

Т. Л. Ракитская^{1,2}, К. О. Голубчик^{1,2}, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан²,
И. В. Стоянова³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2,
Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛЛАДИЯ(II) И МЕДИ(II)

Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения показано, что влияние концентрации азотной кислоты (0,25-3М), используемой для кислотно-термального модифицирования отечественного клиноптилолита, на спектральные характеристики носителя и закрепленных биметалльных палладий-медных комплексов проявляется существенно при $C_{\text{HNO}_3} \geq 1,0$ моль/л.

Ключевые слова: клиноптилолит, кислотное модифицирование, ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения.

Природный клиноптилолит является наиболее востребованным в процессах адсорбции паров воды и газообразных токсичных веществ, разделения газов, в качестве кислотных катализаторов в нефтепереработке, носителей активной фазы катализаторов редокс-реакций с участием CO, SO₂, O₃, а также очистки сточных вод [1-3]. Нами [2-4] показано, что в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода каталитическая активность закрепленных палладий-медных комплексов значительно зависит от способа предварительной активации клиноптилолита. При этом преимущество принадлежит кислотно-термальному методу, эффективность которого зависит от температуры, продолжительности контакта кислоты с образцом, природы и концентрации кислоты [2, 3, 5-9]. Одним из надежных методов контроля осуществления модифицирования поверхности клиноптилолита ионами водорода является ИК-спектроскопия [1-11], применение которой для характеристики образцов, модифицированных ионами металлов, не всегда является успешным. Информацию о конфигурации ионов металлов, закрепленных на различных носителях [3, 12-20], в том числе и клиноптилолите [3-10], можно получить, применяя спектроскопию диффузного отражения (СДО).

Цель работы – методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения охарактеризовать образцы отечественного клиноптилолита, подвергнутые модифицированию азотной кислотой разной концентрации, а также солями палладия(II) и меди(II).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали природный клиноптилолит (П-Кл) (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001; химический состав в пересчете на оксиды, в масс. %: SiO₂ – 71,5; Al₂O₃ – 13,1; Fe₂O₃ – 0,9; TiO₂ – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; K₂O + Na₂O – 3,03).

Кислотно-термальное модифицирование образцов клиноптилолита осуществляли по следующей методике: 50 г исходного клиноптилолита со средним размером зерен 0,75 мм помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл азотной кислоты (0,25; 0,5; 1,0 или 3,0 М) и кипятили в течение 0,5 часа (0,25Н-Кл-0,5; 0,5Н-Кл-0,5; 1Н-Кл-0,5; 3Н-Кл-0,5). После кипячения твёрдый остаток отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ионы и $\text{pH} \approx 5$. Образцы после кислотной обработки сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы.

Образцы исследовали методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 cm^{-1} ; разрешение 4 cm^{-1}).

Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг КВг прессовали под давлением 7 т/см² в течение 30 с. Спектры диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{nm})$, где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, получали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO. Все материалы тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние некоторых факторов на частоту валентных колебаний структурного фрагмента Si-O-Al клиноптилолита

Ранее [2] показано, что величина удельной поверхности образцов клиноптилолита из разных месторождений отличается и по-разному изменяется при их модифицировании. Здесь мы проанализировали литературные данные по влиянию условий кислотно-термального модифицирования на ИК-спектральные характеристики клиноптилолита из различных месторождений. Следует отметить, что для природных цеолитов седьмой структурной группы, к которой относится клиноптилолит, все полосы разделяют на 4 основные группы [21]:

1. валентные колебания внутри тетраэдров алюминия и кремния ($\nu = 400\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$);
2. валентные колебания OH-групп молекул воды ($\nu = 1590\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$ и $3400\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$);
3. внешние колебания тетраэдров ($\nu = 300\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ и $1100\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$);
4. поступательно-вращательные колебания ячейки и молекул воды ($\nu = 200\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$).

При этом наиболее чувствительным к действию кислот является структурный фрагмент Si-O-Al, валентные колебания которого обнаруживаются в области 1000-1250 cm^{-1} .

Из представленных в табл.1 данных можно выделить следующие серии: влияние концентрации соляной кислоты [5] и влияние кратности обработки [9]. Остальные результаты отражают влияние кислоты (как правило, одна концентрация [6,7,8,10]) на значение ν_{ac} структурного фрагмента Si-O-Al. В табл. 1 приняты следующие обозначения образцов: природный клиноптилолит – П-Кл; в обозначениях кислотно-модифицированных образцов, например, 0,5НС1-Кл-4(1), первая цифра указывает молярность используемой кислоты, вторая – время контакта образца с кислотой (час), цифра в круглых скобках – кратность кислотной обработки.

Таблица 1
Влияние условий кислотного-термального модифицирования на значение ν_{ac} структурного фрагмента Si-O-Al в клиноптилолите из разных месторождений

Месторождение	Образец	ν_{ac} , см ⁻¹	Лит-ра	
Kučin (Словакия)	П-Кл	1066	[5]	
	0,05HCl-Кл-4	1070		
	0,1HCl-Кл-4	1073		
	0,25HCl-Кл-4	1081		
	0,5HCl-Кл-4	1085		
	1HCl-Кл-4	1085		
	2HCl-Кл-4	1089		
	5HCl-Кл-4	1089		
	8HCl-Кл-4	1092		
	11,5HCl-Кл-4	1092		
Bigadiç (Турция)	П-Кл	1056	[6]	
	0,32HCl-Кл-3 (75 °С)	1080		
	1,6HCl-Кл-3 (100 °С)	1081		
Castillas (Куба)	П-Кл	1047	[7]	
	4H3PO4-Кл-1/3	1079		
Nor Kokhb (Армения)	П-Кл	1028	[8]	
	6HCl-Кл-2/3(1)	1092		
Pentalofos (Греция)	П-Кл	1034		
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090		
Khekordzula (Грузия)	П-Кл	1032		
	6HCl-Кл-2/3(1)	1090		
Caimanes (Куба)	П-Кл	1062		[9]
	0,6 HCl –Кл-2	1073		
	0,6 HCl -Кл-2 (1)	1082		
	0,6 HCl -Кл-2 (2)	1083		
	0,6 HCl -Кл-2 (3)	1085		
Mianeh (Иран)	П-Кл	1060	[10]	
	8HNO3-Кл-8	≈1080		

Следует обратить внимание на то, что значение ν_{ac} отличаются между собой для образцов П-Кл различного происхождения, что свидетельствует о непостоянстве состава минерала и разном соотношении Si/Al. Однако во всех случаях в спектрах кислотно-модифицированных образцов клиноптилолита полоса асимметричных валентных колебаний структурного фрагмента Si-O-Al претерпевает высокочастотное смещение, что обусловлено удалением алюминия. Следует обратить внимание на тот факт, что аналитическое определение степени dealюминирования клиноптилолита чаще всего не коррелирует с высокочастотным смещением ν_{ac} . Например, из данных [5] следует, что наибольшее высокочастотное смещение ($+\Delta\nu_{ac}$) по сравнению с П-Кл наблюдается в области C_{HCl} от 0,05 до 2,0 М HCl; дальнейшее увеличение C_{HCl} до 11,5 вызывает увеличение $\Delta\nu_{ac}$ всего на 3 cm^{-1} . При C_{HCl} 0,032 М HCl (75°C) и 1,6 М HCl (100°C) степень dealюминирования возрастает до 39,4 %, а величина $\Delta\nu$ практически не изменяется [6]. По данным [8] при кислотной обработке клиноптилолита из трех разных месторождений (табл.1) установлены наибольшие значения $+\Delta\nu_{ac}$ (64, 56, 58 cm^{-1}). Известно, что продолжительность контакта кислоты с образцом клиноптилолита существенно влияет на его структурные и физико-химические свойства [2,3]. Согласно данным табл.1 продолжительность контакта образцов клиноптилолита с кислотой, применяемая в разных работах, различалась в широких пределах – от 20 минут [7] до 8 часов [10].

Нами ранее [3] было изучено влияние продолжительности (0,5-9 часов) обработки отечественного клиноптилолита 3М HNO₃ на некоторые его свойства, в том числе и величину ν_{ac} и показано, что наибольшую активность в реакции окисления СО палладий-медные комплексы проявляют на носителе 3HNO₃-Кл-0,5. Следующий этап работы состоял в оптимизации концентрации кислоты при времени контакта 0,5 ч.

2. Спектральные характеристики отечественного клиноптилолита, модифицированного азотной кислотой и ионами палладия(II) и меди(II)

На рис.1 представлены фрагменты ИК-спектров образцов П-Кл (рис.1а и 1б), Н-Кл (рис.1а) и катализаторов Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл (рис.1б) в области 4000-3000 cm^{-1} и 1900-400 cm^{-1} , а в табл.2 обобщены волновые числа максимумов полос поглощения, идентифицированных в соответствии с известными литературными данными.

В ИК-спектрах всех образцов в области 4000-3000 cm^{-1} присутствует относительно широкая полоса $\nu_{OH} = 3440-3464$ cm^{-1} сложной формы, центр которой по сравнению с П-Кл смещается в высокочастотную область максимально на 24 cm^{-1} (3Н-Кл-0,5). Эта полоса характеризует валентные колебания ОН-групп в ассоциированных молекулах воды; полоса является асимметричной и на ее высокочастотной компоненте четко обнаруживается плечо при 3628 cm^{-1} (П-Кл), которое сохраняется при кислотной обработке и принадлежит мостиковой группе SiO(H)Al.

При закреплении Pd(II) и Cu(II) наблюдается низкочастотное смещение ν_{OH} , что указывает на возмущение водородных связей в молекулах воды и изменение их энергии под действием ионов металлов. Полоса деформационных колебаний молекул воды (1633 cm^{-1}) для П-Кл, с увеличением концентрации кислоты претерпевает незначительное высокочастотное смещение и остается практически без изменения для образцов с закрепленными ионами палладия и меди (табл. 2). В спектрах всех образцов очень интенсивная широкая полоса сложной формы в области 1250-980 cm^{-1} является суперпозицией различных полос, отнесенных к колебаниям Si-O-Si и Si-O-Al (1215, 1076, 1020, 980 cm^{-1}) [22].

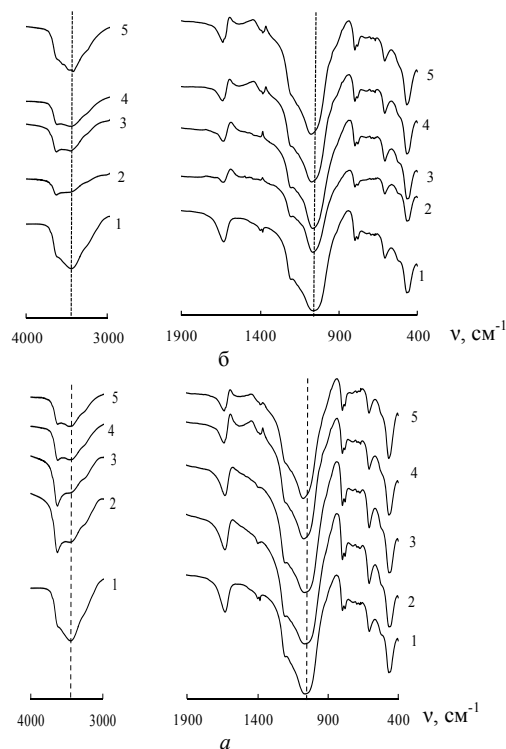


Рис. 1. ИК-спектры образцов П-Кл, кислотно-модифицированного носителя и комплексов палладия(II) и меди(II), закрепленных на кислотно-обработанных носителях:

а: 1 – П-Кл; 2 – 0,25Н-Кл-0,5; 3 – 0,5Н-Кл-0,5; 4 – 1Н-Кл-0,5; 5 – 3Н-Кл-0,5;

б: 1 – П-Кл; 2 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 3 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5;

4 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 5 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г

В спектре П-Кл эта полоса обнаруживается при 1064 см^{-1} с плечом при 1205 см^{-1} . В спектрах кислотно-модифицированных образцов положение плеча сохраняется, а центр полосы смещается в высокочастотную область максимально на 12 см^{-1} (3Н-Кл-0,5). При нанесении Pd(II) и Cu(II) положение этой полосы практически не изменяется по сравнению с соответствующим носителем. Положение остальных полос в спектрах всех образцов остается без изменения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при кратковременном контакте (0,5 час) образцов клиноптилолита с кислотой заметные изменения в структурном фрагменте Si-O-Al происходят при $C_{HNO_3} > 0,5$ моль/л, что обусловлено dealюминированием, следствием которого является высокочастотное смещение полосы Si-O-Al. Из-за низких концентраций Pd(II) и Cu(II) частоты валентных колебаний структурных групп алюмосиликатного каркаса не претерпевает изменений.

В работах [12-20] представлены и идентифицированы спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области только для гомоядерных комплексов Pd(II) и Cu(II), закрепленных на носителях ионным обменом либо методом импрегнирования.

Таблица 2

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах образцов кислотного-модифицированного клиноптилолита и катализаторов на его основе

Образец	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	Т-О-Т (Т= Si, Al)			Другие полосы
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ	
П-Кл	3628 пл 3440	1633	1205 пл 1064	797; 778	464	1384; 604
0,25Н-Кл-0,5	3624 пл 3453	1635	1205 пл 1063	797; 779	464	1399; 607
0,5Н-Кл-0,5	3624 пл 3454	1635	1205 пл 1068	797; 778	459	1392; 607
1Н-Кл-0,5	3622 пл 3456	1640	1208 пл 1072	798; 780	467	1531; 1384; 607
3Н-Кл-0,5	3624 пл 3464	1639	1204 пл 1081	798; 780	467	1531; 1383; 608
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	3621 пл 3446	1638	1209 пл 1064	797; 780	465	1399; 1316; 606
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	3623 пл 3451	1634	1209 пл 1067	797; 780	464	1400; 606
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	3620 пл 3446	1639	1208 пл 1072	798; 780	467	1537; 1384; 607
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	3620 пл 3440	1638	1209 пл 1082	798; 780	467	1535; 1384; 607

(Т*= Si, Al)

Нами показано, что при совместном нанесении Pd(II) и Cu(II) на поверхность носителя ZnNO_3 -Кл-0,5 формируется биметалльный палладий-медный комплекс, спектры которого в ультрафиолетовой и видимой областях отличаются от спектров гомоядерных комплексов [3]. На рис.2 представлены спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой (а) и видимой (б) областях палладий-медных комплексов, закрепленных на клиноптилолите, предварительно подвергнутом кислотному-термальному модифицированию при разной концентрации азотной кислоты (моль/л): 0,25 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 3,0 (4). Подробное описание спектров нанесенных на образец ZnNO_3 -Кл-0,5 гомоядерных Pd(II) и Cu(II) и биметалльных Pd(II)-Cu(II)-комплексов представлено ранее [3]. Сравним спектры биметалльных комплексов, закрепленных на других кислотномодифицированных формах клиноптилолита.

В качестве примера на рис. 2а приведен спектр отражения для носителя ZnNO_3 -Кл-0,5. Он характеризуется широкой интенсивной полосой в области 200-300 нм с максимумом примерно при 250 нм. Для других кислотномодифицированных носителей эта полоса не претерпевает существенных изменений. В спектрах отражения закрепленных на кислотномодифицированных носителях биметалльных

комплексов в ультрафиолетовой области наблюдаются существенные изменения. В спектрах всех образцов, появляются новые интенсивные полосы при 224-226 нм, 279-284 нм, 327-334 нм (положения максимумов полос зависят от концентрации кислоты, используемой при модифицировании носителя) (табл. 3). В тех случаях, когда клиноптилолит модифицирован при $C_{\text{HNO}_3} < 3$ моль/л, в спектрах образцов наряду с полосами от биметалльных комплексов обнаруживаются полосы от индивидуальных комплексов палладия(II), например 270, 363 нм (Pd(II)-Cu(II)/0,25HNO₃-Кл-0,5), 351 нм (Pd(II)-Cu(II)/0,5HNO₃-Кл-0,5) и 362 нм (Pd(II)-

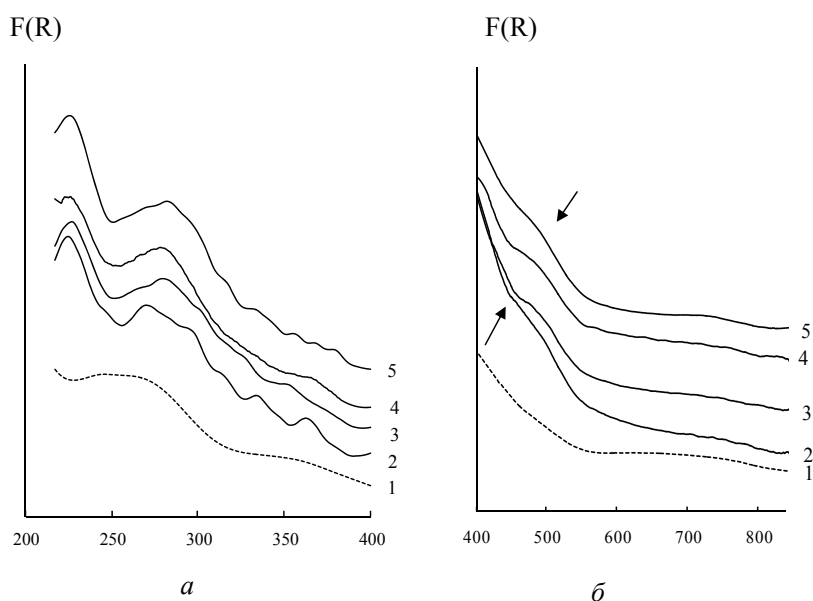


Рис.2. Спектры диффузного отражения в УФ(а) и видимой (б) областях:
 1 – 3Н-Кл-0,5; 2 – Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5; 3 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5;
 4 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5; 5 – Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5.
 $C_{\text{Pd(II)}}=2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Cu(II)}}=5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Кл}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Очевидно, в этих случаях не все ионы палладия(II) участвуют в формировании с ионами меди(II) биметалльного комплекса, наличие которого является необходимым для стабильного каталитического окисления монооксида углерода кислородом при температурах окружающей среды. В видимой области спектров ДО исследуемых образцов полосы, соответствующие **d-d – переходам в комплексах палладия(II) и меди(II)**, характеризуются низкой интенсивностью. В области поглощения Pd(II) (450-560 нм) наблюдаются только перегибы, характерные для плоскоквадратных комплексов палладия(II). В спектре биметалльного палладий-медного комплекса наблюдается низкой интенсивности полоса меди(II) с максимумом 740-750 нм, который несколько смещен в коротковолновую область по сравнению с моноядерным аквакомплексом меди(II) октаэдрической симметрии [3].

Таблица 3

Спектральные характеристики закрепленных на клиноптилолите комплексов палладия(II) и меди(II)

Образец	УФ-область, λ , нм	Видимая область, λ , нм	
		Pd(II)	Cu(II)
0,25Н-Кл-0,5	250	-	-
3Н-Кл-0,5	251	-	-
Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	224 270 334 363	445-546	
Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	226 279 327 351	461-545	728-795
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	225 279 362	450-554	745-777
Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	226 284 335 380	474-558	740-750

Таким образом, на основании результатов исследования [3] и полученных в данной работе, осуществлена оптимизация условий кислотно-термального модифицирования отечественного клиноптилолита для его последующего использования в качестве носителя биметаллических палладий-медных комплексов, катализирующих окисление монооксида углерода кислородом воздуха при температуре окружающей среды. Оптимальные условия достигаются при кипячении клиноптилолита в азотной кислоте концентрацией не менее 1,0 моль/л в течение 30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наукова думка, 2011. – 390 с.
2. *Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М., Герасева В. Г.* Влияние продолжительности кислотно-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2016. – Т.21, № 1. – С.24-35. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67509](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67509)
3. *Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Эннан А.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Герасёва В.Г.* Влияние условий кислотно-термального модифицирования клиноптилолита на каталитические свойства закрепленных на нем палладий-медных комплексов в реакции окисления монооксида углерода // *Журнал физической химии.* – 2016. – Т.90, № 6. – С. 842–849
4. *Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М.* Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II) в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2015. – Т.3, № 3. – С. 66-72
5. *Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M.* Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // *Catal. Today.* – 2016. – Vol.259, N 1. – P. 50-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>

6. *Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S.* The effect of HCl treatment on water vapour adsorption characteristics on clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol.77, N 1. – P. 47-53.
7. *Pozas C., Kolodziejcki W., Roque-Malherbe R.* Modification of clinoptilolite by leaching with orthophosphoric acid // *Micropor. Mater.* – 1996. – Vol.5, N 5. – P. 325-331. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513(95)00072-0)
8. *Christidis G.E., Moraetis D., Keheyan E., Akhalabedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H.* Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // *Appl. Clay Sci.* – 2003. – Vol.24. – P.79-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
9. *Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M., Rabdel Ruiz-Salvador A.* Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // *Micropour. Mesopour. Mater.* – 2010. – Vol.135. – P.187-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
10. *Amereh M., Haghighi M., Estifae P.* The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature // *Arab. J. Chem.* – In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
11. *Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryzkowski J.* Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87, N 3. – P. 243-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>
12. *Михейкин Д.И., Швец В.А., Казанский В.Б.* Изучение мест локализации ионов меди в цеолитах типа с помощью оптических спектров и спектров ЭПР // *Кинетика и катализ.* – 1970. – Т.11, № 3. – С.747-752.
13. *Abu-Zied B.M.* Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2011. – Vol.139, N 1-3. – P.59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
14. *Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsiptis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E.* Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – Vol. 33, N 1-3. – P.77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
15. *Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г.* Электронные спектры аквакатионов двухвалентной меди, сорбированных монтмориллонитом // *Коллоид. журн.* – 1975. – Т.37, № 4. – P.814-817.
16. *Tominaga H., Ono Y., Keii T.* Spectroscopic Study of Cu(II) Ions Supported on Silica Gel by Cation Exchange Method // *J. Catal.* – 1975. – Vol. 40, N 2. – P. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
17. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Куосе Т.А., Радченко Е.А.* Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксальдиминопропилаэросилами на из каталитическую активность в реакции разложения озона // *Теорет. эксперим. химия.* – 2011. – Т.47, № 5. – С. 321-326.
18. *Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B.* Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy // *J. Catal.* – 1978. – Vol. 53, N 1. – P. 126-134. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90013-1)
19. *Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T.* Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions. *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 81, N 213. – P.135-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
20. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. Одесса: Астропринт, 2012. 208 с.
21. *Pechar F., Rykl D.* Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group // *F. Pechar, // Chem. zvesti.* – 1981. – Vol.35, N 2. – P.189-202.
22. *Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R.* Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 47-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.11.008>.

Стаття надійшла до редакції 13.03.2016

Т. Л. Ракитська^{1,2}, Х. О. Голубчик^{1,2}, Т. О. Кіосе^{1,2}, А. А. Еннан²,

І. В. Стоянова³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

³Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ І СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ КЛИНОПТИЛОЛІТА, МОДИФІКОВАНОГО ІОНАМИ ВОДОРОДА, ПАЛАДІЯ(ІІ) ТА КУПРУМУ(ІІ)

Методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття показано, що вплив концентрації азотної кислоти (0,25-3М), що використовується для кислотного-термального модифікування вітчизняного клиноптилоліта, на спектральні характеристики носія та закріплених біметальних купрум-паладієвих комплексів суттєво проявляється при $C_{\text{HNO}_3} \geq 1,0$ моль/л.

Ключевые слова: клиноптилоліт, кислотне модифікування, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття.

T. L. Rakitskaya^{1,2}, K. O. Golubchik^{1,2}, T. A. Kiose^{1,2}, A. A. Ennan², I. V. Stoyanova³

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa

³A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, Lustdorskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

INVESTIGATION OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH IONS OF HYDROGEN, PALLADIUM(II), AND COPPER(II) BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRAL METHODS

Changes appeared in IR and diffuse reflectance UV-vis spectra of clinoptilolite as a result of its modification by boiling in nitric acid solutions (0.25-3 M) and anchoring active components on it were analyzed. As was shown by IR spectroscopy, the increase in acid concentration caused a high-frequency shift of the band attributed to asymmetric stretching vibrations of the Si-O-Al fragment due to the clinoptilolite dealumination. The values of this shift were not changed after active components anchoring on the acid modified clinoptilolite samples. The band of deformation vibrations of OH groups in water molecules (at 1633 cm^{-1} for natural clinoptilolite) was weakly affected (a slight high-frequency shift) by the acid concentration increase and remained practically unaffected by anchoring palladium and copper ions. However, the effect of Pd(II) and Cu(II) anchoring on IR spectra could be observed through a low-frequency shift of the band characterizing stretching vibration ν_{OH} of OH groups in water molecules indicating some disturbance of hydrogen bonds in H_2O molecules and a change in their energy.

The UV region of diffuse reflectance UV-vis spectra of all anchored catalyst samples showed the appearance of new intense bands at 224-226, 279-284, and 327-334 nm which were absent

in the corresponding spectra of the acid modified supports. They were assigned to bimetallic Pd-Cu complexes which attendance is necessary for catalytic low-temperature oxidation of carbon monoxide with air oxygen. It should be noted that a new band appeared at 351-363 nm would be assigned to individual Pd(II) indicating that some portion of palladium(II) ions did not participate in the formation of the catalytically active bimetallic Pd-Cu complexes. The presence of individual palladium(II) was confirmed by the fact that only the bands characteristic of square planar palladium(II) complexes were observed in the palladium(II) absorbing region in the visible part of diffuse reflectance UV-vis spectra. Additionally, these spectra also contained the bands corresponding to d-d transition in the bimetallic palladium-copper complexes. As well, a low-intensity band centered at 740-750 nm could be assigned to copper situated in the bimetallic Pd-Cu complexes because the band was shifted towards the low-frequency region as compared with the mononuclear octahedral aqua complex of copper(II). Judging from these diffuse reflectance UV-vis spectral data and the results obtained in our previous works, the optimal conditions for formation of the clinoptilolite anchored Pd-Cu complexes were achieved when clinoptilolite was boiled in 3 M HNO₃ for 30 min.

REFERENCES

1. Tarasevich Y.I. Poverkhnostnye yavleniya na dispersnykh materialakh [Surface Phenomena on Dispersed Materials]. Naukova dumka, Kiev. 2011, 390 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L, Kiöse T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. Dlubovskii R.M., Gerasiova V.G. Vliyanie prodolzhitel'nosti kislotno-termal'nogo modifitsirovaniya na adsorbtsionno-strukturnye kharakteristiki klinoptilolita [The influence of the durability of acid-thermal modification on adsorption-structural characteristics of clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. Nats. Univ. Khimiya*, 2010, vol. 21, no 1, pp. 24-3 (in Russian).
3. Rakitskaya T.L, Kiöse T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. Gerasiova V.G. Vliyanie uslovii kislotno-termal'nogo modifitsirovaniya klinoptilolita na kataliticheskie svoistva zakreplennykh na niom palladii-mednykh kompleksov v reaktsii okisleniya monooksida ugleroda [The influence of the acid-thermal modification of clinoptilolite on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Zhurn. fiz. khimii*, 2016, vol. 90, no 6, pp. 842-849 (in Russian).
4. Rakitskaya T.L, Kiöse T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. Dlubovskii R.M. Zakreplionnye na aktivirovannom klinoptilolite galogenidnye komplekсы palladiya(II) I medi(II) v reaktsii nizzkotemperaturnogo okisleniya monooksida ugleroda [Activated clinoptilolite anchored halide complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 3, no 3, pp. 66-72 (in Russian).
5. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catal. Today*, 2016, vol. 259, no 1, pp. 50-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039/>
6. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapour adsorption characteristics on clinoptilolite rich natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 77, no 1, pp. 47-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>
7. Pozas C., Kolodziejski W., Roque-Malherbe R. Modification of clinoptilolite by leaching with orthophosphoric acid. *Micropor. Mater.*, 1996, vol. 5, no 5, pp. 325-331. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-6513(95)00072-0)
8. Christidis G.E., Moraetis D., Keheyian E., Akhalabedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Appl. Clay Sci.*, 2003, vol. 24, pp. 79-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
9. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., de Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Rabdel Ruiz-Salvador A. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, vol. 135, pp. 187-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
10. Amereh M., Haghighi M., Estifae P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature. *Arab. J. Chem.* – In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
11. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, vol. 87, no 3, pp. 243-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>

12. Mikheikin D.I., Shvets V.A., Kazanskii V.B. **Izuchenie mest lokalizatsii ionov medi v tselitakh tipa s pomoshchyu opticheskikh spektrov b cgrtrnjhd EPR** [Study of localization sites of copper ions in type zeolites with the help of optical and ESR spectra]. *Kinetika i kataliz*, 1970, vol. 11, no 3, pp. 747-752 (in Russian).
13. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, vol. 139, no 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.017>
14. Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A., Pavlidou E. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, vol. 33, no 1-3, pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00124-9)
15. Tarasevich Y.I., Sivalov E.G. **Elektronnye spektry akvaktionov dvukhvalentnoi medi, sorbirovannykh montmorillonitom** [Electronic spectra of montmorillonite sorbed aqua cations of bivalent copper]. *Kolloid. zhurn.*, 1975, vol. 37, no 4, pp. 814-817 (in Russian).
16. Tominaga H., Ono Y., Keii T. Spectroscopic study of Cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method. *J. Catal.*, 1975, vol. 40, no 2, pp. 197-202. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90247-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90247-X)
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. *Effect of composition and structure of cobalt(II) complexes with oxyaldiminopropylaerosils on their catalytic activity in the decomposition of ozone*. *Theor. Experim. Chem.*, 2011, vol. 47, no 5, pp. 337-341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11237-011-9224-8>
18. Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B. *Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy*. *J. Catal.*, 1978, vol. 53, no 1, P.126-134. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90013-1)
19. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. *Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions*. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 81, no 213, pp. 135-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
20. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Fosfin. *Fiziko-khimicheskie svoistva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Recovery]. Astroprint, Odessa, 2012, 208 p. (in Russian).
21. Pechar F., Rykl D. *Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group*. *Chem. zvesti.*, 1981, vol. 35, no 2, pp. 189-202.
22. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. *Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites*. *Appl. Clay Sci.*, 2007, vol. 37, no 1, pp. 47-57.