

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская¹, **Л. И. Резник**², **Т. А. Киосе**¹, **А. А. Эннан**³,
В. Ф. Хитрич⁴

¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. e-mail: TLR@edu.onu.ua

² Одесский национальный педагогический университет им. К. Д. Ушинского.
Институт физики и математики, кафедра физики,
ул. Старопортофранковская, 26, Одесса, 65020, Украина

³ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН
и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65026, Украина

⁴ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Pd(II)-Cu(II)- КАТАЛИЗАТОРА, ЗАКРЕПЛЕННОГО НА БАЗАЛЬТОВОМ ТУФЕ

Методом порошковой рентгенографии изучен фазовый состав PdCl₂-CuCl₂ — катализатора, закрепленного на природном и кислотномодифицированном базальтовом туфе (БТ). Показано, что закрепление компонентов катализатора, а также кислотная обработка БТ вызывают понижение кристалличности образцов по сравнению с природным БТ и появление новых очень слабых линий, вызванных катионообменными реакциями, имеющими место при получении катализатора. На дифрактограммах не обнаруживаются фазы солей PdCl₂, CuCl₂, оксидов PdO, CuO или Cu₂O, а также восстановленного палладия.

Ключевые слова: катализатор, базальтовый туф, кристалличность.

Научно-практический интерес к природным цеолитам остается постоянно высоким. В последние годы появились публикации о применении природных цеолитов в качестве носителей катализаторов для очистки воздуха от токсичных соединений. Так природный цеолит, состоящий в основном из монтмориллонита, используется в качестве носителя наночастиц золота — катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода [1]. Нами показано, что на кислотномодифицированном базальтовом туфе при определенном соотношении PdCl₂ и CuX₂ (X = Cl⁻, NO₃⁻) формируется катализатор, обеспечивающий очистку воздуха от монооксида углерода до санитарных норм [2]. Базальтовый туф является полиминеральным природным цеолитом и соотношение как цеолитных, так и других фаз, очевидно, может влиять на состояние компонен-

тов Pd(II)-Cu(II) — катализатора, а следовательно и на его активность.

Следует отметить, что до настоящего времени, подобные сложные каталитические системы не изучались, а представленные в статьях и справочной литературе данные по рентгенофазовому исследованию природных цеолитов не всегда являются полными. Например, в ряде случаев приводятся только значения углов отражения (2θ) или кристаллографических индексов (hkl), что затрудняет применение таких результатов к интерпретации собственных экспериментальных данных.

В настоящей работе обобщены литературные данные по рентгенофазовой идентификации природных цеолитов (клиноптилолит, морденит, монтмориллонит), входящих в состав базальтового туфа, что позволило установить фазовый состав Pd(II)-Cu(II) — катализатора, закрепленного на природном и кислотно-модифицированном базальтовом туфе.

Методика эксперимента

В работе исследовались образцы природного (Ровенская обл., Полоцкое) и кислотно-модифицированного базальтового туфа (БТ). Природный БТ (П-БТ) содержит (масс. %): клиноптилолит и морденит — 35–40; монтмориллонит — 30–40; полевой шпат, кремнезем, гематит, рутит и другие соединения, с количественным содержанием оксидов в масс. %: SiO_2 — 67,25; Al_2O_3 — 12,92; TiO_2 — 1,98; Fe_2O_3 — 11,96; MnO — 0,17; MgO — 7,00; CaO — 2,79; Na_2O — 4,87; K_2O — 1,48; P_2O_5 — 0,14; SO_3 — 0,30 [3,4]. Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 9,1.

Химическое модифицирование природного БТ осуществляли путем его кислотной обработки раствором 3М HNO_3 при 98°C в течение 6 часов (Н-БТ6) [2].

В работе использовались образцы Н-БТ6 со следующими характеристиками: химический состав по основным компонентам, масс. %: SiO_2 — 70,56; Al_2O_3 — 11,93; Fe_2O_3 — 9,02; мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 10,1; величина удельной поверхности ~ 30 м²/г (по тепловой десорбции аргона); равновесное значение pH водной суспензии — 6,0.

Образцы $\text{PdCl}_2/\text{П-БТ}$, $\text{PdCl}_2/\text{Н-БТ6}$, $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Н-БТ6}$ получали импрегнированием носителей водными растворами соответствующих солей с последующей сушкой при 110°C до постоянной массы с содержанием $\text{PdCl}_2 = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $\text{CuCl}_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Для установления фазового состава образцов использовали метод порошковой рентгенографии с применением плоских препаратов. Тщательно растертый в агатовой ступке порошок базальтового туфа в количестве ~ 150 мг наносили равномерно на картонный кружок диаметром 25 мм, предварительно смазанный клеем ПВА.

Рентгенограммы исследуемых образцов в области $8^\circ > 2\theta < 60^\circ$ получены на приборе ДРОН — 3М; излучение CuK_α ($\lambda = 1,54178$ Å), напряжение 30 кВ, ток 28 мА. Интенсивность отражения измеряли

по высоте пика и определяли значение относительной интенсивности I/I_0 . Кристалличность образцов оценивали по сумме площадей выбранных пиков.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В табл. 1 систематизированы данные о межплоскостных расстояниях природных, и в ряде случаев, синтетических цеолитов — клиноптилолита, морденита и монтмориллонита. Как видно, эти данные получены для образцов из различных месторождений, отличающихся, хотя и незначительно, не только химическим, но и стехиометрическим составом. Кроме того, следует обратить внимание на то, что содержание основной фазы цеолита составляет не менее 70%, и очень часто концентрирование осуществляют путем многостадийной промывки водой. Как правило, концентрированные по одной фазе образцы, содержат примеси других цеолитов, а также α -кварц, рутил, полевой шпат, слюду, магнезит, гематит и др. Все это обуславливает некоторые различия в значениях межплоскостных расстояний, а также интенсивностей отражений. Более того, базовые отражения — три наиболее интенсивных пика, определяющих топологию цеолитовой фазы, тоже не всегда совпадают.

На рис. представлены дифрактограммы порошковых образцов природного и кислотно-модифицированного базальтового туфа, а также Pd(II)-Cu(II)/БТ — катализатора до $2\theta = 40^\circ$, хотя спектр регистрировали до 60° . Вид рентгенодифракционных спектров указывает на то, что образцы являются кристаллическими. Это хорошо видно по изменению интенсивности линий фазы HEU-CLI ($2\theta = 9,934^\circ$, $d = 8,912 \text{ \AA}$).

В табл. 2 приводится пример идентификации фаз для П-БТ. Обозначение цеолитных фаз дано в соответствии с международными кодами [5]: HEU-CLI — гейландит — клиноптилолит; MOR — морденит; MONT — монтмориллонит. При идентификации фаз руководствовались двумя параметрами — значением межплоскостных расстояний и относительной интенсивностью линий.

Как видно, идентифицированы практически все пики, за исключением нескольких очень слабых в начале и в конце спектра. При этом следует отметить хорошее совпадение найденных и справочных значений d . В соответствии со справочными данными (табл. 1) для монтмориллонита сильные линии отвечают значениям $d = 15,5; 13,6; 4,239 \text{ \AA}$. В ряде случаев линии цеолитных фаз совпадают с линиями других фаз. Фазы α -кварц, Fe_2O_3 идентифицируются легко, хотя в некоторых случаях может быть неоднозначное их толкование. Однако это наблюдается в основном для слабых или очень слабых пиков конца спектра. Несмотря на то, что по данным химического анализа базальтовый туф содержит рутил (TiO_2) однозначно идентифицировать эту фазу затруднительно, так как происходит наложение линий других фаз, хотя по значению $d = 1,696 \text{ \AA}$ и интенсивности этого пика можно говорить о наличии рутила в составе базальтового туфа.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d) для некоторых природных цеолитов

Цеолит, месторождение, формула, состав	d, Å	Лит-ра
Клиноптилолит (Agoua, California, USA) $\text{Na}_{2,3}\text{K}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{22}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 - 69,15; \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,76; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,03; \text{MgO} - 0,39; \text{CaO} - 1,09; \text{Na}_2\text{O} - 2,63;$ $\text{K}_2\text{O} - 3,13; \text{H}_2\text{O} - 11,82$	Базовые линии 8,92 (100) – 2,97(80) – 3,96 (55) Полный спектр: 8,92 – 7,97 – 6,78 – 5,61 – 5,15 – 4,65 – 4,35 – 3,96 – 3,90 – 3,74 – 3,55 – 3,42 – 3,32 – 3,17 – 3,12 – 3,07 – 2,974 – 2,793 – 2,728 – 2,419	JCPDS 22-1236
Клиноптилолит (San Bernardino County, California, USA) $\text{Na}_{3,2}\text{K}_{1,3}\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,23}\text{Fe}_{0,15}\text{Al}_{6,61}\text{Si}_{24,19}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Базовые линии 3,97 (100) – 8,99(85) – 3,91 (70) Линии, интенсивность которых не менее 20%: 8,99(85) – 7,91(40) – 5,12(30) – 4,654(30) – 3,971(100) – 3,91(70) – 3,649(20) – 3,418(45) – 3,383(25) – 3,165(40) – 3,122(25) – 3,074(20) – 2,976(65) – 2,794(40)	JCPDS 22-1349
Клиноптилолит (Patagonia) $(\text{Na}, \text{K})_4\text{Ca Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Базовые линии 3,93 (100) – 8,94(90) – 7,12 (80) – 11,9(40) Полный спектр: 11,9(40) – 8,94(90) – 7,92(80) – 6,82(70) – 5,93(50) – 5,57(10) – 5,25(20) – 4,63(60) – 4,34(60) – 4,11(30) – 3,93(100) – 3,71(40) – 3,55(50) – 3,42(70) – 3,33(50) – 3,17(50) – 3,08(40) – 2,96(70) – 2,789(60) – 2,716(40) – 2,568(30) – 2,520(40) – 2,427(50) – 2,353(30) – 2,271(30).	JCPDS 24-319
Клиноптилолит (Agoua, California, USA) $[\text{Na}_{1,84}\text{K}_{1,76}\text{Mg}_{0,2}\text{Ca}_{1,24}(\text{H}_2\text{O})_{21,36}] [\text{Si}_{58,88}\text{Al}_{6,16}\text{O}_{72}]$	Линии, интенсивность которых не менее 20%: 8,955(100) – 7,910(40) – 5,110(24,8) – 3,976(49,2) – 3,952(37,2) – 3,897(24,4) – 3,421(32,1) – 3,170(27,2) – 2,973(26,4) – 2,796(23,1)	[5, стр. 186]
Гейландит (Mossyrock Dam, Washington, USA) $[\text{Na}_{0,1}\text{K}_{8,57}\text{Ba}_{0,04}(\text{H}_2\text{O})_{19,56}] [\text{Si}_{26,83}\text{Al}_{9,17}\text{O}_{72}]$	Линии, интенсивность которых не менее 20%: 8,979(100) – 7,989(64) – 5,157(32) – 4,661(20,3) – 4,003(60,2) – 3,995(34,7) – 3,979(53,8) – 3,931(21,9) – 3,914(29,4) – 3,563(29,4) – 3,433(50,8) – 3,176(45,1) – 3,132(34,1) – 3,086(22,8) – 2,988(41,6) – 2,978(27,8) – 2,819(43,6)	[5, стр. 184]

Продолжение таблицы 1

Цеолит, месторождение, формула, состав	d, Å	Лит-ра
Клиноптилолит (Сокирница, Закарпатье, Украина) $\text{SiO}_2 - 68,64; \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,50; \text{TiO}_2 - 0,32; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,57; \text{CaO} - 2,38; \text{MgO} - 0,89;$ $\text{Na}_2\text{O} - 0,29; \text{K}_2\text{O} - 3,12$	Спектр: $8,93 - 7,80 - 6,85 - 5,25 - 3,95 - 3,741 - 2,97$	[6]
Клиноптилолит (Сокирница, Закарпатье, Украина) $(\text{K}_{2,3}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{2,1}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe(III)}_{0,9}\text{Fe(II)}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})(\text{Si}_{13,14}\text{Al}_{6,5}\text{O}_{44})21,8\text{H}_2\text{O}$ Содержание в масс. %: $\text{SiO}_2 - 67,29; \text{TiO}_2 - 0,26; \text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26; \text{FeO} - 0,25; \text{CaO} - 3,01;$ $\text{MgO} - 0,29; \text{Na}_2\text{O} - 0,66; \text{K}_2\text{O} - 2,76; \text{H}_2\text{O} - 10,90$ Содержание клиноптилолита. – 85 ± 6 масс. %	Значения d рассчитаны нами по экспериментальным данным [7]: $10,037(\text{сл}) - 9,058(\text{с}) - 7,947(\text{сп}) - 6,786(\text{сл}) - 5,251(\text{сп}) -$ $5,126(\text{сп}) - 4,669(\text{сп}) - 4,466(\text{о.сл}) - 4,355(\text{сл}) - 4,256(\text{сп}) -$ $3,986(\text{о.с}) - 3,911(\text{сп}) - 3,841(\text{о.сл}) - 3,779(\text{о.сл}) - 3,713(\text{сп}) -$ $\dots - 3,352(\text{о.с}) - 3,175(\text{сп}) - 2,982(\text{с}) - 2,799(\text{сп}) -$ $2,741(\text{сп})\dots$	[7]
Клиноптилолит (C11 – HEU) (Tasajeras, Cuba) Содержание в масс. %: $\text{SiO}_2 - 66,5; \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,3; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,1; \text{CaO} - 4,3; \text{MgO} - 0,5; \text{Na}_2\text{O} - 2,0; \text{K}_2\text{O} -$ $0,6.$	Спектр: $8,93(100) - 7,86(31,7) - 6,56(25,90) - 3,96(81,7) - 3,90(49) -$ $3,47(49) - 3,34(48,1) - 3,18(54,8).$	[8]
Клиноптилолит (синтетический) $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{77})24\text{H}_2\text{O}$ Морденит (птитолит) (Aros, Scotland) $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Спектр: $8,99 - 7,91 - 5,12 - 4,654 - 3,910 - 3,418 - 2,976 - 2,794$ Базовые линии $3,48(100) - 3,22(100) - 9,10(90) - 13,7(50)$ Полный спектр: $13,7 - 9,10 - 6,61 - 6,38 - 6,10 - 5,79 - 5,03 - 4,87 - 4,53 -$ $4,14 - 4,00 - 3,84 - 3,76 - 3,62 - 3,56 - 3,48 - 3,39 - 3,31 -$ $3,22 - 3,10.$	[9]
Морденит (птитолит) (Challis, Idaho, USA) $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96})$	Линии, интенсивность которых не менее 20 % $13,581(100) - 9,055(56,4) - 6,584(40,4) - 6,402(29,1) -$ $4,527(22,7) - 4,004(46,1) - 3,476(75,7) - 3,395(43,5) -$ $3,223(46,1) - 3,201(28,8).$	[5, стр. 244]

Продолжение таблицы 1

Цеолиит, месторождение, формула, состав	д. Å	Лит-ра
Морденит (Новоселицк, Закарпатье, Украина) Содержание в масс. %: SiO ₂ – 70,80; TiO ₂ – 0,11; Al ₂ O ₃ – 10,91; Fe ₂ O ₃ – 1,21; FeO – 0,52; CaO – 1,75; MgO – 0,40; Na ₂ O – 2,75; K ₂ O – 2,70; H ₂ O – 8,85.	Спектр 13,6(сл) – 9,1(сп) – 6,61(сп) – 4,50(сп) – 4,01(с) – 3,80(сл) – 3,48 – 3,40.	[10]
Морденит (Кардаг, Крым) Содержание в масс. %: SiO ₂ – 70,80; TiO ₂ – 0,11; Al ₂ O ₃ – 10,91; Fe ₂ O ₃ – 1,21; FeO – 0,52; CaO – 1,75; MgO – 0,40; Na ₂ O – 2,75; K ₂ O – 2,70; H ₂ O – 8,85.	Спектр 13,6(сл) – 9,1(сп) – 6,55(сп) – 4,47(сл) – 3,99(сп) – 3,79(сл) – – 3,47; 3,34; 3,19(с) – 2,89(сл).	[10]
Морденит (Липча, Закарпатье, Украина) (K ₂ Na _{1,5} Ca ₂ Mg _{0,5})(Si _{13,5} Al _{8,1} O ₄₅)26,6H ₂ O Содержание в масс. %: SiO ₂ – 64,56; TiO ₂ – 0,23; Al ₂ O ₃ – 12,02; Fe ₂ O ₃ – 0,95; FeO – 0,83; MnO – 0,1; CaO – 3,58; MgO – 0,68; Na ₂ O – 0,94; K ₂ O – 2,03; P ₂ O ₅ – 0,07; H ₂ O – 13,77 Содержание морденита – 72 ± 6 масс. %.	Значения d рассчитаны нами по экспериментальным данным [7]: 13,766(сл) – 9,069(сп) – 7,947(сл) – 6,589(сп) – 6,023(о.сл) – – 5,796(сл) – 5,244(о.сл) – 5,139(о.сл) – 4,644(сл) – 4,535(сп) – 4,145(о.сл) – 3,994(о.с) – 3,855(о.сл) – 3,760(сл) – – 3,473(о.с) – 3,397(сп) – 3,226(сп) – 3,121(о.сл) – 3,084(о.сл) – 2,976(сл) – 2,954(сп) – 2,887(сп) – 2,803(о.сл) – – 2,561(о.сл) – 2,528(сп) – 2,463(сл) – 2,440(о.с).	[7]
Морденит Na ₈ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ ·nH ₂ O Синтезирован "Instituto de Tecnologia Química, Valencia, Spain" Цеолиит активирован при 673 К в течение 3 час.	20 = 10,8; 23,2; 26,6; 27,3 Значения d рассчитаны нами по экспериментальным данным [11] 8,191 – 3,850 – 3,349 – 3,264.	[11]

Окончание таблицы 1

Цеолит, месторождение, формула, состав	d, Å	Лит-ра
Монтмориллонит (Polkville, Mississippi, USA) (Al _{1,6} Mg _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·Na _{0,33}	Базовые линии 13,6 (100)–4,47(18)–3,34 (10) Спектр: 13,6–4,47–3,34–3,23–2,59–2,49.	JCPDS 13-259
Монтмориллонит (Пярвекское месторождение, Украина) Содержание в масс. %: SiO ₂ – 50,96; Al ₂ O ₃ – 18,53; Fe ₂ O ₃ – 1,33; CaO – 4,79; MgO – 3,96; Na ₂ O + K ₂ O – 0,31; H ₂ O – 14,9.	Спектр: 15,5 – 5,12 – 4,43 – 3,33 – 3,07 – 2,53 – 1,69 – 1,49.	[12]
Монтмориллонит (Черкасское месторождение, Украина) Содержание в масс. %: SiO ₂ – 53,36; Al ₂ O ₃ – 17,99; Fe ₂ O ₃ – 7,12; FeO – 0,14; CaO – 1,78; MgO – 1,60; Na ₂ O + K ₂ O – 0,28; H ₂ O – 9,31.	Спектр: 15,5 – 4,46 – 4,24 – 3,33 – 2,13 – 1,97 – 1,81 – 1,67 – 1,54 – 1,49.	[12]

JCPDS — Joint Committee on Powder Diffraction Standards (объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов).

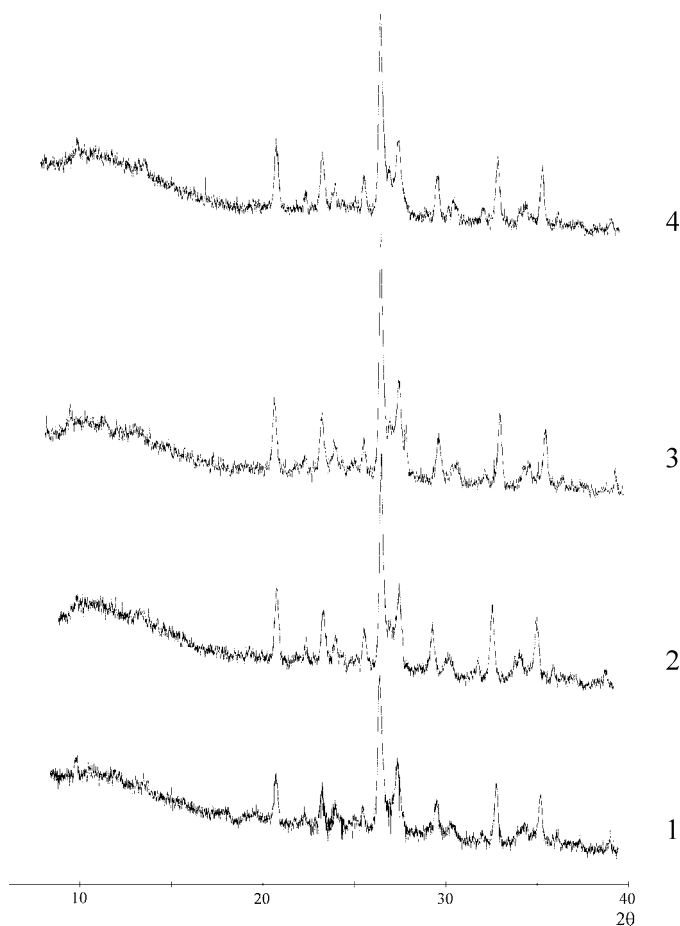


Рис. Дифрактограммы базальтового туфа (1) и катализаторов: 2- $\text{PdCl}_2/\text{П-БТ}$; 3- $\text{PdCl}_2/\text{П-БТ6}$; 4 — $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Н-БТ6}$

Рентгенодифракционный спектр образцов БТ, подвергнутых кислотной обработке и импрегнированных растворами PdCl_2 и $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, не претерпевает существенных изменений. Однако можно указать на ряд отличий. Снижается кристалличность образцов, которую определяли по сумме интенсивностей (по площади) наиболее сильных линий фаз HEU-CLI, MOR, MONT (в табл. 2 выделены жирным шрифтом). Для катализатора $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Н-БТ6}$ понижение кристалличности по сравнению с исходным БТ составляет 26%. По данным [11] для катализатора PdCuMOR, используемого при разложении NO, понижение кристалличности составляет 40%. Такое явление обусловлено блокированием пор микропористых каналов цеолитных фракций и, очевидно, вхождением ионов металлов в их кристаллические решетки. Последнее подтверждается появлением новых очень слабых пиков при углах отражения: $2\theta = 13,56; 19,44;$

22,08 — для PdCl₂/П-БТ; 2θ = 11,78; 13,51; 15,19; 22,13; 25,26; 28,10; 30,92; 32,92; 38,87 — для PdCl₂/Н-БТ6, а также исчезновением части новых линий в образце PdCl₂-CuCl₂/Н-БТ6 (остались отражения, соответствующие 2θ = 15,19; 25,28; 30,80). Это очень интересное явление может быть связано с преимущественной адсорбцией Cu(II) из бинарного Pd(II)-Cu(II) — раствора. Отдельные фазы солей PdCl₂ и CuCl₂ в образцах не обнаружены, очевидно, из-за наличия остаточной воды в образцах (образцы сушили при 110°C). Дифрактограммы образцов PdCl₂/П-БТ, PdCl₂/Н-БТ6, PdCl₂-CuCl₂/Н-БТ6 не показали наличие фаз PdO (2θ = 33,9° и 42,3°), Pd⁰ (2θ = 40,3°), CuO (2θ = 36°) и Cu₂O (2θ = 39°), соответственно, что согласуется с данными [7, 11] и объясняется низким содержанием PdCl₂ (0,24 масс. %) и CuCl₂ (0,4 масс. %) в образцах. По данным [13] фаза PdO четко обнаруживается только при содержании хлорида палладия в цеолите (морденит) 4 масс. %.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа образца природного базальтового туфа (Полоцкое II, Закарпатье)

№ п/п	d, Å	I/I ₀	Фазы	d Å (справочные)					
				HEU-CLI	MOR	MONT	α-SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	8,932	11	HEU-CLI	8,930					
2	8,430	4							
3	7,335	5							
4	6,670	4	HEU-CLI	6,683					
5	6,451	8							
6	4,894	7	MOR		4,877				
7	4,623	4	MOR		4,644				
8	4,480	7	MOR, MONT		4,465	4,46			
9	4,239	32	MONT			4,24	4,25		
10	3,944	8	HEU-CLI	3,931					
11	3,784	24	MOR		3,764				
12	3,673	20	Fe ₂ O ₃					3,68	
13	3,619	10	MOR		3,620				
14	3,522	7	MONT			3,52			
15	3,455	15	MOR, HEU-CLI	3,470	3,476				
16	3,335	100	α-SiO ₂				3,35		
17	3,279	16	MOR, MONT		3,290	3,30			
18	3,222	46	MOR		3,223	3,23			3,24
19	3,048	5	MOR		3,035				
20	2,993	24	HEU-CLI	2,976					

Окончание таблицы 2

№ п/п	d, Å	I/I ₀	Фазы	d Å (справочные)					
				HEU-CLI	MOR	MONT	α-SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
21	2,912	11	HEU-CLI	2,913					
22	2,766	2	HEU-CLI	2,771					
23	2,699	37	Fe ₂ O ₃					2,69	
24	2,609	7	HEU-CLI	2,579					
25	2,578	19	HEU-CLI	2,576					
26	2,544	9	MONT			2,53			
27	2,518	34	Fe ₂ O ₃					2,51	
28	2,463	8	HEU-CLI	2,467			2,46		2,49
29	2,422	3	HEU-CLI	2,426					
30	2,387	3	HEU-CLI	2,377					
31	2,281	8	α-SiO ₂ , HEU-CLI	2,288			2,29		
32	2,238	7	α-SiO ₂				2,23		
33	2,206	13	Fe ₂ O ₃					2,20	
34	2,170	9							
35	2,128	11	MONT			2,13			
36	2,070	3							
37	2,018	3							

Таблица 3

Состав и кристалличность исследуемых образцов

Образец	C _{MeCl₂} ·10 ⁵ , моль/г	Кристалличность, %
П-БТ	-	100
PdCl ₂ /П-БТ	1,36	86
Н-БТ6	-	90
PdCl ₂ /Н-БТ6	1,36	84
PdCl ₂ - CuCl ₂ /Н-БТ6	1,36 PdCl ₂ ; 2,9 CuCl ₂	74

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что катализатор PdCl₂- CuCl₂, закрепленный на базальтовом туфе, является хорошо гомогенизированным; в результате формирования катализатора понижается его кристалличность без разрушения цеолитной структуры базальтового туфа.

Литература

1. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction / J. G. Garriazo, L. M. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno // Appl. Catal. B: Environmental. — 2007. — Vol. 72. — P. 157–165.
2. Влияние dealюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II) — катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Кюсе, В. Я. Волкова, А. Г. Волощук // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2005. — 10, вип.2. — С. 184–191.
3. Швець О. М., Волощук А. Г. Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2004. — 9, вип.7. — С. 138–145.
4. Голяр Н. Г. Туфи: використання в галузях економіки. — Рівне, 2002. — 24 с.
5. Treacy M. N. J., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — 586 с.
6. Сорбційні властивості закарпатського кліноптилоліту / Ф. Д. Овчаренко, Н. Є. Щербатюк, Ю. І. Тарасевич, В. А. Супричов, В. М. Руденко // Доп. АН.УРСР. Сер. Б. — 1974. — № 11. — С. 1026–1030.
7. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublewska, V. M. Gun'ko, J. Ryczkowski // Micropor. Mezopor. Mater. — 2006. — 87, Iss. 1-3. — P. 243–254.
8. Revera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/Na₂CO₃ composite material // Micropor. Mezopor. Mater. — 1998. — Vol. 24, Iss. 1-3. — P. 51–58.
9. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states / B. Concepcion-Rosabal, G. Rodriguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos, V. N. Lara // Micropor. Mezopor. Mater. — 2005. — Vol. 87, Iss. 1-3. — P. 249–255.
10. Сорбционные свойства природного морденита / Ю. И. Тарасевич, В. А. Супрычев, Н. Е. Щербатюк, В. И. Руденко, Ф. Д. Овчаренко // Кол. ж. — 1975. — Т. 37, № 4. — С. 812–814.
11. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts / A. M. Olivera, I. E. Crizel, R. Silveira da Silveira, S. B. Castella Pergher, I. M. Baibich // Catal. comm. — 2007. — Vol. 8. — Iss. 8. — P. 1293–1397.
12. Влияние кислотной активации на структуру и адсорбционные свойства глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Тарасевич, Ф. А. Белик, И. И. Марцин, В. П. Василенко // Кол. ж. — 1973. — Т. 35, № 3. — С. 467–475.
13. Pd-Zeolites as Heterogeneous Catalysts in Heck Chemistry / M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D. E. Vos, P. A. Jacobs // J. Catal. — 2002. — Vol. 209. — P. 225–236.

Т. Л. Ракитська¹, **Л. Й. Резник**², **Т. О. Кюсе**¹, **А. А. Еннан**³,
В. Ф. Хитрич⁴

¹ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Одеський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського.
Інститут фізики і математики, кафедри фізики,
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса, 65020, Україна

³ Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН та НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65026, Україна

⁴ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

РЕНТГЕНОФАЗОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ Pd(II)-Cu(II)-КАТАЛІЗАТОРА, ЗАКРІПЛЕНОГО НА БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ

Резюме

Методом порошкової рентгенографії вивчено фазовий склад PdCl₂-CuCl₂-каталізатора, закріпленого на природному та кислотно-модифікованому базальтовому туфі (БТ). Встановлено, що закріплення компонентів каталізатора, а також кислотна обробка БТ викликає зниження кристалічності зразків по відношенню до природного БТ і появу на дифрактограмах нових дуже слабких піків в наслідок катіонообмінних реакцій, що мають місце під час отримання каталізатора. Фази солей PdCl₂, CuCl₂, оксидів PdO, CuO або Cu₂O, а також відновленого паладію — Pd⁰ на дифрактограмах не визначено.

Ключові слова: каталізатор, базальтовий туф, кристалічність.

T. L. Rakitskaya¹, **L. I. Reznik**², **T. A. Kiose**¹, **A. A. Ennan**³,
V. F. Khitrich⁴

¹ Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

² Odessa K. D. Ushinskii National Pedagogical University,
Institute of Physics and Mathematics, Department of Physics,
Staroportofrankovskaya St., 26, Odessa, 65020, Ukraine

³ Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65026, Ukraine

⁴ Odessa I. I. Mechnikov National University,
Problem Research Laboratory of Fuel Cells,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF A BASALT TUFF SUPPORTED Pd(II)-Cu(II) CATALYST

Summary

A phase composition of a PdCl₂-CuCl₂ catalyst supported on natural and acid-modified basalt tuff (BT) has been studied by a X-ray powder diffraction. The supporting of catalyst components and acid modification of BT have been found to lower the crystallinity of the samples obtained in comparison with the natural BT and to cause the appearance of new very weak peaks as a result of cation-exchange reactions taking place during the process of catalyst preparation. Neither the peaks of salts (PdCl₂, CuCl₂) and oxides (PdO, CuO or Cu₂O) nor the peaks of reduced palladium (Pd⁰) have been appeared on the diffractograms.

Keywords: catalyst, basalt tuff, crystallinity.