фазы Cr_2O_3 , и одновременно появлялась узкая линия, наблюдавшаяся при 20°C и полностью идентичная спектру ЭПР, представленному на рис. 5, б.

Итак, медь не является исключением и аналогичные процессы миграции и перераспределения ионов в твердой фазе могут быть осуществлены для других переходных металлов.

Полученные в [22—25] результаты однозначно свидетельствуют о локализации ионов Cr^{5+} в H-формах морденита и пентасилов. В пентасилах ионы локализуются в виде изолированных координационно-ненасыщенных катионов, доступных для молекул газовой фазы. Диполь-дипольное взаимодействие с молекулами O_2 при напуске воздуха приводит к резкому обратимому уширению линий СТС спектров ЭПР (см. рис. 5, в).

Следует подчеркнуть важную особенность системы Cr/BK-цеолит: ионы хрома в катионных позициях стабилизируются в пятвалентном состоянии, когда реакция проводится в окислительной среде как с соединениями шестивалентного (CrO_3), так и трехвалентного хрома (Cr_2O_3). Таким образом, стабилизация катионов хрома в матрицах BK-цеолитов делает устойчивым валентное состояние Cr(IV).

В случае BK-цеолитов трудно представить локализацию многозарядных пятвалентных ионов в виде катионов без внешеточных лигандов, поэтому в [23, 24] предполагается, что в катионных позициях пентасила стабилизируются не изолированные ионы Cr^{5+} , а изолированные частицы CrO_2^+ , компенсирующие один нейтральный заряд решетки. В [23, 24] отмечается, что предельная концентрация катионных частиц CrO_2^+ зависит от концентрации в образцах кислотных центров.

Дополнительная СТС в спектрах ЭПР Cr(V) (см. рис. 5) является прямым свидетельством взаимодействия ионной частицы с решеточным ионом Al^{3+} , создающим катионную вакансию [23, 24]. Появление ДСТС отмечалось ранее в [27, 28] для Cr/H—Y. При взаимодействии образцов с NH_3 и пиридином в [23, 24] наблюдалось исчезновение ДСТС и формировалась суперпозиция двух или трех анизотропных сигналов от Cr(V) (рис. 6), т.е. взаимодействие с этими сильными лигандами существенно меняло координационную сферу катионов.

Сам по себе факт расщепления на расположенным вблизи атоме алюминия еще раз подтвердил катионное расположение Cr(V) в цеолите. Однако расшифровка спектра с СТС в [23, 24] не была однозначной, поскольку с формальной точки зрения сигнал ЭПР с ~ 15 компонентами, получаемый в X-области, может быть интерпретирован как расщепление не на одном ядре ^{27}Al , а на двух или трех расположенных рядом атомах алюминия. Хотя такое близкое расположение атомов алюминия в каркасе цеолита ZSM-5 и маловероятно, спектр (см. рис. 5) оставлял возможной данную трактовку. Вопрос решен в [29, 30]: для сопоставления был снят спектр ЭПР того же образца Cr (V)/ZSM-5 в Q-области ($\lambda = 8$ мм), представленный на рис. 7, а. При съемке в Q-области становится значительно более выраженным анизотропный характер спектра. Можно выделить группы линий на параллельных и перпендикулярных компонентах (по 6 линий), несколько различающихся расщеплениями. Из этого спектра следует, что в системе имеет место взаимодействие изолированного катиона Cr^{5+} с одним решеточным ионом Al^{3+} , создающим катионную вакансию. Из небольших величин расщеплений (6—7,5 Э) заключено, что Al^{3+} расположен во второй координационной сфере катиона Cr^{5+} и предложена следующая схема взаимного расположения,

Рис. 5. Спектры ЭПР ионов Cr^{5+} , введенных в H-ZSM-5 по реакции с CrO_3 (20°C) [23]

a — образец прокален 550°C, 1 ч на воздухе и откачен 5 мин при 20°C; *b* — образец прокален при 800°C, 1 ч и откачен 5 мин при 20°C; *c* — пуск воздуха на образец *b*

Рис. 6. Спектры ЭПР при 20°C ионов Cr^{5+} , введенных в H-пентасил-280 [24]

a — образец вакуумирован при 20°C, 5 мин; *b* — после напуска NH_3 ; *c* — после напуска пиридина;
 $[g_{\perp}^1 = 2,00; g_{\perp}^2 = 1,99; g_{\perp}^3 = 1,98; g_{\parallel}^1 = 1,95; g_{\parallel}^2 = 1,93;$
 $g_{\parallel}^3 = 1,91]$

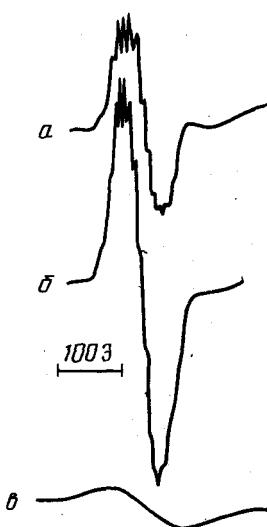


Рис. 5

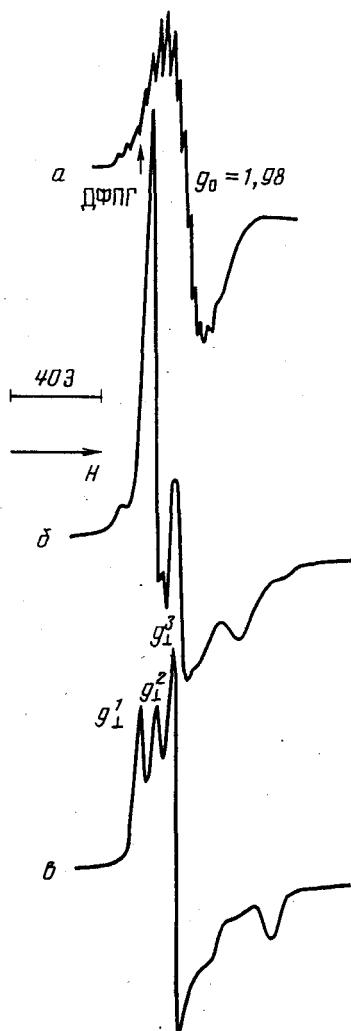
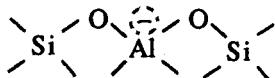
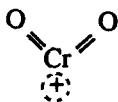


Рис. 6

обеспечивающего взаимодействие неспаренного электрона с ядерным спином ^{27}Al :



Характер распределения катионов хрома в различных валентных состояниях в цеолите типа ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) в зависимости от содержания хрома и условий окислительно-восстановительной обработки был детально исследован в [25, 26] при содержании хрома от 0,8 до 3,5 мас.%. Показано, что на разных стадиях термической обработки пропиточных образцов Cr—ЦВМ, содержащих 0,8 и 1,8 мас.% Cr, катионы Cr^{5+} могут находиться в различном координационном окружении. После пропитки и высушивания на воздухе при 140°C большая часть хрома находится в образцах в виде хроматов. Но уже этой температуры обработки достаточно, чтобы часть катионов Cr^{5+} стабилизировалась внутри каналов цеолита в виде гидратированных октазидри-

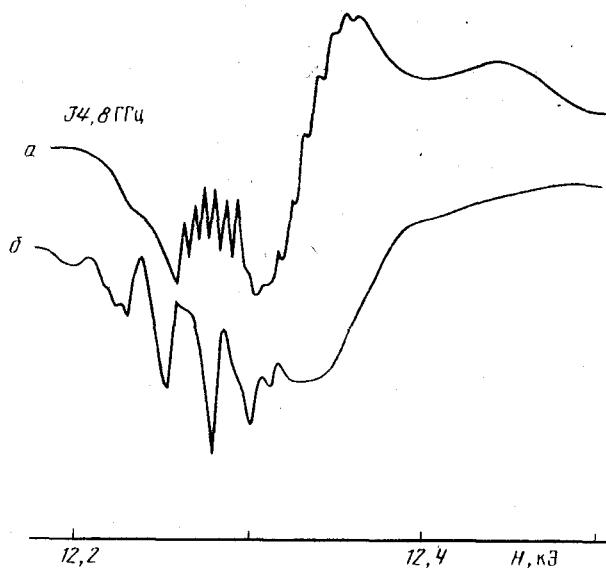


Рис. 7. Спектры ЭПР катионов Cr^{5+} в H-ZSM-5 (а) и H-[Ga]ZSM-5 (б), снятые при 20 °С в Q -области [28]

ческих комплексов. Увеличение жесткости термической обработки на воздухе сопровождается ростом концентрации изолированных координационно-ненасыщенных катионов Cr^{5+} в каналах цеолита с появлением в их координационной сфере атомов алюминия, причем концентрация этого типа катионов определяется концентрацией хрома, введенного на стадии пропитки.

Дальнейшее увеличение концентрации хрома в хромцеолитной системе сопровождалось появлением новых особенностей в его распределении. Например, спектры ЭПР от катионов Cr^{5+} для образцов, содержащих 2,5 и 3,5 мас.% Cr, не появились ни при высушивании (140°C), ни при 10-минутной обработке на воздухе при 500°C. Это свидетельствует об образовании на внешней поверхности цеолита достаточно крупных кристаллов хромсодержащей фазы, диффузия из которой катионов хрома и стабилизация их в каналах цеолита в виде Cr^{5+} происходит медленно. Однако достаточно нагревания в течение часа, чтобы эта концентрация стала высокой. Помимо сигнала, обусловленного катионами Cr^{5+} , при переходе через точку Нееля (314 K) возникал интенсивный широкий сигнал ЭПР, обусловленный образованием на внешней поверхности цеолита крупных антиферромагнитных кристаллов $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Для образца с 3,5 мас.% Cr доля образовавшихся катионов Cr^{5+} достигала лишь 20% от общего числа катионов хрома в образце за счет стабилизации значительной части хрома в виде катионов Cr^{3+} в кристаллах $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Другими словами, полученные в [25, 26] результаты показали, что катионы Cr^{5+} в цеолите типа H-ZSM-5 могут быть локализованы в нескольких типах центров с различной симметрией, причем часть лигандов в первой координационной сфере не принадлежит решетке цеолита. Результаты также свидетельствуют, что несмотря на значительное варьирование общего содержания хрома и условий обработки не удается ввести более $(9-10) \cdot 10^{19}$ катионов Cr^{5+} на 1 г цеолита, что соответствует отношению $\text{Cr}/\text{Al} \sim 0,2$ и составляет ~0,8 мас.% Cr.

На примере образца 2,5% Cr—ЦВМ изучено [25, 26] также, насколько устойчиво распределение разных форм хрома по отношению к многократным окислительно-восстановительным обработкам при 500°C. Оказалось, что получаемое при подготовлении образца распределение компонентов очень устойчиво, и 20-кратная окислительно-восстановительная обработка не сопровождается какими-либо необратимыми

изменениями характера распределения катионов Cr^{5+} и Cr^{3+} в каналах и на внешней поверхности цеолита. Анализ спектров ЭПР от Cr^{3+} подтвердил, что обработка образцов в водороде при 500°C не затрагивает ту часть хрома, которая находится в $\text{Cr}-\text{ЦВМ}$ в виде кристаллов $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Восстановление же катионов Cr^{5+} идет очень легко и протекает количественно с образованием скорее всего ионов Cr^{2+} .

Для сопоставления с результатами работ [23—26], где хром вводился в H-[Al]ZSM-5, можно упомянуть недавнюю работу [31], в которой рассмотрены особенности стабилизации хрома в несодержащем алюминия хромсиликате со структурой пентасила H-[Cr]ZSM-5. В этой матрице с той же геометрией решетки часть ионов Cr^{3+} при синтезе входит в цеолитный каркас. После прокаливания образцов на воздухе оси вная доля введенного хрома агрегируется на внешней поверхности цеолита на фазе инертного Cr_2O_3 , но небольшая доля ионов хрома прочностабилизируется цеолитом в виде изолированных низкоординированных ионов Cr^{5+} . В то же время свойства этих ионов, остающихся, по-видимому, привитыми к каркасу H-[Cr]ZSM-5, резко отличаются от свойств катионных частиц CrO_2^+ , являющихся противоионами решеточному алюминию H-[Al]ZSM-5.

7. Введение катионов Mo^{5+} в ВК-цеолиты

Взаимодействие морденита и пентасилов в твердой фазе с соединениями молибдена изучено в [24, 25]. Рассмотрены процессы миграции ионов в ВК-цеолиты (см. табл. 1) при прокаливании на воздухе или в вакууме при 150 — 820°C механических смесей с MoO_3 и MoCl_5 . Термообработка механических смесей H-форм цеолитов с MoCl_5 сопровождалась появлением сигналов ЭПР от изолированных ионов Mo^{5+} (рис. 8). Интенсивность этих сигналов, как и в случаях Cu^{2+} и Cr^{5+} , и достаточно жестких условиях прокаливания достигала предельного значения, определяемого концентрацией кислотных центров. Реакция с NaM до 820°C не приводила к появлению изолированных ионов молибдена.

Прокаливание на воздухе или в вакууме механических смесей изученных цеолитов с MoO_3 или парамолибдатом аммония не вело к появлению сигнала ЭПР Mo(V) , последующее восстановление в водороде также не приводило к появлению заметных количеств Mo^{5+} [24, 25]. Невозможность такого пути введения катионов молибдена связывалась в [24, 25] с тем, что MoO_3 образует крупные полимерные фрагменты даже в парах и не дает катионных частиц, т.е. при прокаливании на воздухе ионы Mo^{6+} вообще не проникают внутрь каналов цеолита.

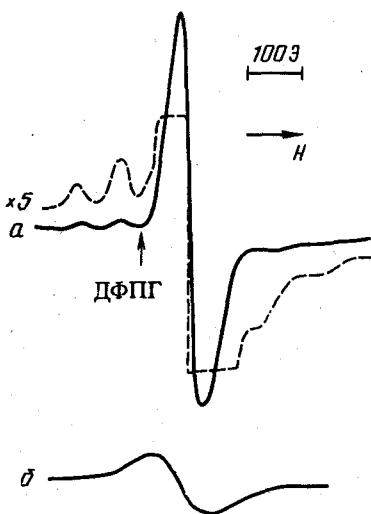


Рис. 8. Спектры ЭПР ионов Mo^{5+} , введенных в H-ZSM-5 по реакции в вакууме с MoCl_5 при 450°C [23]
а — в вакууме; б — на воздухе

Иначе обстоит дело при взаимодействии различных образцов цеолитов в вакууме с MoCl_5 . Процесс миграции фрагментов этого летучего соединения ($T_{\text{кип}} = 268^\circ\text{C}$) идет чрезвычайно легко как на ВК-цеолитах, так и на аморфном алюмосиликате. Наблюдаемый при 20°C спектр ЭПР (рис. 8, *a*, *b*) характерен для изолированных ионов Mo^{5+} , причем слабые линии СТС (6 компонент с расщеплением ~ 80 Э) обусловлены расщеплением ча ядрах ^{95}Mo и ^{97}Mo , имеющих ядерный спин $5/2$ ($\sim 24\%$). На цеолитах прочность связывания катионов значительно выше, чем на аморфном алюмосиликате. Это показывают опыты с прогревом образцов при температурах существенно выше температуры возгонки MoCl_5 . На аморфном носителе концентрация катионов при 450°C начинает заметно снижаться, а прогрев при 550°C в течение 30 мин ведет к количественному их удалению с поверхности. На цеолитах такая же термическая обработка удаляет не более $1/3$ катионов Mo^{5+} . Таким образом, катионные позиции ВК-цеолитов являются сильными энергетическими ловушками для ионов Mo^{5+} (или скорее частиц MoCl_4^+ , легко диффундирующих в каналы цеолитов при реакции с MoCl_5).

8. Особенности введение катионов ванадила в ВК-цеолита

Взаимодействие ВК-цеолитов с V_2O_5 и свойства получаемых систем изучены в [24, 25, 32—34]. Показано, что и для ионов ванадия свойствен процесс стехиометрической миграции в катионные позиции цеолитов. Взаимодействие H-ZSM-5 с V_2O_5 при $550—800^\circ\text{C}$ сопровождается появлением характерного сигнала ЭПР от изолированных катионов V^{4+} ($g_{\parallel} = 1,93$, $g_{\perp} = 2,00$, $A_{\parallel} = 198$ Э, $A_{\perp} = 85$ Э) [32]. Напуск на образец O_2 при 20°C приводит к резкому, но обратимому уширению линий спектра. Предельная концентрация изолированных ионов ванадила, как и для других изученных переходных элементов, зависит от концентрации кислотных центров в цеолите.

Важной и необычной особенностью стабилизации катионов ванадила оказалась их чрезвычайная устойчивость как в восстановительной, так и в окислительной среде: сигнал ЭПР от ионов V^{4+} в H-ZSM-5 оказался практически одинаковым при прокаливании образцов при 800°C в H_2 и в O_2 [24, 25].

Ион ванадила с конфигурацией $3d^1$ является электронным аналогом иона Cr(V) , в связи с этим можно было ожидать, так же, как в хром-содержащих системах [23, 24], появления ДСТС в спектрах ЭПР для катионов ванадила в V-H-ZSM-5. Тщательное изучение системы методом ЭПР в диапазоне температур от -196 до 300°C позволило в работе [33] действительно зарегистрировать ДСТС в спектрах. Линии СТС спектра изолированных ионов V(IV) (рис. 9, *a*) подрасщепляются за счет ДСТС-взаимодействия (рис. 9, *b*, *c*). Разрешение компонент дополнительной структуры ($\Delta H \approx 7$ Э) существенно

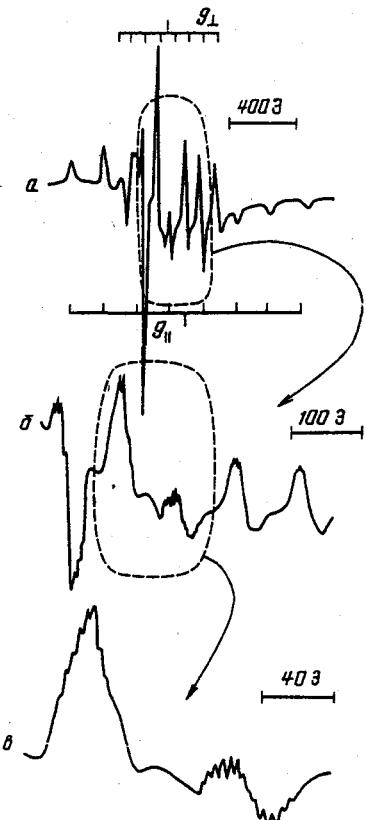
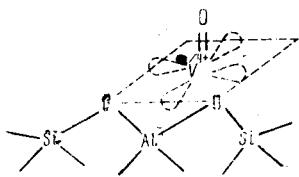


Рис. 9. Спектры ЭПР изолированных катионов ванадила (^{51}V (IV), $3d^1, I = 7/2$), введенных в H-ZSM-5 [33]

a — полный спектр, снятый при 20°C ; *b*, *c* — фрагменты спектра *a*, снятые при 200°C

зависит от температуры регистрации спектра. Так, при -196°C ДСТС практически отсутствовала, а при 20°C ее плохое разрешение не давало возможности определить число компонент. Рост температуры съемки спектра сопровождался некоторым сужением линий дополнительной структуры и при $200-300^{\circ}\text{C}$ удалось получить сигналы с достаточно хорошо разрешенной ДСТС (см. рис. 9, б, в).

Обнаружение ДСТС на ядре ^{27}Al в спектрах ЭПР от $\text{V}(\text{IV})$ (см. рис. 9) можно считать однозначным доказательством электронного взаимодействия между катионом ванадила и решеточным ионом Al^{3+} цеолита. Взаимное расположение двух ионов должно обеспечивать взаимодействие между их внешними электронными оболочками, что накладывает ограничения на пространственное расположение ионов ванадила в канале H-ZSM-5. Принимая во внимание небольшую величину расщепления ДСТС, которая свидетельствует о расположении Al^{3+} во второй координационной сфере $\text{V}(\text{IV})$, а также локализацию неспаренного электрона на орбитали d_{xy} $\text{V}(\text{IV})$, в [33] предложили следующую схему расположения ионов:



В работе [34] при исследовании взаимодействия H- и Ca-форм ZSM-5 с V_2O_5 также продемонстрировано образование в результате реакции в твердой фазе парамагнитных ванадиевых частиц, доступных для взаимодействия с H_2O и O_2 . Для Ca-формы с меньшей концентрацией протонных кислотных центров число образовавшихся ионов V^{4+} было меньше, чем для чистого H-ZSM-5. В [34] кроме ЭПР использовалась еще и спин-эхо-спектроскопия, что позволило судить по данным отклика при 4 K о взаимном расположении ионов ванадия и алюминия. Сделан вывод, что расстояние от V^{4+} до ядра решеточного алюминия составляет не более 5 \AA . Рассмотрено в [34] и влияние условий прокаливания цеолита с V_2O_5 и высказано предположение о возможности восстановления V^{4+} водородом. Такой вывод сделан на основании незначительных изменений параметров спектра ЭПР от парамагнитного ванадия, а также изменений цвета образцов с желтого на серый. Однако эти аргументы не слишком убедительны при учете того, что в работе использовались смеси, содержащие 4 мас. % V_2O_5 . Это большой избыток по сравнению с количеством, необходимым для заполнения всех катионных вакансий в каналах цеолита, т.е. часть V_2O_5 должна сохраняться на внешней поверхности цеолита в виде фазы, именно ее изменения могут объяснить наблюдаемые эффекты.

Для детального выяснения характера распределения катионов $\text{V}(\text{IV})$ в структуре цеолита H-ZSM-5 и анализа свойств введенных по реакции в твёрдой фазе катионов ванадила в [32] были рассмотрены изменения параметров спектров ЭПР от V^{4+} при адсорбции различных молекул (NH_3 , пиридин, 2,4,6-триметилпиридин, *n*-ксилол, нитробензол). При адсорбции этих молекул, за исключением 2,4,6-триметилпиридинина, исходный спектр ЭПР расщеплялся на два, что свидетельствовало о наличии в структуре цеолита двух типов катионов VO^{2+} . Поскольку адсорбция пространственно затрудненных молекул 2,4,6-триметилпиридинина не влияла на параметры спектра ЭПР, то очевидно, что оба типа катионов локализованы внутри структуры цеолита, а не на внешней поверхности. Для цеолита CuH-ZSM-5 ранее показано, что в нем имеются два типа катионов Cu^{2+} , один из которых локализован, вероятно, в канале, а другой — в соседнем с каналом пятычленном кольце в координации квадратной пирамиды. В [32] предполагалось, что аналогичная ситуация может реализоваться и при локализации VO^{2+} в H-ZSM-5. При адсорбции такого слабого лиганда, как *n*-ксилол, параметры спектра ЭПР от V^{4+} практически не менялись, однако наблюдалось некоторое

сужение компонент и исчезновение ДСТС от взаимодействия VO^{2+} с Al^{3+} решетки. По аналогии с эффектами влияния слабых лигандов на катионы Cu^{2+} в H-ZSM-5 [20, 21] предполагается [32] возможность небольшого смещения катионов VO^{2+} в хелатном узле под влиянием заполнения каналов H-ZSM-5 молекулами *n*-ксилола. Молекулы *n*-ксилола взаимодействуют не только с катионными центрами, но и с окислительно-восстановительными, что сопровождается появлением интенсивного сигнала ЭПР от катион-радикалов в области $g = 2,004$. Таким образом, введение катионов VO^{2+} в цеолит не подавляет центры одноэлектронного переноса в цеолите.

Адсорбция пиридина, NH_3 и нитробензола сопровождается существенными изменениями параметров спектров ЭПР в результате вхождения этих сильных лигандов в координационную сферу VO^{2+} . При этом анализ спектров позволяет предположить, что при адсорбции пиридина и NH_3 происходит делокализация неспаренного электрона с d_{xy} -орбитали на орбитали лигандов, что приводит к увеличению ковалентности связей. Напротив, при адсорбции нитробензола делокализация электрона уменьшается и связи $\text{V}=\text{O}$ становятся более полярными.

Как отмечено выше, валентное состояние катиона VO^{2+} , локализованного в цеолите H-ZSM-5, чрезвычайно устойчиво в условиях высокотемпературной окислительно-восстановительной обработки: катион не окисляется до V^{5+} даже при нагревании в токе воздуха при 800°C . Эта особенность обсуждена в [32] с позиций, изложенных в работе [32], в которой показано, что величина $B = \Delta g_{||}/\Delta g_{\perp}$ характеризует прочность связи $\text{V}=\text{O}$. Например, для катионов V^{4+} , нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 , величина B составляет 2,1 и 2,4 соответственно, но после дополнительного восстановления для системы $\text{V}^{4+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ она уменьшается до 1,1, т.е. связь $\text{V}=\text{O}$ ослабляется, а для системы $\text{V}^{4+}/\text{SiO}_2$ возрастает до 3,1, значит связь $\text{V}=\text{O}$ упрочняется. Однако в этих случаях значения B невелики, т.е. связь $\text{V}=\text{O}$ на исследованных носителях не очень прочная и катионы V^{4+} подвергаются окислительно-восстановительным превращениям. Для катионов VO^{2+} , стабилизованных H-ZSM-5, рассчитанные в [32] величины B изменяются от 8 до 15, следовательно, связь $\text{V}=\text{O}$ в этих случаях значительно прочнее, чем при нанесении катионов ванадия на Al_2O_2 и SiO_2 . Однако физические причины такого явления неясны. Вопрос о том, какие особенности структуры H-ZSM-5 и локализации катионов VO^{2+} обеспечивают столь высокую прочность ванадильной связи, остается открытым.

В работе [36] с применением комплекса методов (рентгеновский анализ, ЭПР, ^{29}Si и ^{129}Xe ЯМР, электронная микроскопия) изучено взаимодействие в твердой фазе на воздухе при 420 — 480°C V_2O_5 и цеолита NaY. Показано, что при значительном содержании ванадия ($R = \text{V}/(\text{Al} + \text{Si}) = 0,2$) происходит разрушение решетки цеолита Y и коллапс структуры. Однако при $R = 0,005$ или 0,05 структура цеолита сохраняется, хотя фаза V_2O_5 исчезает в процессе взаимодействия. Наблюдается блокирование части входов в полости цеолита соединением, содержащим ионы V^{4+} . Предполагается, что в результате реакции V_2O_5 с Na^+ может происходить образование фазы ванадиевой бронзы типа $\text{NaV}_5^{5+}\text{V}^{4+}\text{O}_{15}$, однако прямые подтверждения этого отсутствуют.

Существенно, однако, что и в работе [36], где используется цеолит NaY, наблюдается интенсивное взаимодействие в твердой фазе цеолита и V_2O_5 при достаточно низких температурах.

9. Введение катионов марганца в цеолиты ZSM-5

В работах [37—39] с применением ряда методов (ЭПР, РФЭС, адсорбция Ar, термодесорбция NH_3 , каталитическое тестирование) детально исследована возможность введения ионов Mn^{2+} в H-ZSM-5 и Na-ZSM-5 как ионным обменом, так и по реакции в твердой фазе с MnO , MnCl_2 и MnSO_4 . Показано, что в процессе твердофазного взаимодействия с H-ZSM-5 при 430 — 650°C фазы солей марганца или MnO

исчезают с поверхности цеолита и ионы марганца однородно распределяются по кристаллам цеолита. Введение ионов сопровождается снижением числа сильных бренстедовских кислотных центров. В случае Na-формы цеолита реакция не идет. Значит, как и для рассмотренных выше других ионов, стабилизация марганца обусловлена наличием свободных протонных центров. Однако следует обратить внимание, что предельная степень замещения сильных кислотных центров в H-ZSM-5 достигает только ~ 50% [37, 38]. При взаимодействии с $MnCl_2$ реакция обмена в значительной степени проходила уже при $300^\circ C$ за 1 ч [38]. В идентичных условиях степень обмена снижается в ряду: $MnCl_2 > Mn_3O_4 > MnSO_4$ [39]. Часть катионов марганца стабилизируется в цеолите в двухвалентном состоянии, которое оказывается очень устойчивым и не изменяется при окислительно-восстановительных обработках в токе кислорода и водорода. Свойства изолированных катионов Mn^{2+} не зависят от способа их введения в цеолит (ионный обмен или реакция в твердой фазе). Однако образцы могут содержать марганец и в других валентных состояниях, что усложняет анализ их свойств.

Особенность системы Mn^{2+} -H-ZSM-5: характерный сигнал ЭПР с СТС от изолированных ионов Mn^{2+} (б компонент, $g = 2,00$) наблюдается в X-области только для гидратированных образцов, а в отсутствие молекул H_2O сигнал резко уширяется [37—39]. Это явление отмечено и детально проанализировано в [40—41] для ионов Mn^{2+} в цеолитах типа Y.

10. Взаимодействие H-ZSM-5 с соединениями железа

В работах [42, 43], с применением метода ЭПР детально изучено взаимодействие соединений железа и H-ZSM-5, рассмотрены локализация, координация и свойства Fe^{3+} в этом цеолите, проведено сравнение с цеолитом типа Y, а также с феррисиликатным аналогом цеолита ZSM-5 (H-[Fe]ZSM-5), содержащим Fe^{3+} в решеточных тетраэдрах.

Для исходных смесей H-ZSM-5 с оксидами железа в спектрах ЭПР наблюдалась только очень широкая линия с $g \approx 2,0$. Прокаливание смесей в вакууме или на воздухе до $800^\circ C$ не приводило к появлению новых сигналов ЭПР от Fe^{3+} . Прокаливание образца, приготовленного обменом с $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, не сопровождалось появлением каких-либо линий от Fe^{3+} .

Ситуация оказалась, однако, иной при использовании $FeCl_3$ [42, 43].

На рис. 10, а представлен спектр ЭПР исходной механической смеси H-ZSM-5 с $FeCl_3$ (образец 1) [43]. Прокаливание этого образца в вакууме в течение 2 ч при $300^\circ C$ (образец 2) приводит к формированию сигнала, представленного на рис. 10, б. Охлаждение образца 2 до $-196^\circ C$ вызывает аномальное (более чем на 2 порядка, $I = (2 - 3) \cdot 10^{19}$ спин/г) увеличение интенсивности линии ЭПР при $g = 4,27$. Дальнейшее увеличение времени прокаливания образца 2 в вакууме при 300 — $400^\circ C$ не сопровождается изменениями этого сигнала ЭПР.

Последующее прокаливание образца 2 на воздухе в течение 30 мин при $300^\circ C$ (образец 3) ведет к уменьшению интенсивности линии с $g = 4,27$ и значительному усложнению спектра ЭПР (рис. 10, г). Прокаливание при $550^\circ C$ (образец 4) сопровождается продолжением роста интенсивности двух низкополевых линий ($g = 5,65$ и $6,25$), интенсивность линии с $g = 4,27$ значительно снижается, а линии с g -факторами 9,1; 4,95; 3,7 и 3,4 исчезают (рис. 10, д). Увеличение времени окисления образца 4 при $550^\circ C$ до 4 ч и подъем температуры окислительной обработки ($750^\circ C$, 30 мин) не вызывают дальнейших изменений спектра ЭПР. Измерение спектров ЭПР образца 4 при $-196^\circ C$ приводит к увеличению интенсивности всех линий спектра (рис. 10, д) лишь в 2,5—3 раза, т.е. аномальные изменения интенсивности линии с $g = 4,27$ при охлаждении, характерные для образца 2 (см. рис. 10, б, в), для образца 4 не наблюдаются. Напуск на образец 4 сухого кислорода при $20^\circ C$ вызывает в спектре ЭПР значительное обратимое уширение низкополевых линий (рис. 10, е). Адсорбция NH_3

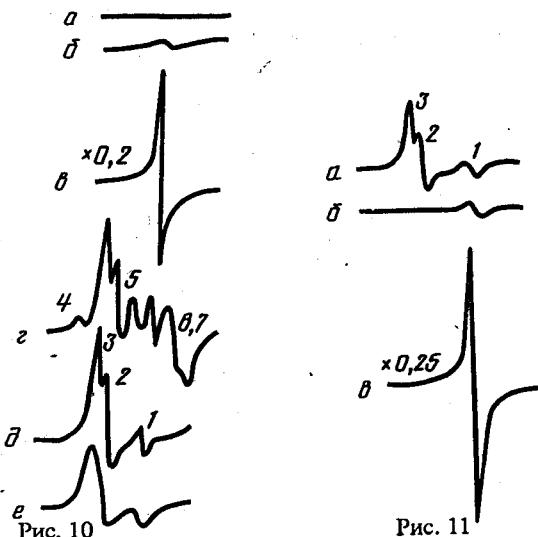


Рис. 10

Рис. 11

Рис. 10. Изменения спектра ЭПР при прокаливании смеси FeCl_3 с H-ZSM-5 [42]
 a — образец 1; b , c — образец 2; g — образец 3, откачен 2 мин; d — образец 4, откачен 2 мин; e — адсорбция O_2 (100 Torr) на образец 4; спектры b , c измерены при -196°C ; g : 1 — 4,27; 2 — 5,65; 3 — 6,25; 4 — 9,1; 5 — 4,95; 6 — 3,7; 7 — 3,4

Рис. 11. Влияние адсорбции NH_3 на сигнал ЭПР образца 4 [42]
 a — исходный сигнал при 20°C ; b — после адсорбции при 20° ; c — образец b при -196°C ; g : 1 — 4,27; 2 — 5,65; 3 — 6,25

или пиридином при 20°C на образец 4 вызывает полное исчезновение линий с g -факторами 5,65 и 6,25 (рис. 11, a , b), причем после адсорбции интенсивность линии с $g = 4,27$ начинает аномально зависеть от температуры (рис. 11, b , c). Адсорбция H_2O на образец 4 сопровождается уменьшением интенсивности линий с $g = 5,65$ и 6,25 примерно в 3 раза и таким же увеличением интенсивности низкотемпературной линии с $g = 4,27$.

Итак, из данных [42, 43] следует, что не во всех случаях взаимодействие в твердой фазе приводит к появлению изолированных ионов Fe^{3+} , но все же метод может быть применен и для введения в H-ZSM-5 Fe^{3+} , причем решающей оказывается роль анионного фрагмента.

Данные о взаимодействии оксидов железа с H-ZSM-5 оказываются противоречивыми: в [42, 43] отмечено, что реакция с FeO и Fe_3O_4 с заметной скоростью не идет до 800°C , тогда как в [37] после реакции с Fe_2O_3 наблюдается внедрение в цеолит ионов Fe^{3+} , характеризующихся сигналом ЭПР с $g = 4,27$ и легко поддающихся восстановлению. Возможно, что эти особенности связаны с разной прочностью решеток фаз оксидов железа. Использование в [42, 43] FeCl_3 со значительно менее прочной решеткой ($T_{\text{пл}} = 309^\circ\text{C}$) позволило наблюдать процессы миграции и перераспределения Fe^{3+} при температурах 250 — 300°C . Появление сигнала ЭПР (рис. 10, b , c) с $g = 4,27$ однозначно свидетельствует о появлении изолированных Fe^{3+} в сильном кристаллическом поле низкой симметрии. Для случая железа [42, 43] предполагается стабилизация не иона Fe^{3+} , а однозарядных частиц FeCl_2^+ , FeO^+ , компенсирующих 1 элементарный заряд решетки.

Изменения спектра ЭПР (рис. 10, b — d) при окислительном прокаливании образца 2 обусловлены именно постепенным переходом от катионных частиц типа FeCl_2^+ к FeO^+ . Исчезновение аномального сигнала с $g = 4,27$ и появление

вместо него линий с $g = 6,25$ и $5,65$ следует интерпретировать как дальнейшее понижение симметрии кристаллического поля Fe^{3+} .

Обратимое уширение линий в спектре ЭПР (см. рис. 10, e) при напуске кислорода за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами O_2 свидетельствует, что ионы Fe^{3+} , дающие сигналы ЭПР с $g = 6,25$ и $5,65$, являются доступными для молекул газовой фазы. Изменения спектров от Fe^{3+} при адсорбции на образце 4 таких сильных лигандов, как NH_3 и пиридин (см. рис. 11), подтверждают предположения, высказанные выше. Взаимодействие координационно-ненасыщенных ионов Fe^{3+} с этими лигандами должно приводить к повышению симметрии кристаллического поля Fe^{3+} и выражаться в наблюдаемом в [42, 43] сдвиге линий ЭПР в сторону меньшего g -фактора.

Сопоставление оптических спектров [43] показывает, что линии в УФ-области (250 и 320 нм) обусловлены наличием в образце низкоокорднированных ионов Fe^{3+} , а адсорбция NH_3 , повышающая координацию Fe^{3+} , приводит к исчезновению этих полос в спектре.

Восстановление образца 4 сорбиованным NH_3 до 300°C не идет [42, 43]. Более жесткая термообработка (550°C , 30 мин) сопровождается полным исчезновением Fe^{3+} и появлением частиц металлического железа, дающих спектр ферромагнитного резонанса (ФР). Широкая линия ФР характерна для достаточно крупных частиц Fe^0 , которые могут быть локализованы на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Реокисление восстановленного железосодержащего H-ZSM-5 сопровождается полным исчезновением линии ФР от Fe^0 , но не приводит к полной реставрации спектра ЭПР от изолированных ионов Fe^{3+} [43]. Концентрация таких ионов даже после реокисления в течение часа при 750°C в 3—5 раз ниже исходной. Возможны две причины такого необратимого снижения их концентрации в результате восстановительно-окислительной обработки: 1) уменьшается число центров локализации ионов Fe^{3+} ; 2) число центров в каналах не снижается, но с большим трудом идет миграция оксидных частиц, оказавшихся на внешней поверхности кристаллов цеолита (как в случае механических смесей H-ZSM-5 с оксидами железа). Опыт с повторным введением FeCl_3 в этот образец [43] показывает, что именно второе предположение оказывается правильным. Миграция подвижных частиц FeCl_2^+ приводит снова к заполнению всех вакантных катионных позиций в цеолите и концентрация изолированных ионов Fe^{3+} достигает исходной.

Отмеченные в [42, 43] изменения спектров ЭПР от Fe^{3+} в H-ZSM-5 при взаимодействии с такими слабыми лигандами, как H_2O и n -ксилол, свидетельствуют о значительной координационной ненасыщенности Fe^{3+} в образцах. Более того, в [20] удалось наблюдать эффекты слабого взаимодействия координационно-ненасыщенных катионов Fe^{3+} с физически адсорбированными в каналах H-ZSM-5 ксеноном и n -гексаном. Сорбция ксенона или гексана при 20°C вызывала заметное уширение линий с $g^2 = 5,8$ и $g^3 = 6,3$ в спектре ЭПР ионов Fe^{3+} [20]. Кроме того, в результате сорбции n -гексана для линий с $g^1 = 4,3$ появилась аномалия зависимости интенсивности от температуры, отсутствующая у исходного вакуумированного образца. Эффект может указывать на некоторое уменьшение искажения окружения для части катионов Fe^{3+} , вызываемое смещением катиона в результате дисперсионного взаимодействия с молекулами гексана, заполняющими канал. Уширение низкополевых линий при 20°C [20] может также указывать на некоторые изменения условий спин-решеточного взаимодействия из-за небольших изменений симметрии окружения. Такой эффект существует только для ионов Fe^{3+} , локализованных в очень сильном кристаллическом поле низкой симметрии.

Совокупность описанных выше свойств катионов Fe^{3+} в H-ZSM-5 позволяет достаточно четко отличать их от изолированных ионов Fe^{3+} , изоморфно вводимых в

каркас H-ZSM-5 при синтезе. Хотя изолированные тетраэдрические ионы Fe^{3+} в решетке цеолита характеризуются очень похожими низкополевыми спектрами ЭПР, они оказываются совершенно нечувствительными к взаимодействию с разными молекулами (в том числе даже сильными лигандами) и резко отличаются большой трудностью восстановления.

11. Введение в H-ZSM-5 ионов Ni^{2+}

В работах [38, 39] рассмотрено взаимодействие в твердой фазе H-ZSM-5 с NiO , NiCl_2 , NiSO_4 и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Найдено, что в случае NiCl_2 прокаливание в течение 6 ч при 500°C в токе сухого кислорода приводит к полному замещению сильных кислотных OH-групп цеолита (в расчете, что катион Ni^{2+} замещает 2 кислотных протона). Последующее восстановление образца водородом при 450°C или обмен с NH_4NO_3 приводят к полному восстановлению исходной концентрации кислотных центров. При использовании сульфата никеля реакция с H-ZSM-5 протекает менее эффективно, и она совсем не идет в случаях уксуснокислого никеля и NiO . Таким образом, и в случае ионов никеля роль анионных фрагментов в твердофазном процессе оказывается значительной.

12. Взаимодействие H-ZSM-5 с оксидами цинка и галлия

Модифицирующее влияние ZnO и Ga_2O_3 на каталитические свойства H-ZSM-5 отмечалось в большом числе исследований, однако в нашем обзоре мы остановимся на работах [44—47], поскольку в них с применением ряда методов (РФЭС, ТПВ, термодесорбция NH_3 , ИКС) сделана попытка проследить именно за физико-химическими изменениями смесей $[\text{ZnO} + \text{H-ZSM-5}]$ и $[\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H-ZSM-5}]$ в процессе прокаливания. В [44] показано, что в результате термообработки ионы Zn^{2+} мигрируют с внешней поверхности в каналы цеолита и уменьшают концентрацию бренстедовских кислотных центров. Ионы Zn^{2+} в H-ZSM-5 легче поддаются восстановлению по сравнению с фазой ZnO [44]. В случае оксида галлия также регистрируется миграция в поры H-ZSM-5 [45, 47], причем отмечается решающая роль газовой фазы. При окислительном прокаливании фаза Ga_2O_3 локализуется на внешней поверхности кристаллов цеолита и особенности введения влияют лишь на ее дисперсность [47]. Однако обработка в атмосфере водорода или углеводорода приводит к входению Ga-фазы в каналы цеолита. При этом отмечается, что введенный галлий имеет степень окисления заметно ниже трех [45, 46]. В [47] предполагается миграция частиц Ga_2O и их стабилизация вблизи бренстедовских кислотных центров в каналах цеолита.

13. Особенности введения и свойства катионов переходных металлов в H-ZSM-5, обусловленные изоморфным замещением решеточного иона Al^{3+} на Ga^{3+} или Fe^{3+}

Известно, что свойства кислотных центров высококремнистых цеолитов могут быть изменены путем изоморфного замещения решеточных ионов Si^{4+} цеолита не на Al^{3+} , а на другой трехзарядный ион. В литературе имеются убедительные доказательства возможности синтеза галlosиликатов и ферросиликатов со структурой ZSM-5, продемонстрирована более низкая сила кислотных центров в таких структурах ($\text{H-[Al]ZSM-5} > \text{H-[Ga]ZSM-5} > \text{H-[Fe]ZSM-5}$) и обусловливаемые этим изменения каталитических свойств в кислотно-основных реакциях. Естественно, что вопрос о стабилизации катионов в той же цеолитной матрице, но на более слабых кислотных центрах, представляет существенный интерес. Кроме того, переход от ионов Al^{3+} (ядерный спин $I = 5/2$) к Ga^{3+} ($I = 3/2$) должен приводить к изменениям в ДСТС спектров Cr(V) и V(IV) , обусловленным взаимодействием неспаренного электрона катионной частицы с ядром решеточного иона, создающего катионную вакансию.

Исследование взаимодействия в твердой фазе при 300—800°C H-[Ga]ZSM-5 с CuO, FeCl₃, CrO₃, V₂O₅ и VO(NO₃)₂ и сопоставлению полученных результатов с данными для цеолита H-ZSM-5 посвящены работы [27, 28]. Показано, что процесс миграции ионов Cu²⁺ в H-[Ga]ZSM-5 протекает идентично наблюдавшемуся для H-ZSM-5. Полученные в [27, 28] результаты убедительно свидетельствуют, что концентрация и координация изолированных катионов Cu²⁺ в H-ZSM-5 и H-[Ga]ZSM-5 оказываются очень близкими. Образцы, прокаленные при 550°C, содержат два дискретных типа координации Cu²⁺: в плоском квадрате и квадратной пирамиде. В образцах, прокаленных при 800°C, сохраняются два типа окружения ионов Cu²⁺ (квадратные пирамиды со значительным искажением к плоскому квадрату). Лишь незначительные различия в степени искажения окружения могут быть отмечены при сравнении H-ZSM-5 и H-[Ga]ZSM-5.

Изменения в спектрах ЭПР за счет взаимодействия Cu²⁺ с различными адсорбатами демонстрируют одинаковую доступность катионов Cu²⁺ для молекул из газовой фазы в H-ZSM-5 и H-[Ga]ZSM-5. Так, адсорбция O₂ вызывает уширение линий в спектре ЭПР за счет диполь-дипольного взаимодействия, адсорбция аммиака меняет параметры спектра ЭПР, что свидетельствует о некотором понижении симметрии. При физической нелокализованной адсорбции ксенона наблюдается, как и для CuH-ZSM-5, некоторое геометрическое смещение катионов Cu²⁺ за счет сил дисперсионного взаимодействия.

Итак, по данным [27, 28] замена ионов Al³⁺ на Ga³⁺ в решетке цеолита со структурой ZSM-5 не меняет заметным образом концентрацию, координацию и реакционную способность ионов Cu²⁺, введенных в катионные позиции цеолита по реакции в твердой фазе.

Такое же заключение сделано в [27, 28] и для железа: процессы твердофазного введения Fe³⁺ в катионные позиции H-[Ga]ZSM-5 и H-ZSM-5 идентичны. Свойства введенных катионов в двух цеолитах практически совпадают. Для ионов Fe³⁺ в H-[Ga]ZSM-5 также характерна локализация в кристаллических полях низкой симметрии. Адсорбция NH₃ увеличивает симметрию окружения Fe(III) (исчезновение линий с $g = 5,7$ и $6,3$) и меняет условия спин-решеточной релаксации (появление аномальной температурной зависимости для линии с $g = 4,3$).

Схожими оказываются процессы введения хрома в H-ZSM-5 в его галlosиликатный аналог, при этом удается наблюдать интересные особенности в ДСТС спектров ЭПР Cr⁵⁺ [27, 28]. Прокаливание H-[Ga]ZSM-5 с CrO₃ при 420°C в течение часа сопровождается появлением анизотропного сигнала ЭПР от изолированных ионов Cr⁵⁺ (два квартета с параметрами: $g_{\perp} = 1,99$; $A_{\perp} = 28$ Э; $g_{\parallel} = 1,94$; $A_{\parallel} = 26,5$ Э). Прокаливание при 700°C приводит к формированию сигнала с $g_0 = 1,97$, $A \sim 24$ Э. Хемосорбция NH₃ вызывает немедленную трансформацию сигнала ЭПР с исчезновением ДСТС и появлением анизотропных линий, что указывает на значительное изменение координации Cr⁵⁺ в результате присоединения добавочного сильного лиганда. В этом случае спектр ЭПР полностью идентичен сигналу, наблюдаемому при взаимодействии с NH₃ Cr(V)/H-ZSM-5 (см. рис. 6).

Таким образом, координация катионов Cr⁵⁺ в каналах H-ZSM-5 и его галlosиликатного аналога в присутствии NH₃ полностью идентична (два дискретных положения Cr(V), различающихся искажением координационной симметрии). Отмечается, что один из двух типов ионов Cr⁵⁺, по-видимому, легче восстанавливается при прогреве образцов с адсорбированным NH₃. Изменения ДСТС в спектрах ЭПР Cr(V), обусловливаемые переходом от Al³⁺ к Ga³⁺ в решетке ZSM-5, видны на рис. 7. В Q-области (см. рис. 7) более выражен анизотропный характер сигналов, что облегчает их интерпретацию. В соответствии с теорией сделано заключение: ДСТС обусловлена взаимодействием катиона CrO₂⁺ с одним решеточным ионом Al³⁺ ($I = 5/2$) и переход к Ga³⁺ ($I = 3/2$) уменьшает число компонент ДСТС от 6 до 4. В то же время наблю-

дается заметное увеличение константы расщепления (от 6 до 24 Э), т.е. взаимодействие неспаренного электрона CrO_2^+ с ядром Ga^{3+} оказывается заметно сильнее, чем с ядром Al^{3+} . Это изменение нельзя отнести к различию в магнитных моментах ядер: если для ^{27}Al $\mu_r/\mu_K = +3,64$, то для ^{69}Ga $\mu_r/\mu_I = +2,00$ и для ^{71}Ga $\mu_r/\mu_K = +2,55$. Скорее всего это изменение величины расщепления свидетельствует о небольшом изменении геометрии места локализации катиона, поскольку ионный радиус для Ga^{3+} (0,62 Å) заметно больше, чем для Al^{3+} (0,50 Å).

Сопоставление цеолитов H-ZSM-5 и H-[Ga]ZSM-5, содержащих Cr(V) или Fe(III), показывает заметную разницу в их термостабильности: сила связывания иона Ga^{3+} в решетке оказывается меньше, чем иона Al^{3+} . Для H-ZSM-5 не наблюдалось заметного разрушения катионных позиций при 750—800°C. Для H-[Ga]ZSM-5 эта температура оказывается достаточной для довольно быстрого необратимого исчезновения мест локализации изолированных катионов Cr^{5+} или Fe^{3+} , хотя кристалличность цеолита по рентгеновским данным сохраняется [27, 28]. По-видимому, исчезновение мест локализации катионов обусловлено выходом Ga^{3+} из решетки. При этом изолированные катионы мигрируют на внешнюю поверхность и агрегируются в оксиды, что для случая Fe^{3+} подтверждается данными ЭПР.

Наряду с тем, что кислотные центры в H-[Ga]ZSM-5 оказываются менее термостабильными ловушками для катионных частиц, чем центры в H-ZSM-5, сила этих центров в галлюсиликате оказывается недостаточной для стабилизации изолированных катионов ванадила. В отличие от случая H-ZSM-5, взаимодействие H-[Ga]ZSM-5 с V_2O_5 при 400—800°C практически не сопровождается появлением изолированных ионов V^{4+} [27, 28]. Прогрев H-[Ga]ZSM-5 в вакууме с таким соединением, как $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$, также не ведет к появлению изолированных ионов V^{4+} .

При переходе к феррисиликатам H-[Fe]ZSM-5, характеризующимся еще менее термостабильными и более слабыми кислотными центрами, оказывается невозможной стабилизация уже и таких катионов переходных металлов, как Cu^{2+} и Cr^{5+} . В [38, 39] при сопоставлении свойств H-ZSM-5 и H-[Fe]ZSM-5 с применением высокочувствительного метода ЭПР показано, что изолированные ионы Cu^{2+} не стабилизируются в матрице феррисиликата со структурой ZSM-5.

14. Совместное введение многозарядных ионов в H-ZSM-5

В работах [48, 49] с помощью метода ЭПР рассмотрены возможность совместного гвердофазного введения в H-ZSM-5 ионов $[\text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_2^+]$, а также $[\text{Cu}^{2+} + \text{VO}^{2+}]$ и влияние на эти процессы условий термообработки. Оказалось, что в ряде случаев возможно замещение одного многозарядного иона на другой, а также одновременное введение двух различных катионов. Существенно, что места локализации различных ионов оказываются одними и теми же, процессы их локализации протекают конкурентно и зависят от условий проведения реакции в твердой фазе.

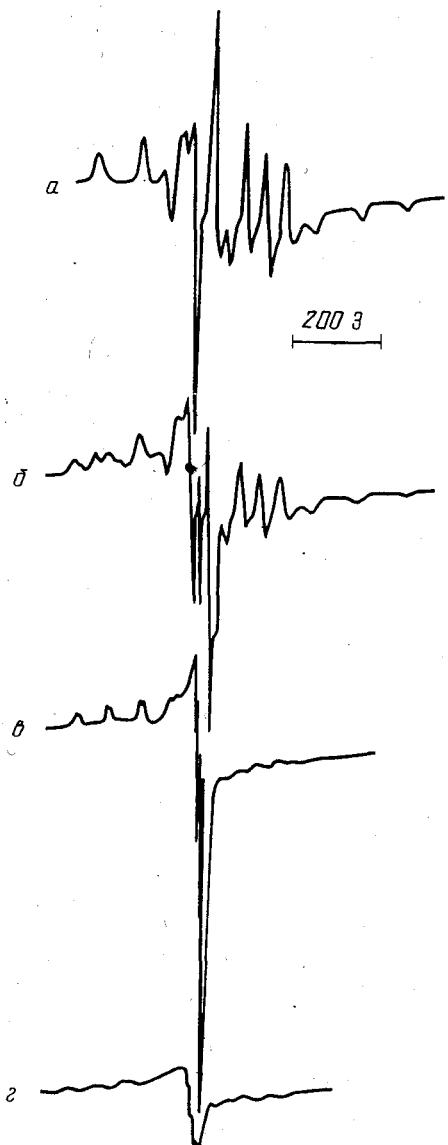
Так, взаимодействие H-ZSM-5 с CuCrO_4 при 550—800°C сопровождается появлением суперпозиции двух спектров ЭПР от ионов Cu^{2+} и Cr^{5+} .

Хорошо разрешенная СТС спектров свидетельствует, что ионы Cu^{2+} и Cr^{5+} являются изолированными и локализуются в тех же координациях, которые характерны для них при индивидуальном введении. Предполагается [48, 49], что ионы меди и хрома распределяются статистически в катионных позициях H-ZSM-5. Из оценки интенсивностей сигналов ЭПР сделан вывод, что эти изолированные ионы присутствуют в образце в сопоставимых концентрациях ($\text{Cu}(\text{II})/\text{Cr}(\text{V}) \approx 2 \div 3$). Интересно сравнение этого образца с двойной смесью $[(\text{H-ZSM} + 1\% \text{CrO}_3) + 5\% \text{CuO}]$, в которой взаимодействие с оксидами проводится последовательно [48, 49].

Прогрев H-ZSM-5 с CrO_3 при 800°C в течение часа приводит к замещению изолированными ионами Cr^{5+} доступных катионных позиций цеолита, что выражается в появлении

Рис. 12. Спектры ЭПР смеси [(H-ZSM-5 + V₂O₅) + CuO] в вакууме [49]

a — смесь (H-ZSM-5 + CuO) прокалена на воздухе при 800°C, 1 ч; *б* — тройная смесь прокалена на воздухе при 500°C, 1 ч; *в* — та же смесь прокалена на воздухе при 800°C, 1 ч; *г* — после восстановления образца в H₂ при 400°C, 2 ч



лении интенсивного сигнала ЭПР (см. рис. 5, б). Последующее взаимодействие с CuO сопровождается двумя одновременными процессами: интенсивность сигнала от Cr⁵⁺ уменьшается и нарастает интенсивность сигнала от Cu²⁺. Из изменений спектров ЭПР однозначно следует, что происходит процесс замещения одинаковых ионов на другие в катионных позициях, причем отношение Cu(II)/Cr(V) составляет ~ 20 ÷ 30. Предполагается, что равновесие, достигаемое при высокотемпературном прокаливании, является динамическим и зависит от соотношения концентраций двух ионов на внешней поверхности, которое в данном случае равно 5. Восстановление водородом образцов, содержащих ионы Cu²⁺ и Cr⁵⁺, приводит к быстрому исчезновению их сигналов ЭПР.

Большой интерес представляет изученное в [48, 49] взаимодействие H-ZSM-5 с V₂O₅ и CuO в различных средах, поскольку Cu²⁺ легко восстанавливается в водороде при 400°C, а VO²⁺ устойчив как в окислительной, так и в восстановительной среде до 800°C. Прогрев H-ZSM-5 с V₂O₅ при 800°C приводит к достижению максимальной концентрации изолированных ионов V⁴⁺ в катионных позициях, что выражается в появлении сигнала ЭПР (рис. 12, а). Последующее взаимодействие с CuO на воздухе приводит к тому, что интенсивность сигнала ЭПР V⁴⁺ постепенно снижается, а появляющегося одновременно сигнала от Cu²⁺ растет (рис. 12, б, в).

Из соотношения интенсивностей сигналов ЭПР следует, что более 90% V(IV) замещается на Cu(II) в катионных позициях H-ZSM-5. Поскольку оба оксида введены в избытке и находятся в близких концентрациях на внешней поверхности, сделан вывод [48, 49], что прочность связывания VO²⁺ в катионной позиции H-ZSM-5 заметно меньше, чем Cu²⁺. Предположительно, в процессе взаимодействия с CuO происходит удаление ионов V⁴⁺ на внешнюю поверхность кристаллитов и их агрегация, возможно, с переходом к V⁵⁺.

Эксперимент с последующим восстановлением образца в водороде при 400°C позволил уточнить локализацию ионов. Такая температура достаточна для довольно быстрого восстановления Cu²⁺ в Cu⁰ с выходом металла на внешнюю поверхность, но мала для обеспечения диффузии ионов V⁴⁺, которая идет с заметной скоростью выше 500°C. Если бы ионы V⁵⁺ находились в непосредственной близости к катионным позициям внутри цеолита, то следовало ожидать, что уход Cu²⁺ из мест локализации в

восстановительной атмосфере сопровождается переходом от V^{5+} к V^{4+} и появлением соответствующего сигнала ЭПР (рис. 12, *a*). Однако наблюдается не появление сигнала от ионов ванадила, а только существенное снижение интенсивности сигнала от Cu^{2+} (рис. 12, *г*). Лишь с подъемом температуры до $800^{\circ}C$, когда снова обеспечивается быстрая диффузия ионов V^{4+} , они вновь с внешней поверхности мигрируют в катионные позиции и концентрация их достигает той же предельной величины, что и в исходном образце ($H\text{-ZSM-5} + V_2O_5$)/ $800^{\circ}C$. Повторение окислительной обработки, при которой снова происходит образование и миграция ионов Cu^{2+} , опять ведет к замещению почти всех изолированных ионов VO^{2+} на Cu^{2+} .

Очень сильно выраженный эффект замещения одного катиона переходного металла на другой в $H\text{-ZSM-5}$ наблюдался также в [42, 43] при взаимодействии $Fe^{3+}\text{-H-ZSM-5}$ с CuO . После прокаливания при $550\text{--}750^{\circ}C$ с CuO образца $FeH\text{-ZSM-5}$, содержащего изолированные катионы Fe^{3+} , интенсивность сигналов от Fe^{3+} в разных координациях ($g = 6,25; 5,65$ и $4,27$) падала почти на 3 порядка, а вместо них появлялись сигналы от Cu^{2+} , т.е. более 99% изолированных катионов Fe^{3+} замещались на Cu^{2+} . В [42, 43] подчеркнуто, что не только по концентрации, но и по координации изолированных ионов Cu^{2+} наблюдалось совпадение с образцом $CuH\text{-ZSM-5}$, т.е., замещая Fe^{3+} , ионы Cu^{2+} вставали в те же характерные для $H\text{-ZSM-5}$ катионные позиции.

Полученные результаты демонстрируют сложный характер процессов миграции и перераспределения ионов переходных металлов в ВК-цеолитах при высокотемпературной обработке, что обуславливается разной прочностью связывания ионов в катионных позициях.

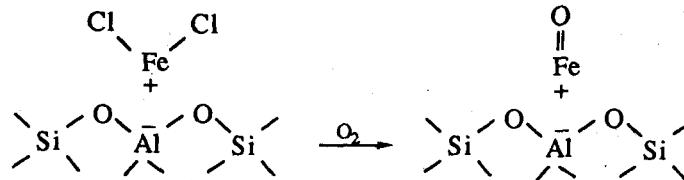
IV. РОЛЬ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И АНИОННОГО ФРАГМЕНТА СОЛИ В ТВЕРДОФАЗНОМ ОБМЕНЕ В ВК-ЦЕОЛИТАХ

В подавляющем большинстве случаев реакции в твердой фазе между ВК-цеолитами и соединениями переходных металлов проводились на воздухе в присутствии паров воды, когда нельзя исключить возможность гидратирующего влияния молекул H_2O . Однако следует отметить, что процессы миграции катионов эффективно идут и при использовании таких нерастворимых в воде соединений, как CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5 . Во многих случаях (V_2O_5 , CuQ , $CuCl_2$, $FeCl_3$, $MoCl_5$) реакции протекают в высоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ Тор), т.е. в отсутствие H_2O . Значит, присутствие паров воды не является необходимым условием ионного обмена в твердой фазе для ВК-цеолитов. Аналогичный вывод сделан и в обзоре [7] для процессов твердофазного введения катионов щелочных металлов.

Сопоставление твердофазного обмена в вакууме и на воздухе позволяет заключить, что в большинстве случаев (CuO и соли меди, V_2O_5 , CrO_3) кислород практически не влияет на миграцию ионов в цеолит. Однако имеется и пример Cr_2O_3 , когда реакция не идет в вакууме до $820^{\circ}C$, но может протекать на воздухе [23, 24]. Особенность реакции в этом случае связана, вероятно, с очень высокой прочностью решетки исходного оксида ($T_{пл} = 2340^{\circ}C$). Можно предположить, что только в присутствии O_2 на поверхности Cr_2O_3 образуются более лабильные фрагменты, способные мигрировать в цеолит при $550\text{--}800^{\circ}C$.

Очевидно, что использование соединений (солей) одного элемента, существенно различающихся лабильностью, позволяет снизить температуру процесса и расширить возможности метода твердофазного обмена. Однако нужно подчеркнуть, что анионный фрагмент, облегчающий миграцию, в то же время служит внеришеточным лигандром для многозарядного катиона в цеолите, т.е. меняет симметрию кристаллического поля катионного центра. В некоторых случаях (Cl^-) лиганд можно заменить при

прокаливании на воздухе по схеме



но в ряде случаев (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^-) лиганд связывается на центре весьмаочно и не может быть удален даже в результате прокаливания образцов при 800°C на воздухе.

Естественно, что при использовании соединений переходных металлов, в которых анионный лиганд может быть замещен кислородом, реакцию требуется проводить в вакууме или инертном газе. Примером может служить реакция H-ZSM-5 с FeCl_3 [42, 43]. Взаимодействие с этой легкоплавкой солью в вакууме уже при 250 — 300°C приводит к стабилизации в цеолите изолированных катионных частиц FeCl_2^+ . Последующее же прокаливание образца на воздухе уменьшает симметрию окружения Fe^{3+} , по-видимому, за счет перехода к частице FeO^+ .

Во многих работах изучалось влияние восстановительной среды (H_2 , углеводороды) на состояние катионов в ВК-цеолитах (в том числе и введенных по реакции в твердой фазе). Для ионов, способных достаточно легко восстанавливаться до металла (Cu , Ni , Fe), обычно наблюдается замещение катионов внутри каналов на H^+ , миграция атомов металла и формирование достаточно крупных частиц металлов на внешней поверхности цеолита. Естественно, что для таких металлов проведение твердофазного обмена в восстановительной среде не имеет смысла. Для других переходных элементов реакции в атмосфере водорода или углеводородов почти не изучались, в качестве исключений можно упомянуть работы [24, 25, 32] с ионами V^{4+} , а также [45—47] с ионами галлия. В [45—47] отмечено, что твердофазная миграция галлия из Ga_2O_3 в цеолит H-ZSM-5 идет только в восстановительной среде, стабилизированные катионы имеют валентность $< 3+$. Для катионов ванадила, устойчивых в восстановительной среде, наблюдается миграция в катионные позиции H-ZSM-5 в атмосфере водорода. Для бинарной системы ($\text{Cu}+\text{V}$)/H-ZSM-5, где в окислительной среде ионы Cu^{2+} намного прочнее связываются с катионными вакансиями, чем VO^{2+} , в водороде происходят процессы восстановления Cu^{2+} , ухода Cu^0 на внешнюю поверхность и стабилизации на освободившихся местах катионов VO^{2+} [48—49].

Таким образом, варьирование соли переходного металла и атмосферы проведения процесса расширяет возможности метода твердофазного обмена в ВК-цеолитах. В то же время, полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного перераспределения модифицирующих компонентов при изменении атмосферы, например в условиях каталитической реакции.

V. КАТИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ H-ZSM-5 КАК ИЗОЛИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ

В настоящем разделе не ставилась задача полного анализа всех катализитических данных для систем переходные элементы/ВК-цеолиты. В первую очередь здесь приведены примеры окислительно-восстановительных катализитических свойств ВК-цеолитов, модифицированных по реакции в твердой фазе, и для сопоставления даны некоторые результаты, полученные на ионообменных образцах.

Важной особенностью ВК-цеолитов со структурой ZSM-5 является стабилизация изолированных катионных частиц в координационно-ненасыщенном лигандном окружении (в полях низкой симметрии) и, как следствие этого, высокая способность таких катионов к взаимодействию с веществами различных классов. Так, матрица H-ZSM-5

обеспечивает стабилизацию Cu^{2+} в координации плоского квадрата [11, 12], ионов Fe^{3+} в кристаллических полях очень низких симметрий [42, 43], ионов хрома и ванадия в обычно неустойчивых валентностях Cr(V) и V(IV) [23—25]. Для таких ионов оказывается характерным не только взаимодействие с молекулами — сильными лигандами (NH_3 , пиридин, H_2O), но и с физически адсорбированными молекулами *n*-гексана, *n*-ксилола и даже атомами ксенона, заполняющими каналы цеолита [20, 21, 32]. В цеолитах других типов катионные центры не обладают столь высокой координационной насыщенностью. Кроме того, важной спецификой матрицы ZSM-5 оказывается значительная удаленность катионных центров друг от друга, т.е. формирование изолированных активных центров (причем только двух-трех дискретных типов). При этом координацию катионов в значительной степени можно менять введением дополнительных анионных лигандов.

Таким образом, стабилизированные матрицей ZSM-5 катионные центры оказываются уникальным объектом для исследования связи каталитических и физических свойств изолированных ионов переходных металлов. Другими словами, эти структуры можно рассматривать как "неорганические аналоги ферментов", где изолированный активный центр расположен в топологически определенном внутреннем объеме цеолитного канала. Для большинства переходных элементов это окислительно-восстановительные центры, поскольку ионы могут легко менять окислительное состояние. Естественно, что для цеолитов типа ZSM-5, в которых отношение $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ не бывает менее 16—20, концентрация изолированных центров на 1 г не может быть значительной (не более 1—1,5 мас.%) соединений переходных металлов может диспергироваться в каналы и стабилизироваться в катионных позициях, создаваемых решеточными ионами Al^{3+}). Однако необычно высокая удельная реакционная способность центров позволяет говорить не только о теоретической важности системы, но и о возможности ее практического применения.

В последнее время среди окислительно-восстановительных процессов на модифицированных пентасилах внимание исследователей привлекают реакции разложения NO_x и дожигания углеводородов.

1. Разложение и восстановление NO углеводородами на Cu-H-ZSM-5

Каталитическое разложение NO на катионсодержащих цеолитах разных типов изучено в ряде работ [50—58]. Показано, что Си-содержащие цеолиты проявляют значительную активность, причем необычно высокая удельная активность оказывается характерной для Cu-H-ZSM-5 [50, 51]. Зависимость удельной активности от содержания меди оказывается S-образной, что может свидетельствовать о наличии двух типов ионов Cu^{2+} , существенно различающихся удельными активностями [53]. Н-Форма ZSM-5 мало активна в стехиометрическом разложении NO .

Ситуация с восстановлением NO углеводородами оказывается более сложной: эта реакция идет и на Н-формах цеолитов [56]. Однако введение меди в H-ZSM-5 оказывает значительный положительный эффект — снижает температуру конверсии до $\sim 250^\circ\text{C}$ [55, 57].

Механизмы реакций и структура активного комплекса в указанных выше работах детально не исследовались, предполагалось лишь участие ионов Cu^+ в каталитическом акте разложения. Можно указать, однако, на работы [58, 59], где рассматривалось влияние SO_x на разложение NO на CuH-ZSM-5. В [59] с применением методов EXAFS и XANES показано, что катионы Cu^{2+} в H-ZSM-5 имеют более ионный характер по сравнению с CuO . Обработка SO_x , вызывающая дезактивацию катализатора, сопровождается изменением локальной структуры Cu^{2+} с образованием частиц типа CuSO_4 .

Все изложенные выше результаты получены для ионообменных образцов

CuH-ZSM-5, однако последние наши данные свидетельствуют, что система с теми же катализитическими свойствами, представляющими интерес для защиты окружающей среды, может быть получена и методом реакции в твердой фазе. Это обстоятельство не вызывает удивления, поскольку для Cu²⁺/H-ZSM-5 детальные исследования не выявляют разницы свойств катионов, введенных этими двумя методами [11—18].

2. Полное окисление алканов

Реакция дожигания небольших концентраций CH₄ при 500°C на H-ZSM-5, содержащем ряд ионов переходных металлов, изучена в [60—64].

Катализическая активность чистого H-ZSM-5 в окислении CH₄ и C₂H₆ кислородом пренебрежимо мала до 550°C, и именно стабилизация катионов в этой инертной матрице приводит к появлению активности. Система оказывается чрезвычайно удобной для соотнесения удельных активностей разных ионов, а также одинаковых ионов в разных координационных состояниях.

Нанесенные хромсодержащие системы (хром-силикаты, хромалюмосиликаты) известны как активные катализаторы полного окисления. Поэтому понятен интерес к изучению особенностей окислительных свойств хорошо охарактеризованной системы Cr/H-ZSM-5. Полученные в [60—62] результаты по окислению CH₄ при 500°C представлены на рис. 13. Видно, что удельная активность хрома в цеолитной системе оказывается очень высокой и намного превышает удельную активность хрома на аморфных носителях. Важно отметить, что при отнесении активности не на весь хром, а на число изолированных катионов Cr⁵⁺ (см. рис. 13, пунктир), удельная активность оказывается почти постоянной в широком интервале общего содержания хрома в цеолите (0,5—3,5%). Таким образом, можно полагать, что избыточный хром, присутствующий на внешней поверхности в виде кристаллов α-Cr₂O₃, не дает вклада в активность, которая определяется числом изолированных катионов, способных легко менять валентность. Чрезвычайно высокая активность этих изолированных ионов, видимо, обусловлена их стабилизацией в координационно-ненасыщенном окружении, характерном для цеолита H-ZSM-5.

Исследование той же реакции на образцах Cu/H-ZSM-5 с содержанием меди от 0,25 до 2,8 мас.%, полученных по реакции в твердой фазе, проведено в [60—64]. На рис. 14 представлена зависимость активности прокаленных при 550°C образцов от содержания меди. Активность растет 5—10 мин, затем достигает стационарного значения, которое не падает в течение 10 ч работы при 500°C. Прокаливание образцов на воздухе при 550°C в течение 15 ч также не вызывает снижения каталитической активности. Однако прокаливание Cu-H-ZSM-5 при 800°C 2 ч приводит к падению активности образцов в 1000 раз.

Зависимость на рис. 14 указывает на неоднородность активных центров. Анализ катализических данных [63, 64] и детально изученных особенностей распределения меди позволил заключить, что высокая каталитическая активность обусловливается в основном образованием наиболее координационно-ненасыщенных изолированных ионов Cu(II) в плоском квадрате. В малоактивном образце с содержанием меди 0,25% число таких ионов незначительно, основная доля ионов находится в координации квадратной пирамиды. Увеличение общего содержания меди до 1,0% приводит к значительному повышению концентрации плоско-квадратных ионов Cu(II), которое хорошо коррелирует с ростом активности. По достижении максимума содержания изолированных ионов Cu(II) (1,5—2,0% Cu) активность катализатора также достигает предельного значения (см. рис. 14), не меняющегося при росте содержания меди до 2,8 мас.%. Таким образом, избыток CuO на внешней поверхности кристаллов цеолита не дает вклада в каталитическую активность Cu-H-ZSM-5 в реакции полного окисления CH₄.

Дезактивация катализаторов после прокаливания при 800°C [63, 64] также может свидетельствовать о роли координационной ненасыщенности изолированного активного центра: число доступных изолированных катионов Cu²⁺ в результате прока-

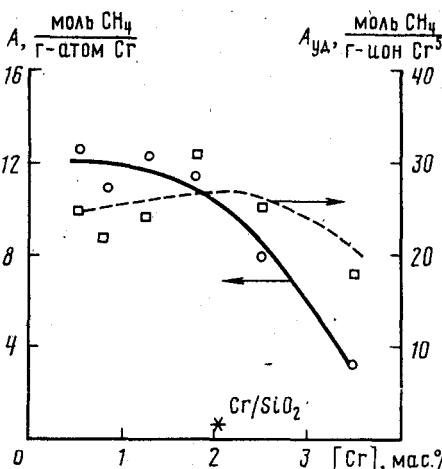


Рис. 13

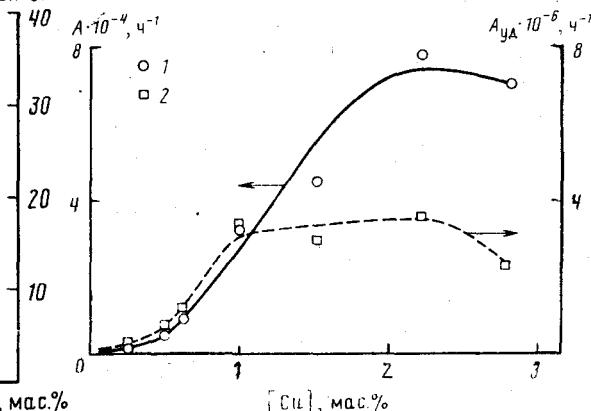


Рис. 14

Рис. 13. Удельная активность Cr/H-ZSM-5 в реакции полного окисления алканов [60]

Рис. 14. Активность образцов Cu/H-ZSM-5 в полном окислении CH_4 при 500°C [61]

1 — общая; 2 — на 1 г меди

ливания при 800°C существенно не снижается, однако лигандное окружение Cu(II) значительно изменяется. В результате прокаливания при 800°C полностью исчезает наиболее ненасыщенная плоско-квадратная координация Cu(II), и в образцах присутствуют два дискретных типа катионов в координациях искаженной квадратной пирамиды. Удельная активность ионов Cu^{2+} в цеолите НМ или на поверхности SiO_2 (где отсутствует плоскоквадратная медь) оказывается на два порядка ниже, чем для Cu^{2+} в H-ZSM-5, прокаленном при 500 — 550°C . Столь резкие различия активности образцов также ярко продемонстрировали влияние координации изолированного иона Cu^{2+} на его катализитические свойства [63, 64].

Для сопоставления Cu/H-ZSM-5 и Cr/H-ZSM-5 в [60—62] рассмотрены системы с рядом других катионов (V, Fe, Ni, Co, Mn). Особенностью системы V/H-ZSM-5, в которой изолированные катионы V^{4+} координационно-ненасыщены, но не способны менять валентность, оказалось полное отсутствие каталитической активности в окислении метана. В образцах Fe/H-ZSM-5 заметный вклад в катализ давали микрокристаллы оксида железа на внешней поверхности цеолита, но общая активность была невелика. Системы же с ионами никеля, кобальта и марганца продемонстрировали значительную каталитическую активность в окислении метана.

Проанализировано [65] влияние локальной топографии изолированных активных центров на процесс окисления C_2H_6 на Cu/H-ZSM-5. Исследования проведены на тех же катализаторах, приготовленных по реакции в твердой фазе, что и в рассмотренных выше статьях [63, 64], но процесс проводился в других условиях (малые степени превращения, температура 270 — 500°C). Показано, что удельная активность изолированного иона Cu^{2+} в полном окислении C_2H_6 может меняться на 3 порядка в зависимости от координации катиона. Максимальную активность проявляют низко-координированные ионы Cu^{2+} в плоско-квадратном окружении, и цеолит с такими центрами способен вести реакцию с заметной скоростью при 270 — 300°C [65].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВК-цеолиты, модифицированные различными катионами, позволяют анализировать каталитические процессы на атомно-молекулярном уровне, поскольку в них возможно создание дискретного набора изолированных активных центров разной топологии. В то же время стандартным методом ионного обмена не вводятся в эти матрицы большинство ионов переходных элементов, наиболее интересных с точки зрения катализа. Обращение к топохимическим методам введения катионов по реакции в твердой

фазе расширяет возможности исследователей в этой области. Обобщение полученных к настоящему времени результатов позволяет сделать следующие выводы.

Реакция в твердой фазе может быть предложена как новый экологически чистый метод модификации ВК-цеолитов одним или несколькими поливалентными катионами переходных металлов (Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ga^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}), большинство из которых не удается ввести в эти матрицы другими методами.

Возможность введения ионов по реакции в твердой фазе обусловливается наличием свободных кислотных центров. Эти центры в ВК-цеолитах можно рассматривать как энергетические ловушки для мигрирующих катионных частиц. Использование соединений переходных элементов с различными анионными фрагментами и проведение реакции в разных газовых средах позволяет значительно расширить возможности метода.

При проведении реакций в твердой фазе возможно замещение одного многозарядного катиона на другой, а также одновременное введение различных катионов в ВК-цеолит. Места локализации различных ионов оказываются одними и теми же, процессы их локализации протекают конкурентно и зависят от условий проведения реакции в твердой фазе.

Особенностью матрицы пентасилов оказывается стабилизация изолированных катионов в сильно координационно-ненасыщенных окружениях (кристаллических полях низкой симметрии). Следствием этого является очень высокая реакционная способность катионов по отношению к различным адсорбатам.

Системы на основе пентасилов с дискретными изолированными центрами оказываются уникальными объектами для физико-химических исследований и корректного анализа соотношения локальная структура/свойства изолированного катиона переходного элемента. Образующиеся в пентасилах изолированные катионные центры проявляют необычно высокую и стабильную катализическую активность в реакциях полного окисления алканов и разложения оксидов азота. Поэтому, несмотря на малую плотность активных центров, получаемые по реакции в твердой фазе катализаторы катион переходного элемента/пентасил могут представлять интерес не только для теоретических исследований, но и для защиты окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бреk Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
2. Barrer R.M. // Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. L., N.Y.: Academ. Press, 1978.
3. Rabo J.A., Powsma M.L., Skeels G.W. // Proc. 5 intern. congress on catalysis. August 20—26, 1972. Miami Beach, USA, N.Y.: North Holland Publ. Co., 1973. P. 1353.
4. Рабо Дж. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 398.
5. Rabo J.A., Kasai P.H. // Prog. solid state chem. 1975. V. 9. P. 1.
6. Clearfield A., Saldarriaga C.H., Buckley R.C. // Proc. 3 intern. conf. on molecular sieves. Sept. 3—7, 1973. Zurich, Switzerland, Recent Progress Reports, 1973. Paper 130. P. 241.
7. Karge H.G., Beyer H.K. // Proc. intern. sympos «Zeolite chemistry and catalysis». Prague, Czechoslovakia, Sept. 8—13, 1991. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 43.
8. Herman R.G., Lunsford J.H., Beyer H. et al. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2388.
9. Слинкин А.А. Антошин Г.В., Локтев М.И. и др. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 754.
10. Beyer H., Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. P. 674.
11. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 671.
12. Kucherov A.V., Slinkin A.A. // Zeolites. 1986. V. 6. P. 175.
13. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Кондратьев Д.А. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 409.
14. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Kondratyev D.A. et al // Zeolites. 1985. V.5. P. 320.
15. Anderson M.W., Kavan L. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4174.
16. Sendoda Y., Ono Y. // Zeolites. 1986. V. 6. P. 209.

17. Slinkin A.A., Kucherov A.V., Chuvalkin N.D. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. P. 3233.
18. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Чувылкин Д.А. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 698.
19. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Там же. 1989. Т. 30. С. 497.
20. Kucherov A.V., Slinkin A.A. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 864.
21. Lin Zhenyi, Zhang Wangjin, Yu Qin // Proc. 7 int. zeolite conf. Tokyo, 1986. Tokyo; Amsterdam: Kodansha; Elsevier, 1986. Р. 1091.
22. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1516.
23. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Там же. 1986. Т. 27. С. 678.
24. Kucherov A.V., Slinkin A.A. // Zeolites. 1987. V. 7. P. 38.
25. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Горяченко С.С. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 184.
26. Slinkin A.A., Kucherov A.V., Gorjashenko S.S. et al. // Zeolites. 1990. V. 10. P. 111.
27. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Байер Г.К., Борбей Г. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 429.
28. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Beyer H.K., Borbely G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. P. 2737.
29. Hemidy J.-F., Delavennat F., Cornet D. // J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol. 1973. V. 70. P. 1716.
30. Hemidy J.-F., Cornet D. // J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol. 1974. V. 71. P. 739.
31. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Байер Г.К., Борбей Г. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 1441.
32. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Никишинко С.Б. // Там же. 1990. Т. 31. С. 692.
33. Kucherov A.V., Slinkin A.A. // Zeolites. 1987. V. 7. P. 583.
34. Sass C.E., Chen X., Kevan L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 189.
35. Sharma V.K., Wokaun A., Baiker A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2715.
36. Marchal C., Thoret J., Gruia M. et al. // Fluid catalytic cracking. 2. Concepts catalysis design. ACS symposium series. 1990. P. 452.
37. Wichterlova B., Beran S., Bednarova S. et al. // Innovation in zeolite material science. Amsterdam: Elsevier, 1987. P. 199.
38. Beran S., Wichterlova B., Karge H.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1990. V. 86. P. 3033.
39. Wichterlova B., Beran S., Kubelkova L. et al. // Studies Surf. Sci. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1989. V. 46. P. 347.
40. Тихомирова Н.Н., Николаева И.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2224.
41. Тихомирова Н.Н., Николаева И.В. // Там же. 1981. Т. 55. С. 2449.
42. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1199.
43. Kucherov A.V., Slinkin A.A. // Zeolites. 1988. V. 8. P. 110.
44. Yang Y., Guo X., Deng M. et al. // Proc. intern. symp. «Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders — application and innovations». Wurzburg, FRG, Sept. 4—8, 1988. Amsterdam: Elsevier, Studies Surf. Sci. Catal. 1989. V. 46. P. 849.
45. Price G.L., Kanazirev V. // J. Catal. 1990. V. 126. P. 267.
46. Meriaudeau P., Naccache C. // Catalyst desactivation. Amsterdam: Elsevier: Studies Surf. Sci. Catal., 1991. P. 767.
47. Joly J.F., Ajot H., Merlen E. et al. // Appl. Catalysis A., 1991. V. 79. P. 249.
48. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 909.
49. Kucherov A. V., Slinkin A. A. // Zeolites. 1987. V. 7. P. 43.
50. Iwamoto M., Yokoo S., Sakai K., Kagawa S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1981. V. 77. P. 1629.
51. Iwamoto M., Furukawa H., Kagawa S. // New development in zeolite science and technology.. Tokyo: Kadansha, 1986. P. 943.
52. Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1986. P. 1272.
53. Iwamoto M., Yahiro H., Mine Y., Kagawa S. // Chem. Letters. 1989. P. 213.
54. Li Y., Hall W.K. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6145.
55. Sato S., Yu-u Y., Yahiro H. et al. // Appl. Catalysis. 1991. V. 70. P. L1.
56. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M. et al. // Appl. Catalysis. 1990. V. 64. P. L1.
57. Iwamoto M., Yahiro H., Shundo S. et al. // Shokubai (Catalyst). 1990. V. 32. P. 430.

58. Iwamoto M., Yahiro H., Shundo S. et al. // Appl. Catalysis. 1991. V. 69. P. L15.
 59. Hamada H., Matsabayashi N., Shimada H. et al. // Catal. Letters. 1990. V. 5. P. 189.
 60. Слинкин А.А., Кучеров А.В., Горященко С.С., Словецкая К.И. // Применение цеолитов в катализе: Тез. докл. 4 Всесоюз. конф. М.: Наука, 1989. С. 191.
 61. Slinkin A.A., Kucherov A.V., Gorjashenko S.S. et al. // Proc. 8 soviet-french seminar on catalysis. Novosibirsk, 1990. P. 24.
 62. Slinkin A.A., Kucherov A.V., Gorjashenko S.S. et al. // Proc. 9 soviet-japanese seminar on catalysis. Novosibirsk, 1990. P. 224.
 63. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Gorjashenko S.S., Sloverskaja K.I. // J. Catal. 1989. V. 118. P. 459.
 64. Горященко С.С., Словецкая К.И., Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 249.
 65. Kucherov A.B., Kucherova T.N., Slinkin A.A. // Catal. Letters. 1991. V. 10. P. 289.

Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Дата поступления
31.03.1992 г.

**SOLID STATE REACTION AS A WAY OF TRANSITION METAL ION INTRODUCTION
IN CATIONIC POSITIONS OF HIGH-SILICA ZEOLITES**

Kucherov A.V., Slinkin A.A.

It has been shown that a solid state reaction is a promising way for introduction of one or several transition metal ions into cationic positions of high-silica zeolites. The majority of such polyvalent cations can not be introduced in this matrix by other methods. The influence of different factors on the processes of cationic specie stabilization has been analysed. Pentasil-based systems with discrete types of isolated transition metal cations may be treated as unique objects for studying the relationship between catalytic properties and local topography of isolated redox site. It has been shown that a solid state modification of pentasils permits to prepare active and stable catalysts for both alkane complete oxidation and NO_x decomposition.

The bibliography includes 65 references.