

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИИ
СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ульянова Наталия Юрьевна

Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра

02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Голубева О. Ю.

Санкт-Петербург – 2016

Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор	12
1.1. Цеолиты. Классификация	12
1.1.1. Особенности цеолитов структурного типа Fau	14
1.1.2. Особенности цеолитов структурного типа Rho	16
1.1.3. Особенности цеолитов структурного типа Beta	18
1.2. Синтез цеолитов	20
1.3. Модифицирование поверхности алюмосиликатов	23
1.3.1. Декатионирование цеолитов	23
1.3.2. Способы стабилизации наночастиц и кластеров в пористом пространстве алюмосиликатов	24
1.4. Адсорбционные свойства цеолитов	27
1.5. Применение цеолитов в качестве катализаторов	29
1.5.1. Применение серебра в качестве катализатора	33
1.6. Применение модифицированных цеолитов в качестве биомедицинских материалов	33
1.7. Общее заключение к литературному обзору	35
Глава 2. Экспериментальная часть	38
2.1. Описание метода синтеза алюмосиликатов	38
2.1.1. Использование реакторной системы	41
2.2. Получение декатионированных форм цеолитов	41
2.3. Стабилизация наночастиц в цеолитах	43
2.4. Общее описание основных методов анализа	47
2.4.1. Рентгенофазовый анализ	47
2.4.2. Дифференциально-термический анализ	48
2.4.3. ИК-спектроскопия	48
2.4.4. Сканирующая электронная микроскопия	49

2.4.5. Химический анализ алюмосиликатов	50
2.4.6. Определение равновесных величин адсорбции паров воды в статических условиях	50
2.4.7. Определение кислотно-основных свойств поверхности цеолитов индикаторным методом	51
2.4.8. УФ-спектроскопия модифицированных цеолитов	57
2.5. Исследование каталитической активности образцов на примерах реакции окисления СО и окисления водорода	59
2.6. Исследование антимикробной активности и цитотоксичности полученных образцов.....	65
Результаты и обсуждение	68
Глава 3. Оптимизация методик синтеза цеолитов	68
3.1. Оптимизация методики синтеза цеолита Rho	68
3.2. Оптимизация методики синтеза цеолита Раu.....	70
3.3. Синтез цеолита Beta	75
3.4. Исследование свойств синтезированных цеолитов.....	80
3.4.1. Дифференциальный термический анализ.....	80
3.4.2. ИК-спектроскопия образцов	82
3.4.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	85
3.4.4. Сорбционные свойства образцов по отношению к парам воды	88
3.4.5. Характеристика поверхностных кислотно-основных свойств образцов	89
Глава 4. Характеристики модифицированных образцов	93
4.1. Получение наночастиц в матрице цеолитов.....	93
4.2. Идентификация кластеров и наночастиц с использованием УФ-спектроскопии и оценка их стабильности во времени.....	98
Глава 5. Исследование каталитической и биологической активности модифицированных цеолитов	110

5.1. Сравнение каталитических свойств образцов в зависимости от количества серебра в реакции окисления монооксида углерода	110
5.2. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от количества серебра в реакции окисления H_2	113
5.3. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от типа матрицы в реакции окисления H_2	119
5.4. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от типа матрицы в реакции окисления монооксида углерода.....	120
5.5. Сравнительная характеристика биологической активности модифицированных цеолитов	121
Основные результаты и выводы	125
Список сокращений и условных обозначений.....	127
Список литературы.....	128

Введение

Актуальность темы исследования. Наночастицы и кластеры серебра являются перспективными материалами для медицины, фармакологии, биоинженерии и катализа. Известно, что при переходе к наноразмерному состоянию меняются не только реакционная способность, магнитные, оптические, каталитические свойства серебра, но и биоцидная активность. В обычных условиях малые кластеры с небольшим числом атомов крайне неустойчивы. Высокая активность и необычные свойства кластеров серебра обуславливаются наличием неспаренных электронов. Кластеры со временем агломерируют и образуют наночастицы [1-3]. Наночастицы металлов также нестабильны и стремятся к агломерации, образуя агрегаты с пониженной реакционной способностью, поэтому их необходимо стабилизировать. Для решения проблемы стабилизации наночастиц их поверхность модифицируют полимерами или вводят в инертную матрицу [4-6]. Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных в различных матрицах, обусловлен возможностью контроля распределения, размеров, стабильности наночастиц, что, определяет их уникальные свойства. В современной литературе встречается большое количество работ по стабилизации наночастиц металлов в матрицах: полимерах, пористых стеклах и оксидах (SiO_2 , Al_2O_3), которые имеют ряд недостатков по сравнению с алюмосиликатными матрицами [7-12]. Алюмосиликаты имеют явные преимущества, они обладают более высокой термической, химической устойчивостью и особыми свойствами поверхности, что позволяет рассматривать их как наиболее перспективные материалы для стабилизации наночастиц. Еще одно важное преимущество алюмосиликатов как матриц состоит в том, что их уникальная структура позволяет контролировать параметры наночастиц и кластеров на стадии их формирования. Цеолиты обладают трехмерным каркасом и системой сообщающихся каналов и полостей, благодаря чему можно управлять размером металлических кластеров и

наночастиц, а также получить узкое распределение частиц по размерам. Имобилизация наночастиц в алюмосиликатах пространственно изолирует их и тем самым стабилизирует. Возможность стабилизации многочисленного количества кластеров различной нуклеации и наночастиц заданного размера обеспечит использование синтетических цеолитов. Применение синтетических цеолитов в данной области крайне мало и часто связано с недостаточной изученностью этих объектов. Таким образом, для целого ряда перспективных областей применения синтетических алюмосиликатов необходимо направленно получать материалы с контролируемыми свойствами. Решать поставленную задачу предполагается путем гидротермального синтеза выбранных цеолитов.

Анализ литературы показал, что на данный момент остаются еще малоизученными механизмы стабилизации наночастиц в цеолитных матрицах конкретных типов, кроме того, существующие на данный момент методы имеют определенные недостатки и ограничения по применению и эффективности, поэтому нуждаются в доработке или замене на более эффективные. Установлено, что синтетические алюмосиликаты являются уникальными материалами, которые обладают свойством поглощать и прочно удерживать в своей структуре, как различные ионы металлов, так и наночастицы металлов, что открывает возможности для создания материалов, свойства которых могут быть использованы на практике при создании биоцидных сорбентов и высокоэффективных катализаторов. Синтетические цеолиты обладают рядом основных преимуществ: однородностью химического и фазового состава, кроме того, в лабораторных условиях могут быть получены требуемые структуры, которые не встречаются в природе, например цеолит Rho. Предлагается относительно простой метод получения новых материалов на основе комбинации синтетических цеолитов и наночастиц серебра, который к тому же является и дешевым с точки зрения энергетических затрат и перспективен для решения ряда задач в области медицины и фармакологии.

Таким образом, **целью работы** является синтез цеолитов различных структурных типов: Rho, Beta, Pau, разработка способа стабилизации в них наночастиц, а также исследование влияния типа матрицы на состояние серебра. Изучение каталитических и биоцидных свойств модифицированных цеолитов путем оценки влияния типа кластеров и размеров наночастиц, стабилизированных в цеолите на антимикробную и каталитическую активности.

В качестве объектов исследования выбраны синтетические цеолиты разных структурных типов, следующего состава:

- Beta ($\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}:\text{wH}_2\text{O}$) - с параметрами кристаллической решетки $a = 12.661 \text{ \AA}$, $c = 26.406 \text{ \AA}$, основными каналами его структуры являются полости, ограниченные входными окнами 4-,5-,6-,8-,12- кольцами, преобладают 12-членные каналы.
- Rho ($\text{Na}_{6.8}\text{Cs}_{3.0}\text{Al}_{9.8}\text{Si}_{38.2}\text{O}_{96}:\text{wH}_2\text{O}$) - с параметрами кристаллической решетки $a = b = c = 14.919 \text{ \AA}$, характеризуется 8-членными каналами.
- Pau ($\text{Na}_{87}\text{K}_{72}$)[$\text{Al}_{164}\text{Si}_{508}\text{O}_{1344}$]: wH_2O) - с параметрами кристаллической решетки $a = b = c = 34.838 \text{ \AA}$, 8-членные каналы.

Алюмосиликаты заданных структурных типов будут синтезированы в гидротермальных условиях. Гидротермальный метод позволяет четко контролировать свойства получаемого продукта, такие как морфология, размер частиц и чистоту фазового состава за счет варьирования следующих параметров: температура, продолжительность синтеза, давление. Синтетические цеолиты обладают рядом основных преимуществ: однородность химического и фазового состава, кроме того, в лабораторных условиях могут быть получены требуемые структуры, которые не встречаются в природе, например цеолит Rho.

Основные задачи:

- В гидротермальных условиях получить образцы синтетических цеолитов заданного структурного типа Rho, Beta, Pau;

- Исследовать процессы кристаллизации цеолитов и оптимизировать методы синтеза цеолитов. Изучить влияние следующих параметров: старения исходного геля, температуры, давления, наличия перемешивания на ход процесса кристаллизации и фазовый состав конечного продукта.
- Разработать методику модифицирования поверхности для каждого из синтезированных цеолитов;
- Детально изучить способы стабилизации серебряных наночастиц и кластеров заданного состава для ряда цеолитных матриц;
- Установить влияние химического состава, типа алюмосиликата, условий стабилизации на размерность, количество и состояние серебра;
- Исследовать каталитическую и биологическую активности модифицированных цеолитов.

Научная новизна полученных результатов сформулирована в виде положений, которые выносятся на защиту:

1. Изучены процессы кристаллизации цеолитов структурных типов Rho, Beta и Fau, определены оптимальные условия синтеза. Впервые исследованы сорбционные свойства цеолитов Rho, Beta, Fau, установлено наличие высокой сорбционной емкости, что определяет возможность использования их в качестве матриц для стабилизации наночастиц.
2. Разработан метод стабилизации кластеров и наночастиц серебра путем иммобилизации их в пористых матрицах структурных типов Rho, Beta и Fau.
3. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра на каталитическую активность модифицированных цеолитов в реакциях окисления CO, окисления водорода.
4. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра, типа матрицы, состояния серебра на антимикробную активность модифицированных цеолитов.

5. Разработанные материалы перспективны для решения проблем катализа, медицины, и фармакологии и могут быть применены в качестве высокоэффективных катализаторов, антибактериальных препаратов, как фильтровальные элементы для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование такого рода представляет значительный научный интерес, так как позволит выявить корреляцию между типом кластеров и наночастиц в порах матриц и их физико - химическими свойствами. В то же время данная работа имеет и прикладное значение, так как открывает широкие возможности создания новых материалов с набором заданных свойств, что представляет огромный интерес для разработки на их основе высокоэффективных катализаторов, антибактериальных препаратов, биоцидных сорбентов.

Работа выполнялась в институте химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН и получала государственную поддержку:

- гранта Правительства Санкт-Петербурга (персональные гранты Санкт-Петербурга для молодых ученых, молодых кандидатов наук от 19.08.2014 № 103, ПСП № 14526 2014) (Ульянова Н.Ю.)

- РФФИ №12-03-33012 мол_а_вед “Разработка новых сорбционных материалов на основе синтетических гидро- и алюмосиликатов с нанотрубчатой, слоистой и каркасной морфологией” (руководитель проекта Масленникова Т.П.)

- РФФИ №14-03-00235 А “Разработка физико-химических основ направленного синтеза и исследование свойств пористых алюмосиликатов различных структурных типов с заданными текстурными и сорбционными характеристиками” (руководитель проекта Голубева О.Ю.)

Программы ОХНМ РАН и Президиума РАН.

Апробация работы:

Материалы диссертации ежегодно докладывались на научно-практических конференциях: XII Молодежная научная конференция «Новые материалы для малой

энергетики и экологии. Проблемы и решения» (23 ноября 2011 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова) (9-10 июля 2012 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); III Международная научная конференция наноструктурные материалы-2012 «Нано-2012» (19-22 ноября 2012 г, Санкт-Петербург ИХС РАН, Россия); Вторая Конференция стран СНГ «Золь-гель-2012» (18-20 сентября 2012, Севастополь-Украина); VIII международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». (24-27 июня 2014 г, Иваново, Россия); Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» (10–13 ноября 2014 г, Санкт-Петербург, Россия); XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10-12 декабря 2014 г, Санкт-Петербург, Россия).

Публикации и личный вклад автора:

Цели и задачи исследования сформулированы автором и научным руководителем работы. Синтез материалов, анализ их физико-химических свойств и измерение оптических и каталитических характеристик выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов проведено автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, 7 из которых статьи в рецензируемых научных журналах из Перечня, рекомендованного ВАК РФ, 3 патента и 9 тезисов докладов в Международных и российских конференциях.

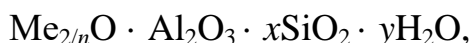
В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2010-2015 г. В выполнении отдельных разделов работы принимала участие студентка ГБОУ ВПО СПХФА Минздрава России Кабанова М.А. Особую благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории физической химии стекла ИХС РАН Т. Г. Костыревой, Л. Ф. Дикой, Л. А.

Дорониной и Л. Н. Куриленко за выполнение химического анализа синтезированных образцов, и Жарковой М.С., аспирантке отдела общей патологии и патофизиологии "Научно-исследовательского института экспериментальной медицины» за проведение исследований биологической активности.

1. Литературный обзор

1.1. Цеолиты. Классификация

Цеолиты являются кристаллическими пористыми алюмосиликатами с каркасной структурой. Трехмерный классический каркас цеолита построен из основных строительных блоков - тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, вершины которых соединены с помощью атомов кислорода. Отрицательный заряд тетраэдров компенсируют катионы щелочных и щелочноземельных катионов, расположенные в полостях цеолита. Состав любого цеолита может быть описан формулой:



где n — валентность катиона щелочного металла, x - мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y - число молей воды.

Первые исследования в области синтеза цеолитов были проведены Р.М. Баррером [13]. Активность в основном определяется свойствами поверхности: наличием кислотных центров и наличием активной фазы металла, в виде наночастиц и кластеров металлов. Селективность обеспечивается микропорами цеолита, их размер может варьироваться в диапазоне 0.2 - 1.2 нм, который совпадает с размерами многих углеводородных молекул. Помимо интереса, вызванного специфическими каталитическими свойствами цеолитов, они являются интересными объектами и для исследований их сорбционных свойств. Цеолиты обладают высокой сорбционной способностью, обусловленной их большой ионообменной емкостью, которая в свою очередь зависит от количества и характера катионов, находящихся в промежутках между тетраэдрами и компенсирующими в каркасах цеолитов отрицательные заряды алюмокислородных тетраэдров [14-16]. Зная структурный тип цеолита, можно рассчитать общий свободный объем, присутствие катионов металлов в полостях цеолита значительно уменьшает объем пор [17]. Так, чаще всего катионы щелочных металлов заменяют на водород (протоны), который обладает меньшим размером, и для изучения сорбционных свойств используют

водородные формы цеолитов. Кроме того, катионы вместе с их гидратными оболочками определяют геометрию полостей в каркасах цеолитов и архитектуру каркасов, строящихся из разнообразных структурных единиц, а также и структуру самих этих единиц [18].

Для обозначения ранних синтетических цеолитов, Милтон, Брек и сотрудники Union Carbide использовали современный латинский алфавит, например, цеолиты A, B, X, Y, L [19]. Затем Mobil и Union Carbide применяли буквы греческого алфавита, например, цеолит альфа, бета, омега [20]. В 1977 году была создана международная база International Zeolite Association (IZA), где собрана информация о природных, синтетических цеолитах, а также о молекулярных ситах и других материалах, имеющих соответствующие свойства и/или структуру.

На сегодняшний день новые синтетические цеолиты вносят в международную базу данных (IZA) и обозначают в виде трех буквенного кода, который обозначает топологию каркаса материала [21]. Иногда синтетические цеолиты обозначают по названиям соответствующего природного минерала, например "цеолит типа анальцима", "цеолит типа морденита".

Свойства цеолитов и, следовательно, область их применения тесно связаны с их структурой. Описание структуры цеолита почти всегда начинается с описания каркасного типа относительно размера отверстий пор и размерности системы каналов. В качестве приблизительного ориентира можно использовать следующие значения для 8-членных колец, 10- членных колец, 12-членных колец, диаметры (рассчитанные с помощью радиуса молекулы кислорода 0.135 нм) соответственно 0.41, 0.55 и 0.74 нм. Пористая структура может быть одно-, двух- или трехмерной, каналы могут быть соединены между собой. Эти особенности цеолита играют важную роль в диффузии молекул. Размер, форма каналов и полостей цеолитов влияют на скорости диффузии и адсорбции/десорбции газа и могут быть использованы для регулирования как адсорбционных, так и каталитических свойств.

Помимо каталитических свойств цеолитов активно изучаются другие, не менее важные, ионообменные свойства, которые существуют благодаря значительной подвижности компенсирующих заряд каркаса катионов [22]. Ионный обмен является одним из наиболее ценных методов, используемых для удаления ряда токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов, из промышленных и сточных вод [23-24]. Самые распространенные обменные катионы цеолитов – это щелочные и щелочноземельные металлы, многие из которых нежелательны в некоторых биологических и промышленных процессах, могут быть частично или полностью замещены путем ионного обмена, причем обратимо, без разрушения каркаса. Среди многочисленных разновидностей катионзамещенных форм цеолитов, водородные формы обладают наиболее высокой каталитической активностью и отличаются от исходных цеолитов некоторыми характеристиками, такими как величина удельной поверхности и размер пор.

Сообщаемость между полостями и каналами, размер, форму, расположение полостей и свободный объем пор, описывает тип каркаса, что играет важную роль в определении специфических свойств конкретного цеолита [25-27]. Несмотря на изученность и широкое применение цеолитов, систематических исследований, направленных на изучение процессов стабилизации наночастиц и кластеров в пористой структуре цеолитов Rho, Beta и Fau не проводилось.

1.1.1. Особенности цеолитов структурного типа Fau

Цеолит типа Fau обладает одной из самых сложных цеолитных элементарных ячеек, обнаруженных до сих пор [28]. Химическая формула цеолита Fau $[(Ca^{2+}, K^+, Na^+)_{76} (H_2O)_{700}] [Al_{152}Si_{520} O_{1344}]$, в его состав могут входить катионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Ba^{2+} . В природном Fau молярное отношение SiO_2/Al_2O_3 варьируется от 3.0 до 4.3. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в синтетическом одинаково и равно 4.3, это выше, чем у цеолита Rho, но меньше, чем у цеолита Beta, соответственно и кислотостойкость является промежуточной.

Нанопористый Рау обладает 8-, 6-, 4-членными входными окнами. В его структуре преобладают каналы диаметром 0.6-0.8 нм, их объем составляют 65 % от общего объема полостей. Каналы меньшего диаметра, 0.4-0.6 нм, занимают только, их 16 % от общего объема. каналов, а преобладают полости диаметром 0.6-0.8 нм, их 65 % от общего объема полостей. Кроме того, данный цеолит характеризуется гигантским значением параметров кубической ячейки $a=3.5093$ нм, свободный объем $V=43217 \text{ \AA}^3$ [29-31].

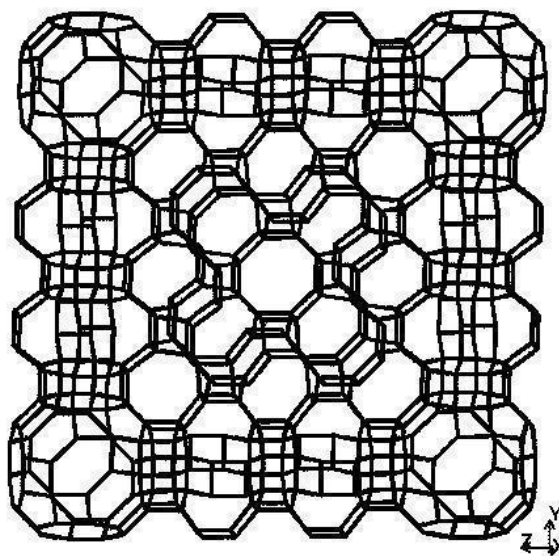


Рисунок 1. Каркасная структура цеолита Рау [29]

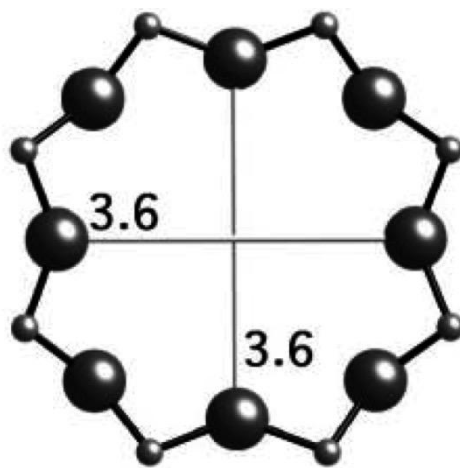


Рисунок 2. 8-членное кольцо вдоль оси: [100] цеолита Рау [29]

Элементарная ячейка минерала содержит 672 каркасообразующих Т-тетраэдров (8 кристаллографически независимых атомов Т и 20 атомов О) и более 800 внекаркасных катионов и молекул воды. Структура пор в Раи включает в себя три типа основных полостей - а, g и р [32-34].

Раи является перспективным сорбентом, за счет большой доли свободного пространства, однако в природе он встречается редко и поэтому направленный синтез цеолита позволит получить однофазный цеолит и исследовать его свойства.

Одним из основных факторов, ограничивающим применение цеолитов со структурой паулингита, является редкость их природных месторождений и сложность получения их синтетических аналогов.

1.1.2. Особенности цеолитов структурного типа Rho

Цеолит Rho не имеет природных аналогов. Химический состав цеолита Rho выражается формулой $[(\text{Na}^+, \text{Cs}^+)_{12} (\text{H}_2\text{O})_{44}] [\text{Al}_{12}\text{Si}_{36} \text{O}_{96}]$, в составе обычно присутствуют катионы Na^+ , Cs^+ , соотношение Si/Al меняется от 2.5 до 3.9 [36].

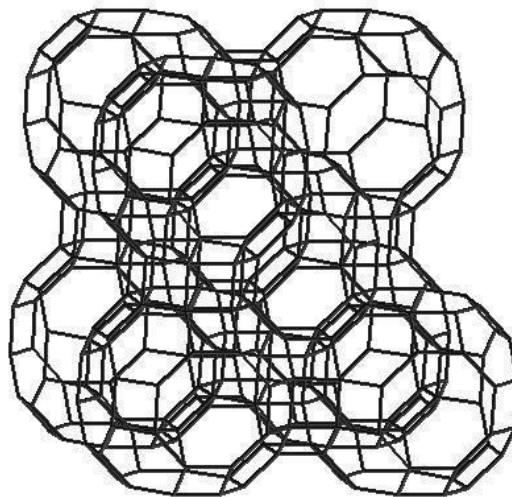


Рисунок 3. Каркасная структура цеолита Rho [35]

Структура этого цеолита представлена трёхмерной системой узких, пересекающихся каналов, в которой можно выделить альфа-полости (усеченные кубооктаэдры), соединенных между собой двойными восьмичленными каналами, образованными TO_2 группами ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$), эти блоки соединены через двойные 6-членные и двойные 4-членные кольца (рисунок 1) и принадлежит к группе фожазита [35]. Размер кубической элементарной ячейки цеолита Rho составляет 1.5 нм, при этом диаметр альфа полостей составляет 1.1 нм. Наименьший эффективный диаметр канала, определяемый свободным диаметром восьмичленного окна, равен 0.36 нм.

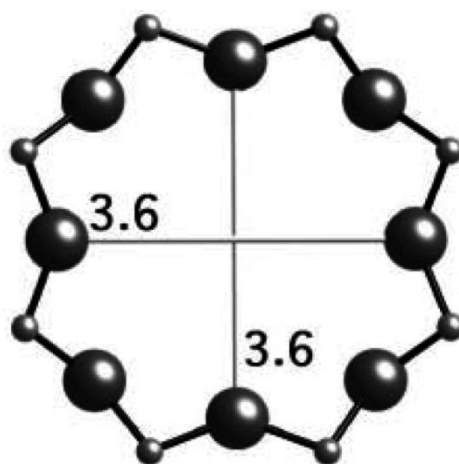


Рисунок 4. 8-членное кольцо вдоль оси:[100] цеолита Rho [35]

Для микропористого цеолита Rho размеры входных окон определяются 8-, 6-, 4-членными кольцами, при этом каналы диаметром 0.4-0.6 нм составляют 19 % от общего объема каналов, преобладают полости диаметром более 0.8 нм и составляют 73 % от общего объема полостей, свободный объем 3320.62 \AA^3 . Кроме того, двойные 8-кольца могут деформироваться и имеют степень эллиптичности или искажения [36]. Такая структура цеолита позволяет использовать его как матрицу для получения и стабилизации в ней металлических наночастиц и кластеров различного состава. Известны работы по стабилизации металлических кластеров серебра в пористом пространстве натриево-цезиевой формы цеолита Rho [37-38].

Форма и размер пор цеолита Rho определяют его сорбционные и селективные свойства, так цеолит используют в качестве высокоселективного катализатора при производстве диметиламина из аммиака и метанола [39-40].

1.1.3. Особенности цеолитов структурного типа Beta

Химическая формула цеолита Beta: $[\text{Na}^+_{7}][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 5 до 13. В связи с этим Beta является высококремнеземным цеолитом, что определяет его кислотостойкость. Цеолит Beta представляет собой алюмосиликат с крупными порами, который был впервые синтезирован Wadlinger и др. с использованием катиона тетраэтиламмония в качестве структурообразующего агента [41].

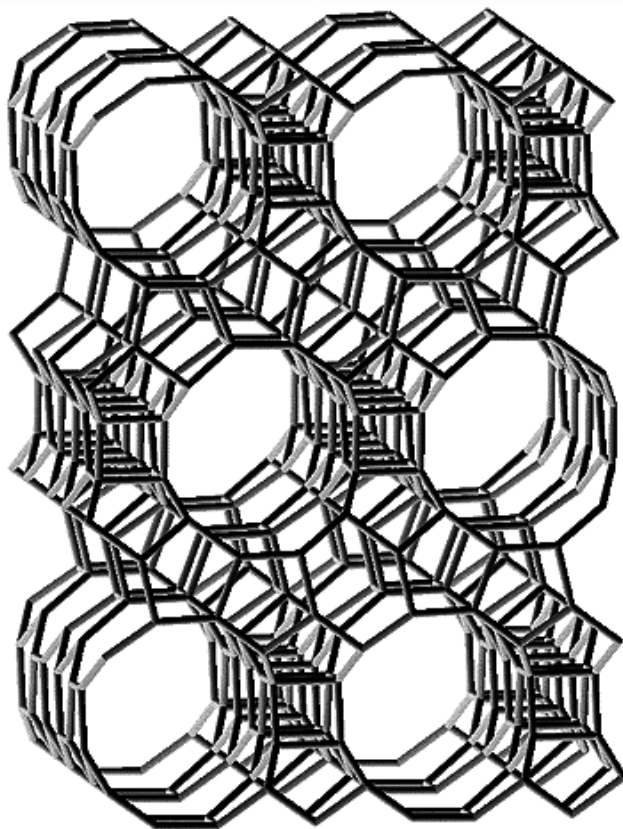


Рисунок 5. Каркасная структура цеолита Beta [41]

Его уникальная пористая структура была определена в 1988 году Newsam и др, который пришел к выводу, что цеолит Beta обладает трехмерной системой широких прямолинейных каналов, образованных двумя политапами тетрагональной и моноклинной симметрии, которые связаны 12-членными кольцами с диаметром входного окна 0.55×0.55 нм и 0.64×0.75 нм [42-44]. Единственное различие между этими двумя полиморфными модификациями – размер прямых каналов: в тетрагональной системе прямые каналы имеют отверстия 0.68 и 0.73 нм, в то время как в моноклинной системе они 0.60 и 0.73 нм (эллиптическое сечение). Наименьший диаметр пор цеолита Beta составляет 0.56 нм.

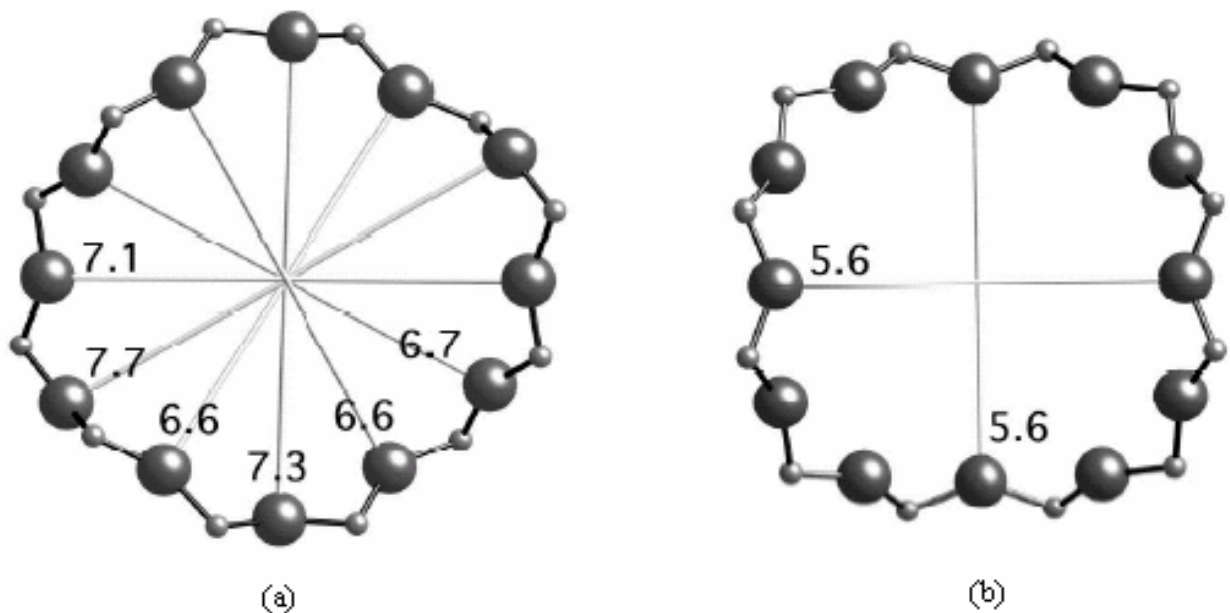


Рисунок 6. 12-членное кольцо вдоль оси; (а) [100], (б) [001] цеолита Beta [41]

Огромный интерес к цеолиту Beta, возникает из-за его уникальных кислотных свойств поверхности, необходимых для многих реакций. Кроме каталитической активности примечательны и другие свойства: регенерируемость и термическая стабильность, высокая удельная поверхность ($420\text{--}1050$ м²/г), что очень важно для гетерогенного катализатора [45].

Цеолит Beta объединяет основные преимущества таких промышленно важных цеолитов как Y и ZSM5. В работах [46-48] изучены каталитическая активность и селективность модифицированного кластерами платины цеолита Beta.

1.2. Синтез цеолитов

Получение цеолитов с заданным химическим составом и структурой кристаллов без посторонних примесей в наиболее простых условиях является одним из основных требований практики и важнейшей задачей химии цеолитов [49-50].

Для получения цеолита требуемой структуры необходимо определить оптимальную щелочность среды, влияющую на размер кристаллов. Возможности получения цеолитов с заданной структурой и составом определяются температурой, составом алюмосиликатных систем и особенно природой щелочного компонента. При получении цеолитов обычно готовят, так называемые, кристаллизационные растворы или гели, содержащие источник трехвалентного алюминия, источник четырехвалентного кремния, по меньшей мере, один катион щелочного или щелочноземельного металла в виде гидроксида, воду и, при необходимости, органический структурирующий агент [51].

Используемый гель представляет гидратированный алюмосиликат металла, полученный либо из водных растворов, реакционно-способных твердых тел или коллоидных зелей, либо из реакционно-способных алюмосиликатов типа остаточных структур метакаолина (получены из каолина путем дегидроксилирования) или стекол. Получение и свойства аморфных силикатных гелей типа силикагелей были предметом многочисленных исследований в течение ряда лет. Силикагель определяют как «коллоидную систему твердого типа, в которой коллоидные частицы в какой-то степени образуют когерентную структуру, причем эта структура пронизана системой, состоящей из кинетических единиц, меньших, чем коллоидные частицы (обычно жидкостью).

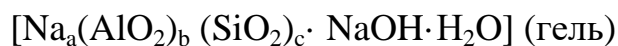
Гели кристаллизуются в закрытых гидротермальных системах, обычно при температурах от комнатной до 175 °С. В некоторых случаях используются и более высокие температуры, до 300 °С. Давление обычно соответствует давлению насыщенных паров воды при данной температуре. Длительность кристаллизации изменяется от нескольких часов до нескольких суток. Полученные алюмосиликатные гели сильно различаются по внешнему виду: это могут быть плотные полупрозрачные вещества, непрозрачные желатинообразные осадки и гетерогенные смеси аморфных твердых тел, диспергированных в водном растворе. Щелочные металлы образуют растворимые гидроксиды, алюминаты и силикаты и поэтому весьма удобны при приготовлении гомогенных смесей.

Легкость, с которой кристаллизуются цеолиты, объясняется высокой реакционной способностью геля, соответствующей концентрацией щелочи и высокой поверхностной активностью, обусловленной небольшими размерами частиц используемых твердых фаз. Например, схематично получение геля и кристаллизацию в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ можно представить схематически следующим образом:

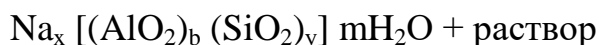
Смешение реагентов:



Старение геля при $T_1 = 20\text{-}25$ °С:



Кристаллизация геля при $T_2 = 25\text{-}175$ °С:



Гель, вероятно, образуется вследствие сополимеризации индивидуальных силикатов и алюминатов по механизму конденсационной полимеризации. Состав геля и его структура, по-видимому, определяются размером и структурой полимеризующихся частиц.

Общепризнанными этапами кристаллизации являются зарождение и рост кристаллов. Основные параметры, определяющие образование цеолита задаются

композицией геля, органическим темплатом (так называемые структуронаправляющие агенты, например, тетраалкиламмониевые катионы), pH, условиям реакции (температура и время) [52]. В зависимости от выбранного структуронаправляющего агента и молярного соотношения диоксида кремния/оксида алюминия в реакционной смеси получают заданный тип цеолита. Моделирование внешней поверхности с помощью направляющих агентов дает возможность для получения цеолита заданной пористости. Кристаллизацию гелей проводят либо при перемешивании, либо в статических условиях при температурах от 100 до 200 °С, предпочтительно от 120 до 170 °С. Первые работы в области темплатного синтеза относятся еще к 1949 году. С тех пор этот довольно простой с химической точки зрения метод широко применяется для синтеза большого числа органических и неорганических материалов. В настоящее время темплаты используются для синтеза цеолитов и мезопористых соединений, полости которых в точности повторяют размер и форму используемого темплата после его удаления [53].

Таким образом, необходимые условия синтеза цеолитов:

- реакционно-способные исходные соединения типа свежесаженных гелей или аморфных твердых тел;
- относительно высокие pH в результате использования гидроокисей щелочных металлов или других сильных оснований;
- низкотемпературные гидротермальные условия с сопутствующим низким автоклавным давлением, создаваемым насыщенными парами воды;
- высокая степень пресыщения по компонентам геля, ведущая к образованию зародышей большого числа кристаллов.

1.3. Модифицирование поверхности алюмосиликатов

С целью освобождения пористого пространства и повышения каталитической активности получают декатионированные формы цеолитов, в которых катионы Na^+ , локализованные в больших полостях, замещаются на ионы водорода.

Алюмосиликаты легко поддаются модифицированию стандартными методами, а именно путем ионного обмена (декатионированием) или кислотной обработкой. Однако, под действием кислоты низкокремнеземные цеолиты натриевой формы легко разлагаются. Кислотостойкость цеолитов существенно зависит от отношения кремния к алюминию, чем больше соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, тем более устойчивый цеолит к кислоте. Напротив, высококремнеземные цеолиты устойчивы даже к сильным кислотам, при обработке удаляются только катионы и образуется водородная форма цеолита. Таким образом, декатионированные формы высококремнеземных цеолитов можно получить прямым обменом щелочных ионов на протоны путем обработки цеолита сильной неорганической кислотой. Второй способ получения декатионированной формы, применяемый для низкокремнеземных цеолитов, обработка водными растворами аммонийных солей с последующей термообработкой [54].

1.3.1. Декатионирование цеолитов

Особое место среди катионзамещенных цеолитов занимают водородные, или декатионированные, формы цеолитов. Замещение катионов цеолита водородом является одним из способов модифицирования пористых кристаллов. Синтетические цеолиты обладают обменными свойствами, причем максимальная обменная емкость цеолитов соответствует количеству внекаркасных катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Обменная емкость цеолитов увеличивается вместе с увеличением содержания Al_2O_3 в их составе.

С каждым атомом алюминия в цеолитном каркасе вводится эквивалентное количество внекаркасных катионов. Эти катионы могут быть неорганическими или

органическими, по своей природе, и их можно обменивать с помощью стандартных процессов ионного обмена, благодаря чему возможно получение разнообразных форм цеолитов [55]. Процесс декатионирования цеолитов происходит за счет внекаркасных катионов, уравнивающих отрицательный заряд каркаса кристаллической решетки.

Известно, что общий заряд заменяемых катионов одинаков с зарядом заменяющих подобные катионы, однако число ионов различно. Очевидно, у кристаллических решеток цеолитов существуют такого рода «запас» пространства [56]. Таким образом, можно изменить химическую природу внекаркасных катионов (например, одновалентные катионы, такие как Na^+ и Ag^+ , можно обменивать на двухвалентные или трехвалентные катионы). Прочность связи обменных катионов зависит от радиуса катиона, размера его гидратной оболочки, заряда, а также от расположения в структуре цеолита. Основным методом получения новых материалов на основе цеолитов является обмен щелочных катионов, входящих в состав цеолитов, на катионы других металлов в водных растворах с последующим восстановлением металла.

1.3.2. Способы стабилизации наночастиц и кластеров в пористом пространстве алюмосиликатов

Многообразие методов синтеза наночастиц можно свести к четырем типам реакций – твердофазным, газофазным, жидкофазным и реакциям газ–твердое тело. Методы получения наночастиц можно разделить на две группы – физические и химические: 1) физические, которые включают термическое испарение наночастиц при обработке плазмой, лазером, электрической дугой и т.д., конденсацию исходного материала в вакууме, механохимическое диспергирование, электроэрозию, литографию; 2) химические, заключающиеся в получении наночастиц металлов методами: термического или радиационного восстановления металлсодержащих соединений, разложения при воздействии УФ, УЗ, температуры

или синтеза в обратных мицеллах. Способы получения наночастиц металлов на сегодняшний день продолжают интенсивно развиваться.

Широкое распространение получил метод химического восстановления металлов из растворов их солей, в которых восстановитель выполняет и функции стабилизатора. К таким соединениям относят многие N-S-содержащие ПАВ, тиолы и полимеры с функциональными группами. Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных в различных матрицах, обусловлен возможностью контроля распределения, размеров, стабильности наночастиц, что, определяет их уникальные свойства. В настоящее время главным вопросом является возможность получения наночастиц и кластеров с высокой устойчивостью во времени и к действию внешних факторов. В современной литературе встречается большое количество работ по стабилизации наночастиц металлов в полимерных матрицах [57-58]. Однако, алюмосиликатные матрицы имеют ряд преимуществ, они обладают более высокой термической, химической устойчивостью и особыми свойствами поверхности, что позволяет рассматривать их как наиболее перспективные материалы.

Существуют различные методы нанесения серебра на алюмосиликат, от обмена катионов Na^+ в каркасе структуры цеолита на Ag^+ путем пропитывания раствором AgNO_3 , до напыления частиц Ag на алюмосиликат в глубоком вакууме.

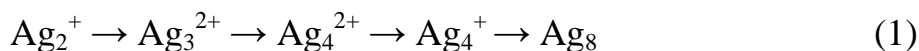
Основные подходы в стабилизации наночастиц и кластеров в пористом пространстве алюмосиликатных матриц:

1. Метод химического восстановления введенных металлокомплексных соединений в алюмосиликатах.

Синтез наночастиц металлов с помощью химического восстановления из растворов их солей наиболее прост в применении и не требует специального оборудования или условий. При введении в пористое пространство цеолита катионов переходных металлов и последующим прокаливании формируются оксидные частицы, локализованные вблизи катионных позиций. Дальнейшее

восстановление приводит к образованию в каналах окисленных металлических кластеров. Традиционно в качестве восстановителей ионов металлов применяют боргидриды щелочных металлов, которые восстанавливают большинство катионов переходных и тяжелых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом MBH_4 (1.24 В в щелочной среде), в то время как стандартные редокс-потенциалы ионов металлов находятся в интервале $-0.5\text{В} < E < -1.0\text{В}$, где М-металл. Найдено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями $\text{M}\dots\text{H}\dots\text{B}$, которые способствуют переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи В-Н с образованием BH_3 . Полученный боран гидролизуеться или каталитически разлагается на поверхности наночастиц металлов [59].

Известно, что формированию наночастиц предшествует ряд промежуточных стадий образования, как правило, неустойчивых малых кластеров. В процессе их последовательного слияния формируются все более крупные частицы вплоть до появления квазиметаллических, далее наноразмерных частиц [60-61]. Установлено, что возникающие в ходе реакции атомы Ag^0 далее в результате последовательных превращений дают семейство магических кластеров, иллюстрация механизма нуклеации атомов серебра выражается схемой (1):



Цеолиты благодаря своей пористой структуре позволяют стабилизировать целый ряд металлических кластеров и наночастиц заданного размера.

Метод химического осаждения из коллоидных растворов также широко применяют для синтеза нанодисперсных объектов. Метод осаждения наночастиц серебра из зольей заключается в пропитке алюмосиликата готовым стабильным золев коллоидного Ag^0 , после чего образцы высушивают для удаления растворителя. Однако, в этом методе в процессе восстановления есть вероятность возникновения частиц разного размера, поскольку на него влияют сразу множество факторов: природа растворителя и стабилизатора, их концентрация, время проведения реакции

и температура. Данные золи, могут быть получены методом химического восстановления солей серебра в водных растворах. Основным, и самым распространённым методом, является восстановление нитрата серебра боргидридом натрия с использованием различных стабилизаторов, например таких как АОТ [62].

3. Метод фотохимического восстановления введенных катионов серебра в алюмосиликатную матрицу

Известно, что серебро претерпевает фотохимические превращения под влиянием света. Фотохимическим восстановлением ионов Ag^+ в присутствии дендримеров с концевыми амино- и карбоксилатными группами уже были синтезированы частицы серебра в растворах со средним размером приблизительно 7 нм в работе [63]. Использование алюмосиликатов в данном методе напрямую позволяет контролировать содержание и состояние введенного в матрицу серебра.

1.4. Адсорбционные свойства цеолитов

Синтетические цеолиты зарекомендовали себя как высокоэффективные адсорбенты, используемые для тонкого разделения газовых и жидкостных смесей, для глубокой очистки и сушки газов.

Диаметр входных окон цеолита при ионном обмене сопоставляют с диаметром различных катионов (таблица 1). Кроме того, катионы, расположенные вблизи окна, могут блокировать вход молекул, что определяет сорбционную способность цеолита. Обменом ионов натрия в цеолитах на катионы других размеров можно влиять на молекулярно-ситовые свойства этих адсорбентов, которые определяются, прежде всего соотношением размеров окон и критическим диаметром молекул поглощаемого вещества. Для того, чтобы оценить возможность попадания молекулы адсорбируемого вещества в адсорбционную полость, при адсорбции веществ, сравнивают диаметр входных окон цеолита с диаметром самой адсорбируемой молекулы (таблица 2). Максимальные критические диаметры проникающих молекул принимаются за эффективные диаметры окон.

Таблица 1. Диаметры катионов.

Катион	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺	Ag ⁺	NH ₄ ⁺
Диаметр катиона, Å	3.38	2.94	2.66	2.70	1.90	2.26	1.98	1.36	2.26	2.86

Таблица 2. Критические диаметры молекул.

Молекула	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
Диаметр молекулы, Å	2.6	2.89	3.3	3.46	3.64	3.8

Способность цеолитов обмениваться ионами без разрушения кристаллической структуры исходного материала обусловлена слабыми ионными связями обменных катионов с алюмокремнекислородным каркасом. Кроме того, наличие в их структуре открытых полостей и широких каналов, в которых располагаются обменные катионы, способствует легкости протекания ионообменных реакций даже при низких температурах.

Ионообменные свойства цеолитов в отличие от молекулярно-ситовых, зависят не только от структуры, но и от общей катионной емкости, которая в свою очередь контролируется соотношением SiO₂/Al₂O₃. Поведение цеолитов в процессе ионного обмена зависит от множества следующих факторов:

- природы катиона, его заряда и размера в дегидратированном и гидратированном состояниях;
- температуры;
- концентрации катиона в растворе;
- природы аниона, ассоциирующего с катионом в растворе;
- растворителя;
- структурных особенностей данного цеолита.

Таким образом, цеолиты относятся к классу так называемых молекулярных сит, поскольку адсорбция и каталитические превращения в микропорах цеолитов происходят селективно в зависимости от размера и формы молекул реагентов и

продуктов процесса. Подобного рода селективность в англоязычной литературе получила название «shape selectivity» (SS). В русскоязычной литературе, как правило, используется термины «молекулярно-ситовые эффекты» или «молекулярно-ситовые свойства». Молекулярно-ситовые свойства являются важнейшей характеристикой цеолитных материалов и во многом определяют их уникальную роль в современном катализе [64].

1.5. Применение цеолитов в качестве катализаторов

Особый класс гетерогенных катализаторов составляют цеолиты - кристаллические алюмосиликаты. Цеолиты обладают уникальными свойствами поверхности, с огромным количеством активных центров. Определение структуры активных центров является предметом интенсивных исследований.

Цеолиты в качестве катализаторов нашли широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Различные вопросы их синтеза, исследования и применения рассмотрены во многих обзорах и монографиях. Существует огромное количество работ, посвященных изучению свойств цеолитов типа ZSM или пентасилам [65-67].

Цеолиты относятся к классу гидратированных алюмосиликатов и являются солью металла и гидратированной алюмокремниевой кислоты, трёхмерная кристаллическая решётка которых состоит из группировок атомов Al-O-Si в форме тетраэдров. Наиболее распространёнными катализаторами являются как цеолиты с высоким, так и цеолиты с низким отношением Si/ Al.

Активность таких катализаторов, как алюмосиликаты, применяющихся при крекинге нефти, определяется присутствием на их поверхности кислот Бренстеда и Льюиса. Их структура аналогична структуре кремнезема (диоксида кремния), в котором часть атомов Si^{4+} замещена атомами Al^{3+} . Лишний отрицательный заряд, возникающий при этом, может быть нейтрализован соответствующими катионами. Если катионами являются протоны, то алюмосиликат ведет себя как кислота

Бренстеда. Изучение и регулирование кислотно-основных свойств поверхности цеолитов представляет практический интерес для решения многих задач сорбционных и каталитических процессов. Кроме того, цеолиты обладают селективностью в отношении размера реагирующих молекул. Их селективность обусловлена размером пор, через которые могут проходить молекулы лишь определенных размеров и формы. Это касается как исходных веществ, так и продуктов реакции.

Как правило, цеолиты могут быть использованы в качестве активного компонента в различных каталитических процессах, а также, цеолиты используют в качестве носителей активного компонента. В первом случае с целью изменить свойства поверхности, цеолиты модифицируют, улучшая ряд важных характеристик, таких как кислотность, параметры пор, молярное $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, что определяет применение в каталитических процессах. Каталитическое действие цеолитов зависит от большого количества факторов, среди которых наиболее важными являются:

1) кислотные свойства цеолитов; 2) соотношение размеров полостей и каналов их кристаллической решетки и размеров реагирующих молекул.

В рамках одного структурного типа цеолита кислотные свойства можно целенаправленно регулировать, изменяя природу и концентрацию обменных катионов, мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, условия термообработки. Показано, что замена щелочных катионов на H^+ приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров.

Активность и селективность цеолитных катализаторов, как известно, определяется не только их кислотными свойствами, но и доступностью активных центров для реагирующих молекул, связанной со структурными особенностями кристаллического каркаса. Для цеолитов характерна полифункциональность каталитических свойств, что подтверждается разнообразием протекающих на них каталитических процессов. Цеолиты представляют собой соли твердых алюмо-кремневых кислот, характеризующиеся определенной структурой кристаллической

решетки и относящиеся к катализаторам кислотного типа. Поэтому со времени появления первых сообщений о высокой каталитической активности цеолитов [68] основное внимание исследователей направлено на изучение кислотных и каталитических свойств цеолитов в реакциях кислотного-основного типа (крекинг, изомеризация, алкилирование и т. д.). На основе цеолитов, содержащих металлы, разработаны эффективные бифункциональные катализаторы.

Огромный интерес представляют коллоидные частицы металлов нанометровых размеров, обладающие особыми свойствами, отличными как от свойств изолированных атомов, так и от массивного металла. Высокая стабильность таких частиц позволяет использовать их в качестве добавок в различные растворы и для модифицирования поверхностей с целью придания им новых свойств. Различают два понятия: кластеры и собственно наночастицы. К первому относят частицы упорядоченного строения (часто centrosymmetric) размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов, ко второму - собственно наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 10³–10⁸ атомов [69]. Термин «кластер» происходит от английского слова cluster - гроздь, скопление. Кластеры занимают промежуточное положение между отдельными молекулами и макротелами (рисунок 7). Размер частиц можно рассматривать как термодинамическое свойство, определяющее состояние и химическую активность системы (рисунок 8) [70].

Вследствие большой поверхности нанокластеров, избыточной поверхностной энергии, неизбежны процессы агрегации, направленные в сторону уменьшения энергии Гиббса. Чаще всего наночастицы металлов и их соединений нестабильны и стремятся к агломерации за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, со временем образуя агрегаты с пониженной реакционной способностью, поэтому необходимо их стабилизировать. По мере уменьшения размеров частиц в системе происходит увеличение их удельной поверхности, что изменяет термодинамику системы. Степень дисперсности оказывает значительное влияние на химическую активность, и по мере роста металлической частицы ее свойства существенно меняются.

Каркасные алюмосиликаты в силу особенностей строения являются превосходной матрицей для стабилизации малых частиц металлов, размер которых ограничивается размером каналов и полостей, определяемых структурным типом. Огромный интерес представляет использование синтетических алюмосиликатов различной структуры.

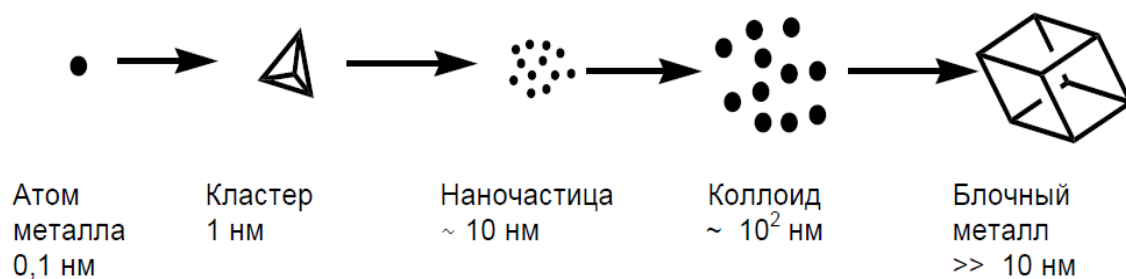


Рисунок 7. Схема превращения одиночного атома в металл.

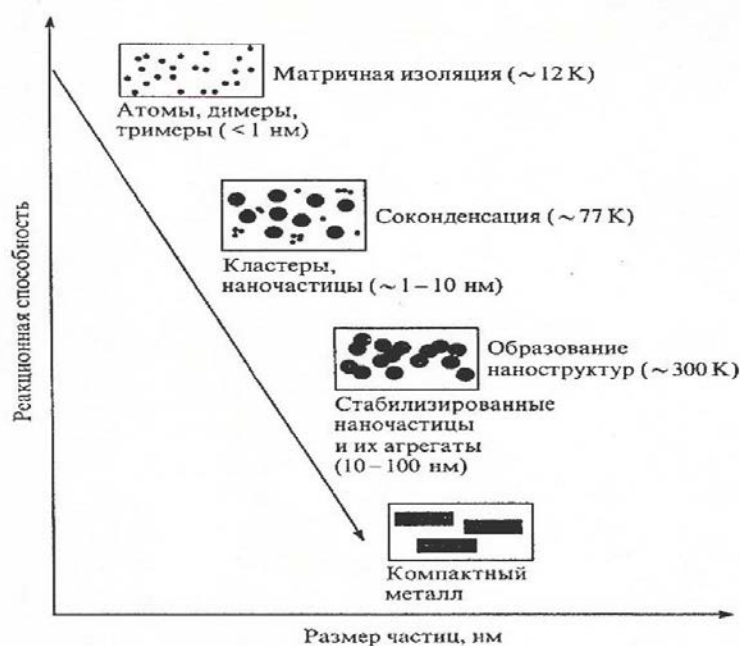


Рисунок 8. Изменение химической активности частиц металла в зависимости от их размера [70].

1.5.1. Применение серебра в качестве катализатора

Для реакций полного и парциального каталитического окисления широко используются металлы 1b группы (подгруппа меди) чаще всего серебро и медь в качестве активного компонента катализаторов. Серебро является уникальным металлом, который используется в качестве активного компонента нанесённых катализаторов для целого ряда промышленно важных реакций. Например, один из эффективных катализаторов для окисления CO представляет собой высокодисперсное серебро.

В основном это газо-фазные реакции окисления спиртов до альдегидов, эпоксидирование этилена, и в последнее время растёт интерес к нанесённому серебру в реакциях низкотемпературного окисления [71,72]. Каталитические свойства серебра зависят не только от его дисперсности, но и от характера взаимодействия с носителем.

Для производства формальдегида из метанола используют методы получения, которые различаются соотношением исходных компонентов (для смеси метанол-воздух пределы взрывоопасности составляют 6.7-36.5 об %). Процесс окислительного дегидрирования, селективное окисления лёгких углеводов (например, пропилена) проводят в присутствии серебряных катализаторов.

1.6. Применение модифицированных цеолитов в качестве биомедицинских материалов

Появление новых штаммов микроорганизмов, устойчивых к современным антибиотикам, стало серьезной проблемой, угрожающей здоровью людей, в связи с чем появилась необходимость детального изучения альтернативных бактерицидных средств. Среди неорганических антибактериальных агентов серебро занимает особое место, благодаря своим издавна известным противомикробным свойствам, помимо

этого, в малых концентрациях серебро не токсично для человеческой клетки [73-74]. Например, ионы серебра действуют на бактериальную клетку сразу в нескольких направлениях, поэтому маловероятно развитие резистентности к препаратам серебра. Патогенная микрофлора намного более чувствительна к ионам серебра, чем непатогенная. Поэтому серебро действует избирательно, в большей степени уничтожая вредные микроорганизмы. Механизм действия серебра на микробную клетку заключается в том, что ионы серебра поглощаются клеточной оболочкой микроба, в результате чего его клетка остается жизнеспособной, но при этом нарушаются некоторые ее функции, например, деление (бактериостатический эффект) [75-77]. Однако, механизм действия наночастиц серебра, тем более кластеров, изучен недостаточно хорошо. В большинстве работ, посвященных действию серебра на организм, изучается действие серебра в виде заряженных ионов. В тоже время наибольший интерес должны представлять наночастицы и кластеры, так как известно, что вещества в ультрадисперсном состоянии проявляют необычные свойства, которые не наблюдаются у макро- и микрочастиц. Свойства металлических кластеров, особенно малоатомных, существенно отличаются от свойств малых металлических частиц. Основное отличие заключается в том, что в кластерах электроны, принадлежащие верхним оболочкам атомов, не являются свободными, как в металлах. При этом количество атомов в кластере оказывает значительное влияние на их характеристики. Так, исследования свойств малоатомных кластеров, полученных в сверхзвуковых струях в вакууме, показывают скачкообразное изменение их свойств при переходе от одного кластера к другому, отличающемуся на один атом. При этом наиболее стабильными являются кластерные системы только с некоторым определенным числом атомов.

Фармакологические препараты водного коллоидного серебра крайне неустойчивы, частицы серебра теряют свои коллоидные свойства при хранении, выпадая в виде крупных агрегатов, что резко снижает антибактериальные свойства серебра. Имобилизация водного коллоидного серебра в поры алюмосиликатной

матрицы позволяет существенно повысить его устойчивость. Особый интерес для иммобилизации представляют соединения серебра, в частности соединения с небольшими размерами наночастиц - кластеров серебра, порядка 2 нм. Например, цеолиты, содержащие наночастицы и кластеры серебра, могут применяться в виде покрытий для медицинских устройств.

1.7. Общее заключение к литературному обзору

В настоящее время главным вопросом использования наночастиц является разработка методов их стабилизации, которые позволяют контролировать размер и состояние металлических частиц. Ещё весьма актуальной задачей является возможность получения наночастиц и кластеров с высокой устойчивостью во времени и к действию внешних факторов. Особое место занимает стабилизация переходных металлов, в частности вызывает интерес металлическое серебро, которое обладает каталитическими и бактерицидными свойствами. Проведенный анализ состояния вопроса показал, что получение новых материалов на основе синтетических алюмосиликатов с заданными структурами и характеристиками и кластеров серебра заданного типа является перспективным направлением.

Существенно более сложной становится эта проблема при переходе к методам стабилизации наночастиц и кластеров серебра. Применение алюмосиликатных матриц дает возможность контролировать количество и морфологию наночастиц и кластеров благодаря наличию огромного многообразия структурных типов цеолитов. Долгое время считалось, что матрица играет роль инертной подложки, обеспечивающей только высокую дисперсность наносимого компонента. Лишь сравнительно недавно были получены данные о том, что матрица может в значительной степени определять специфические свойства стабилизируемых наночастиц. Интенсивные исследования, проводимые у нас в России и за рубежом,

привели к значительному прогрессу в понимании процессов иммобилизации, приводящих к изменению состояния металлических наночастиц при взаимодействии с матрицей [78-83].

Так, до настоящего времени остается нерешенным ряд вопросов, принципиальных как для теории, так и практики гетерогенного катализа. Одна из основных проблем связана с тем, что реакционная способность значительно изменяется при переходе к частицам малых размеров (размерный эффект). Особенно значительные изменения происходят, когда их размер уменьшается до величин, характерных для кластеров. До настоящего времени остается неясным, в какой мере изменяются свойства серебра в зависимости от его размера и состояния в алюмосиликатной матрице. В связи с этим огромный интерес представляет изучение биоцидных и каталитических свойств цеолитов, модифицированных наночастицами и кластерами серебра.

Алюмосиликат служит защитным покрытием, предохраняющим наночастицы от механических повреждений, окисления и агломерации, вместе с тем, предложенные цеолиты устойчивы в широком диапазоне температур. Наличие упорядоченных пор определенного диаметра позволяет рассматривать их как перспективные системы для синтеза частиц в нанореакторах. Важное преимущество алюмосиликатов состоит в том, что их структура позволяет контролировать параметры наночастиц на стадии формирования. Анализ литературы показал, что аналогов подобных исследований по использованию в качестве матриц синтетических цеолитов нет, тем самым подчеркивает новизну данной работы. Одним из путей разработки эффективных материалов является использование синтетических цеолитов. Направленный синтез алюмосиликатов позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Однако требует выяснения еще один немаловажный вопрос о влиянии свойств поверхности матрицы, участвующей в непосредственном взаимодействии со стабилизируемыми наночастицами. Этот вопрос чрезвычайно важен как для общего

понимания механизма влияния матрицы на характеристики наночастиц, так и для возможности дальнейшего направленного контроля их свойств. Следует также отметить, что до настоящего времени не проводилось работ, направленных на изучение влияния типа цеолитной матрицы на состояние серебра. Исследование этой проблемы является принципиально важным для дальнейшего выяснения влияния размера, морфологии наночастиц и кластеров, стабилизированных в цеолите на биоцидные и каталитические свойства разработанных материалов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Описание метода синтеза алюмосиликатов

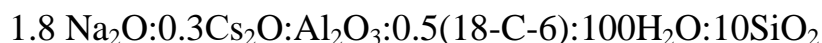
Важную роль для получения цеолита того или иного типа играет состав исходной смеси, температура и время синтеза. Большое значение для получения цеолитов различных типов имеет отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и катионный состав геля. Синтез цеолитов проводили в гидротермальных условиях из гелей заданного состава. Коэффициент заполнения автоклавов выбирали таким образом, чтобы давление было одинаковым и постоянным для всех серий синтезов $f=0.5-0.6$.

Синтез цеолита Rho:

Для синтеза использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США):

- гидроксид цезия (CsOH , 50 масс. % водный раствор)
- гидроксид натрия (NaOH 50 масс. % водный раствор)
- Краун -эфир (18-С-6)
- силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 масс. %)
- Аллюминат натрия (NaAlO_2)

Синтез цеолитов проводили из алюмосиликатных гелей состава:



Для приготовления исходных гелей 1.35 г краун эфира смешивали с 1.80 г раствора гидроксида цезия, 1.18 г гидроксида натрия, и 7.25 г воды. Перемешивали в пластиковом стакане в течение 1-2 часов до полного растворения компонентов. К полученному прозрачному раствору добавляли при перемешивании 1.82 г аллюмината натрия. Перемешивали до гомогенизации в течение часа. К полученной смеси добавляли при перемешивании 15 г силикатного золя и перемешивали до гомогенизации пластиковой палочкой. Стадия старения геля является обязательным этапом и составляет 24 часа. Синтез цеолита проводился гидротермальных условиях

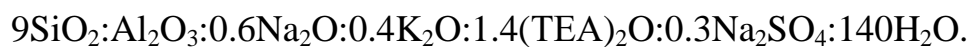
в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами в печи в течение 8 суток (192 часа) при температуре 120 °С.

Синтез цеолита Fau:

Для синтеза использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США):

- гидроксид калия (KOH 45 масс. % водный раствор)
- гидроксид натрия (NaOH 50 масс. % водный раствор)
- гидроксид алюминия
- силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 масс. %)
- сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, ≥ 98 %)
- гидроксид тетраэтиламмония ($((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, 35 масс. % водный раствор).

Синтез цеолитов проводили из гелей состава:



Для приготовления исходных гелей 5.10 г гидроксида алюминия смешивали с 4.28 г раствора гидроксида натрия, 5.00 г раствора гидроксида калия, добавляли 1.12 г воды, и перемешивали при температуре нагревали до 90 °С в пластиковой плотно закрытой банке до полного растворения компонентов в течение 1-2 часов. К полученному прозрачному раствору добавляли при перемешивании 5.29 г раствора сульфата алюминия. Раствор сульфата алюминия готовили путем растворения 10.00 г окта–декагидрата сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в 10 г воды в стеклянном стакане. Затем постепенно добавляли смесь, состоящую из 49.70 г силикатного золя и 43.30 г раствора гидроксида тетраэтиламмония, предварительно приготовленную в пластиковом стакане, и перемешивали до гомогенизации с добавлением 19 г воды. Масса полученного геля составляла 140.00 г. Стадия старения геля составляет 2 суток. Кристаллизация геля происходила в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами в печи в течение 16 суток (384 часа) при температуре 120 °С.

Синтез цеолита Beta:

Для синтеза использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США):

- тетраэтиламмоний (TEA 35 масс. % водный раствор)
- Хлорид натрия (NaCl водный раствор)
- Хлорид калия (KCl)
- Силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 масс. %)
- Гидроксид натрия (NaOH 50 масс. % водный раствор)
- Аллюминат натрия (NaAlO₂)

Синтез цеолитов проводили из гелей состава:

1.97 Na₂O:1.00 K₂O:12.5 (TEA)20:Al₂O₃: 50 SiO₂:750 H₂O 2.9 HCl.

Для приготовления исходных гелей 51.2 г тетраэтиламмония смешивали с 0.27 г раствора хлорида натрия, 0.72 г хлорида калия и 1.14 г воды. Перемешивали в пластиковом стакане в течение 5-10 минут до полного растворения компонентов. К полученному прозрачному раствору добавляли при перемешивании 36.93 г силикатного золя. Перемешивали до гомогенизации в течение 10 минут. В отдельном стеклянном стакане готовили раствор из гидроксида натрия и аллюмината натрия, для этого перемешивали 9.83 г воды с 0.33 г раствора гидроксида натрия и 0.90 г аллюмината натрия, до полного растворения аллюмината натрия. Добавляли полученный раствор к гелю, перемешивали готовый гель в течение 10 минут пластиковой палочкой до гомогенизации. Полученную смесь помещали в тефлоновый вкладыш, а затем в стальной автоклав. Синтез цеолита в гидротермальных условиях в печи проводился в течение 20 часов при температуре 135 °С.

Полученные кристаллические продукты фильтрованием отделяли от маточного раствора, многократно промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса или центрифугировали и высушивали в термостате при 100 °С.

2.1.1. Использование реакторной системы

Контроль температуры осуществлялся непосредственно в реакционной среде при помощи платиновой термопары. Температура реакционной среды поддерживалась при помощи циркуляционного масляного термостата Huber CC-304B. Равномерность распределения тепла по объему реактору обеспечивалась за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева. Данная установка представляет из себя стальные автоклавы, обогреваемые при помощи циркуляции масла через рубашку. Поддержание температуры в реакционной среде проводилось при помощи циркуляционного масляного термостата Huber CC-304B. Равномерность распределения тепла в реакторе обеспечивалась за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева с изолированными медными стенками. Контроль давления в автоклавах осуществляется при помощи цифровых датчиков давления Swagelok. Реакторная система оснащена перемешивающим устройством с магнитной муфтой и приводом мешалки ИКА и электронным регулятором оборотов. Объем автоклава, изготовленного из никелевого сплава Hastelloy C276, составлял 60 мл.

2.2. Получение декатионированных форм цеолитов

Эффективным методом регулирования кислотных свойств является изменение степени ионного обмена щелочных внекаркасных катионов на H^+ . Обычно обмен щелочных исходных ионов в цеолите на другие катионы, проводят путем обработки цеолита раствором соли соответствующего металла. Обмен идет в соответствии с классическими правилами электронейтральности. После этого ионообменные формы фильтруют и отмывают от остатков солей. Степень ионного обмена регулируется различными факторами: временем контакта соли с цеолитом, температурой раствора. Для замещения исходных катионов цеолита на ионы водорода использовали традиционные методики. Для цеолитов Rho, Rau была отработана методика, основанная на обработке растворами солей аммония с последующим

термическим разложением этих ионов в соответствии со следующей схемой (рисунок 9).

Все исходные цеолиты декатионировали, замещая щелочные катионы, которые локализируются в больших полостях, на протоны, освобождая пористое пространство. Для всех цеолитов были получены водородные формы по следующим методикам:

1. Цеолит прокаливали при 400 °С в течение 2 часов со скоростью нагрева 2 °С/мин для удаления органики (краун-эфира и тетраэтиламмония гидроксида, для цеолитов Rho и Rau соответственно). Получали водородную форму путем ионного обмена катионов $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Cs}^+$ на NH_4^+ . Для этого порошок цеолита массой 6 г обрабатывали в 600 мл 1 М раствора NH_4NO_3 при перемешивании в течение 5 часов. Далее полученную NH_4^+ -форму фильтровали и сушили в печи при 120 °С.

Степень ионного обмена регулируется временем контакта цеолита с раствором соли и температурой рабочего раствора. Прокаливали NH_4^+ -форму при 600 °С на воздухе в течение 6 часов со скоростью нагрева 4 °С/мин для разложения иона аммония и образования H^+ -формы.

2. Для цеолита Beta была подобрана методика, заключающаяся в обработке сильной неорганической кислотой (HNO_3 , HCl), поскольку он относится к высококремнистым цеолитам, обладающим высокой кислотостойкостью, что дает возможность использовать его в кислой среде. Цеолит прокаливали при 400 °С в течение 2 часов со скоростью нагрева 2 °С/мин для удаления органики (тетраэтиламмония гидроксида).

а) 1 г прокаленного цеолита обрабатывали 40 мл 13 масс.% HNO_3 при перемешивании в течение 10 минут, фильтровали, сушили при 120 °С.

б) 1 г прокаленного цеолита обрабатывали 20 мл 0.5М раствора HCl при перемешивании в течение 10 минут, фильтровали, сушили при 120 °С.

При действии соляной кислоты на цеолит Beta сначала протекает процесс декатионирования, сопровождающийся снижением содержания щелочных катионов, а затем деалюминирование, что подтверждается химическим анализом.

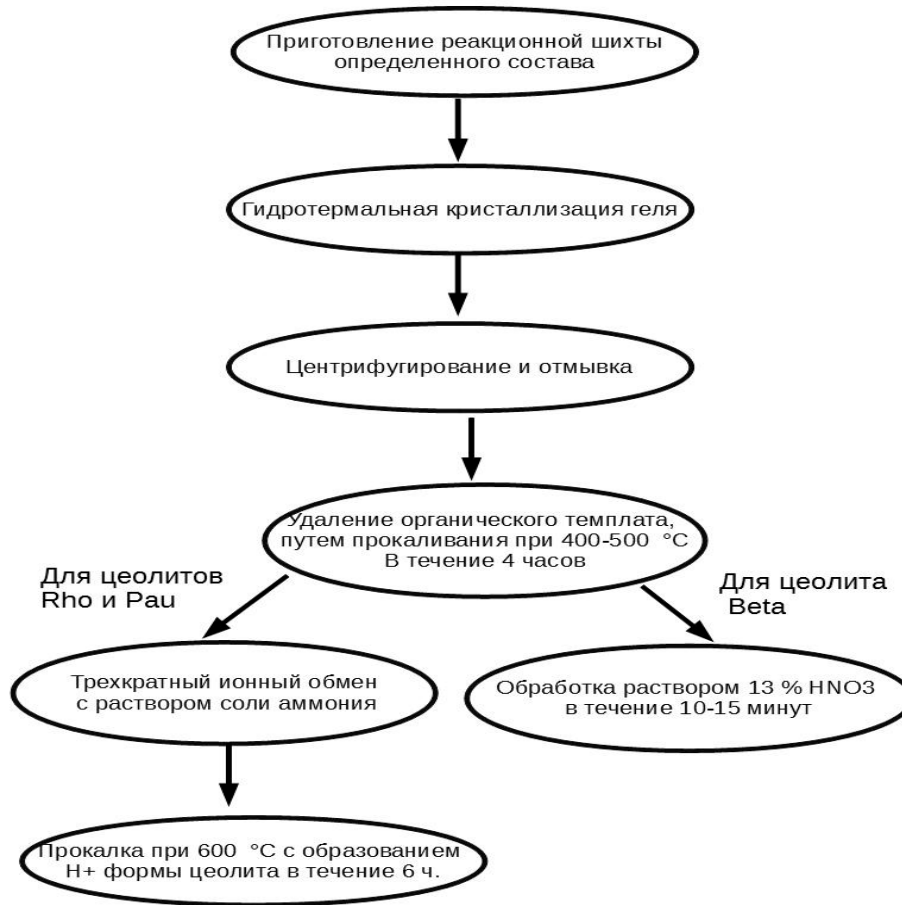


Рисунок 9. Схема получения водородной формы цеолита.

2.3. Стабилизация наночастиц в цеолитах

В данной работе применяли широко распространенный метод химического восстановления, однако, еще не изученного на примере выбранных цеолитов. Впервые проведено систематическое исследование дисперсного и электронного состояния серебра в системе Ag-цеолит, а также получен ряд спектральных характеристик дисперсных состояний серебра в цеолитных матрицах Rho, Beta, Pcu, особенности строения которых представлены в таблице 3.

Таблица 3. Структурные особенности цеолитов типа Rho, Pau, Beta.

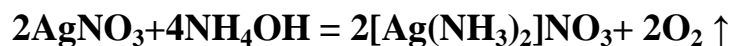
Тип цеолита	Пространственная группа	Химическая формула	Система каналов	Тип каналов	Свободный диаметр, нм	Кольца входных окон	Свободный диаметр входных окон в полости, нм
Beta	тетрагональная, P4122; a = 12.661 Å, c = 26.406 Å	$\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.62}(\text{TEA})_{7.6}[\text{Al}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]$	трехмерная, широкие пресекающиеся	12- членные	0.57-0.75	12- 8- 6- 5- 4- членные	0.80 0.43 0.28 0.15 0.16
Pau	кубическая, Im-3m a = b = c = 34.838 Å	$\text{Na}_{87}\text{K}_{72}(\text{TEA})_{15}[\text{Al}_{164}\text{Si}_{508}\text{O}_{1344}]:w\text{H}_2\text{O}$	трехмерная, узкие пресекающиеся	8- членные	0.36	8- 6- 4- членные	0.43 0.28 0.16
Rho	кубическая, Im-3m a = b = c = 14.919 Å	$\text{Na}_{6.8}\text{Cs}_{3.0}[\text{Al}_{98}\text{Si}_{38.2}\text{O}_{96}]:(18\text{-C-}6):w\text{H}_2\text{O}$	трехмерная, узкие пресекающиеся	8- членные	0.36	8- 6- 4- членные	0.43 0.28 0.16

Наночастицы серебра, стабилизированные в порах и на поверхности цеолитов, получали методом химического восстановления с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя, схематично этот процесс проиллюстрирован на рисунке 10.

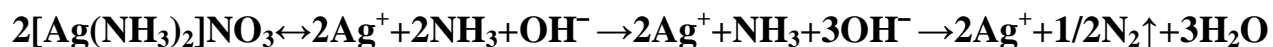
Разработка методики получения стабилизированных наночастиц серебра в алюмосиликатной матрице включает две стадии, согласно которой на первой стадии катионы серебра вводили в материал путем ионного обмена, на второй восстанавливали ионное серебро.

Исходный цеолит прокаливали в течение 2 часов при температуре 250 °С. Ионный обмен заключался во введении предшественника наночастиц и кластеров серебра, металлокомплексного соединения $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. В качестве исходного продукта получения наночастиц серебра использовали раствор комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, который готовили путем смешения 0.01 М раствора аммиака и раствора нитрата серебра (0.01-0.05 М), концентрацию которого варьировали с целью введения в образцы различного количества серебра, до приобретения раствором коричневатого оттенка. Последующее исчезновение окраски раствора указывало на образование комплексов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Полученный раствор нагревали до 90 °С и помещали в него просушенный образец цеолита. Полученную суспензию перемешивали в темной посуде в течение разного времени от 5 минут до 8 часов. Образец фильтровали, промывали и сушили при 100 °С, затем прокаливали в течение 2 часов при 500 °С.

Стадию получения аммиачного комплекса можно записать так:



Разложение комплекса при 90 °С:



После чего ионные формы образцов подвергали восстановлению раствором боргидрида натрия, схема представлена ниже:

$\text{Ag}^+/\text{Z} + \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^0/\text{Z} + \text{B}(\text{OH})_3 + 3,5\text{H}_2\uparrow$, где Z - условное обозначение цеолита.

Прокаленный порошок обрабатывали 0.1 М раствором боргидрида натрия в течение 1-4 часов. Образец фильтровали и промывали в темной посуде. Реакцию на ионы серебра проводили с использованием 1 М раствора хлорида натрия. Полученный порошок просушивали при 80 °С.

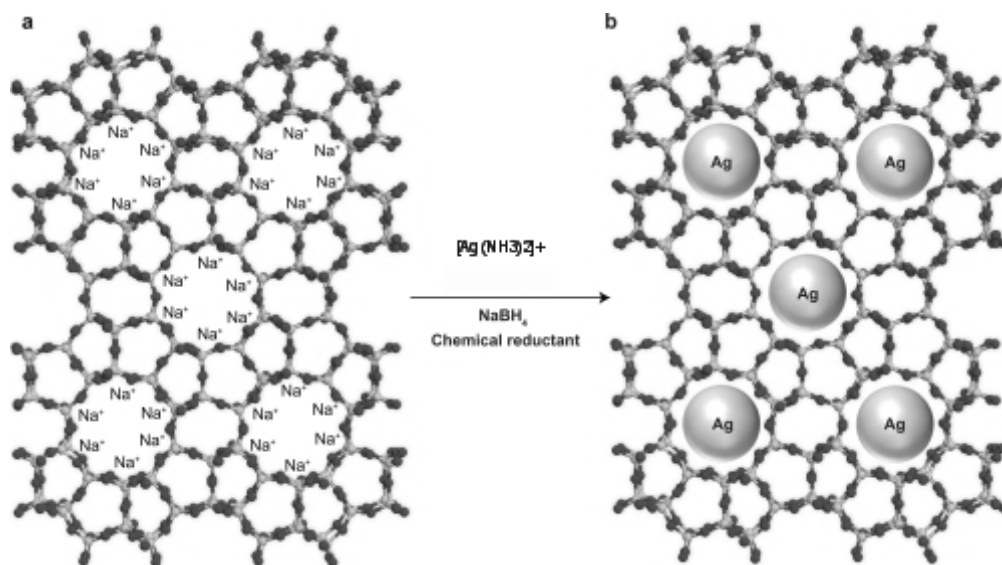


Рисунок 10. Схема получения стабилизированных наночастиц серебра в алюмосиликатной матрице.

Для получения цеолитов с различным распределением восстановленного серебра использовали различные концентрации растворов AgNO_3 и NaBH_4 . Для получения цеолитов с различным распределением во серебра использовали различные концентрации растворов AgNO_3 и NaBH_4 . При процессе восстановления катионов серебра в матрице наблюдалось окрашивание образцов в желто - зеленый цвет различной интенсивности. Восстановление образцов с большим содержанием серебра приводит к появлению темно-зеленого цвета и металлического блеска их поверхности. Это связано с тем, что значительная доля ионов серебра в данных

образцах восстанавливается в приповерхностной области и непосредственно на поверхности матрицы, что в конечном итоге приводит к более широкому распределению образующихся частиц по размеру [84].

2.4. Общее описание основных методов анализа

Для исследования полученных образцов использовали современные физико-химические методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциальный термический анализ (ДТА), оптические методы анализа: ИК-спектроскопия и УФ-спектроскопия с интегрирующей сферой для регистрации и оценки электронного состояния серебра. Также были исследованы каталитические свойства полученных катализаторов в реакции окисления СО и реакции окисления Н₂. Для оценки антибактериальной активности образцов использовали стандартный метод исследования чувствительности микроорганизмов.

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Наиболее часто применяемый практический метод рентгенофазового анализа - метод порошка. Он является одним из основных в химии твёрдого тела в силу его простоты и универсальности. Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения линий различных фаз. Определение фазового состава полученных образцов производили путем сравнения экспериментального набора значений (d_{hkl}) и I/I_0 , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями d_{hkl} и I/I_0 , которые представлены в международной базе данных.

Образцы исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа на порошковом дифрактометре D8-Advance (Bruker) и ДРОН-3 (CuK α излучение). Фазовый анализ проведен с использованием международной базы данных ICDD-2006.

2.4.2. Дифференциально-термический анализ

Сущность метода заключается в измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры). В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. Таким образом возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями, или реакциями в исследуемом образце. Наличие эндо- или экзо- эффектов дает возможность определять стабильность цеолитных каркасов, что имеет особое значение при их активации и регенерации.

Термогравиметрический и дифференциальный-термический анализы осуществляли на приборе NETZSCH, STA 429 с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Навеску исследуемого материала массой около 20 мг подвергали прокаливанию в токе воздуха со скоростью подъема температуры 20 °С/мин, на воздухе.

2.4.3. ИК-спектроскопия

Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. ИК-спектроскопия позволяет выявить определенные функциональные группы, а не их количество в соединении и способ связи друг с другом. Для исследования синтезированных образцов использовали ИК-спектрометр с фурье-

преобразованием модели «ФСМ 1202» фирмы Мониторинг. Инфракрасная спектроскопия несет информацию об изменении структурных деталей в материале, кроме того, её можно использовать, чтобы подтвердить кислотный характер и каркасное строение, а также помогает связывать с другими общими структурными характеристиками цеолитов.

Большие возможности для исследования локальных молекулярных взаимодействий с различными центрами специфической молекулярной адсорбции на поверхности каналов цеолитов и для изучения состояния адсорбированных молекул дает применение ИК-спектроскопии. Анализ спектра колебаний кристаллического остова цеолитов сильно затруднен тем, что наблюдаемые полосы поглощения являются в большинстве случаев комбинационными полосами и обусловлены колебаниями или всего каркаса в целом, или его отдельных структурных элементов.

ИК-спектроскопия может дать полезную информацию о структуре и других свойствах цеолитов, а также показать, каким образом они изменяются в ходе реакции или при различных обработках. Кроме того, метод позволяет идентифицировать активные центры, на которых происходит адсорбция, или каталитический процесс, изучить природу этих центров и механизм каталитических реакций.

Измерения методом ИК-спектроскопии поглощения проводили на Фурье спектрофотометре ФСМ 1202 в спектральном диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Образцы для измерений были изготовлены путем прессования в прозрачные таблетки исследуемых порошков с КВг под вакуумом.

2.4.4. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – метод анализа поверхностной структуры микрообъектов, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько

нанометров), а также о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев. Морфологию синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Quanta Inspect и Tescan MIRA 3 LMU с помощью стандартного метода подготовки образцов.

2.4.5. Химический анализ алюмосиликатов

Для определения химического состава образцов использовали гравиметрический, титриметрический и пламеннометрический методы анализа. Содержание кремния определяли гравиметрическим методом в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты с точностью ± 0.08 % отн. [85]. Количество алюминия с точностью ± 1 % отн. устанавливали с помощью комплексометрического титрования при рН 5 [86]. После растворения навески образца смесью фтористоводородной и серной кислот методом эмиссионного пламеннометрического измерения на спектрометре ICE 3300 находили концентрацию щелочных металлов с точностью ± 2 % отн. [87]. Для измерения концентрации серебра методом абсорбционной пламенной фотометрии на спектрометре ICE 3300 с точностью ± 2 % отн., навеску пробы растворяли смесью фтористоводородной и азотной кислот [88]. Содержание H_2O оценивали по потере массы при прокаливании образца при 1000-1100°C.

2.4.6. Определение равновесных величин адсорбции паров воды в статических условиях

Равновесные величины адсорбции паров воды в статических условиях ($a_p H_2O$, г/г, cm^3/g или мМоль/г) при их различных относительных давлениях (P/P_s) определяли эксикаторным методом. Этот относительно простой метод определения изотерм сорбции применяют в заводской практике для контроля качества адсорбентов при их производстве. Сущность его состоит в насыщении помещенной в бюксы навески адсорбента парами адсорбтива при температуре 25 °С. Если

адсорбтивом является вода, заданная концентрация ее паров в объеме эксикатора обеспечивается либо насыщенными растворами солей, либо серной кислотой различных концентраций (в нашем случае кислотой). Адсорбционная способность (a , см³/г или мМоль/г) определяется по разности массы навески адсорбента после (m_1 , г) и до (m_0 , г) насыщения до равновесного состояния, отнесенной к исходной массе дегидратированной навески (m_0 , г). Для определения изотерм сорбции готовили несколько эксикаторов с различными значениями P/P_s паров воды, для этого делали водные растворы серной кислоты определенной плотности. Плотность раствора определялась с помощью ареометров.

2.4.7. Определение кислотно-основных свойств поверхности цеолитов индикаторным методом

Основная задача, которая возникает в ходе исследования свойств поверхности катализаторов, заключается в том, что необходимо выяснить, какие центры существуют на поверхности.

Кислотные свойства характеризуют числом кислотных центров на единицу поверхности и их силой - способностью взаимодействовать с органическими основаниями разной и известной силы или аммиаком. Подвижные протоны, являющиеся протонными тетраэдрами AlO_4^- , в кислотных цеолитах называются мостиковыми брэнстедовскими кислотными центрами (БКЦ) (рисунок 11). Именно они определяют кислотные свойства цеолита. Слабые БКЦ присутствуют в цеолитах как силанольные OH- группы, образующиеся на дефектах структуры цеолитов [89-91]. Следует отметить, что силанольные группы могут присутствовать на цеолитах любой кислотности (рисунок 11). Помимо силанольных групп, в качестве дефектов структуры цеолитов могут образовываться и ненасыщенные атомы алюминия, являющиеся Льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) [92]. По мнению авторов, занимающихся исследованием активных центров цеолитов, в которых в качестве

противоиона присутствуют катионы щелочных металлов, мостиковые катионы также являются ЛКЦ [93,94].

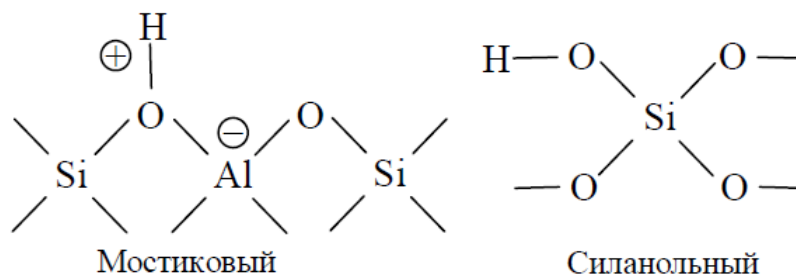


Рисунок 11. Структура цеолитных брэнстедовских кислотных центров [94].

При термообработке, по мере повышения температуры (до 450 °С) в результате дегидроксилирования, происходит превращение БКЦ в ЛКЦ (рисунок 12).

Дегидроксилированные образцы проявляют свойства кислоты Льюиса: трехкоординированный атом алюминия способен принимать пару электронов от молекул оснований. Изменяя режим обработки (длительность нагрева, температура и среда) можно изменять соотношение центров кислот Бренстеда и Льюиса, создавать окислительно-восстановительные центры, роль которых играют атомы кислорода цеолита.

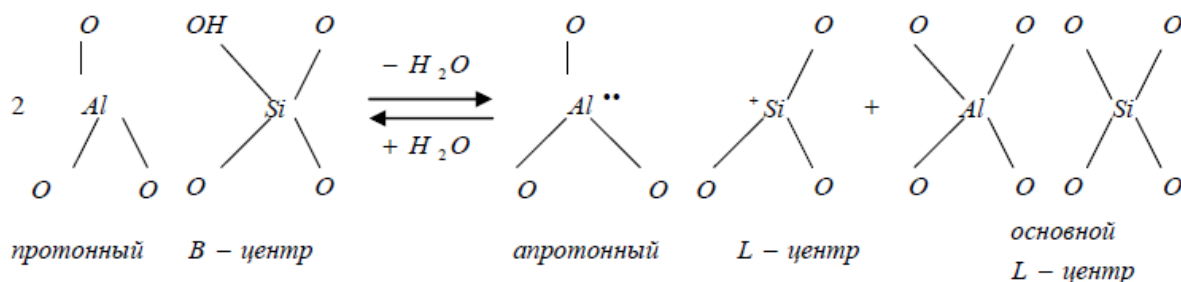


Рисунок 12. Схема дегидроксилирования цеолита [94].

Льюисовские основные центры (ЛОЦ) образуются на цеолитах при смещении отрицательного заряда первичных тетраэдров AlO_4^- на атом кислорода,

сопряжённый с мостиковым катионом [95,96]. Основность мостиковых льюисовских центров зависит от электроотрицательности противоиона: чем она ниже, тем больше основность сопряжённого кислорода. Увеличить основность катион-замещённых цеолитов возможно путём введения модификатора, например, гидроксида цезия или рубидия.

Даже при идеальной однородности вещества по составу и структуре его поверхность может быть в значительной степени неоднородной вследствие выхода на нее различных кристаллографических плоскостей, атомов, наличия структурных дефектов (вакансий, дислокаций и т.д. в приповерхностном слое), присутствия различных функциональных групп, а также физически и химически адсорбированных примесей. Различают химическую, структурную (геометрическую), физическую и энергетическую неоднородность поверхности. Эти виды неоднородности во многом взаимосвязаны, поскольку, например, выход на поверхность тех или иных кристаллографических плоскостей и структурных дефектов приводит к образованию активных центров с различной энергией. Это, в свою очередь, определяет возможность физической и химической адсорбции различных молекул, а также реакцию способность функциональных групп при взаимодействии с другими соединениями и окружающей средой, т.е. химию поверхности [97].

Индикаторный метод, используемый для определения свойств поверхности полученных образцов цеолитов, основан на представлениях Гаммета и Танабе [98] о функции кислотности для водных растворов и использовании набора кислотно-основных индикаторов, характеризующихся равновесием между кислотной и основной формами, уравнение (2):



взаимный переход между которыми, сопровождающийся изменением окраски, происходит в очень узком интервале значений рН исследуемого раствора. Точке перехода окраски, т.е. равенства концентраций кислотной и основной форм

индикатора $[HInd]=[Ind^-]$, соответствует собственное значение $pK_{a_{HInd}}$ данного индикатора. Характеристики используемых в настоящей работе кислотно-основных индикаторов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристики некоторых кислотно-основных индикаторов.

Название	Индекс	РКа	λ_{max} , нм
1 Этиленгликоль	ЭГ	+ 14.2	200
2 Индиго-кармин	ИК	+12.8	610
3 Тропеолин 0	ТО	+12.0	440
4 Нильский голубой	НГ	+10.5	640
5 Тимоловый синий	ТС	+8.8	430
6 Бромтимоловый синий	БТС	+7.3	430
7 Бромкрезоловый пурпурный	БКП	+6.4	540
8 Метилловый красный	МК	+5.0	430
9 Бромфеноловый синий	БФС	+4.1	590
10 Метилловый оранжевый	МО	+3.5	460
11 Метанитроанилин	МНА	+2.50	340
12 Фуксин (основание)	ФН	+2.10	540
13 Бриллиантовый зеленый	БЗ	+1.3	610
14 Кристаллический фиолетовый	КФ	+0.8	580
15 О-нитроанилин	ОНА	-0.29	410
16 4-хлор-2нитроанилин	ПХНА	-0.91	330
17 Динитроанилин	ДНА	-4.4	340

При взаимодействии с поверхностью происходит частичная адсорбция индикатора на определенных активных центрах (которым можно приписать соответствующее значение pK_a), приводящая к изменению интенсивности окраски, которое можно зафиксировать спектрофотометрически, что позволяет количественно охарактеризовать содержание активных центров адсорбции данного типа. Индикаторы с наиболее низкими (как правило отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную электронную пару и способных к захвату протона с диссоциацией молекулы воды). Далее по мере увеличения величины pK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных ($pK_a = \sim 0.7$, поверхностные ОН группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (7, ~ 14 , поверхностные ОН группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных ($> \sim 14$, атомы со свободной орбиталью, способных к захвату гидроксила с диссоциативной адсорбцией воды) центрах.

В ходе эксперимента проводится спектрофотометрическое измерение оптической плотности (D_0) исходного водного раствора индикатора заданной концентрации, аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора (D_2). Анализ позволяет определить содержание на поверхности исследуемого образца активных центров с данным значением pK_a , уравнение 3:

$$q(pK_a) = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right| C_{ind} V_{ind} / D_0 \quad (3)$$

где C_{ind} - концентрация индикатора в растворе, V_{ind} - объем раствора индикатора, взятый для анализа, m_1 и m_2 - массы соответствующих навесок; знак “±” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Оптическая плотность определяется как $D = \lg(100/T)$, где T - коэффициент пропускания. Использование большого количества индикаторов (14-16 и более) с различными значениями pK_a позволяет получить полный спектр распределения центров адсорбции.

Методика эксперимента:

1) Готовили навески цеолитов массой $m_1 \sim 0.020-0.025$ г, помещали их в сухие пробирки емкостью 25 мл, заливали заданные объемы индикаторов с определенным значением pK_a (в соответствии с заданием), перемешивали и оставляли до установления адсорбционного равновесия на 30 минут. После этого разбавляли до метки 5 мл дистиллированной водой, выдерживали в течение 30 минут и измеряли значение оптической плотности (D_1) при длине волны (λ_{max}), соответствующей каждому индикатору. В этом опыте учитывается процесс адсорбции индикатора на поверхности образца и взаимодействие образца с растворителем.

2) Готовили навески исследуемых цеолитов массой $m_2 \sim 0.020-0.025$ г, помещали их в сухие пробирки емкостью 25 мл, заливали 3 мл дистиллированной воды и перемешивали. Через 30 минут раствор декантировали в другую пробирку, добавляли необходимое количество индикатора, доводили до метки дистиллированной водой, выдерживали в течение 30 минут и измеряли значение оптической плотности (D_2). В этом опыте исключается процесс сорбции индикатора.

3) В пробирки емкостью 25 мл заливали нужные объемы индикаторов, разбавляли до метки водой, перемешивали и через 30 минут измеряли значение оптической плотности (D_0). Приготовленные растворы фотометрировали в кюветах с $l=1$ см относительно растворителя на спектрофотометре LEKI SS 2109UV при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}).

2.4.8. УФ-спектроскопия модифицированных цеолитов

Основой оптических исследований являются закономерности взаимодействия электромагнитного излучения с поверхностью металлов (металлических частиц). Особое место в УФ-видимой спектроскопии металлов отводится кластерам, то есть частицам, размер которых лежит в диапазоне 0.5-2 нм. В спектрах таких частиц нельзя наблюдать плазмонный резонанс, так как электронные облака в них отсутствуют, по большому счету такие частицы не могут называться металлическими. Для серебра в литературе имеются многочисленные данные о спектрах кластеров, в том числе и заряженных. Общая тенденция изменения спектров в зависимости от размеров серебряных кластеров достаточно простая: чем больше размер серебряных кластеров, тем больше наблюдается узких полос, смещенных в область низких частот. По мере увеличения числа атомов появляются более низкочастотные полосы, которые постепенно уширяются, сливаясь в широкий контур в области 250 нм. Анализ возможных электронных уровней показывает, какие электронные переходы могут быть реализованы для заряженных кластеров металлов. Для отдельных атомов серебра в пламени характерен переход около 305 нм, достаточно близкий к межзонному переходу металлического серебра 320 нм. На рисунке 13 показана возможная схема измерения электронных уровней при увеличении размера кластеров.

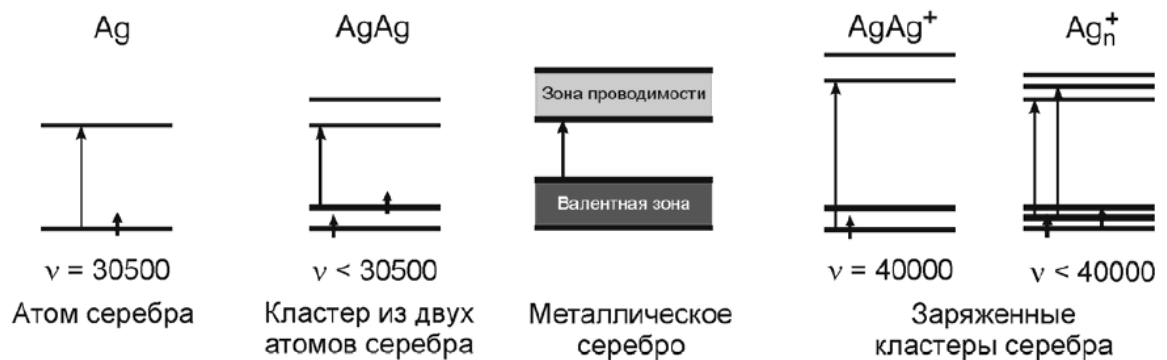


Рисунок 13. Схема электронных уровней для заряженных и нейтральных кластеров металлов [99].

Из схемы ясно, что при увеличении размера кластера частоты наблюдаемых переходов должны понижаться. Частоты такого заряженного кластера могут оказаться выше, чем частоты нейтральных кластеров и поэтому, полосы соответствующих d-d-переходов могут наблюдаться в диапазоне 360-400 нм. Далее, если ион окружен не одиночными атомами, а большой группой атомов металла (принимая во внимание, что ближайшее окружение, вероятно, по симметрии остается октаэдрическим), то электронная плотность на ближайших к иону атомах металла будет возрастать. И в целом, с ростом размера кластера, а далее и частицы, частота d-d-переходов будет увеличиваться, приближаясь к частоте межзонного перехода, характерного для больших металлических частиц [99].

По литературным данным проведен анализ и составлена таблица 5 по спектрам поглощения кластеров и наночастиц серебра.

Таблица 5. Характеристика спектров кластеров и наночастиц серебра.

Тип кластера	Положение полос поглощения [100], нм	Положение полос поглощения [101], нм
Ag_2^+	310	
Ag_4^{2+}		260-270
Ag_4^+	276	
Ag_8^0	325	
Ag_8^{9+}	290	
Ag_8^+		295,325
Ag_8^0		320
Квази-коллоидные частицы и более крупные частицы серебра		370-400 и ≥ 400
Квази-коллоидные частицы металла	380	
Наночастицы серебра	300-410	

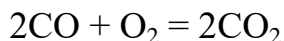
В связи с перспективностью и актуальностью направления стабилизации наночастиц и кластеров в пористых матрицах, в литературе существуют примеры исследований такого рода, в работах [100] и [101], изучались условия стабилизации кластеров серебра в цеолите морденит.

Для изучения методом УФ-спектроскопии использовали приставку с интегрирующей сферой, которая позволяет с высокой чувствительностью проводить измерение твердых образцов. Все образцы растирали, тщательно перемешивали с BaSO_4 , затем при помощи стандартной кюветы изготавливали таблетки, измерения проводили в диапазоне 220-850 нм на приборе Shimadzu, UV2600.

2.5. Исследование каталитической активности образцов на примерах реакции окисления СО и окисления водорода

Реакция окисления СО является одним из наиболее изученных процессов в гетерогенном катализе и удобна для моделирования реакций глубокого окисления в газовой фазе с участием молекулярного кислорода [102]. Кроме того, каталитическое окисление СО - один из самых важных процессов экологического катализа, а также может широко использоваться в промышленности для очищения газов от примесей СО, например для автомобильных фильтров - доокисление СО [103]. Для нормальной работы водородных топливных элементов необходимо селективно (не затрагивая водород) удалять СО, который всегда присутствует в топливе.

Окисление СО сопровождается значительным экзотермическим эффектом ($\Delta H^\circ = -282,8$ кДж/моль), что делает данную реакцию практически необратимой при температурах эксперимента, реакция:



Все известные варианты механизмов окисления СО можно поделить на механизмы попеременного окисления-остановления (механизм Или-Ридила) и механизмы «ассоциативного» типа (механизм Ленгмюра-Хиншелвуда).

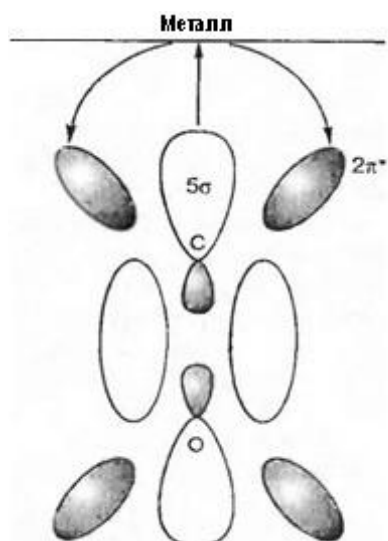


Рисунок 14. Линейный комплекс молекулы CO с атомом металла [104]

В случае механизма Ленгмюра-Хиншельвуда в реакции участвуют только адсорбированные частицы, а скорость реакции пропорциональна заполнениям поверхности (долям поверхности, занятым адсорбированными частицами). Для реакции типа $A+B \rightarrow$ продукты скорость превращения выражается соотношением:

$$v = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B \quad (4)$$

где Θ_A и Θ_B - заполнения поверхности молекулами A и B соответственно, определяемые в случае однородной поверхности и обратимой адсорбции изотермой Ленгмюра. При так называемом ударном механизме (механизме Или-Ридила) частица A из газовой фазы сталкивается с адсорбированной на поверхности частицей B, образуя продукты реакции. В этом случае соотношение 5:

$$v = k \cdot P_A \cdot \Theta_B \quad (5)$$

где P_A - парциальное давление реагента A. Для окисления CO необходима активация как кислорода, так и монооксида углерода (разрыв π -связи). Серебро активирует только O_2 , монооксид углерода на металлах IV подгруппы не хемосорбируется, согласно данным работы [104-107].

Активность синтезированных образцов катализатора определялась на проточной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 15.

Из баллона 1 окись углерода, расход которой регулируется запорным краном 2 и измеряется реометром 4 в соответствии с калибровкой капилляра, поступает в смеситель 6, куда одновременно подается воздух из воздуходувки 3. Расход воздуха регулируется и измеряется реометром 5 в соответствии с калибровкой капилляра. Смесь газов после смесителя проходит через четырехходовой кран и поступает в реактор 8, помещенный в печь 9. При положении четырехходового крана в обход реактора отбирается проба газовой смеси на хроматографический анализ исходной концентрации окиси углерода (водорода). При положении четырехходового крана через реактор отбирается проба газовой смеси на хроматографический анализ проскоковой концентрации окиси углерода.

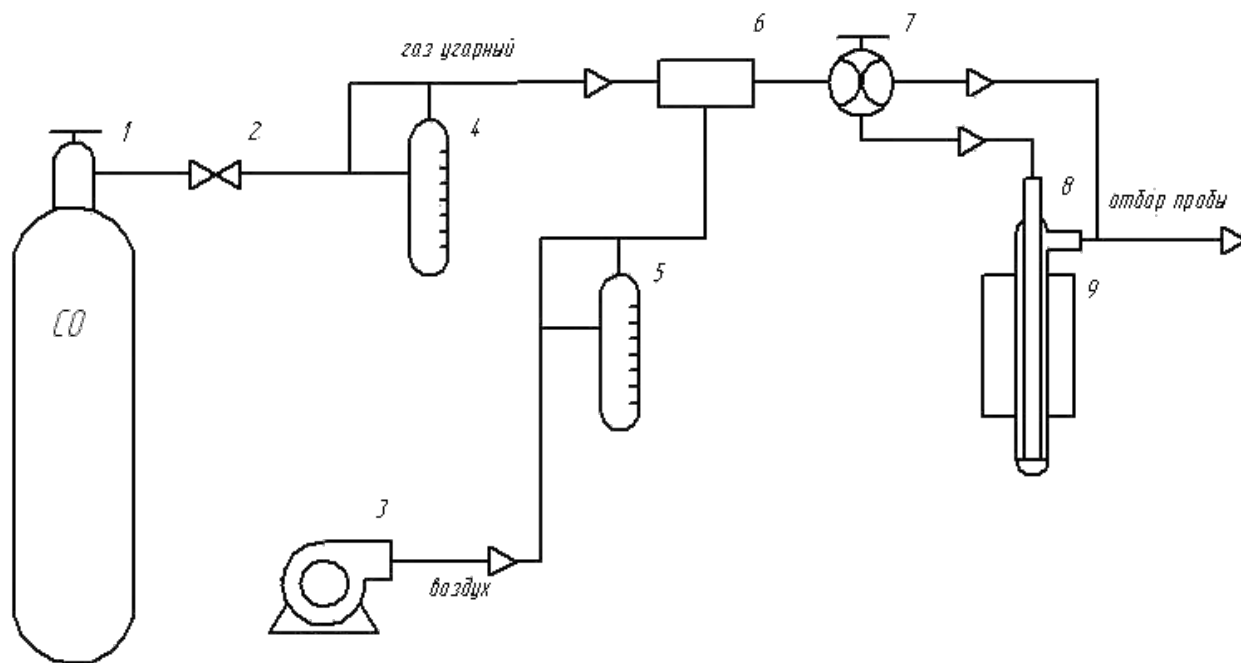


Рисунок 15. Принципиальная схема динамической установки для определения активности катализаторов окисления СО: 1 - баллон с окисью углерода; 2 - кран запорный; 3 - воздуходувка, 4, 5 - реометры для окиси углерода и воздуха соответственно; 6 - смеситель окиси углерода и воздуха; 7 - кран четырехходовой; 8 - реактор, 9 - печь реактора [108]

После установления рабочих параметров, стабильной нулевой линии и гра-дуировки хроматографа приступали к анализу. Применяли методика определения концентрации оксида и диоксида углерода в воздухе методом реакционной газовой хроматографии АЮВ 0.005.104 МВИ [108]. Пробу воздуха отбирали при помощи стеклянного шприца на 50-150 см, предварительно промыв шприц исследуемым воздухом. После отбора пробы конец шприца закрывали заглушкой. Пробу воздуха из шприца продавливали через дозирующую петлю хромато-графа в течение 30-60 секунд. Затем краном-дозатором вводили пробу в хроматографическую колонку с одновременным включением секундомера.

Условия проведения испытаний

-Параметры газовой воздушного потока:

- объемный расход - $500 \text{ см}^3/\text{с}$
- концентрация окиси углерода - 3.5 % об.
- концентрация кислорода - 20÷21 % об.

-Параметры слоя катализатора:

- объем катализатора - 1 см^3
- размер зерен катализатора - 1÷2 мм
- высота слоя катализатора - 1.2 см

Реакцию каталитического окисления водорода используют для обеспечения безопасной работы атомных станций и предотвращения развития аварийных ситуаций, сопровождающихся образованием и распространением водорода. Многочисленные исследования показали, что самыми активными катализаторами в реакции окисления водорода являются благородные металлы [109-111]. Для очистки инертных газов от водорода при низких температурах используются платиновые и палладиевые катализаторы. Данный процесс осуществляется при соотношениях водород: кислород, близких к стехиометрическому. Очистку кислорода от примесей водорода проводят, как правило, на платиновых катализаторах. Палладиевые и платиновые частицы обычно наносят на пористый носитель, в качестве которого

используют силикагель, Al_2O_3 и другие [112-113]. Многие переходные металлы также проявляют высокую активность в реакции окисления водорода, катализируют ее уже при относительно низких температурах. Тогда как активность нанесенных кластеров и наночастиц серебра еще никем не были исследованы в данной реакции.

Чтобы решить задачу обеспечения водородной безопасности для атомных реакторов, аккумуляторных помещений, необходимо получить низкотемпературный катализатор сжигания водорода с гидрофобными свойствами поверхности. Разработка катализатора с гидрофобными свойствами поверхности для увеличения его каталитической активности в условиях повышенной влажности газовой среды.

Целью данного исследования является оценка влияния типа матрицы, содержания и состояния серебра на его каталитическую активность.

Окисление водорода протекает по классическому механизму Ленгмюра-Хиншельвуда (подробнее о механизме говорилось ранее). Оценка степени окисления водорода образцами катализатора проводилась с использованием динамической проточной установки, предназначенной для исследований свойств катализаторов, принципиальная схема установки приведена на рисунке 16.

Воздушный поток от микрокомпрессора через тройник поступает в смеситель. Из баллона в смеситель подается водород. В качестве индикатора для установки расхода водорода используют реометр. В смесителе проходит равномерное распределение водорода в потоке воздуха и образование газоздушного потока с общим расходом, измеряемым реометром и регулируемым зажимом на линии сброса воздуха. Подготовленный газоздушный поток четырехходовым краном направляется на определение исходной концентрации водорода. Определив исходную концентрацию компонентов газоздушного потока, его поворотом четырехходового крана направляют в стеклянный реактор, заполненный исследуемым катализатором и помещенный в трубчатую печь. Подъем температуры разогрева трубчатой печи осуществляют с помощью ЛАТРа.

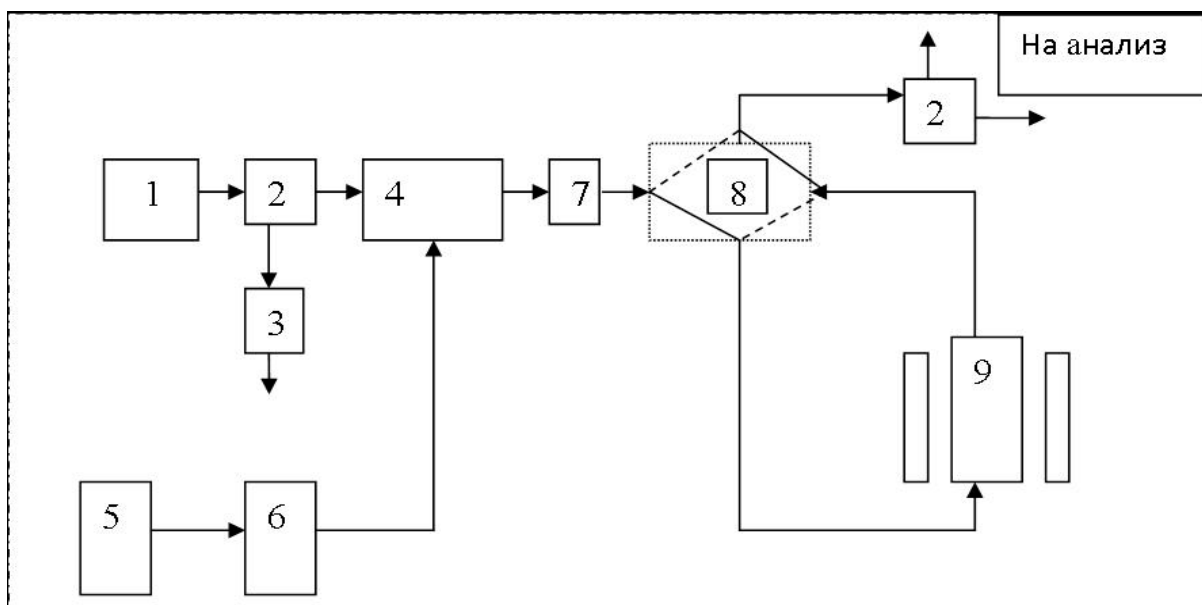


Рисунок 16. Принципиальная схема динамической установки исследований катализаторов в реакции окисления водорода: 1 - микрокомпрессор воздушный; 2 - тройник; 3 - зажим; 4 - смеситель; 5 - баллон с H_2 ; 6 - реометр с капилляром; 7 - ротаметр; 8 - кран четырехходовой; 9 - динамическая трубка в печи с ЛАТРоМ.

Определяют «проскоковую» концентрацию водорода в зависимости от температуры разогрева слоя катализатора. Периодически, а также по завершении опыта определяют концентрацию водорода в потоке, подаваемом в реактор.

Испытания образцов катализатора проводилось при условиях:

- объемный расход газовой смеси через реактор - $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$;
- исходная концентрация H_2 в потоке газовой смеси - 1-1.2 % об.;
- влажность газовой смеси - 30-40 % отн. (20°C);
- параметры слоя катализатора в реакторе, мм:
 - диаметр - 56 мм;
 - высота - 3 мм;
- температура разогрева печи - до 450°C .

Цеолиты, изученные в реакциях окисления CO и H_2 формовали в гранулы с использованием псевдобемита в качестве связующего.

2.6. Исследование антимикробной активности и цитотоксичности полученных образцов

Методика определения антимикробной активности:

При оценке антимикробной активности модифицированных цеолитов использовался стандартный метод серийных разведений, в жидкой питательной среде, содержащей микроорганизмы и цеолит, в чашке Петри.

Для изучения антимикробной активности полученных образцов использовали типовые стандартные культуры микроорганизмов, рекомендованных Госфармакопеей РФ для определения антимикробного действия препаратов: *Escherichia coli* ML-35p, которая является типичным представителем объектов санитарной среды и MRSA ATCC 33591 - грамположительная антибиотикоустойчивая бактерия.

Влияние препаратов на жизнеспособность эукариотических клеток исследовали с помощью метаболического маркера дыхательной активности резазурина. Различные тесты, основанные на использовании данного реагента, широко применяются для количественной оценки пролиферации и метаболической активности как клеток животных и человека, так и бактерий, и грибов в экспериментах по выявлению антибиотического и цитотоксического действия различных препаратов, а также в целях экологического мониторинга. В присутствии живых, активно метаболизирующих клеток резазурина (вещество синего цвета) восстанавливается до резоруфина (вещество розово-красного цвета), взаимодействуя с элементами дыхательной цепи бактерий или митохондрий (рисунок 17).

Методика эксперимента определения цитотоксического действия:

1. *Подготовка культуры суспензионных клеток.* В экспериментах использовали клетки перевиваемой асцитной карциномы Эрлиха мыши, а также нормальные, нетрансформированные перитонеальные макрофаги мыши. Суспензию клеток в среде RPMI-1640 вносили по 50 мкл в лунки белых 96-луночных плоскодонных планшетов для флуориметрических исследований непосредственно перед

добавлением исследуемых веществ. Концентрацию клеток в исходной суспензии предварительно определяли методом счета клеток в камере Горяева, после чего разводили стерильной средой RPMI-1640 до концентрации 4 000 000 клеток/мл. Таким образом, в каждую лунку вносили по 100 000 клеток.

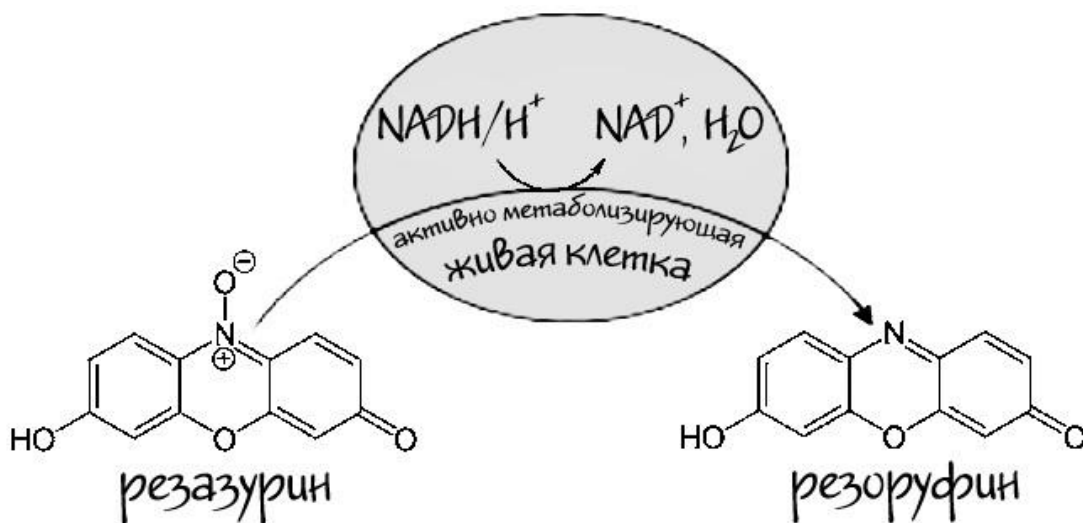


Рисунок 17. Реакция восстановления резазурина

2. *Внесение проб.* Приготавливали разведения исследуемых веществ в среде RPMI-1640, после чего вносили по 50 мкл полученных растворов в лунки планшетов с культурами клеток. Для каждой концентрации действующего вещества делали 3-4 параллели. Кроме того, использовали два вида контролей:

- *Положительный контроль* (100 % жизнеспособных клеток). Для получения положительного контроля вместо действующего вещества в лунки, содержащие эукариотические клетки, вносили 50 мкл стерильной питательной среды RPMI-1640.
- *Отрицательный контроль* (0 % жизнеспособных клеток). Для получения негативного контроля в пустые лунки планшета вносили по 100 мкл стерильной питательной среды RPMI-1640, имитируя отсутствие живых клеток полным

отсутствием клеток как таковых. Конечный объём проб во всех лунках составлял, таким образом, 100 мкл.

3. *Внесение резазурина.* В лунки планшетов добавляли по 10 мкл раствора резазурина в стерильном ЗФР в концентрации 600 мкМ, после чего планшеты с пробами помещали в CO₂ инкубатор при температуре 37 °С.

4. *Измерение интенсивности флуоресценции и обработка результатов.* Интенсивность флуоресценции измеряли с помощью планшетного спектрофлуориметра Gemini EM (Molecular Devices, США) при длине волны 590 нм с возбуждением на 560 нм при температуре 37 °С. Экспериментальные данные собирали с помощью программы SoftMax Pro 5.2 (Molecular Devices, США).

На основе собранных данных определяли выживаемость клеток при различных дозах исследуемого препарата. Процент жизнеспособных клеток рассчитывали на основании сравнения интенсивности флуоресценции проб с *положительным* (100 % жизнеспособных клеток) и *отрицательным* (0 % жизнеспособных клеток) контролями по формуле 6:

$$ЖК(\%) = \frac{FL(пробы) - FL(0\%ЖК)}{FL(100\%ЖК) - FL(0\%ЖК)} \times 100\% \quad (6)$$

где ЖК(%) — процент жизнеспособных клеток в пробе, FL(пробы) - интенсивность флуоресценции пробы, содержащей исследуемое вещество в заданной концентрации; FL(100 %ЖК) — средняя интенсивность флуоресценции лунок с интактными клетками; FL(0 %ЖК) — средняя интенсивность флуоресценции лунок с культуральной средой, не содержавшей клеток. При проведении статистической обработки средний процент жизнеспособных клеток для заданной концентрации того или иного действующего вещества вычисляли, как выборочное среднее по результатам для всех проб, содержавших такую концентрацию вещества. Погрешность измерения определяли как среднеквадратичное отклонение.

Результаты и обсуждение

Глава 3. Оптимизация методик синтеза цеолитов

3.1. Оптимизация методики синтеза цеолита Rho

С целью оптимизации метода получения матриц для стабилизации наночастиц и кластеров серебра, были изучены условия процесса кристаллизации и кинетика образования синтетических цеолитов Rho и Pau. Синтез цеолитов проводился из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях с использованием химических реакторов с контролируемым распределением тепла по объему автоклава и наличием перемешивания в ходе синтеза.

Приготовление исходного геля с соотношением реагентов: $1.8\text{Na}_2\text{O}:0.3\text{Cs}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:0.5(18\text{-C-6}):100\text{H}_2\text{O}:10\text{SiO}_2$ осуществляли по методике, приведенной в разделе 2.1. Затем проводили изучение влияния старения геля, температуры и продолжительности термообработки, скорости перемешивания на кристаллизацию цеолитов из гелей в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с использованием реакторной системы фирмы Premex.

Проведено исследование по влиянию старения геля, температуры и продолжительности, скорости перемешивания на фазовый состав цеолита, полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 6-8.

Таблица 6. Влияние старения исходного геля

Старение, ч	Температура, °C	Регистрируемое давление, МПа	Скорость перемешивания, об/мин	Продолжительность синтеза, ч	Полученный продукт
0	150	0.19	1000	24	Leucite
24	150	0.19	1000	24	Leucite
0	120	0.14	1000	24	Rho+примеси
24	120	0.14	1000	24	Rho

Синтез проводили в интервале температур от 100 до 180 °С, и давлении от 0.08 до 4 МПа, при непрерывном перемешивании со скоростью от 0 до 1000 об/мин. Время синтеза варьировали от 6 до 132 часов. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин. Точность поддержания заданной температуры составляла +/- 0.1 °С.

Таблица 7. Влияние температуры и продолжительности гидротермальной обработки исходного геля

Температура, °С	Старение, ч	Регистрируемое давление, МПа	Скорость перемешивания, об/мин	Продолжительность синтеза, ч	Полученный продукт
100	24	0.14	1000	24	Rho+примеси
120	24	0.14	1000	24	Rho
150	24	0.19	1000	24	Leucite
170	24	0.7	1000	24	Leucite
120	24	0.14	1000	24	Rho
120	24	0.14	1000	48	Rho
120	24	0.14	1000	72	Leucite
120	24	0.14	1000	96	Leucite

Таблица 8. Влияние скорости перемешивания

Температура, °С	Время старения, ч	Регистрируемое давление, МПа	Скорость перемешивания, об/мин	Продолжительность синтеза, ч	Полученный продукт
120	24	0.14	200	24	Rho
120	24	0.14	1000	24	Rho
150	24	0.19	200	24	Rho+Leucite
150	24	0.19	1000	24	Leucite

Разработанная методика позволила существенно сократить время синтеза, подробная схема сравнения способов получения представлена на рисунке 18.

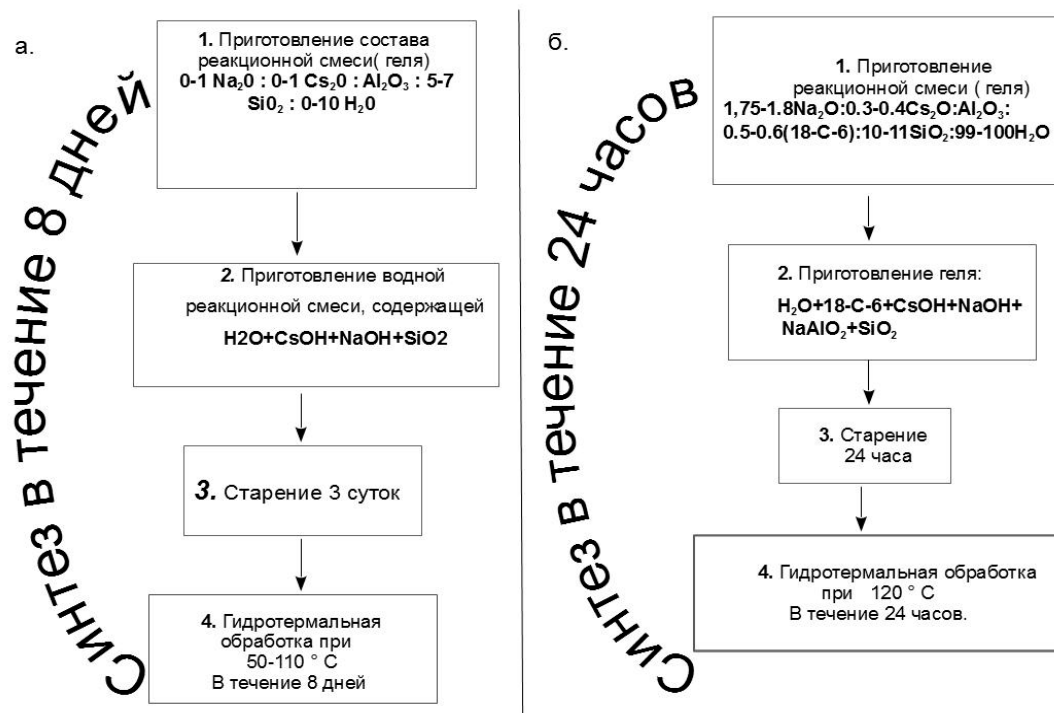


Рисунок 18. Схема сравнения способов синтеза Rho

Разработанная методика позволила сократить время синтеза в случае цеолита Rho на 7 суток, цеолит может быть получен за 24 часа вместо 8 суток. В настоящее время подана заявка на патент РФ №2014137900 от 18.09.2014 на изобретение «Способ получения синтетического цеолита структурного типа Rho».

3.2. Оптимизация методики синтеза цеолита Pau

В ИХС РАН была разработана и успешно реализована новая методика получения синтетического цеолита Pau [114], отличающаяся воспроизводимостью и простотой. Для синтеза цеолита Pau использовали успешно реализованный новый метод синтеза. Серию образцов Pau синтезировали из геля следующего состава: $0,4\text{K}_2\text{O}-0,6\text{Na}_2\text{O}-1,4(\text{TEA})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{SiO}_2-0,3\text{Na}_2\text{SO}_4-140\text{H}_2\text{O}$, где $(\text{TEA})_2\text{O}$ - оксид

тетраэтиламмония. Приготовление исходного геля осуществляют по методике, приведенной в разделе 2.1.

Синтез проводили в интервале температур от 100 до 180 °С, и давлении от 0.08 до 4 МПа, при непрерывном перемешивании со скоростью от 0 до 1000 об/мин. Время синтеза варьировали от 6 до 132 часов. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин. Точность поддержания заданной температуры составляла +/- 0.1 °С.

Первая серия экспериментов по влиянию времени и температуры кристаллизации цеолита Раu в реакторной системе Premex Avalon. Экспериментальные данные представлены в таблицах 9-10. Стадия старения геля была исключена, согласно экспериментам по влиянию наличия старения геля. Экспериментальные данные показали, что старение геля в модифицированной методике получения цеолита Раu может быть исключена.

Таблица 9. Влияние температуры и времени кристаллизации на фазовый состав продуктов в ходе гидротермальной обработки исходного геля при скорости перемешивания 1000 об/мин.

Температура, °С	Регистрируемое давление, МПа	Время синтеза, ч						
		6	10	12	36	60	84	132
100	0.08	A	A	A	A	A	Раu	Раu
120	0.13	A	A	A	Раu	Раu	Раu	Раu
150	1.5	A	A	Раu	Раu	Раu	Раu	Раu
180	2	Раu + В	Раu	Раu	Раu	Раu	Раu	Раu

A - аморфная фаза, Раu - цеолит со структурой паулингита, В - цеолит Beta

Из таблицы 9 видно, что использование химических реакторов с контролируемым распределением тепла по объему автоклава и возможностью перемешивания в ходе синтеза позволяет значительно уменьшить время синтеза - с 22-х суток (по методу [115, 116]) до 10 часов. При этом увеличение температуры синтеза от 100 до 180 °С (и соответственно увеличение давления от 0.08 до 2 МПа)

позволяет уменьшить время синтеза с 84 до 10 часов. Дальнейшее уменьшение времени синтеза при сохранении температуры приводит к появлению в продуктах кристаллизации помимо цеолита Раu примесной фазы цеолита Beta. Так, было установлено, что при 150 °С при перемешивании со скоростью 1000 об/мин за 12 часов получается однофазный продукт со структурой Раu. При этих же условиях синтеза, но без перемешивания получается смесь Раu и Beta. При 180 °С кристаллизуется однофазный продукт со структурой Раu независимо от наличия перемешивания.

В таблице 10 приведены данные по исследованию влияния точности поддержания температуры на фазовый состав продуктов кристаллизации, в программе были заданы колебания температуры в диапазоне ± 5 °С.

Таблица 10. Влияние режима термообработки исходных гелей на фазовый состав продуктов кристаллизации

Температура, °С	Время синтеза, ч	
	12	15
150 \pm 5	А	А
180 \pm 5	А	В

А - аморфная фаза, Раu - цеолит со структурой паулингита, В - цеолит Beta

Сравнение результатов, представленных в табл. 9 и 10 показывает, что колебания температуры во время термообработки могут оказывать значительное влияние на кристаллизацию цеолитов. Так, как видно из таблицы 9, при температурах 150 и 180 °С при термообработке с точностью поддержания температуры ± 0.1 °С может быть получен цеолит со структурой Раu за 12 часов при термообработке исходного геля того же состава в условиях колебания температуры в диапазоне ± 5 °С Раu не кристаллизуется.

В таблице 11 приведены результаты исследования влияния скорости перемешивания на фазовый состав продуктов кристаллизации. Из нее следует, что скорость перемешивания оказывает влияние на кристаллизацию цеолитов из гелей выбранных составов и ее регулирование позволяет интенсифицировать процесс синтеза.

Таблица 11. Влияние скорости перемешивания на фазовый состав продуктов кристаллизации

Температура, °С	Время синтеза, часов	Скорость перемешивания, об/мин			
		0	50	500	1000
150	10	A	A	A	A
	12	Рau +B	Рau +B	Рau	Рau
180	10	Рau +B	Рau+B	Рau +B	Рau
	12	Рau	Рau	Рau	Рau

A - аморфная фаза, Рau - цеолит со структурой паулингита, B - цеолит Beta

Следует отметить, что удалось значительно оптимизировать известный способ получения цеолита Рau, ключевым моментом является продолжительность синтеза: 12 часов вместо 22 суток, подробная схема сравнения способов получения представлена на рисунке 19.

Известный способ синтеза состоял из нескольких этапов, данный способ длительный и затратный, с плохой воспроизводимостью. Слева на рисунке представлена схема способа получения аналога паулингита, справа метод предложенный авторами.

Такой результат был достигнут за счет использования химических реакторов с контролируемым распределением тепла по объему автоклава и возможностью перемешивания в ходе синтеза. Контроль температуры осуществлялся непосредственно в реакционной среде при помощи платиновой термопары.



Рисунок 19. Схема сравнения способов синтеза Раи [114]

Температура реакционной среды поддерживалась при помощи циркуляционного масляного термостата Huber CC-304В. Равномерность распределения тепла по объему реактору обеспечивалась за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева. Данная установка представляет из себя стальные автоклавы, обогреваемые при помощи циркуляции масла через рубашку. Контроль температуры проводился непосредственно в реакционной среде при помощи циркуляционного масляного термостата Huber CC-304В. Равномерность распределения тепла в реакторе обеспечивалась за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева с изолированными медными стенками. Контроль давления в автоклавах осуществляется при помощи цифровых датчиков давления Swagelok. Реакторная система оснащена перемешивающим устройством с магнитной муфтой и приводом

мешалки ИКА и электронным регулятором оборотов. Объем автоклава, изготовленного из никелевого сплава Hastelloy C276, составлял 60 мл.

3.3. Синтез цеолита Beta

Цеолит был получен за 20 часов при температуре 135 °С. В отличие от известного способа получения [117] с использованием соляной кислоты на стадии получения геля, в предложенной методике цеолит синтезировали без применения кислоты по методике, приведенной в разделе 2.1. Таким образом, нам удалось оптимизировать состав исходной шихты, что решает задачу упрощения получения цеолита Beta без снижения качества синтезируемого цеолита.

В результате проведенных серий экспериментов были установлены оптимальные параметры гидротермального синтеза для получения однофазных цеолитов, что позволит значительно сократить затраты в случае их промышленного производства. Общее содержание щелочных катионов в образцах определяли методом пламенной фотометрии, таблица 11.

Таблица 11. Химический анализ цеолитов

Образец	Химический состав, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Beta	76.20	5.4	1.7	1.27	-	12.5
Pau	60.26	12.88	3.16	5.52	-	4.1
Rho	54.79	11.10	4.61	-	9.42	4.4

По данным таблицы 11, выведены химические формулы, которые полностью соответствуют идеализированным кристаллохимическим формулам цеолитов Rho, Pau, Beta, что свидетельствует о получении цеолитов заданного структурного типа. Все исходные и модифицированные образцы исследовали методом рентгеновского

дифракционного анализа. На рисунках 20-22 представлены дифрактограммы синтезированных образцов цеолитов.

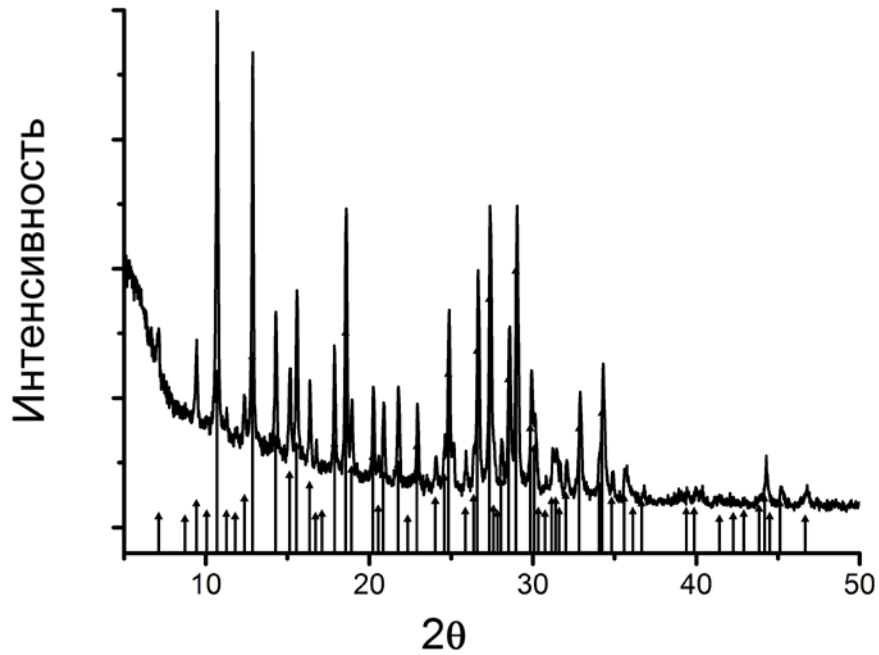


Рисунок 20. Дифрактограмма синтезированного цеолита Rau, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Rau

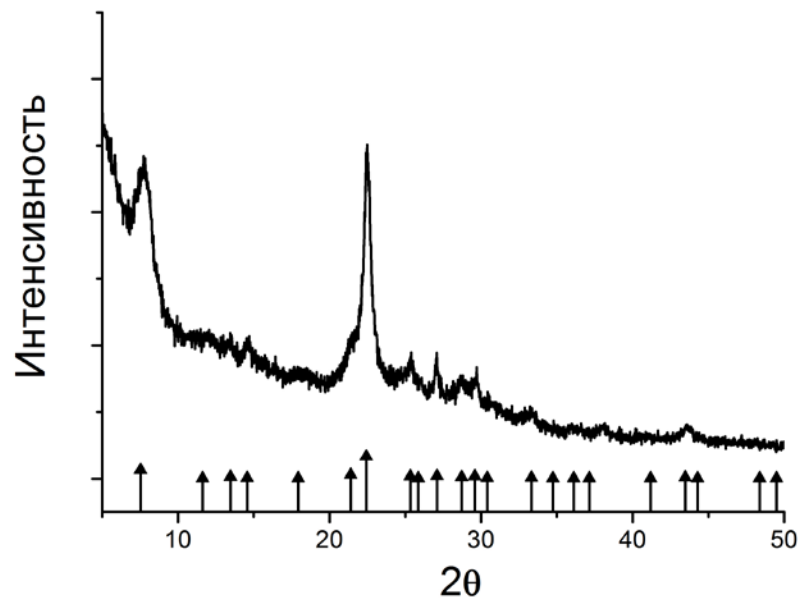


Рисунок 21. Дифрактограмма синтезированного цеолита Beta, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Beta

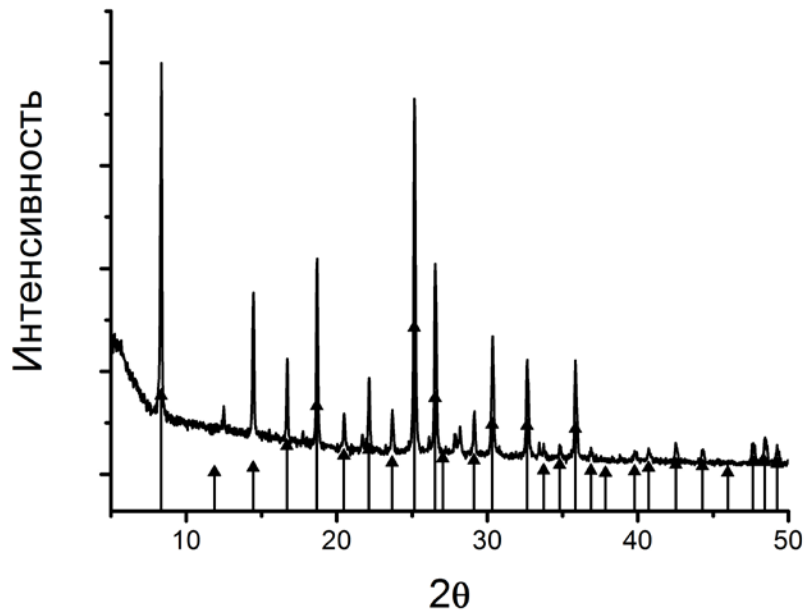


Рисунок 22. Дифрактограмма синтезированного цеолита Rho, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Rho

Из рисунков 20-22 следует, что получены однофазные образцы со структурами Rho, Pau, Beta о чем свидетельствует положение характерных пиков отражений. Положение и интенсивность пиков дифрактограмм указывают на то, что синтезированные образцы цеолитов обладают высокой фазовой чистотой и кристалличностью.

Рентгенофазовый анализ декатионированных форм цеолитов представлен на рисунках 23-25.

Сопоставление дифрактограмм образцов цеолитов Rho, Pau, Beta до и после проведения декатионирования показывает, что цеолиты сохранили свою кристаллическую структуру без изменений даже при значительной степени декатионирования.

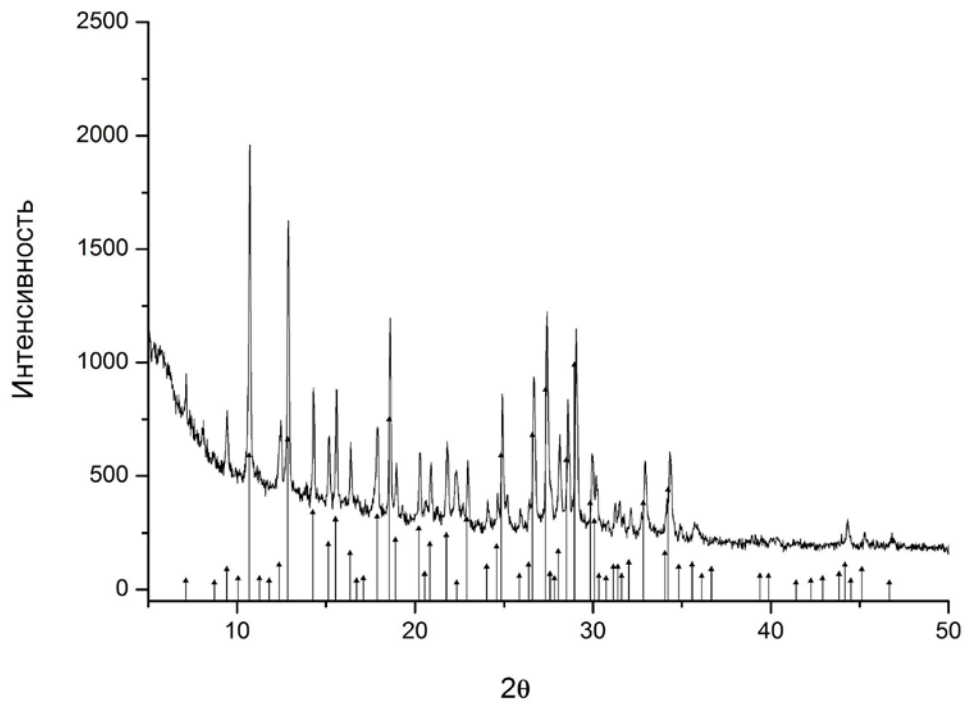


Рисунок 23. Дифрактограмма декатионированного цеолита HРаu, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Раu

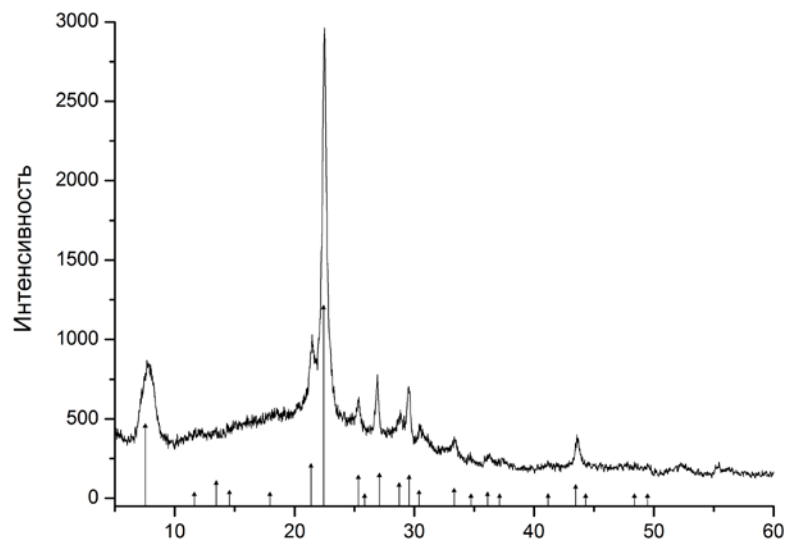


Рисунок 24. Дифрактограмма декатионированного цеолита HBeta, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Beta

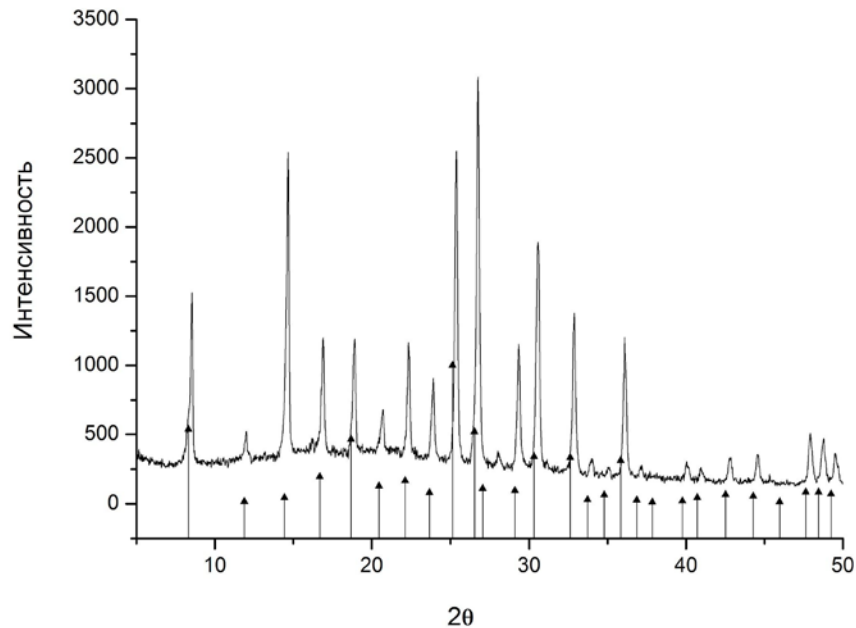


Рисунок 25. Дифрактограмма декатионированного цеолита HRho, треугольники - штрих-диаграмма стандарта цеолита Rho

Общее содержание щелочных катионов в декатионированных образцах определяли методом пламенной фотометрии, таблица 12.

Таблица 12. Химический анализ цеолитов декатионированных форм цеолитов

Образец	Химический состав, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
HBeta	69.38	8.54	0.3	0.21	-	12.1
HRho	63.13	14.54	0.1	-	0.87	4.3
HPau	79.34	10.26	0.05	0.42	-	3.8

При анализе данных из таблиц 11-12 установлено, что в результате декатионирования натрия, калий, были удалены из структуры всех цеолитов практически полностью, ионы цезия были удалены на 90 %. Отношение SiO₂/Al₂O₃

несколько уменьшилось, что, однако, не привело к сильному искажению каркаса цеолита, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции (рисунки 23-25).

3.4. Исследование свойств синтезированных цеолитов

3.4.1. Дифференциальный термический анализ

Потери масс и изменение температуры при прокаливании исследовали для только исходных цеолитов. Дифференциальный термический анализ образцов, показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты (рисунки 26-28). Анализ кривых ДТА показал, что основная потеря массы образцами происходит в интервале температур 120-250 °С. Наблюдаются два эндо-эффекта: первый в интервале температур 70-150 °С с потерей в массе 10 %, и связана с удалением сорбированной воды. второй - в интервале температур 150-250 °С и убылью в массе 2-3 %, что связано с потерей более прочно связанной кристаллизационной воды.

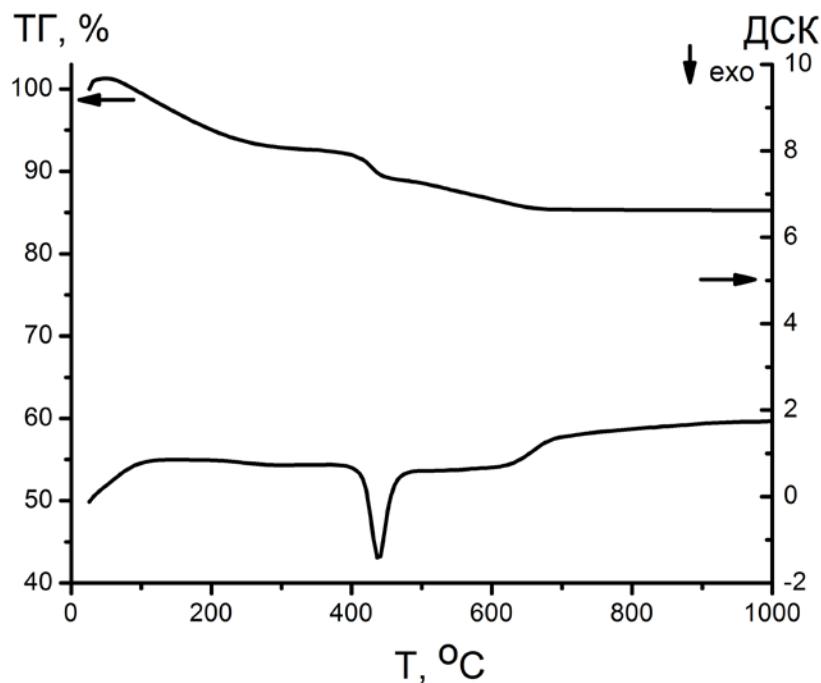


Рисунок 26. Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые цеолита Fau.

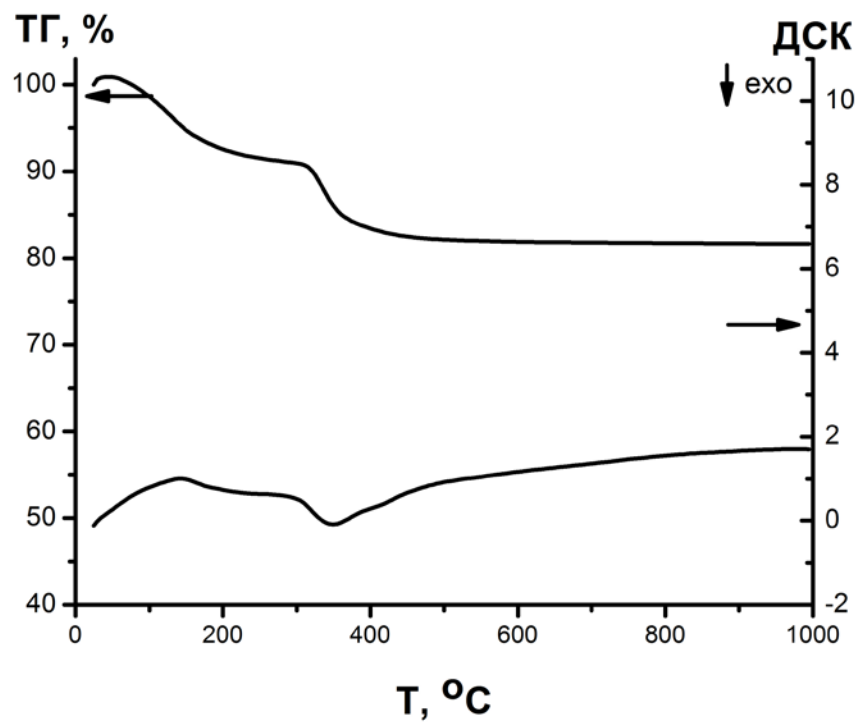


Рисунок 27. Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые цеолита Rho.

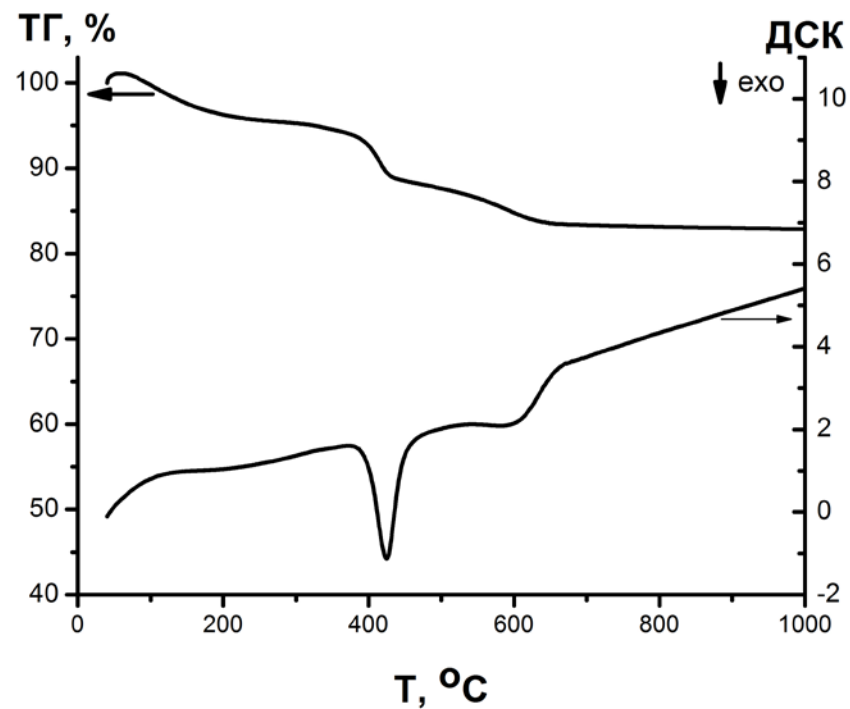


Рисунок 28. Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые цеолита Beta

Экзо-эффекты наблюдаются в интервале температур 700-900 °С без убыли массы, что соответствует разрушению кристаллической решетки цеолита и образованию новых кристаллических фаз. Таким образом, термическая стабильность цеолитов составляет 700 °С для цеолита Rho, 900 °С для цеолита Pau, Beta. Также была изучена термостабильность декатионированных форм цеолитов. Установлено, что декатионирование не влияет на термическую стабильность.

3.4.2. ИК-спектроскопия образцов

Инфракрасные спектры цеолитов, декатионированных форм и цеолитов, модифицированных наночастицами серебра, представлены на рисунках 29, 30, 31 для цеолита Beta, Rho, Pau, соответственно.

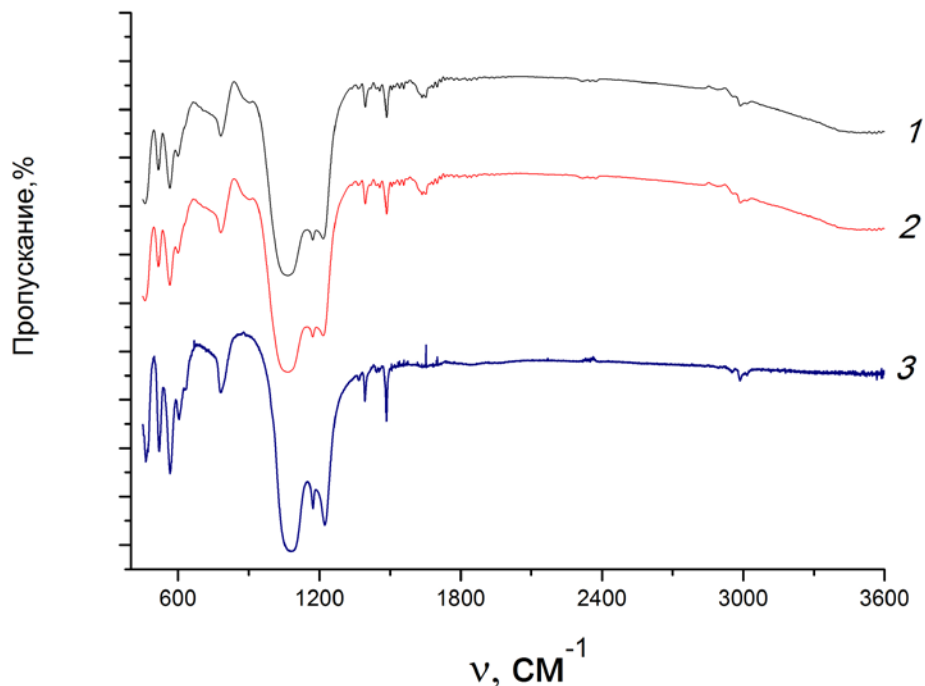


Рисунок 29. ИК-спектры цеолитов типа 1- Beta, 2- HBeta, 3- AgBeta.

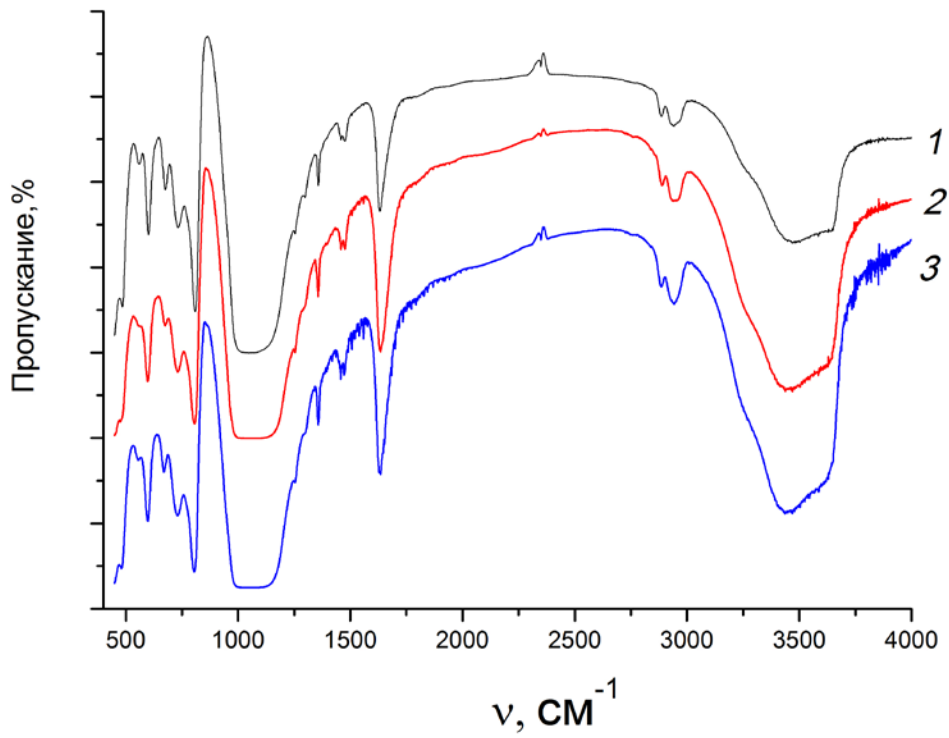


Рисунок 30. ИК-спектры цеолитов типа 1-Rho, 2-HRho, 3-AgRho.

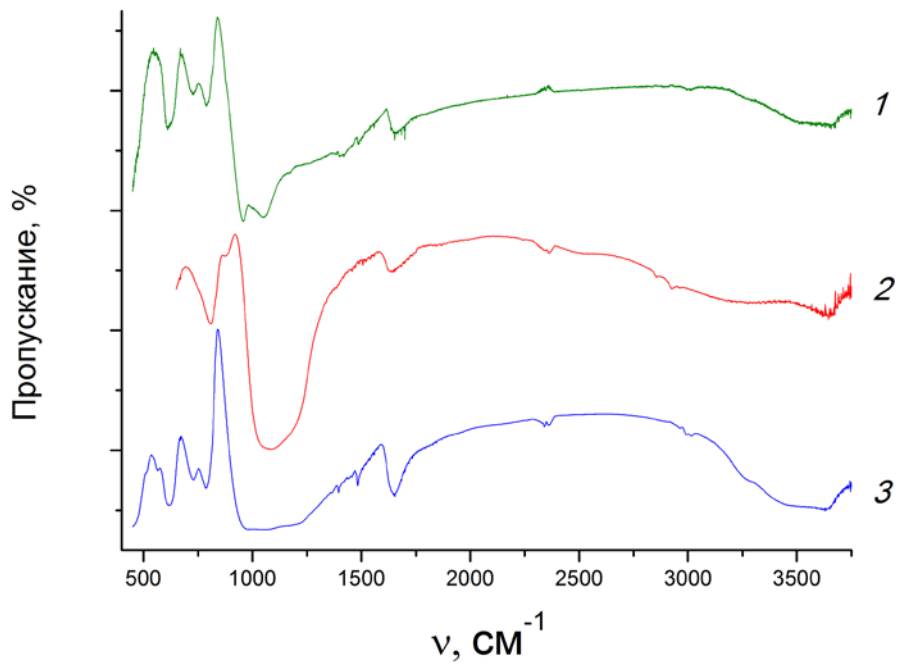


Рисунок 31. ИК-спектры цеолитов типа 1-Pau, 2-HPau, 3-AgPau.

При сравнении ИК- спектров исходных цеолитов, декатионированных форм и модифицированных серебром цеолитов, установлено, что спектры поглощения чистого цеолита и цеолита с наноразмерными частицами серебра, практически не имеют отличий, что позволяет сделать вывод о неизменности структуры образцов в процессе взаимодействия с формирующимися частицами.

Видимые изменения в спектрах произошли только для образца НРаи (рисунок 31), в отличие от исходного цеолита наблюдается исчезновение полосы поглощения в области $720-730\text{ см}^{-1}$, что подтверждает результаты химического анализа, свидетельствующие о практически полном удалении внекаркасных катионов из структуры цеолита. Рассматриваемая полоса поглощения приписывается колебаниям Al-O и зависит от типа внекаркасного катиона и его заряда.

Основываясь на данных работы [118], можно сделать выводы, что полосы поглощения в диапазоне частот $250...1400\text{ см}^{-1}$ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Первый тип колебаний соотнесен с полосами в областях $950...1250\text{ см}^{-1}$ и $400...500\text{ см}^{-1}$ на спектрах образцов. Сильная полоса поглощения $950...1250\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями T—O, где T—катионы Si^{4+} , Al^{3+} . Следующая по интенсивности полоса $400...500\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям первичных структурных единиц (T-O₄). В синтезированных цеолитах ярко выражена полоса с максимумом $545-550\text{ см}^{-1}$, что соответствует спектрам цеолитов, в каркас структуры которых входят сдвоенные 4- и 6-членные кольца [119]. Известно, что валентным колебаниям с участием тетраэдров TO₄ отвечают полосы поглощения в области $650...820\text{ см}^{-1}$. Положение этих полос зависит от отношения Si/Al в каркасе цеолита: смещение полос в область низких частот происходит при увеличении содержания тетраэдрически координированных катионов алюминия [120].

Согласно [121], природа катионов весьма слабо влияет на характер спектров в области колебаний каркаса цеолитов, поскольку по классификации катионов,

влияющих на колебательный спектр сложного аниона AlO_4 , серебро является катионом средней силы.

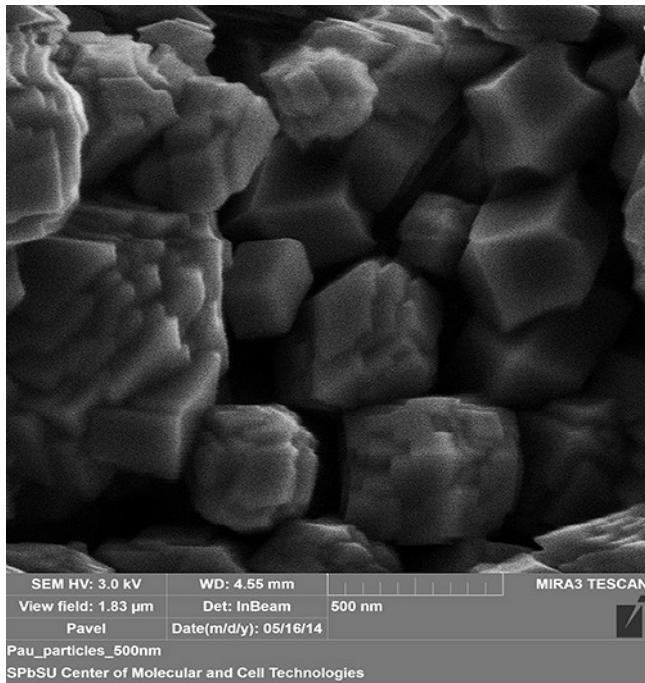
Полосы поглощения 1096 и 1227 см^{-1} , могут быть отнесены к антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров. Полоса поглощения в области 1650 см^{-1} говорит о деформационных колебаниях молекул воды, однако при модификации исходного образца цеолита катионами серебра происходит ее небольшое смещение в область более низких частот.

3.4.3. Сканирующая электронная микроскопия

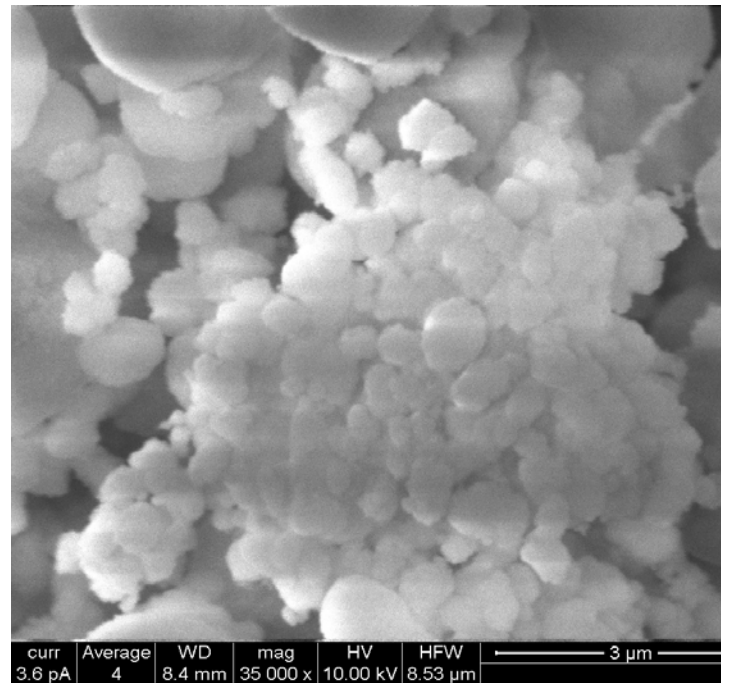
На рисунках 32 (а, б, в) показаны микрофотографии исходных синтезированных образцов цеолитов.

Образцы цеолитов имеют вид поликристаллов микронного размера, в случае цеолита Rho и Rau образованы сферолитами, состоящими из кристаллитов кубической формы. В случае Beta наблюдаются частицы микронного размера овальной формы. Некоторые из них агломерированы. Встречаются агломераты неправильной формы. На фотографиях можно увидеть кристаллы цеолита, однако даже при использовании просвечивающей микроскопии не всегда удается обнаружить поры ввиду их малого размера (менее 1 нм). Увидеть поры малых размеров позволяет только микроскопия высокого разрешения.

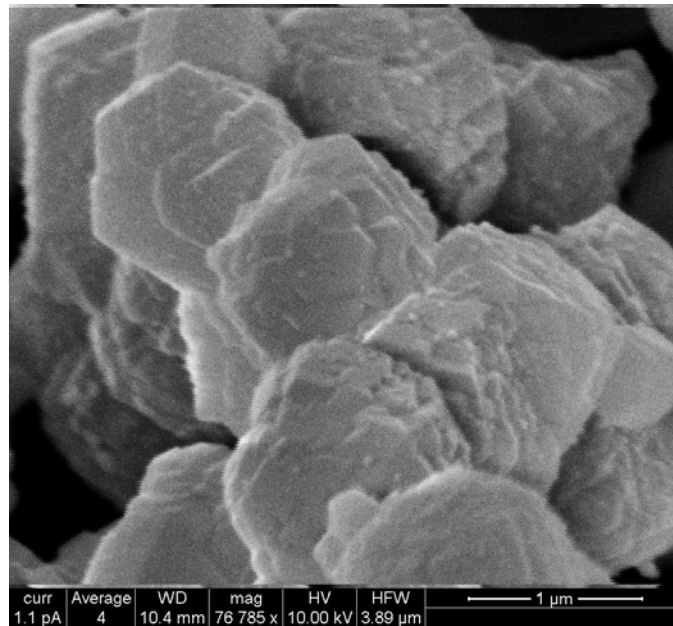
Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, декатионированные формы цеолитов HRau, HBeta, HRho также представляют собой кристаллы микронного размера, однако, происходит некоторое размельчение крупных поликристаллов (рисунки 33 а, б, в). Полученные данные свидетельствуют о том, что при декатионировании морфология образцов практически не меняется.



а.

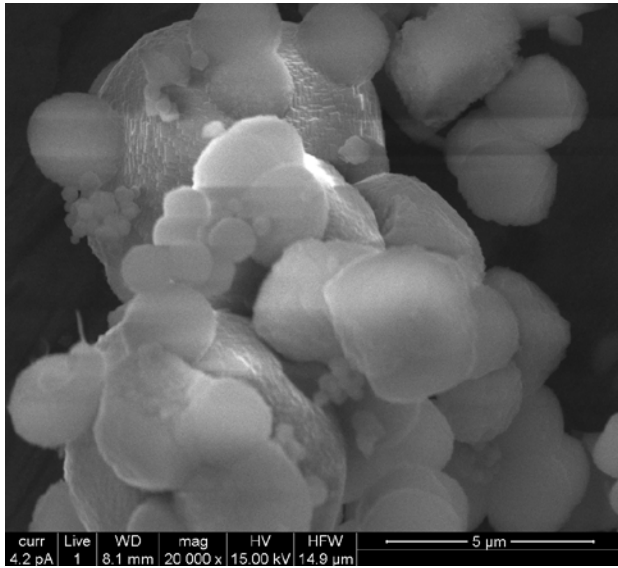


б.

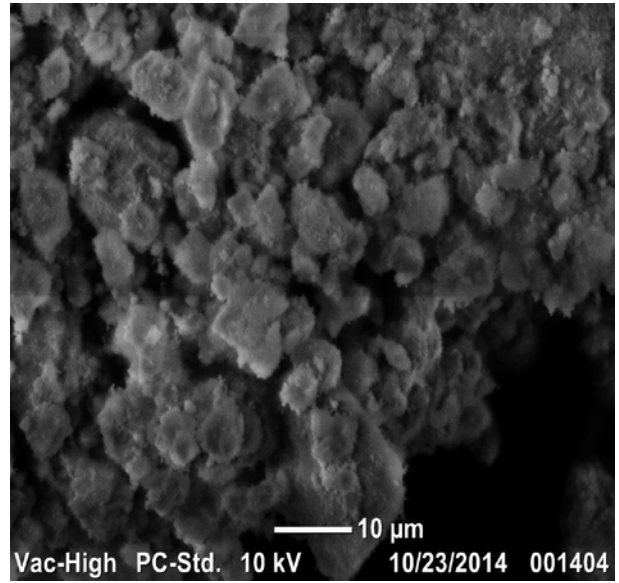


в.

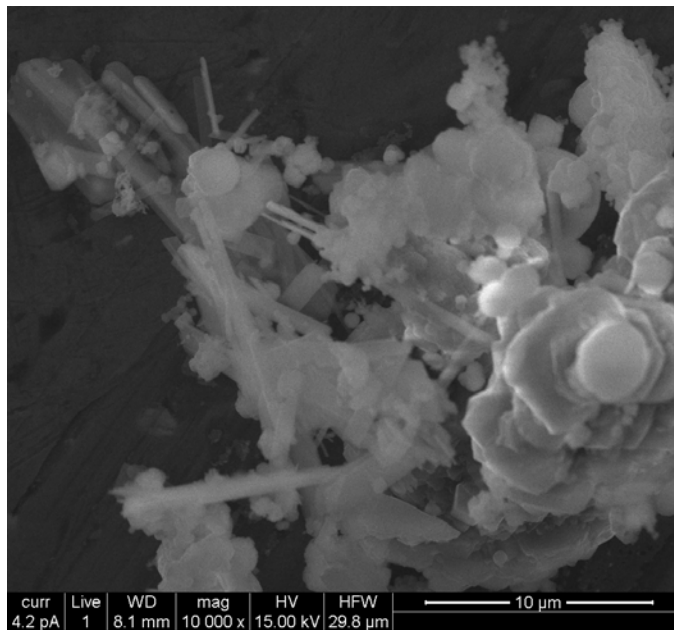
Рисунок 32. Сканирующая электронная микроскопия синтезированных цеолитов:
а-Рau, б- Beta, в- Rho.



a.



б.



в

Рисунок 33. Сканирующая электронная микроскопия декатионированных цеолитов: *а* - HPa, *б* - HBeta, *в* - HRho.

3.4.4. Сорбционные свойства образцов по отношению к парам воды

Данные об условиях приготовления растворов, обеспечивающих создание в эксикаторах упругости паров воды, соответствующей значениям P/P_s в интервале значений от 0.05 до 0.95, приведены в таблице 13.

Таблица 13. Данные об условиях приготовления растворов-гидростатиков.

Относительное давление паров воды (P/P_s)	Давление паров воздуха, кПа	Концентрация серной кислоты, масс. %	Плотность раствора серной кислоты (20 °С)
0.18	0.43	55	1.45
0.42	1.03	45.8	1.36
0.75	1.75	30.2	1.22
0.95	2.19	11.9	1.08

Результаты измерений адсорбции паров воды для исследуемых образцов цеолитов Beta, Rho, Rau приведены на рисунках 34 в виде изотерм. Вид изотерм сорбции паров воды характерен для микропористых образцов, что согласуется с результатами определения объема пор, удельной поверхности и порометрических исследований образцов.

Предельный объем сорбционного пространства, который характеризует сорбирующие поры и определялся по величине адсорбции паров воды при $P/P_s=0.95$, представлен во всех трех синтезированных образцах в малом количестве. Для Beta - $0.057 \text{ см}^3/\text{г}$, Rau- $0.065 \text{ см}^3/\text{г}$, Rho - $0.083 \text{ см}^3/\text{г}$

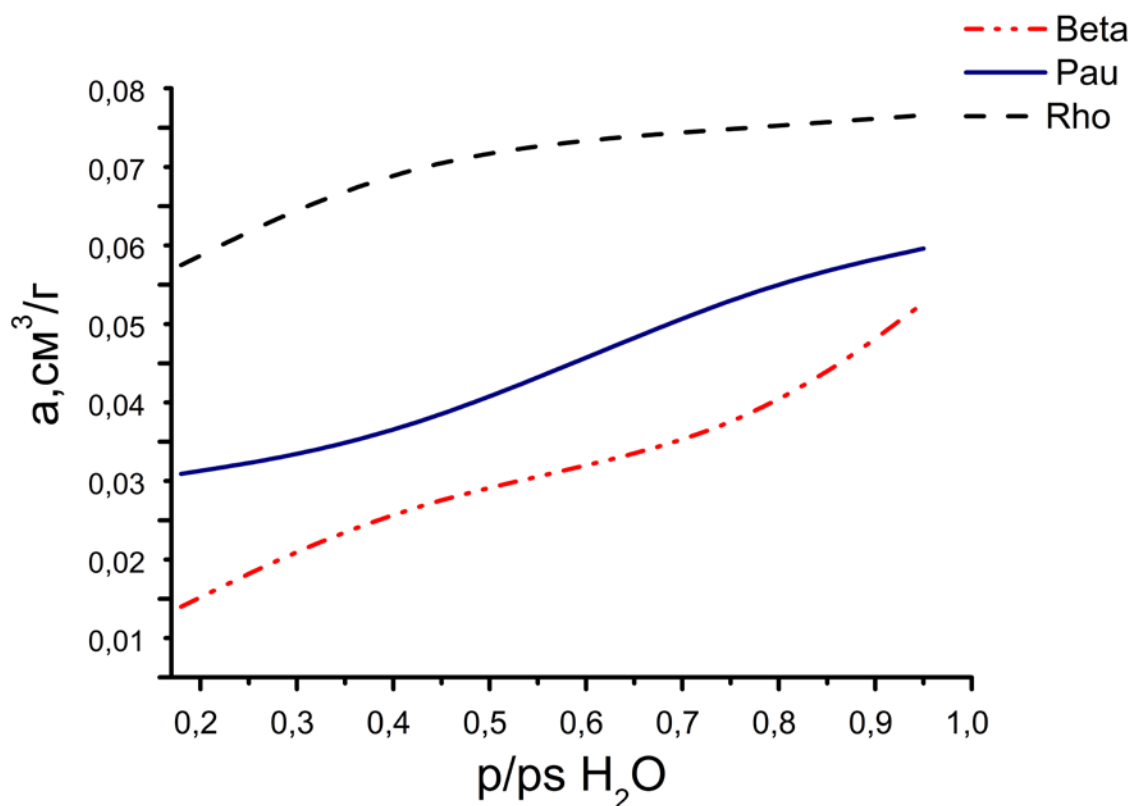


Рисунок 34. Изотерма адсорбции паров воды, определенная эксикаторным методом при $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$ для образцов Beta, Rho, Pau.

3.4.5. Характеристика поверхностных кислотно-основных свойств образцов

Известно, что для отдельных групп твердых катализаторов наблюдается четкая корреляция между каталитической активностью и числом и силой кислотных центров [122-124]. Изучение влияния состава каркаса на кислотные свойства цеолитов исследуемых типов, а также декатионированных форм проводили с помощью индикаторного метода.

Рисунок 35 иллюстрирует значительное влияние декатионирования цеолитов на соотношение кислотно-основных центров.

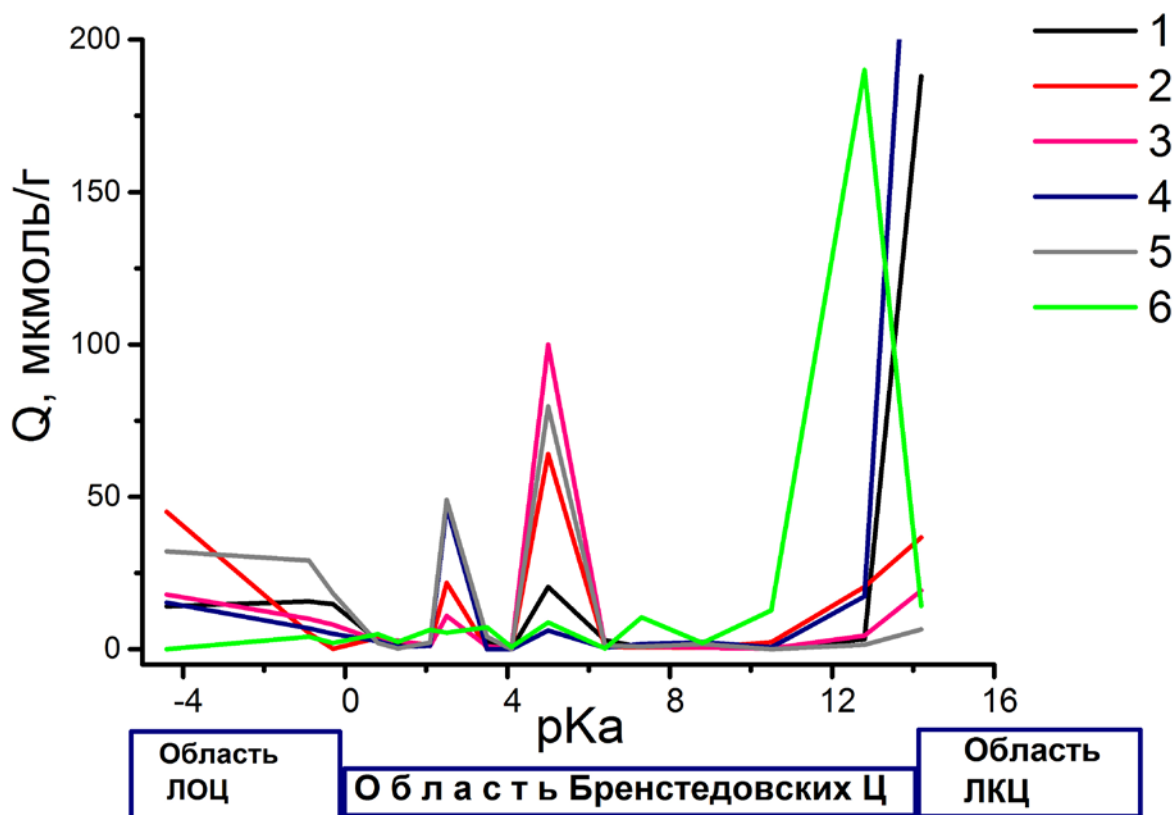


Рисунок 35. Распределение активных центров на поверхности цеолитов и их декатионированных форм: 1-Beta, 2- HRho, 3-Pau, 4- HPau, 5-HBeta, 6-Rho.

В таблице 14 представлены данные распределения центров адсорбции для синтезированных цеолитов, полученные с помощью индикаторного метода определения свойств поверхности. Установлено, что на поверхности цеолита Rho существуют только ЛКЦ в большом количестве 188 мкмоль/г с рКа~14, образованные атомами алюминия и, возможно, кремния. Декатионирование привело к пераспределению кислотных центров, так, на поверхности HRho присутствуют ЛОЦ с рКа-0.9, ЛКЦ с рКа >14, БКЦ с рКа 2.5. Содержание БКЦ для Pau максимально 100 мкмоль/г, также преобладают ЛОЦ с рКа < 0, которые соответствуют преобладающим в составе данного материала электронодонорным

атомам кислорода (при этом центры с $pK=-0.9$ вероятнее всего соответствуют кислороду в мостиковых группах Si – O – Si, а более сильные ЛОЦ с $pKa -4.4$ – кислороду в мостиковых группах, содержащих атомы Al, Na, K, обладающие меньшим зарядом по сравнению с Si и характеризующиеся меньшей способностью к смещению электронной плотности атомов кислорода, и группам типа =O:), а также БКЦ с $pKa 2.5$, вероятнее всего соответствующие гидроксильным группам $\equiv Si-OH$.

Таблица 14. Характеристика кислотно-основных свойств цеолитов.

Цеолит	Тип центров	pKa	Кол-во центров, мкмоль/г	pKa	Кол-во центров, мкмоль/г
Rho	ЛКЦ	>14 (Al, Si)	190		
	БКЦ	2.5(Si-OH)	105		
Pau	ЛКЦ	>14	19.3		
	БКЦ	2.5	11	5	100
	ЛОЦ	-4.4	17.9	-0.9	9.97
Beta	ЛКЦ	>14(Al,Si)	188		
	БКЦ	2.5 (Si-OH)	47.9	5 (ОН-группа =Si(OH) ₂ , -Al(OH) ₂	20.4
	ЛОЦ	-0.9 (Si-O-Si)	15.7	-4.4 (Al, Na, K)	14.1

Кроме того, на поверхности присутствует небольшое количество слабых БКЦ с $pKa 5.0$, соответствующих ОН-группам другой природы (например $\equiv Si(OH)_2$, $-Al(OH)_2$ и др.).

Данные распределения активных центров на поверхности декатионированных форм цеолитов представлены в таблице 15.

Из данных таблицы видно, что NRau обладает как кислотными, так и основными свойствами, причем кислотные центры преобладают.

Таблица 15. Характеристика кислотно-основных свойств декатионированных цеолитов.

Цеолит	Тип центров	pKa	Кол-во центров, мкмоль/г	pKa	Кол-во центров, мкмоль/г
H-Rau	ЛОЦ	-0.9;(Si-O-Si)	6.9	-4,4(Al, Na, K)	15.3
	БКЦ	2.5(Si-OH)	46.9	5(OH-группа =Si(OH) ₂ , – Al(OH) ₂)	6.21
	ЛКЦ	>14 (Si)	315		
H-Beta	ЛКЦ	>14 (Si)	161		
	БКЦ	2.5(Si-OH)	54.1	5(=Si(OH) ₂)	30
H-Rho	ЛКЦ	>14	36.7		
	БКЦ	2.5	21.8	5	64
	ЛОЦ	-0.9	5.3	-0.9 (Si-O-Si)-4.4	45

Чистый цеолит Beta по сравнению с декатионированным HBeta содержит ЛОЦ с pKa -0.9, а наличие БКЦ с pKa 5.0 и ЛКЦ с pKa 14.2-примерно одинаково. Это может быть обусловлено образованием многочисленных центров различной природы - выходящих на поверхность атомов Al, Si, В (ЛКЦ), кислорода (ЛОЦ) и гидроксильных групп (БКЦ). Декатионированный цеолита Beta характеризуется центрами кислот Бренстеда и Льюиса. Показано, что для цеолита Beta концентрация кислотных центров увеличилась в 2-3 раза. В случае цеолита Rho декатионирование также позволило усилить кислотные свойства поверхности и, кроме того, изменить состав активных центров, так, после модифицирования удалось обнаружить ЛОЦ. Цеолит Rau обладает явно выраженными кислотными свойствами, что доказано наибольшей концентрацией кислотных центров из всех изученных образцов.

Соотношение концентраций каталитических центров различных типов определяет каталитические свойства, а именно, преобладающий механизм каталитического действия цеолитов.

Глава 4. Характеристики модифицированных образцов

4.1. Получение наночастиц в матрице цеолитов

С целью проверки воспроизводимости методики химического восстановления серебра в цеолитах, получены образцы Ag-цеолитов с различной концентрацией серебра, проведена оценка состояния серебра и исследованы их каталитические и антибактериальные свойства. В процессе модифицирования варьировали следующие параметры:

- Тип цеолита: использовались структурные типы Rho, Beta, Fau с различным мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, геометрией, размерами пор, а также свойствами поверхности;
- Варьировали концентрацию, время обработки аммиачным комплексом серебра, время контакта с восстановителем.

С целью изучения влияния типа кластеров на каталитическую и биологическую активность были получены образцы, содержащие серебро в различных состояниях. При исследовании процесса стабилизации серебра в цеолитной матрице, отмечено равномерное распределение окрашивания получаемого материала, что косвенно может подтвердить равномерное распределение частиц по объему цеолита. Стабилизацию серебра в пористом пространстве цеолитов проводили по методике, описанной в разделе 2.2.

Исследование влияния концентрации и времени обработки цеолита раствором на состояние серебра:

- Образцы обрабатывали различными концентрациями от 0.01 до 2 М в течение 8 часов (постоянного времени).

- Образцы обрабатывали раствором с постоянной концентрацией 1М, время обработки составляло 5, 60, 480 минут.

Исследование влияния времени обработки раствором боргидрида натрия (восстановления):

- Серия с уменьшением времени обработки цеолита на этапе восстановления с 4 часов до 1 часа, показывает, что можно получать образцы, в составе которых обнаружены только 8 атомные кластеры.

По результатам химического анализа установлено, что при постоянных концентрации и времени обработки раствором комплекса нитрата серебра в различных типах цеолитов содержание серебра отличается. Максимально возможное содержание серебра в исследуемых цеолитах Rho, Beta, Pau составляет 30.3, 19.2 и 15.1 масс. %, соответственно (таблица 15), что обусловлено особенностями структурного типа цеолита.

Таблица 15. Химический состав цеолитов, модифицированных максимально возможным количеством серебра.

Образец	Химический состав, масс. %				
	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	Ag ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
AgBeta	0.30	0.21	-	19.20	12.5
AgPau	0.05	0.26	-	15.10	4.2
AgRho	0.07	-	0.85	30.3	3.9

После модифицирования цеолитов серебром отношение Si/Al не меняется, следовательно, катионы металла не встраиваются в каркас цеолитов.

Модифицированные образцы исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа: на рисунках 44-46 представлены дифрактограммы образцов модифицированных цеолитов AgRho, AgPau и AgBeta с различным содержанием серебра.

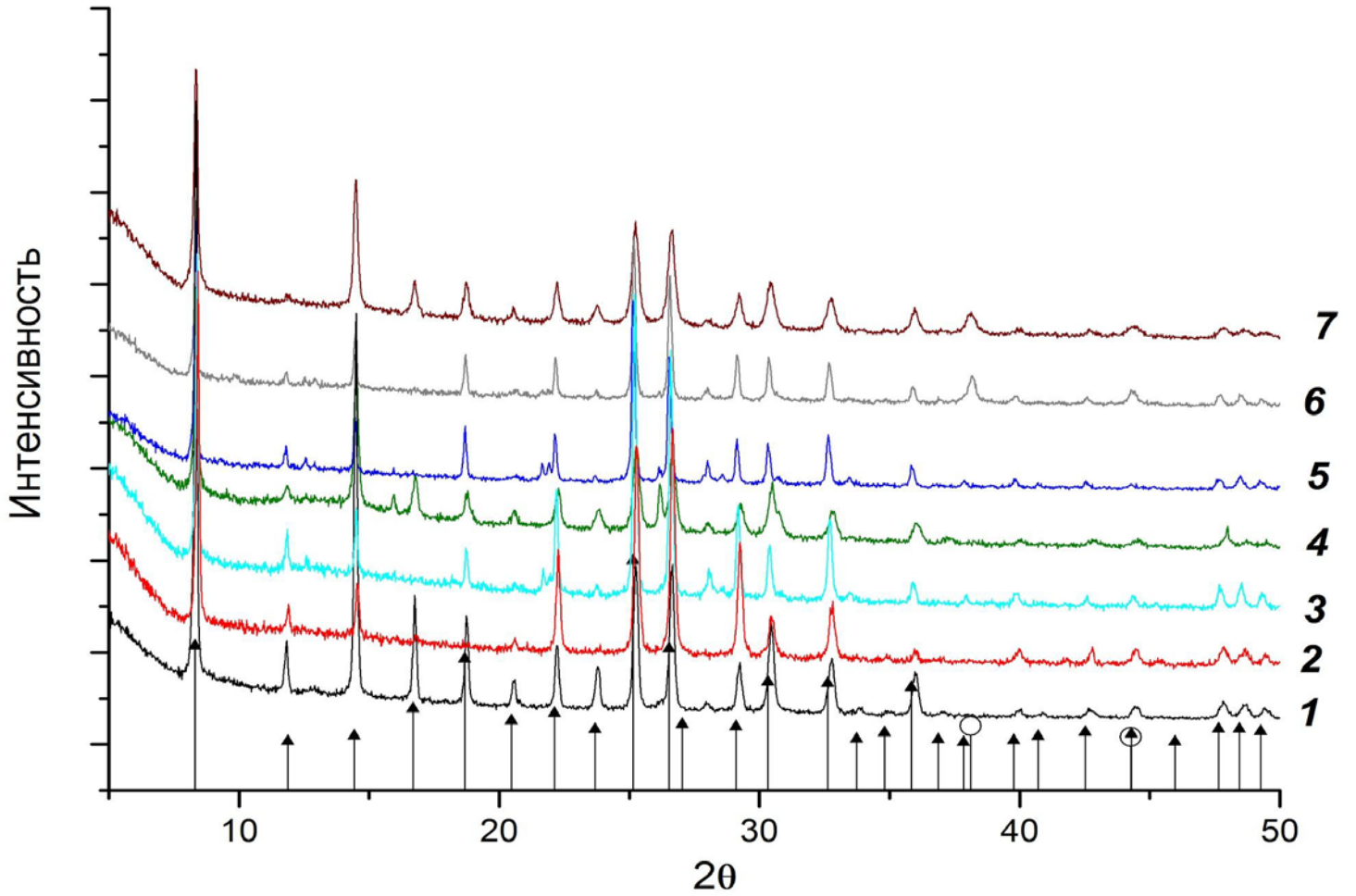


Рисунок 36. Дифрактограммы AgRh, модифицированного наночастицами серебра: 1 - Rh, 2 - 0.57 % Ag, 3 - 2.7 % Ag, 4 - 0.86 % Ag, 5 - 9.03 % Ag, 6 - 10.7 % Ag, 7 - 11.4 % Ag - экспериментальные результаты, треугольники и кружки - штрих-диаграммы стандартов цеолита Rh и металлического серебра соответственно [125]

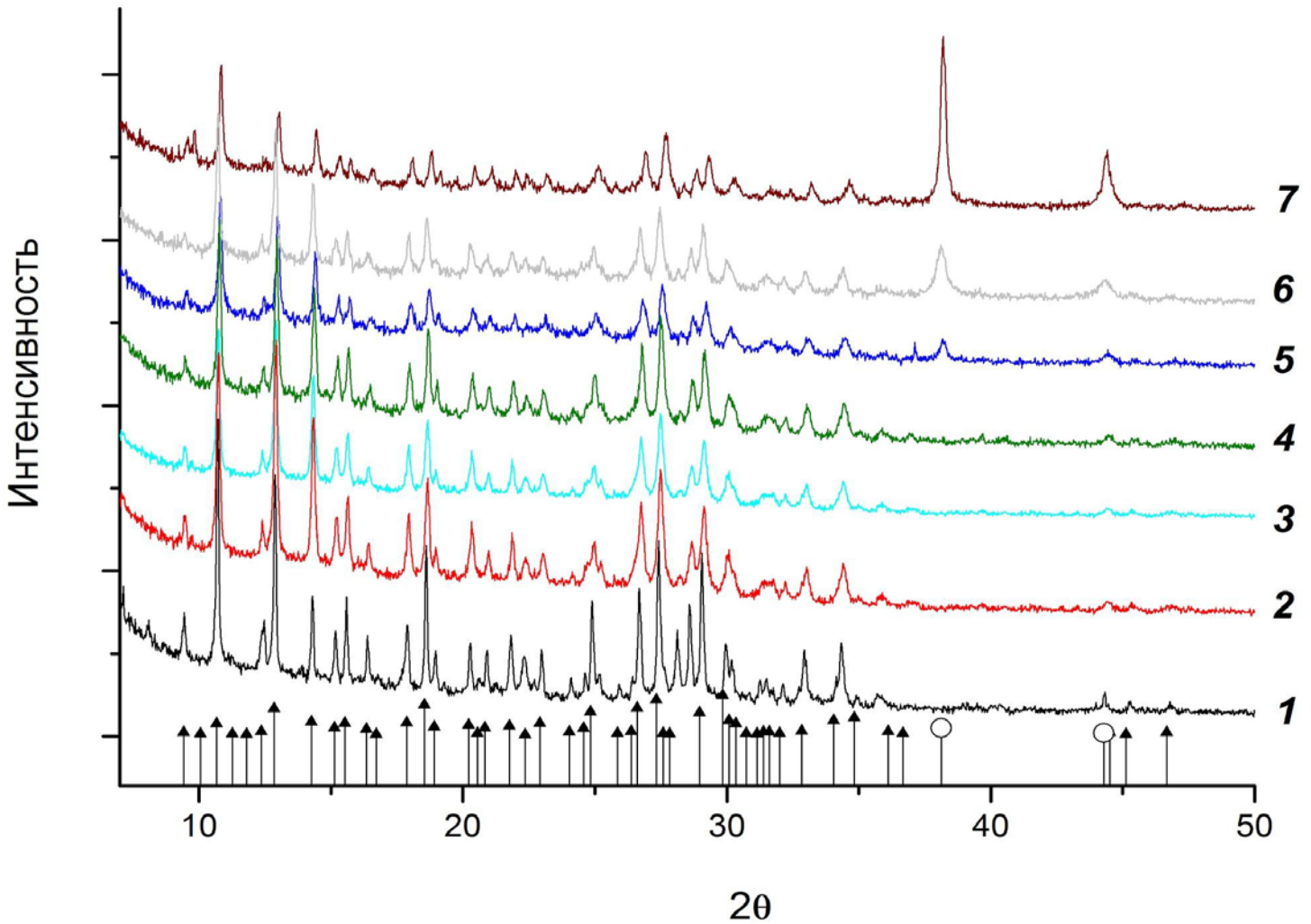


Рисунок 37. Дифрактограммы AgPau, модифицированного наночастицами серебра: 1 - Pau, 2 - 0.17 % Ag, 3– 0.53 % Ag, 4– 0.84 % Ag, 5 - 2.39 % Ag, 6 - 3.8 % Ag, 7 - 6.68 % экспериментальные результаты, треугольники и кружки - штрих-диаграммы стандартов цеолита Pau и металлического серебра соответственно [125]

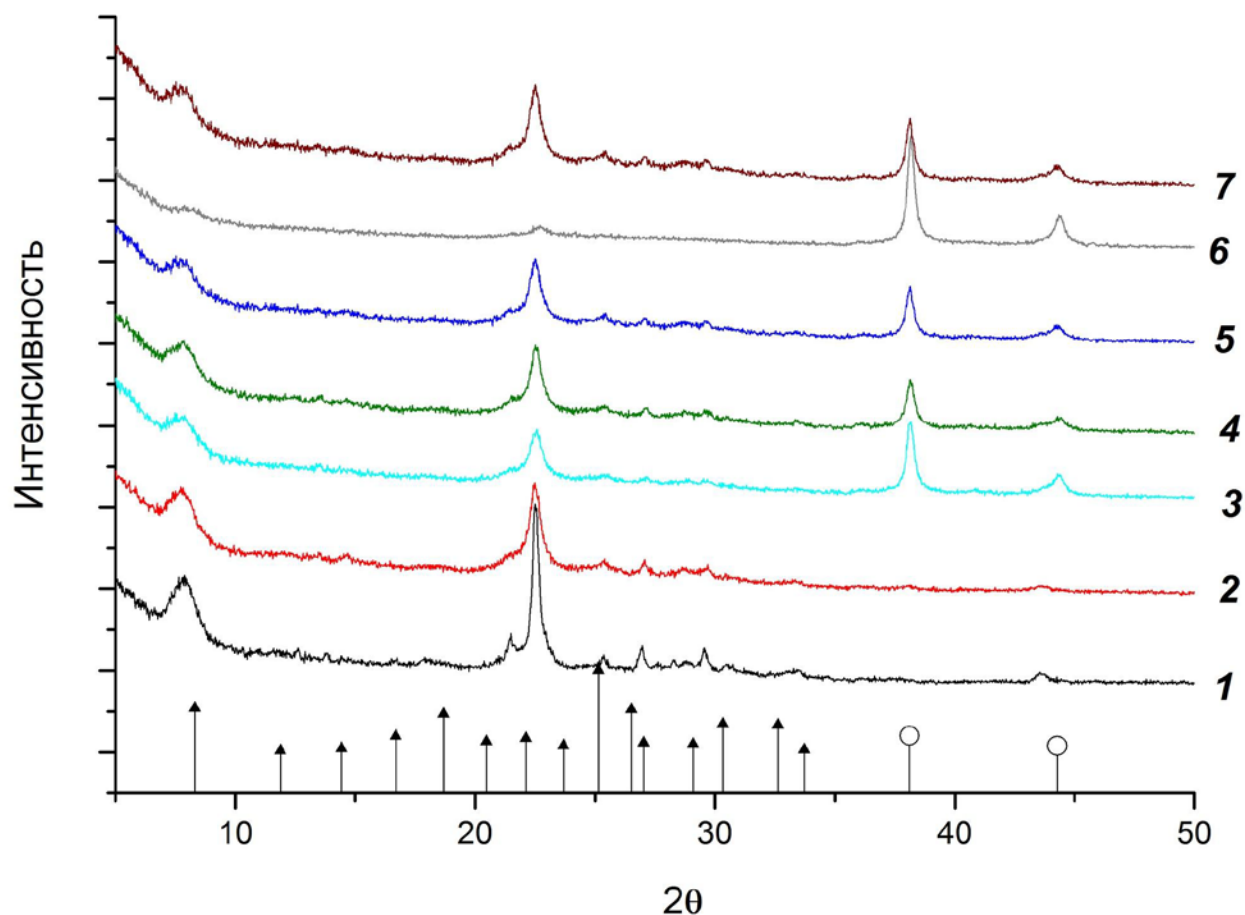


Рисунок 38. Дифрактограммы AgBeta, модифицированного наночастицами серебра: 1 –Beta, 2 - 0.53 % Ag, 3 - 0.81 % Ag, 4 - 2.24 % Ag, 5 - 6.12 % Ag, 6- 6.68 % Ag, 7 - 7.55 % Ag– экспериментальные результаты, треугольники и кружки - штрих-диаграммы стандартов цеолита Beta и металлического серебра соответственно [125]

Рентгенофазовый анализ показал, что Ag^+ -цеолиты после модифицирования имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, следовательно, изменений в структуре цеолита не произошло (рисунки 36-38).

По полученным данным для всех модифицированных цеолитов видно, что с увеличением содержания серебра происходит значительное уширение пиков серебра, это свидетельствует о высокодисперсном состоянии частиц Ag^0 , распределенных в цеолите.

После восстановления образцов Ag^+ -цеолитов на дифрактограммах наблюдаются рефлексы характерные для кристаллического серебра с кристаллографическими плоскостями обычной кубической решетки Ag (111) и Ag (200), соответственно. На некоторых дифрактограммах модифицированных образцов Ag-цеолит фаза серебра не наблюдается, что указывает на его присутствие (по данным химического анализа) в высокодисперсном состоянии.

4.2. Идентификация кластеров и наночастиц с использованием УФ-спектроскопии и оценка их стабильности во времени

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL 2010.

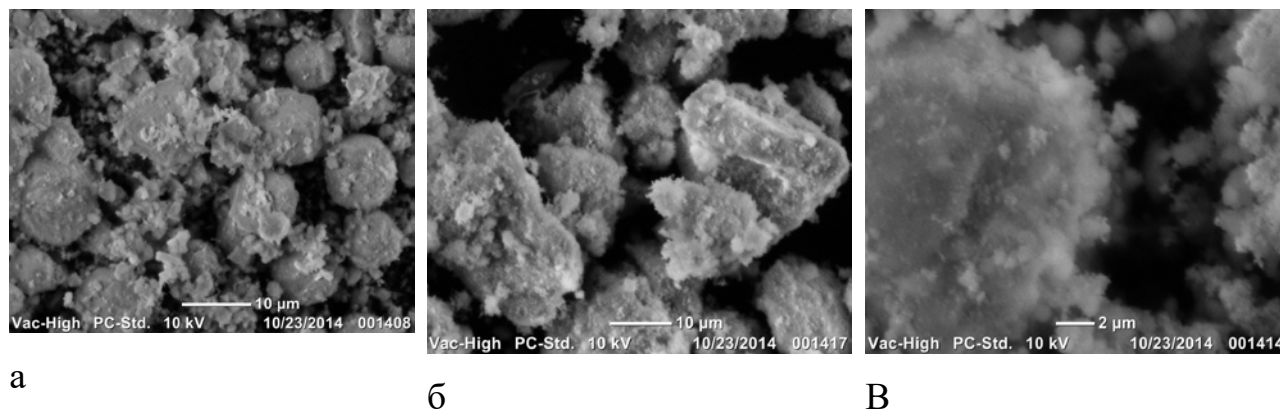


Рисунок 39. Сканирующая электронная микроскопия модифицированных цеолитов: а-AgRho, б-AgBeta, в-AgPau.

Микрофотографии подтверждают наличие на поверхности цеолита наночастиц серебра (рисунок 39). Кроме того, по полученным микрофотографиям можно утверждать о достаточно равномерном распределении серебра на поверхности матриц. Различие в размерах металлических образований, определяемых независимыми физическими методами, можно объяснить тем, что наночастицы образуются на поверхности цеолита, а рост кластеров ограничен размерами пор структуры цеолита.

В таблице 16 приведены данные по условиям обработки и результаты химического анализа модифицированных образцов цеолита Rho.

Таблица 16. Условия обработки цеолита Rho и содержание серебра.

Раствор AgNO ₃		Содержание серебра по данным хим.анализа, масс. %	Полоса поглощения наночастиц Ag, нм
время обработки, мин	концентрация, М		
480	0.01	0.57	404
1440	0.01	0.58	387.5
2880	0.01	0.63	397
480	0.05	2.7	404
1440	0.05	2.96	398
2880	0.05	2.7	396
480	0.1	0.85	374.5
1440	0.1	0.52	399
2880	0.1	5.93	374
480	1.0	9.03	383
480	2.0	9.72	390
60	1.0	10.7	380
5	1.0	11.4	371

В таблице 17 приведены данные по условиям обработки и результаты химического анализа модифицированных образцов цеолита Раи.

Таблица 17. Условия обработки цеолита Раи и содержание серебра.

Раствор AgNO ₃		Содержание серебра по данным хим.анализа, масс. %	Полоса поглощения наночастиц Ag, нм
время обработки, мин	концентрация, М		
480	0.01	0.17	419.5
1440	0.01	0.47	400.5
2880	0.01	0.23	400.5
480	0.05	0.54	456.5
1440	0.05	1.78	408
2880	0.05	0.29	408.5
480	0.1	0.84	415
1440	0.1	1.82	398.5
2880	0.1	0.31	408.5
480	1.0	2.39	405.5
480	2.0	1.9	399.5
5	1.0	3.8	419.5
60	1.0	6.68	400.5

Таблица 18 включает в себя данные по условиям обработки и результаты химического анализа для образцов цеолита Beta.

Таблица 18. Условия обработки цеолита Beta и содержание в них серебра.

Раствор AgNO ₃		Содержание серебра по данным хим.анализа, масс. %	Полоса поглощения наночастиц Ag, нм
время обработки, мин	концентрация, М		
480	0.01	0.53	397
1440	0.01	0.58	398
2880	0.01	0.50	402.5
480	0.05	2.24	400
1440	0.05	2.31	400
2880	0.05	2.30	390
480	0.1	0.81	392
1440	0.1	3.92	386.5
2880	0.1	0.68	400
480	1.0	6.12	388
480	2.0	6.98	380
60	1.0	7.55	383.5
5	1.0	7.9	433

УФ-спектроскопия модифицированных цеолитов

Анализ УФ-спектров модифицированных серебром цеолитов показал, что в их структуре присутствует серебро в различных дисперсных состояниях, которые были отнесены к кластерам Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 с оптическим поглощением в области 275-325 нм, квазиколлоидными частицами серебра со средним размером ~ 1 нм, характеризующимся наличием полосы поглощения с максимумом в области 380-390 нм и наночастицы Ag в области 400-405 нм, для всех образцов.

При обработке цеолита в течение 8 часов удалось получить образцы с наночастицами как при низкой, так и при высокой концентрации нитрата серебра от 0.01 до 2 М, при этом происходит смещение полос поглощения в коротковолновую область в диапазоне $\lambda=390-404$ нм (рисунки 40, 42, 44). Данный диапазон доказывает наличие наночастиц в цеолите. Для образцов, полученных при обработке растворами с низкой концентрацией (0.01, 0.05 и 0.1 М), в спектрах присутствуют полосы поглощения в области $\lambda=270-290$ нм, что вероятнее всего, говорит о наличии кластеров различного типа.

Для образцов, полученных при обработке растворами с низкой концентрацией (0.01, 0.05 и 0.1 М), в спектрах присутствует широкая диффузная полоса с максимумом в области $\lambda=270-290$ нм. При обработке цеолита в течение 1440 минут (24 часа) и 2880 минут (48 часов) при одинаковых значениях концентраций изменений в положении полос не наблюдалось и количество серебра по данным химического анализа менялось не значительно (рисунки 40-41).

Были получены образцы с наночастицами и кластерами как при 5, так и при 60 минутах обработки. На рисунках 41, 43, 45 представлены спектры для цеолитов AgRho, AgPau и AgBeta соответственно, которые были обработаны в течение 5, 60, 480 минут для иллюстрации влияния времени обработки на соотношение и тип кластеров.

Установлено, что с увеличением содержания серебра происходит рост интенсивности оптического поглощения и соответствующее изменение в структуре спектра, полосы становятся более узкими.

В случае цеолита Раи наблюдается смещение в диапазоне $\lambda=399-414$ нм, при этом немного меняется форма спектров поглощения (рисунок 43). Сравнивая спектры поглощения образцов с разным содержанием серебра можно сделать вывод о смещении максимума полос поглощения в длинноволновую область, условия модифицирования образцов цеолита Раи и общее содержание серебра приведены в таблице 17.

Для цеолита Beta характерны более четкая форма полос поглощения в диапазоне $\lambda= 380-400$ нм, рисунок 45.

Сравнивая спектры трех цеолитов, установлено, что для разных матриц при одинаковых условиях положение полос поглощения меняется. Показано, что, в зависимости от типа матрицы и условий получения, положение полосы поглощения наночастиц может контролируемо варьироваться в диапазоне 380 - 405 нм.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в цеолитных матрицах можно стабилизировать не только наночастицы серебра, но и их предшественники - кластеры различной нуклеарности, которые образуются в результате восстановления ионов Ag^+ боргидридом натрия. В процессе восстановления в течение 4 часов одновременно образуются и наночастицы и кластеры серебра.

Установлено, что изменение времени обработки восстановителем позволяет получать стабильные кластеры Ag_8^+ . Обнаружены и идентифицированы различные дисперсные частицы серебра в матрице цеолитов, которые были классифицированы как изолированные кластеры Ag_2^+ , Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 и наночастицы. Целенаправленный выбор условий стабилизации наночастиц и кластеров в цеолитах позволит найти оптимальные составы для получения материалов с заданными физико - химическими свойствами.

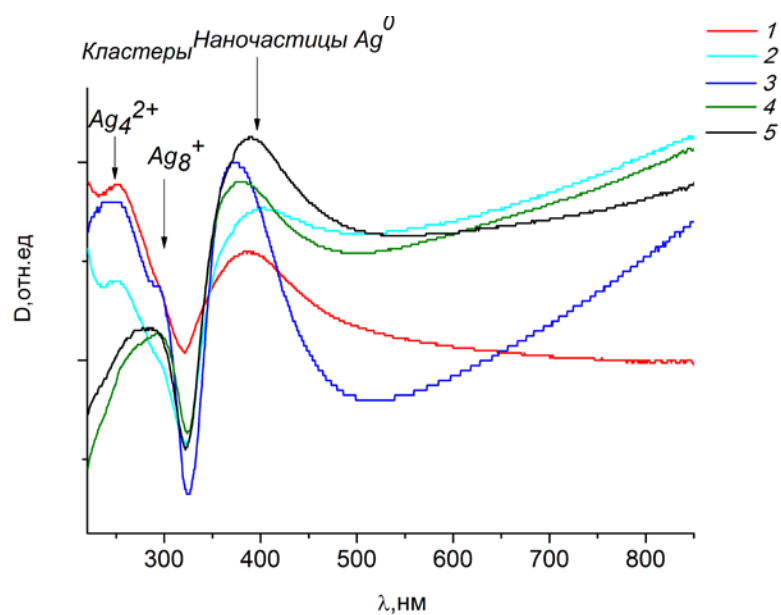


Рисунок 40. УФ-спектры поглощения образцов Ag-Rho, обработанных в течение 8 ч растворами AgNO_3 различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М [125]

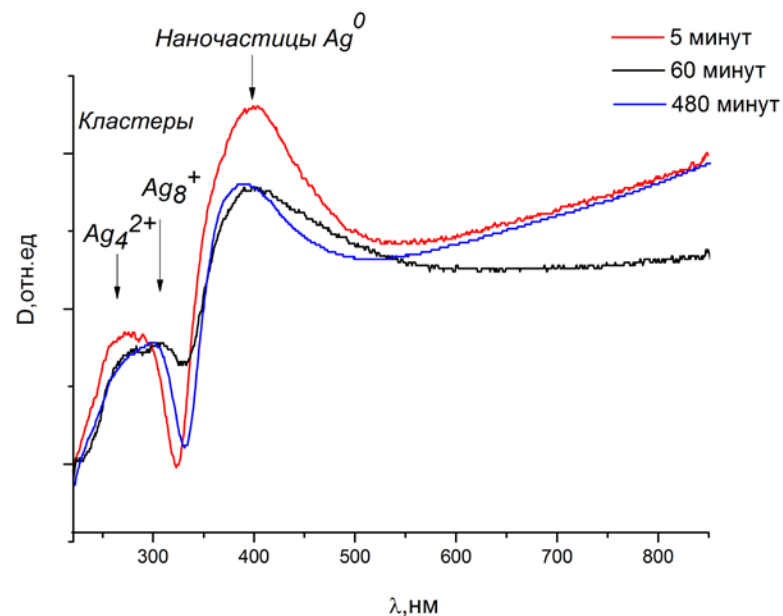


Рисунок 41. УФ-спектры поглощения образцов AgRho, обработанных 1 М растворами AgNO_3 , с различной продолжительностью обработки: 1 - 5 минут, 2 - 60 минут, 3 - 480 минут [125]

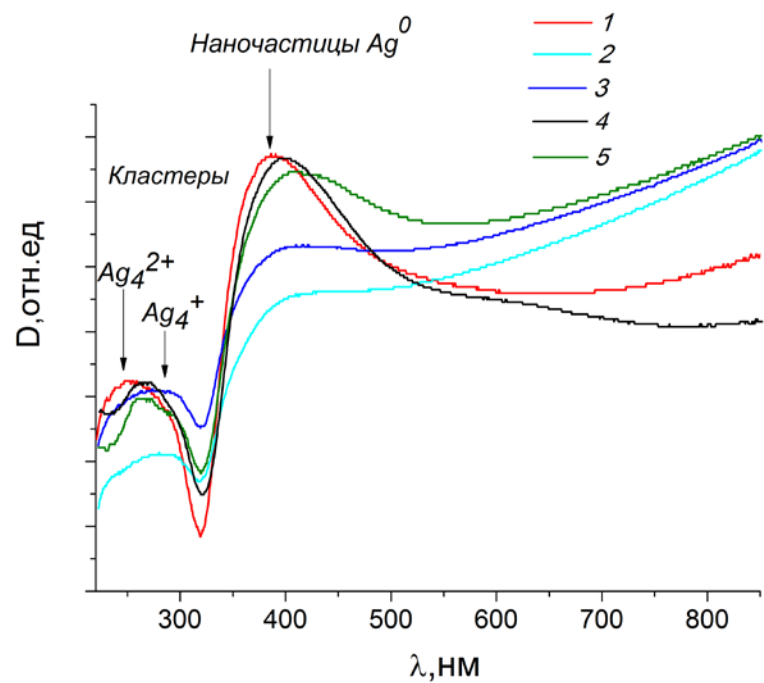


Рисунок 42. УФ-спектры поглощения образцов AgPau, обработанных в течение 8 ч растворами AgNO₃ различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М [125]

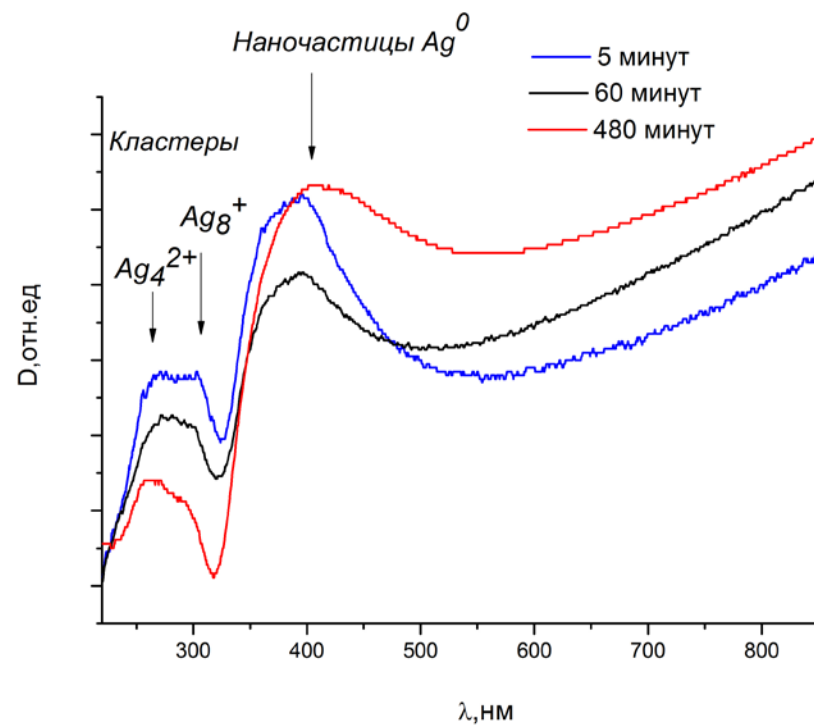


Рисунок 43. УФ-спектры поглощения образцов AgPau, обработанных 1 М растворами AgNO₃, с различной продолжительностью обработки: 1 - 5 минут, 2 - 60 минут, 3 - 480 минут [125]

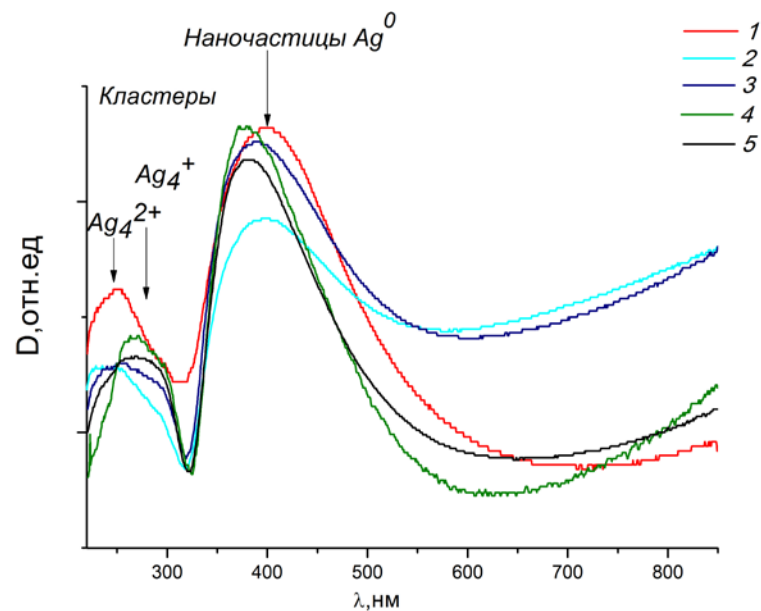


Рисунок 44. УФ-спектры поглощения образцов AgBeta, обработанных в течение 8 ч растворами AgNO₃ различной концентрации: 1 - 0.01 М, 2 - 0.05 М, 3 - 0.1 М, 4 - 1 М, 5 - 2 М [125]

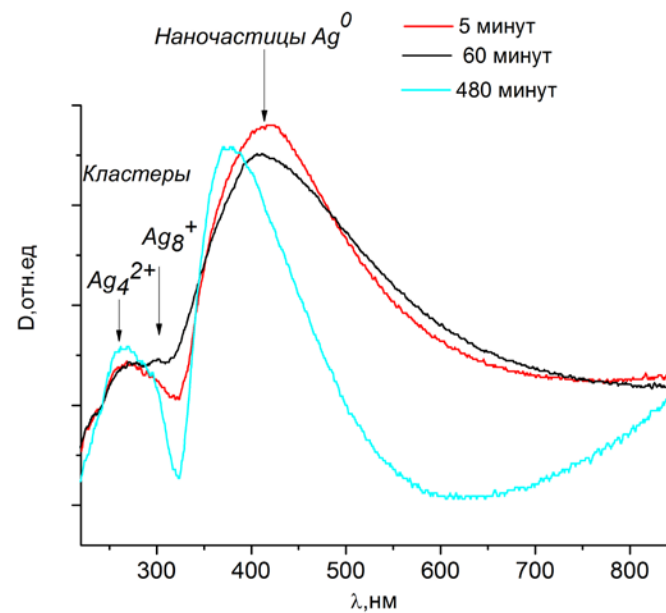


Рисунок 45. УФ-спектры поглощения образцов AgBeta, обработанных 1 М растворами AgNO₃, с различной продолжительностью обработки: 1 - 5 минут, 2 - 60 минут, 3 - 480 минут [125]

Показано, что введение наноразмерных частиц серебра при помощи боргидридного восстановления, позволяет получать нанокомпозиты с различным распределением восстановленного серебра. Разработанный метод позволит получать цеолиты, содержащие наночастицы и кластеры серебра разного типа, что обусловлено диаметром пор матрицы. Кроме того, распределение наночастиц и кластеров серебра в матрице цеолитов можно контролировать при помощи изменения концентрации исходного раствора нитрата серебра и времени обработки.

Таким образом, данные проведенных экспериментов указывают на то, что влияние типа матрицы (структуры цеолита) и условий стабилизации на состояние серебра значительно выражены. Отличительной особенностью предложенного метода является возможность одновременно регулировать постоянство химического состава синтезируемых алюмосиликатов, характеристики наночастиц и кластеров серебра в процессе синтеза, а также контролировать их однородное распределение в матрице. Это обуславливает возможность получения материалов с заданными свойствами, перспективных в ряде областей от медицины до катализа. Разработанный метод получения наноматериалов на основе металлических наночастиц и кластеров, стабилизированных в синтетических алюмосиликатах, обеспечивает решение проблемы создания новых композиционных материалов, перспективных в различных областях биологии, медицины, катализа.

Оценка стабильности наночастиц и кластеров в пористом пространстве цеолитов во времени

Стабильность модифицированных образцов во времени была исследована за период 12 месяцев со дня изготовления образцов. На рисунках 46-48 приведены примеры УФ-спектров цеолитов AgBeta, AgRho, AgPau через 1 сутки и 12 месяцев с момента их приготовления.

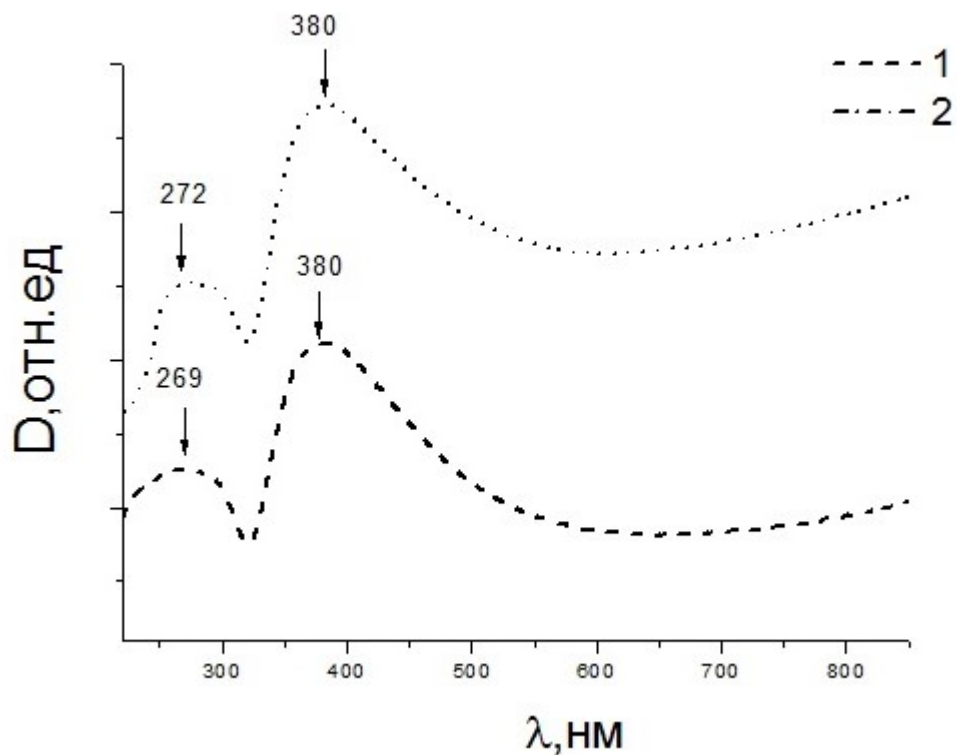


Рисунок 46. Стабильность наночастиц и кластеров серебра в цеолите Beta при хранении на воздухе в течение: 1- 24 часов, 2 - 12 месяцев со дня изготовления.

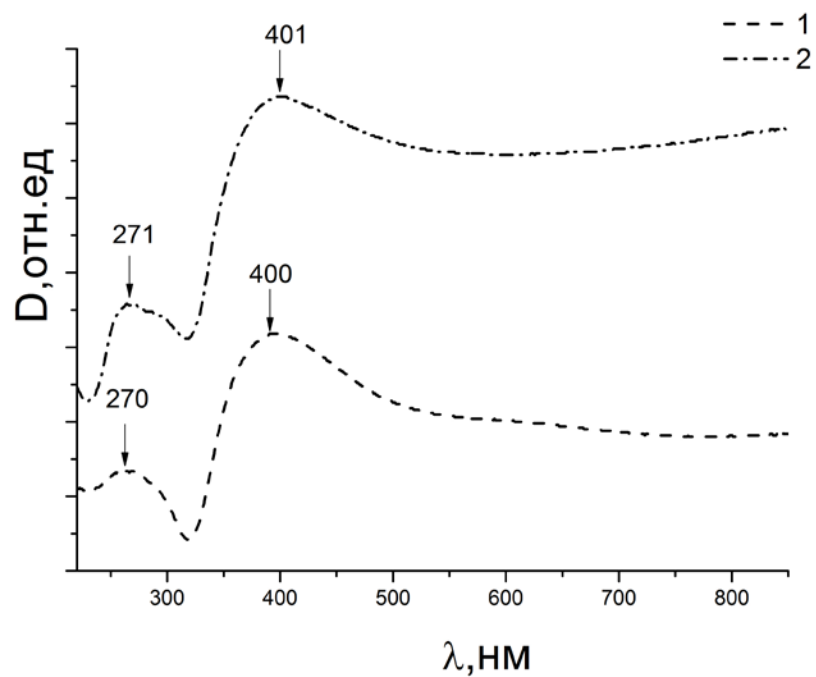


Рисунок 47. Стабильность наночастиц и кластеров серебра в цеолите Rau при хранении на воздухе в течение: 1- 24 часов, 2 - 12 месяцев со дня изготовления.

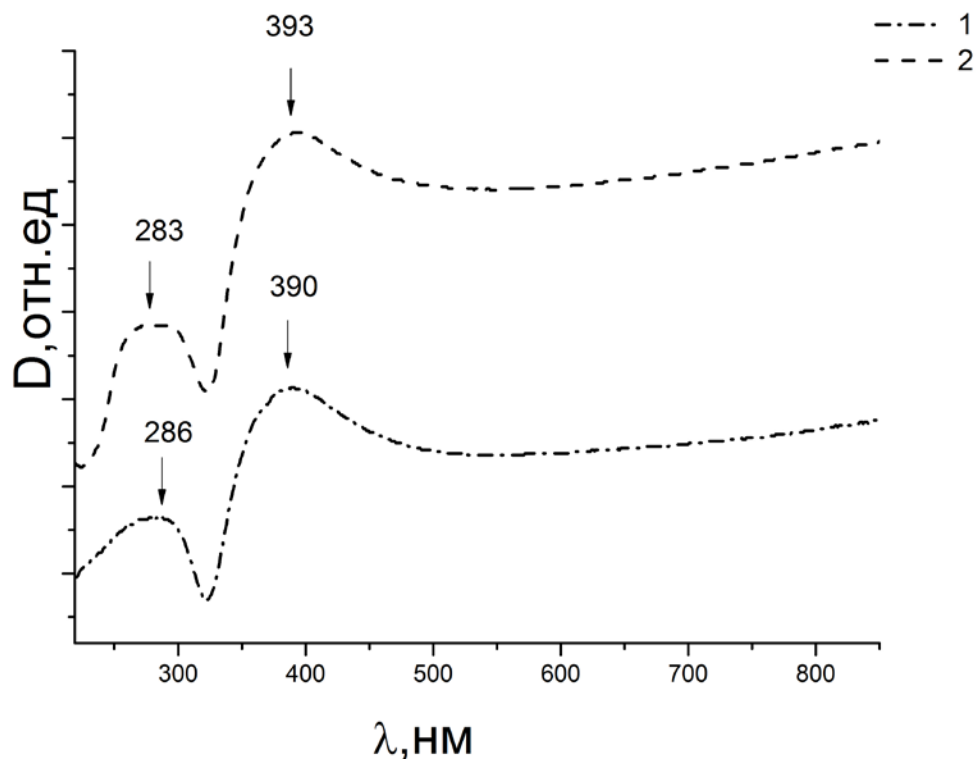


Рисунок 48. Стабильность наночастиц и кластеров серебра в цеолите Rho при хранении на воздухе в течение: 1- 24 часов, 2 - 12 месяцев со дня изготовления.

Полученные результаты показали высокую стабильность наночастиц и кластеров серебра для всех исследованных типов цеолитных матриц, что выразилось в неизменности положения и интенсивности соответствующих полос поглощения. Следует отметить, что исследованные цеолиты обладают уникальным свойством стабилизировать кластеры, так как размеры полостей и каналов выбранных цеолитов позволяют прочно иммобилизовать кластеры и наночастицы и исключить их агрегацию и окисление.

Глава 5. Исследование каталитической и биологической активности модифицированных цеолитов

5.1. Сравнение каталитических свойств образцов в зависимости от количества серебра в реакции окисления монооксида углерода

В таблице 19 представлены результаты каталитической активности образцов AgBeta, AgRho, AgPau в реакции окисления CO, содержащих наночастицы серебра в разном количестве от 5 до 25 масс. %. При увеличении содержания металлического компонента выше 25 масс. %, содержание серебра перестает оказывать воздействие на активность катализатора. Далее образцы будут обозначены как 5AgRho - цеолит, содержащий 5 масс. % Ag.

Таблица 19. Каталитическая активность в реакции окисления CO модифицированных цеолитов в зависимости от содержания серебра.

Образец	Наличие наночастиц Ag	Наличие кластеров Ag	Общее содержание серебра по данным хим.анализа, масс. %	T, °C	Степень превращения CO, %
AgRho	+	-	15	270	100
AgRho	+	-	25	398	100
AgRho	+	-	10	218	100
AgRho	+	-	5	226	98
AgBeta	+	-	5	260	100
AgPau	+	(Ag ₄ ⁺)	5	365	91
AgPau	+	(Ag ₂ ⁺)	5	520	67

Из таблицы видно, что введение в цеолиты разного количества наночастиц серебра позволяет варьировать каталитическую активность образцов.

На рисунках 49-51 представлены кривые зависимости степени превращения от температуры для цеолитов AgBeta, AgRho, AgPau, модифицированных наночастицами серебра, отличающиеся содержанием введенного серебра.

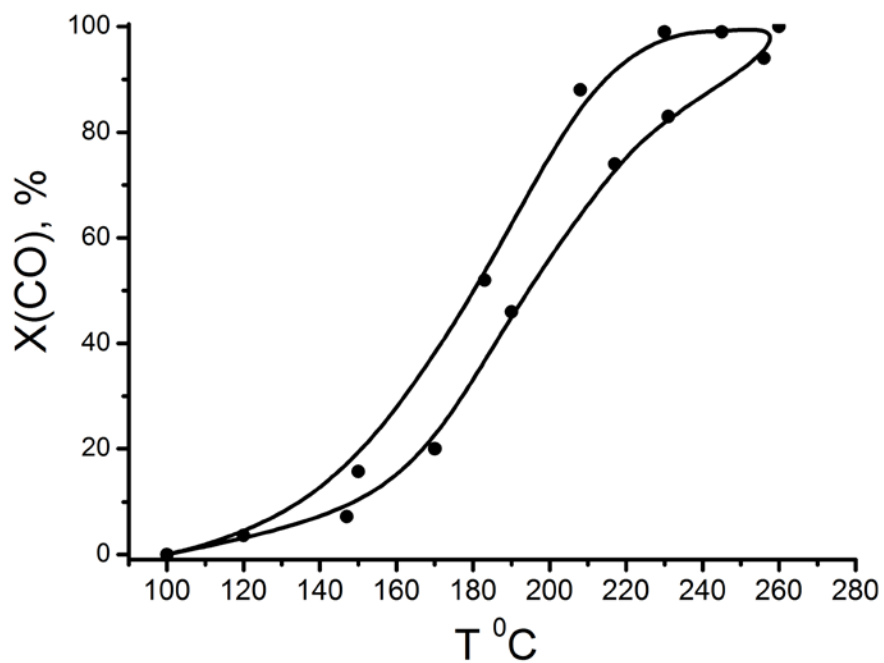


Рисунок 49. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления для образцов CO: 5AgBeta.

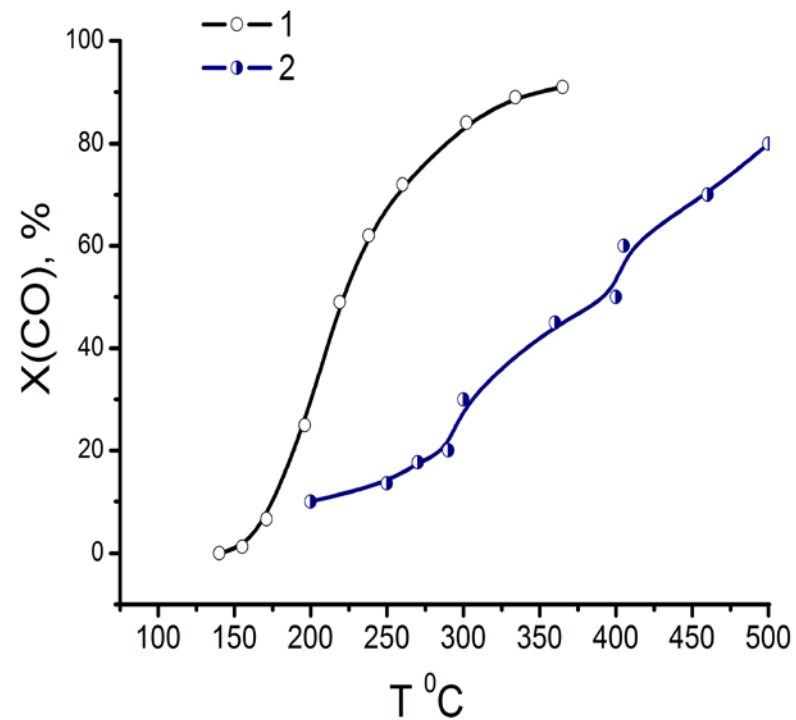


Рисунок 50. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления для образцов CO: 1-5AgPau, содержащий Ag_4^+ , 2- 5AgPau, содержащий Ag_2^+ .

Из рисунка 49 видно, что для цеолита Beta, содержащего наночастицы серебра в количестве 5 масс. % максимальная степень превращения достигается при температуре 360 °С.

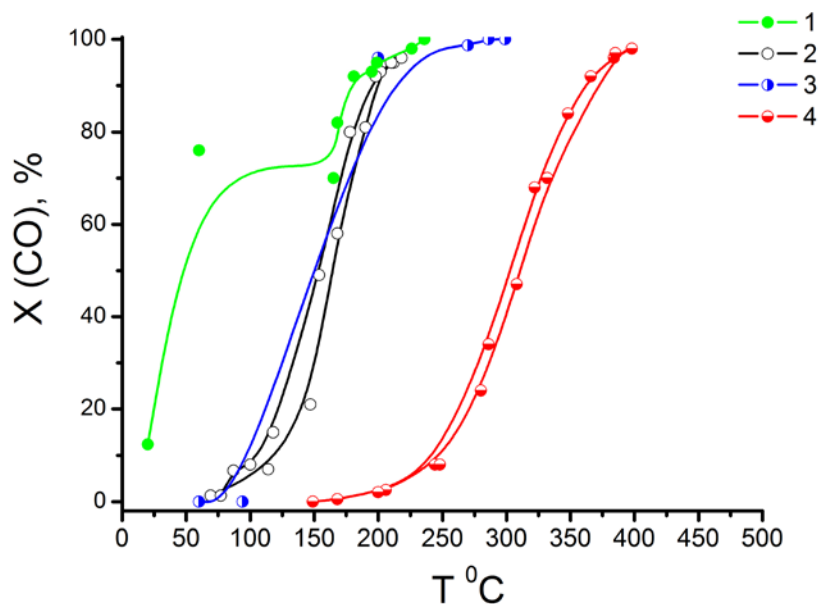


Рисунок 51. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления для образцов CO: 1-5AgRho, 2- 10AgRho, 3- 15AgRho, 4- 25Ag Rho.

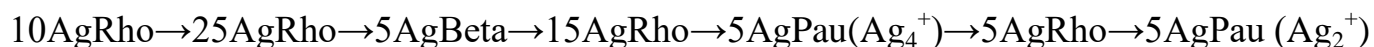
При сравнении температуры проведения реакции образцов, различающихся типом матрицы, следует отметить, что образец цеолита Раи (рисунок 50), содержащий наночастицы серебра в количестве 5 масс. %. демонстрировал температуру проведения реакции несколько выше 365 °С, а цеолит Rho 226 °С (рисунок 51).

Установлено, что наличие наночастиц разного размера и кластеров серебра в структуре цеолита, вероятнее всего, позволяет изменять активность катализатора реакции окисления CO. Отмечено влияние состояния серебра на каталитическую активность. Так, наличие кластеров различной нуклеации Ag_2^+ , Ag_4^+ на примере цеолита Раи, содержащего серебро в количестве 5 масс. % позволяет снизить температуру реакции окисления с 520 до 365 °С.

Для цеолита Rho уменьшение количества серебра с до 5 масс. % приводит к увеличению температуры проведения реакции до 398 °С. Можно отметить, что введение повышенного количества серебра (25 масс. %) не привело к явному улучшению показателей работы катализатора, температура проведения реакции до 270 °С.

Таким образом, состав катализатора, проявивший максимальную активность в модельной реакции окисления CO, соответствует образцу цеолита Rho, содержащему наночастицы серебра в количестве 10 масс. %.

Уменьшение активности в ряду для реакции окисления CO:



Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что образец цеолита Rho, содержащий наночастицы серебра в количестве 10 масс. %, проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода. Благодаря тому, что наночастицы являются высоко реакционноспособными можно получить высокоактивные катализаторы даже с небольшим содержанием активного компонента в них.

5.2. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от количества серебра в реакции окисления H₂

В таблице 20 приведены значения степени превращения в реакции окисления водорода цеолитов, модифицированных разным количеством наночастиц серебра.

Из таблицы видно, что модификация цеолитов наночастицами серебра позволяет значительно повысить каталитическую активность цеолитов. Установлено, что при использовании цеолита Rho, не модифицированного наночастицами, максимальная степень превращения водорода составляет 63 % и достигается лишь при 450 °С.

Таблица 20. Каталитическая активность в реакции окисления H_2 модифицированных цеолитов в зависимости от содержания серебра.

Образец	Наличие наночастиц Ag	Наличие кластеров Ag	Общее содержание серебра по данным хим.анализа, масс. %	T, °C	Степень превращения H_2 , %
Rho	-	-	0	450	60
AgRho	+	-	17	184	100
AgRho	+	Ag_8^+	11	220	98
AgRho	+	Ag_4^+	25	401	88
AgPau	+	Ag_4^{2+}	5	298	100
AgPau	+	Ag_8^+	5	250	100
AgPau	+	Ag_4^+	5	405	66
AgBeta	+	-	5	234	98
AgBeta	+	Ag_4^+	17	396	75
AgBeta	+	Ag_8^+	17	300	98
AgBeta	+	-	20	365	95

На рисунках 52-54 представлены зависимости степени превращения от температуры в реакции окисления водорода для цеолитов AgBeta, AgRho, AgPau, содержащих разное количество серебра.

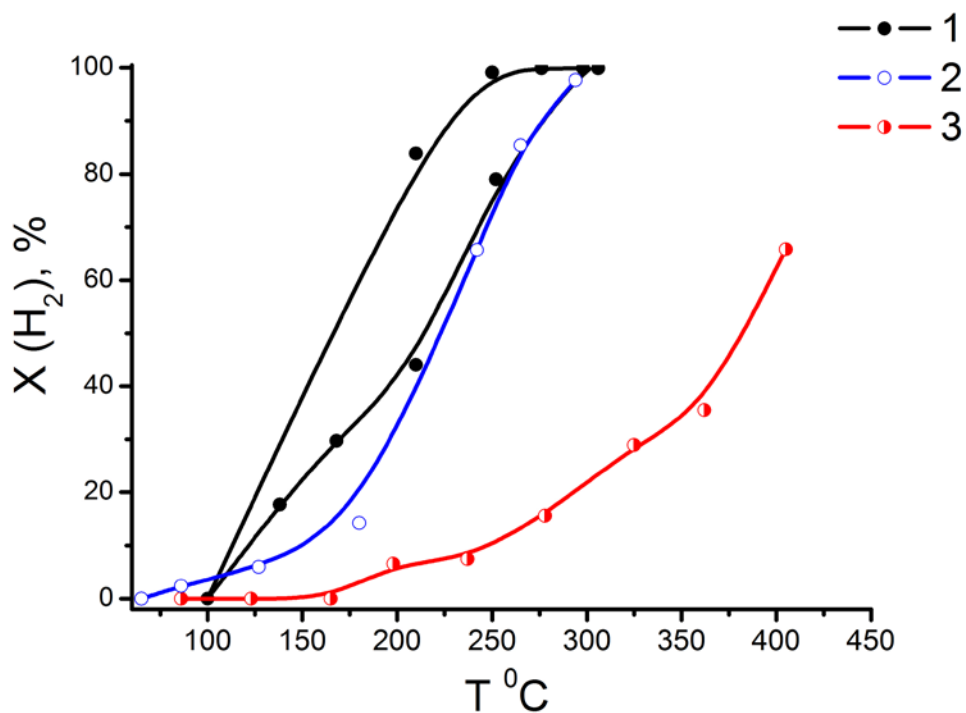


Рисунок 52. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления водорода для образцов: 1-5AgPau, содержащий Ag_8^+ , 2-5AgPau, содержащий Ag_4^{2+} , 3-5AgPau, содержащий Ag_4^+ .

Особенно важным является значительное влияние наличия кластеров разного типа на степень превращения. Так, ярким примером служит цеолит AgPau, данные по каталитической активности кластеров различного состава, полученные в его пористом пространстве, представлены на рисунке 52. Образцы Pau, содержащие одинаковое количество серебра, но отличающиеся типом кластеров Ag_4^+ , Ag_4^{2+} и Ag_8^+ , отличаются и каталитической активностью, так образец 1 при 276 °C показал степень превращения 100 %, образец 2 при 294 - 98 %, образец 3 при 405°C - 65 %.

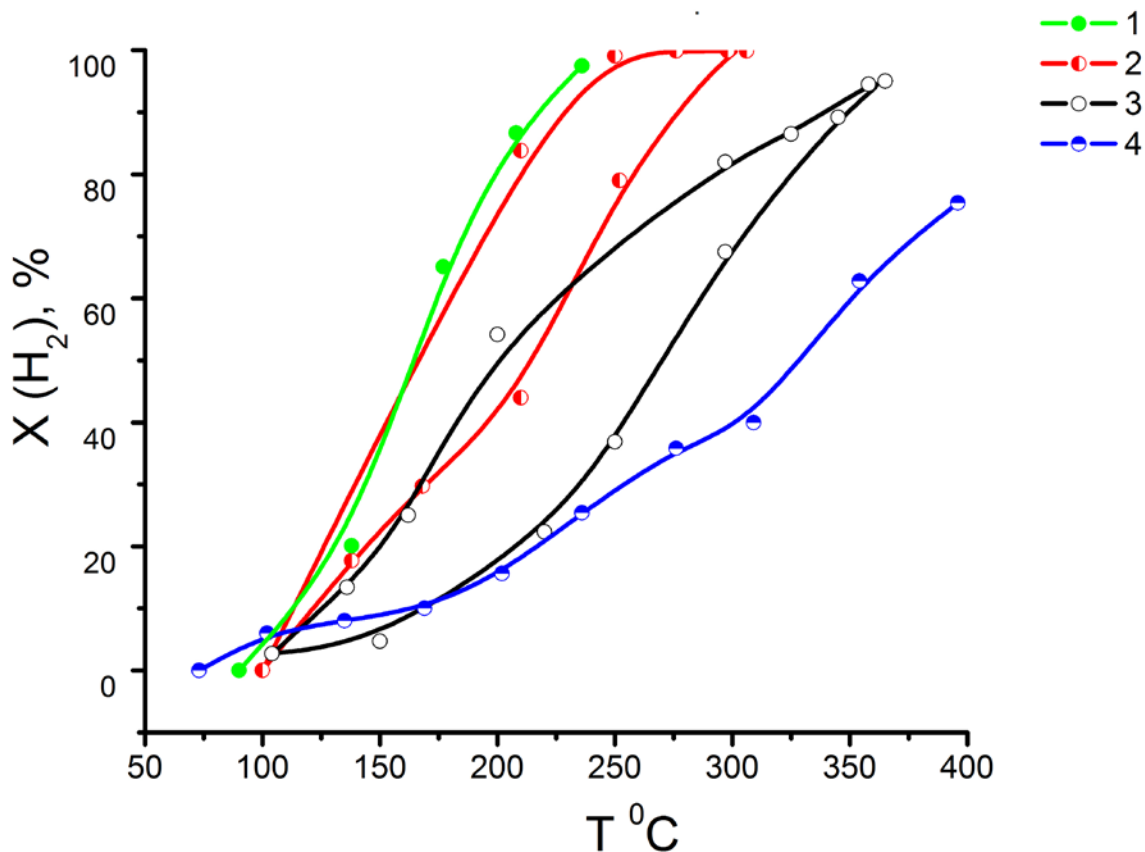


Рисунок 53. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления водорода для образцов: 1-5AgBeta, 2-17AgBeta, содержащий Ag_8^+ , 3- 19AgBeta, 4- 17AgBeta, содержащий Ag_4^+ .

Повышение содержания серебра в цеолите Beta привело и к изменению их активности, что выразалось в том, что для получения одних и тех же значений степеней превращения требовались более высокие температуры проведения реакции. Образец 1, цеолит Beta, содержащий наночастицы серебра в количестве 5 масс. %, показал степень превращения 98 % при температуре 234 °C. Та же степень превращения для образца 2, достигается при температуре 300 °C. Образец 3, с повышенным количеством серебра (19 масс. %) продемонстрировал степень превращения 95 % только при температуре 365 °C. Следовательно, увеличение количества серебра более 19 масс. % снижает каталитическую активность цеолита

Beta в реакции окисления H_2 . Таким образом, образец 1, содержащий наночастицы серебра в количестве 5 масс. %, позволяет значительно снизить температуру реакции окисления H_2 до 234 °С и является оптимальным для реакции окисления водорода.

Для оценки влияния состояния серебра на каталитическую активность, будут сравниваться значения температуры проведения реакции для образца 4, цеолита Beta с содержанием серебра 17 масс. %, отличающийся тем, что в его структуре присутствуют кластеры Ag_4^+ , степень превращения 75 % при 396 °С, цеолит Beta с Ag_8^+ при 300°С. Таким образом, можно предположить, что такой эффект связан с наличием высокоактивных кластеров Ag_8^+ .

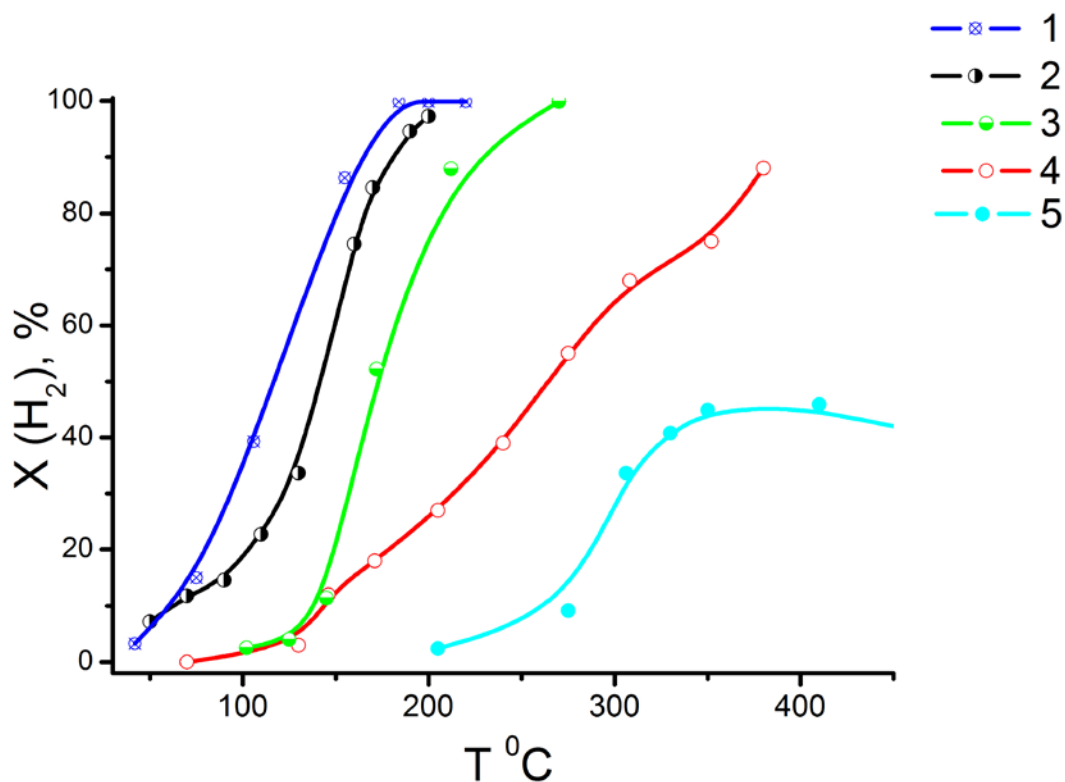
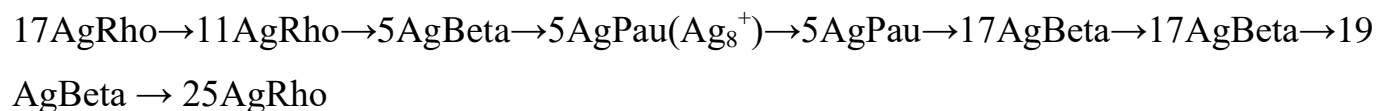


Рисунок 54. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления водорода для образцов: 1-17AgRho, содержащий Ag_8^+ , 2- 27AgRho, содержащий Ag_8^+ , 3- 11AgRho, содержащий Ag_8^+ , 4- 25AgRho, содержащий Ag_4^+ , 5- исходный цеолит Rho.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 10, образец 1, цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag_8^+ в количестве 17 масс. %, показал 100 % степень превращения при температуре 184 °С. В то время как образец 2, цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag_8^+ в количестве 27 масс. %, показал ту же степень превращения при температуре 220 °С. Для того, чтобы оценить влияние количества серебра на скорость реакции был получен образец с содержанием серебра 11 масс. %, образец 3, который достигает максимальную степень превращения при температуре 270 °С. Снижение количества серебра приводит к снижению активности катализатора, что доказывает образец 4, который содержит серебро в количестве 25 масс. %, температура проведения реакции 401 °С, он обладает самой низкой активностью из ряда исследованных образцов. Таким образом, оптимальным образцом катализатора для реакции окисления водорода является цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag_8^+ , с содержанием серебра 17 масс. %.

Таким образом, для данной реакции важно применять образцы, модифицированные кластерами Ag_8^+ , оптимальное содержание серебра 17 масс. %. Образец 1, цеолит Rho, модифицированный наночастицами и кластерами Ag_8^+ в количестве 17 масс. %, оптимальный образец катализатора для реакции окисления водорода.

Каталитическая активность наночастиц серебра, стабилизированных на матрицах различного типа в реакции окисления водорода, убывает в ряду:



На примере реакции окисления водорода доказано, что различия в реакционной способности стабилизированных наночастиц и кластеров в цеолитной матрице, зависят в значительной степени от количества, и приводят к различию каталитических свойств образцов. Полученные закономерности каталитической

активности от состава активных кластеров серебра в цеолитах позволяют управлять их свойствами.

5.3. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от типа матрицы в реакции окисления H_2

Варьирование содержания металла в полученных катализаторах дает возможность конструировать на поверхности активные центры для разнообразных каталитических процессов. В связи с этим для данной серии экспериментов содержание серебра в катализаторах варьировалось в пределах от 5 масс. % до 17 масс. %.

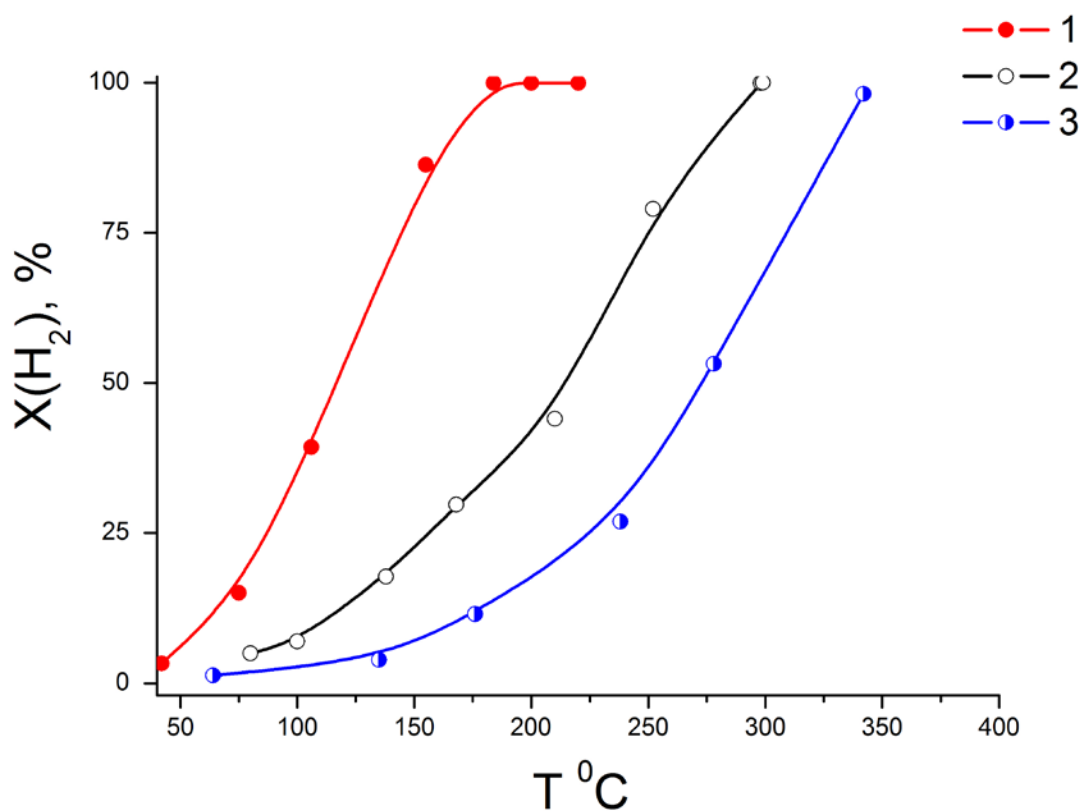


Рисунок 55. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления водорода для образцов: 1-17AgRho, 2-5AgPau, 3-17AgBeta.

При одной и той же температуре процесса, повышение содержания серебра в цеолите AgRho вело к снижению температуры реакции 99,9% - 184 °C, по сравнению с цеолитом AgBeta 98% - 300°C, для которого температура проведения реакции

намного выше. Был исследован образец катализатора на основе цеолита Pau с содержанием серебра, 5 масс. % (такое количество серебра определяется особенностью строения алюмосиликата), температура проведения реакции 250 °С (100%), ниже чем для цеолита Beta, но выше цеолита Rho. Таким образом, значительное влияние оказывает количество введенного в матрицу серебра.

5.4. Сравнение каталитических свойств модифицированных цеолитов в зависимости от типа матрицы в реакции окисления монооксида углерода

В разделе представлены данные, полученные при проведении реакции окисления СО с использованием катализаторов на основе цеолитов, различающихся типом матрицы (AgRho, AgBeta, AgPau) с одинаковым содержанием серебра.

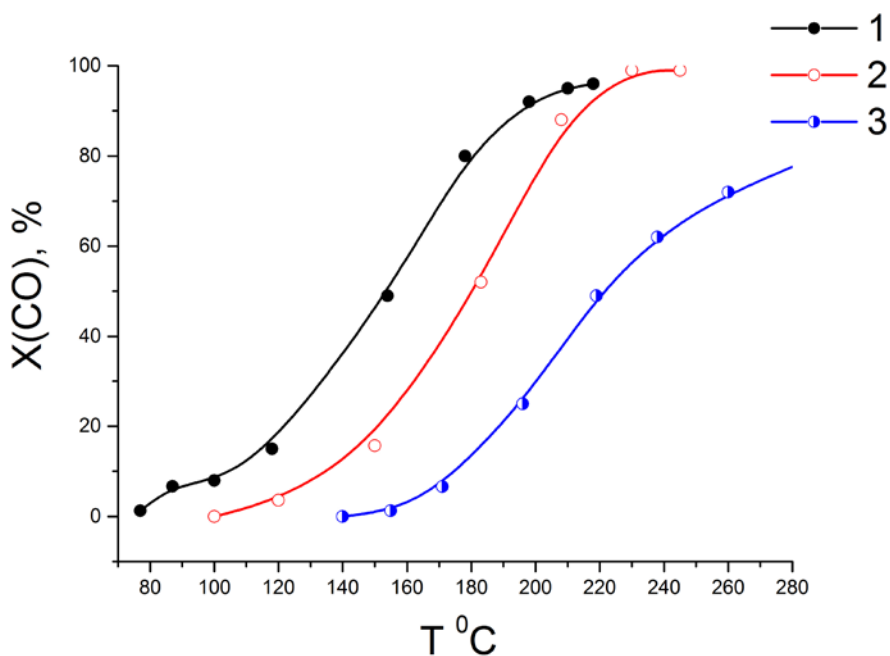


Рисунок 56. Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления СО для образцов: 1-5AgRho, 2-5AgBeta, 3-5AgPau.

Необходимо отметить, что цеолит Rho, содержащий 5 масс. % серебра проявил высокую активность в реакции окисления СО, 100 % степень превращения достигается уже при 180 °С. Для цеолита 5AgBeta наблюдаются более высокие температуры 230 °С, при которых достигается та же степень превращения что и для цеолита Rho, эта зависимость показана на рисунке 56. При использовании цеолита

Рau с таким же содержанием серебра, 5 масс. %, наблюдается следующая картина: степень превращения 80 % может быть достигнута лишь при 260 °С. Таким образом, доказано, что существует зависимость между типом матрицы и каталитической активностью образцов.

5.5. Сравнительная характеристика биологической активности модифицированных цеолитов

Получен ряд образцов, модифицированных различными типами кластеров, а также серебряными частицы нанометрового размера, которые обладают антибактериальной активностью. Изучались исходные цеолиты, модифицированные ионами и модифицированные наночастицами и кластерами серебра. В первую очередь было исследовано поведение штаммов грамотрицательной *Escherichia coli* ATCC 25922 и грамположительной *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 33591. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) представлены в таблице 21 для исходных цеолитов и ионов серебра в цеолите.

Таблица 21. Антибактериальная активность исходных цеолитов и цеолитов с ионами серебра в количестве 6 масс. %.

Тест-штамм	МИК* (мг/мл)					
	Рau	Rho	Beta	6Ag ⁺ Рau	6Ag ⁺ Rho	6Ag ⁺ Beta
MRSA ATCC 33591 (грамположительные)	>15	>15	15	0.375	0.012	0.023
<i>E. coli</i> ML-35p (граммотрицательные)	>15	>15	>15	0.094	0.006	0.023

*- минимальная концентрация препарата, ингибирующая рост исследуемой культуры бактерий.

Для установления влияния содержания серебра в цеолитах на изменение антибактериальной активности изучали образцы со следующим содержанием

наночастиц серебра: 3-6 масс. %, соответственно обозначенные как 3AgRho - 3 масс. %, 6 AgRho - 6 масс. %, 3AgBeta - 3 масс. %, 6AgBeta - 6 масс. %, 3AgPau-3 масс. %, 6AgPau-6 масс. %.

Полученные данные по исследованию антибактериальной активности модифицированных наночастицами цеолитов в зависимости от содержания серебра представлены в таблице 22.

Таблица 22. Антибактериальная активность цеолитов, модифицированных наночастицами и кластерами серебра.

Тест-штамм	МИК (мг/мл)						
	3AgRho	6AgRho	6AgRho (Ag ₈ ⁺)	3AgBeta	6AgBeta	3AgPau	6AgPau
MRSA ATCC 33591 (грамположительные)	0.023	0.023	0.019	0.375	0.75	0.188	0.047
E. coli ML-35p (грамотрицательные)	0.023	0.012	0.009	0.188	0.188	0.094	0.047

Приведенные в таблицах 21-22 данные указывают на прямую зависимость между типом цеолита, содержанием серебра и его антибактериальными свойствами. Поскольку исследуемые образцы цеолита Rho содержат одинаковое количество серебра 6 масс. %, то это дает основания полагать, что определяющим фактором, влияющим на антибактериальную активность, является состояние в них серебра.

Далее была исследована цитотоксичность модифицированных цеолитов по отношению к нормальным и опухолевым клеткам, соответственно таблицы 23 и 24.

Так, в случае образца 6AgRho (Ag₈⁺), содержащего кластеры серебра высокая антибактериальная активность может быть обусловлено большой поверхностью соприкосновения с бактериальной флорой. Значительные отличия в биологической активности серебра могут свидетельствовать о разном механизме воздействия серебра, находящегося в виде ионов, кластеров и наночастиц на клетку бактерий.

Таблица 23. Цитотоксическое действие цеолитов, содержащих наночастицы серебра на клетки асцитной карциномы Эрлиха мыши через сутки после начала инкубации.

Цеолит	Содержание серебра, масс. %	% жизнеспособных клеток в пробе в зависимости от концентрации образца		
		0.3 мг/мл	0.03 мг/мл	0.003 мг/мл
AgPau	6	0	3 ± 1	66 ± 43
AgPau	3	2 ± 1	76 ± 29	102 ± 4
AgBeta	6	4 ± 1	55 ± 5	67 ± 26
AgBeta	3	2 ± 1	68 ± 50	104 ± 14
AgRho	6	0	0	65 ± 52
AgRho	3	0	0	48 ± 7

Таблица 24. Цитотоксическое действие цеолитов, содержащих наночастицы серебра на клетки через сутки после начала инкубации

Образец	Содержание серебра	% жизнеспособных клеток в пробев зависимости от концентрации образца		
		0.3 мг/мл	0.03 мг/мл	0.003 мг/мл
AgPau	6	31 ± 1	96 ± 1	101 ± 3
AgPau	3	50 ± 3	106 ± 7	102 ± 2
AgBeta	6	65 ± 9	102 ± 3	103 ± 5
AgBeta	3	46 ± 3	108 ± 10	104 ± 5
AgRho	6	26 ± 3	28 ± 10	103 ± 22
AgRho	3	33 ± 9	33 ± 5	100 ± 38

Было изучено цитотоксическое действие исходных цеолитов, модифицированных ионами и модифицированных наночастицами и кластерами серебра на нормальные и опухолевые клетки. Препараты на основе цеолитов, содержащие наночастицы и кластеры, обладают умеренным цитотоксическим действием на эукариотические клетки в концентрациях порядка МИК. Цитотоксическое действие более выражено в отношении опухолевых клеток. Установлено, что образцы, содержащие наночастицы и кластеры, проявляют антимикробную активность и активность против опухолевых клеток, а токсичность к нормальным клеткам, что особенно важно, умеренная. Показано, что все исследуемые цеолиты обладают антимикробной активностью, которая зависит не только от типа кластеров, но и от типа матрицы. Так, исходные образцы цеолитов не обладают антимикробной активностью, модифицированные ионами серебра обладают высокой антимикробной активностью, но в то же время и высокой токсичностью.

Найдено, что образцы на основе цеолита Rho и кластеров Ag_8 , Ag_4^+ проявляют наиболее высокую антимикробную активность по отношению к грамотрицательным бактериям *E. coli* ML-35p, так к грамположительным бактериям MRSA ATCC 33591, при этом не являются цитотоксичным. В связи с этим можно утверждать, что удалось получить перспективные материалы, которые можно будет применять для создания принципиально новых препаратов.

Образец Rho, модифицированный наночастицами серебра и кластерами Ag_8 , Ag_4^+ является оптимальным, так как обладает самой высокой антимикробной активностью, высокой цитотоксичностью по отношению к опухолевым клеткам и умеренной цитотоксичностью по отношению к нормальным клеткам.

Основные результаты и выводы

1. Изучены процессы кристаллизации цеолитов структурных типов Rho ($\text{Na}_{6.8}\text{Cs}_{3.0}[\text{Al}_{98}\text{Si}_{38.2}\text{O}_{96}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$), Beta ($\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.62}[\text{Al}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$) и Pau ($\text{Na}_{87}\text{K}_{72}[\text{Al}_{164}\text{Si}_{508}\text{O}_{1344}]\cdot w\text{H}_2\text{O}$), определены оптимальные условия гидротермального синтеза. Проведено изучение влияния следующих параметров: старения исходного геля, температуры, давления, наличия перемешивания на ход процесса кристаллизации и фазовый состав конечного продукта.
2. Оптимизированы методики получения цеолитов Rho, Beta и Pau в результате чего были синтезированы однофазные образцы с высокой степенью кристалличности. Показано, что удалось существенно упростить методику и сократить время синтеза в случае цеолита Rho - на 7 суток (цеолит может быть получен за 24 часа вместо 8 суток), в случае цеолита Pau - на 21 сутки (время получения 12 часов вместо 22 суток).
3. Впервые систематически исследованы пористо-текстурные и сорбционные свойства цеолитов Rho, Beta, Pau. Установлено, что исследуемые цеолиты подходят для использования в качестве матриц для стабилизации металлических наночастиц и кластеров.
4. Разработан метод для стабилизации наночастиц и кластеров серебра различной нуклеации Ag_2^+ , Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 с применением способа химического восстановления предшественника-металлокомплексного соединения в структуре трех цеолитных матриц Rho, Beta и Pau. Достоинства предложенного метода связаны с возможностью четкого контроля параметров наночастиц и кластеров на стадии их формирования.
5. Показано, что полученные кластеры различной нуклеации стабильны на воздухе в течение длительного времени (12 месяцев). Стабильность наночастиц и кластеров не зависит от типа матрицы и свойств поверхности исследованных цеолитов.

6. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра на каталитическую активность модифицированных цеолитов в реакциях окисления CO, окисления водорода. Установлено влияние состояния серебра на каталитическую активность. Так, наличие кластеров различной нуклеации Ag_4^+ , Ag_8^+ на примере цеолита Fau, содержащего 5 масс. % позволяет снизить температуру реакции окисления с 405 до 250 °С.

7. Впервые исследовано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра, типа матрицы, кластеров различной нуклеации на антимикробную активность модифицированных цеолитов по отношению к штаммам грамотрицательной *Escherichia coli* ATCC 25922 и грамположительной антибиотикоустойчивой бактерии *Staphylococcus aureus* MRSA ATCC 33591. Установлена зависимость между типом цеолита, содержанием серебра и его антибактериальными свойствами. На примере модифицированного кластерами серебра цеолита Rho в количестве 6 масс. % Ag, показано, что состояние серебра оказывает влияние на антибактериальную активность

8. Было изучено цитотоксическое действие исходных цеолитов, модифицированных ионами и модифицированных наночастицами и кластерами серебра на нормальные и опухолевые клетки. Найдено, что препараты на основе цеолитов, содержащие наночастицы и кластеры, обладают умеренным цитотоксическим действием на эукариотические клетки в концентрациях порядка минимальных ингибирующих концентраций. Цитотоксическое действие более выражено в отношении опухолевых клеток.

9. Разработанные материалы перспективны для решения проблем катализа, медицины, и фармакологии и могут быть применены в качестве антибактериальных препаратов и как фильтровальные элементы для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов.

Список сокращений и условных обозначений

Сокращения:

УФ - ультрафиолетовый

ИК - инфракрасный

УЗ - ультразвуковой

АОТ - Диоктилсульфосукцинат натрия

РФА – рентгенофазовый анализ

ЛАТР - лабораторный автотрансформатор регулируемый

Список литературы

1. Shevchenko, V. Structural chemistry of metal microclusters: Questions and answers / V. Shevchenko, V. Vlatov, G. Ilyushin // Glass Physics and Chemistry. - 2009. -V. 35. -P. 1-12.
2. Шевченко, В. Я. Структурное многообразие наномира / В. Я. Шевченко, А. Е.Мадисон, В. Е.Шудегов // Физика и химия стекла.-2003. -Т.29.- № 6.-С. 57-63.
3. Шевченко, В.Я. Структурная химия наномира - новая страница неорганической химии./ В. Я. Шевченко // Физика и химия стекла. -2011. -Т. 37. -№ 5. -С. 635-650.
4. Пак, В. Н. Влияние условий восстановления AgNO_3 на характер распределения серебра в пористом стекле / В. Н. Пак, Р. Л. Вережинская, Т. М. Буркат // ЖФХ. - 2002. -Т. 76.- № 7. -С. 1324–1327.
5. Пак, В. Н. Синтез и свойства металлического серебра в пористом стекле. / В. Н. Пак, Р. Л. Вережинская, Т. М.Буркат // ЖОХ. -2000. -Т. 70. -№ 3.-С. 403-407.
6. Пак, В. Н. Формирование и свойства наноструктур металлического серебра в пористом стекле / В. Н. Пак, Вережинская Р. Л. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. -2005. -№13.-С. 181-193.
7. Gurin, V.S. Silver and copper clusters and small particles stabilized within nanoporous silicate-based materials. / V.S. Gurin, V.P. Petranovskii, M.A.Hernandez // Mater SciEng A. -2005.- V. 391.-I.1–2.-P.71–76.
8. Jiunn-Jer, Hwang. Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites / Hwang Jiunn-Jer, Te-Wei. Ma // Materials Chemistry and Physics. -2012. -V. 136. I. 2–3.-P. 613-623.
9. Ahmad, M.B. Synthesis and antibacterial activity of silver/montmorillonite nanocomposites / M.B. Ahmad, K.Shameli, W.M.Z.W. Yunus // Res J Biol Sci.-2009.- V.4(9).-P. 1032-1036.

10. Ahmad, M.B. Synthesis and Characterization of Silver/Clay Nanocomposites by Chemical Reduction Method / M.B.Ahmad, K. Shameli, M. Darroudi, Yunus and N.A. Ibrahim // Am. J. Applied Sci.-2009.-V.6.-P.1909-1914.
11. Шевченко, В. Я. Строение нанодисперсных частиц. II. Магические числа наночастиц диоксида циркония / В. Я. Шевченко, А. Е. Мадисон // Физика и химия стекла. -2002. -Т.28.- № 1.-С. 66 - 73.
12. Аyyаppаn, S. Nanoparticles of Nickel and Silver Produced by the Polyol Reduction of the Metal Salts Intercalated in Montmorillonite / S. Аyyаppаn, Subbanna G.N., R.S.Goplan, C.N.R. Rao // Solid state ion. -1996.-V.84.-P. 271-281.
13. Barrer, R.M. Syntheses and reactions of mordenite./ R.M. Barrer // J. Chem. Soc.-1948. -P.2158-2163.
14. Голубева, О.Ю. Исследование кристаллизации цеолитов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$ / О. Ю. Голубева, Е.А.Николаева, А.Е.Лапшин // Физика и химия стекла. -2011. -Т. 37. -№4. -С.426-432.
15. Голубева, О.Ю. Структура и химический состав нового цеолита ИХС-1 по данным нанокластерного моделирования / О. Ю. Голубева, А.Е.Лапшин, В.А.Блатов, Г.Д. Илюшин // Физика и химия стекла. -2010. -Т. 36. -№ 6. -С.33-41.
16. Архангельский, Л.К. Иониты в химической технологии / Л.К. Архангельский, Ф. А. Белинская, А. И. Волжинский - Л. : Химия, 1982.-С.416.
17. Брек, Д.Н. Цеолитовые молекулярные сита / Д.Н. Брек - М.: Мир -1974. -С.437-438.
18. Жданов, С.П. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структур. -хим. модифицирование и адсорбционные свойства / С.П. Жданов, С.С. Хвощев, Н.Н. Самулевич. — М.: Химия, 1981. -С. 26.
19. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves / D. W. Breck.-Wiley, New York, 1974.
20. Barrer, R.M. Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites / R.M. Barrer // Pure Appl.Chem.- 1979.-V.51 (5).-P.1091 – 1100.

21. Baerlocher, C. Atlas of Zeolite Framework Types / C. Baerlocher, Mc L Cusker, D.H. Olson // 6th Revised edn. Elsevier, Amsterdam. -2007. -P.302.
22. Смит, Дж.В. Структура цеолитов. В кн. «Химия цеолитов и катализ на цеолитах» / Дж.В. Смит, Дж.Рабо. - М.: Мир, 1980. -С.11.
23. Helfferich, F. Ion Exchange / F. Helfferich // Dover Publication Inc: New York, 1995.- P. 134-135.
24. Kesraoui-Ouki, S. J. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents / C.R. Cheeseman, R. Perry // Chem. Technol. Biotechnol. -1994.-V.59.-P.121-126.
25. Bekkum, H. Van. Introduction to Zeolite Science and Practice / H. van Bekkum., E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen // Elsevier Science: Amsterdam. -2001.-P.196.
26. Meier, W.M. Molecular Sieves / W. M. Meier // Society of Chemical Industry, London. -1968.-P. 10-27.
27. Голубева, О.Ю. Распределение внекаркасных катионов и молекул воды в структуре синтетического паулингита / О. Ю. Голубева, А.Е. Лапшин, О.В. Магдысюк, Е.А.Николаева // Физика и химия стекла. -2010. -Т. 37. -С.100-107.
28. Shevchenko, V. Ya. Where are genes in paulingite? Mathematical principals of formation of inorganic materials on the atomic level / V.Ya. Shevchenko, S.K. Krivovichev. // Structural chemistry.- 2008. -V.19.-N4.- P.571-577.
29. Smith, J. V. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures./J. V. Smith // Springer: Berlin.-2000.-V. 14A.
30. Mackay, A.L. Optimization of the Genetic Code./ A.L. Mackay // Nature. -1967. -V. 216. -P.159.
31. Gordon, E.K. Crystal Structure of the Zeolite Paulingite / E. K. Gordon, S. Samson, W.B. Kamb // Science. -1966.- V.154.- P.1004-1007.
32. Fischer, R. X. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures / R. X. Fischer, W. H. Baur // Springer: Berlin.- 2006.-V. 14D. P.

33. Golubeva, O. Erratum to: Distribution of Extraframework Cations and Water Molecules in the Structure of Synthetic Paulingite / O.Golubeva, E.Nikolaeva, A.Lapshin, O. Magdysyuk // *Glass Physics and Chemistry*.- 2011.-V. 37.-P. 72–77.
34. Vaughan D. E. W., Strohmaier K. G. ECR-18, method of its preparation, and uses for sorption and separation. Patent USA. N. 5013536. 07.05.1991.
35. Palomino, Miguel. Zeolite Rho: a Highly Selective Adsorbent for CO₂/CH₄ Separation Induced by a Structural Phase Modification / Miguel Palomino // *Chemical communications (Cambridge, England)*.- 2012.-P. 112–137.
36. Garces, L.J. Selective N,N-methylation of aniline over cocrystallized zeolites RHO and zeolite X(FAU)and over Linde type L(Sr, K-LTL) / L.J.Garces, D.Makwana, B.Hincapie, A.Sacco, S.L.Suib // *Journal of Catalysis*.-2003.- V.217(1)-P.107–116.
37. Michalik, J. Interaction of tetrameric silver with ammonia in AgCs-rho zeolite / J. Michalik, J. Sadlo, M. Danilczuk // *Phys Chem*.-2001.- V. 3.-P1717-1720.
38. Michalik, J. Cationic silver clusters in zeolite rho and sodalite / J. Michalik, J. Sadlo, M. Danilczuk, J. Perlinska, H. Yamada // *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier.-2002.-V. 142.-P.311-318.
39. Fischer, R. X. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures / R. X. Fischer, W. H. Baur // Springer: Berlin.-2006.V.14D.
40. Johnson, G. M. Synthesis and structure of a microporous aluminogermanate with the zeolite rho topology / G. M.Johnson, A. Tripathi, J. B. Parise // *Micropor. mesopor. Materials*. -1999. -V.28.- P. 139-154.
41. Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., and Rosinski, E., U.S. Patent 3 308 069 (1967), assigned to Mobil.
42. Newsam, J.M. Structural characterization of zeolite beta / J. M. Newsam, Treacy, M.M.J., Koetsier, W.T., and de C.B. Gruyter // *Proc. R. Soc. Lond. A*.-1988. -V.420.- P.375–405.
43. Cambor, M.A. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta / M.A.Cambor, A.Mifsud, J. Pérez-Pariente // *Zeolites*.-1991.-V. 11. I.8. P.792-797.

44. Chengfang, Zhang. Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite Beta / Zhang Chengfang , XieZaiku, Chen Qingling, BaoJiaqing and, and Cao Yuhua // The Journal of Physical Chemistry B. -2000.-V.104.-I.13.- P. 2853-2859.
45. Sakthivel, A. The beta-zeolite synthesized by dry-gel conversion method without the use of sodium hydroxide: characterization and catalytic behaviors /A. Sakthivel, A. Iida, K. Komura, Y.Sugi // Journal NanosciNanotechnol. -2009.V.1.-P.475-83.
46. Jeong-Kyu, Lee. Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane / Lee Jeong-Kyu, Hyun-Ku Rhee // Catalysis Today.-1997.-V.38.-P.1235-242.
47. Leu, L.Synthesis of zeolite β and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- β catalysts / L. Leu, L. Hou, B. Kang, C. Li, S. Wu and J. Wu // Appl. Catal.-1991.-V.69.-P.49.
48. Wadlinger, R.L., Kerr G.T., Rosinski E.J // Pat. 3308069 USA.
49. Жданов, С.П. Химия цеолитов / С. П. Жданов, Е.Н. Егорова // Л.: Наука,1968. - С.158.
50. Сендеров, Э.Э. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / Э. Э. Сендеров, Н.И. Хитаров.- М: Наука.1970.-С.283.
51. Пигузова, Л.И. Высоко кремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии / Л. И. Пигузова// М.Химия,1975.-С. 21.
52. Bekkum, Herman Van. Introduction to Zeolite Science and Practice / Herman Van. Bekkum, M. Flanigen, and J. C. Jansen // Amsterdam: Elsevier.-1991.-P.1091.
53. Schalley, C.A. Templates in Chemistry II.Topics in Current Chemistry /C. A. Schalley, F.Vögtle, К.Н. Dötz // Berlin: Springer.-2005.-V. 248.
54. Миначев, Х.М. Основные направления развития катализа на цеолитах / Х. М.Миначев, Я.И. Исаков // Химическая промышленность. 1982. - № 8. - С. 13-20.
55. Davis, M.E. Ordered porous materials for emerging applications / M. E.Davis // Nature.-2002. -V.417.-P.813.

56. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А. Г. Бетехтин.- Государственное Издательство геологической литературы. Москва.- 1951. -С.542.
57. Michał Moritz. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles / Moritz Michał, Małgorzata Geszke-Moritz // Chemical Engineering Journal.-2013.-V.228.-P. 596-613.
58. Сергеев, Б.М. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц / Б. М. Сергеев, М.В. Кирюхин, Ф.Н. Бахов, В.Г. Сергеев // Вестн. Моск. Ун-та. Сер 2, Химия. – 2001.- Т. 42.№ 5.- С. 308-314.
59. Ershov, B.G. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag^+ ions / B. G. Ershov, E.Janata, A.Henglein, A. Fojtic //J. Phys. Chem.-1993.-V. 97.No 18.-P. 4589-4594.
60. Janata, E. First Clusters of Ag^+ Ion Reduction in Aqueous Solution II / E. Janata, A. Henglein, B.G. Ershov // J. Phys. Chem.-1994.V. 98, 42.- P. 10888-10891.
61. Yakovlev, A.V. Optimization of the synthesis and study of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles used in medicine / A.V. Yakovlev, O.U. Golubeva // Glass Physics and Chemistry. -2013. -Т. 39. № 6.- С. 643-648.
62. Keki, S. Silver Nanoparticles by Pamam-Assisted Photochemical Reduction of Ag^+ / S. Keki, J.Torok, G.Deak, L.Daroczi, M. Zsuga // The Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. –V. 229. – № 2. – P. 550–553.
63. Corma, A. Micro- and Meso-Porous Materials as Catalysts / A.Corma, D.Kumar // In “New Trends in Material Chemistry”. NATO ASI.-1997.-V. 498.-P.403.
64. Thomas, F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries / F.Thomas, Jr.Degnan // Journal of Catalysis.- V. 216. -I.1–2. - P. 32-46.
65. Д Смит, Дж.В. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж.В.Смит // Под ред. Дж.Рабо. «Мир».- 1980.-С.11.

66. Миначев, Х. М. Металлсодержащие цеолиты в катализе / Х. М. Миначев, Исаков Я. И // М.: Наука.- 1980.- С.26.
67. Якобс, Т.М. Карбонийонная активность цеолитов / Т. М. Якобс // М: Химия.- 1983.-С.142.
68. Shrivastava, S. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles / S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash // Nanotechnology. – 2007. -№18. – P. 1-9.
69. Шевченко, В.Я. О терминологии: наночастицы, наносистемы, нанокомпозиты, нанотехнологии / В. Я. Шевченко // Микросистемная техника. -2004.-№ 9. С. 2–4.
70. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев // М.: Из-во московского университета. - 2003. -С.288.
71. Scire, S. Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO / S. Scire, P.M. Riccobene, Crisafulli C. // Applied Catalysis B: Environmental. -2010. -V. 101. -P. 109-117.
72. Kunkalekar, R.K. Low temperature carbon monoxide oxidation over nanosized silver doped manganese dioxide catalysts / R.K. Kunkalekar, A.V. Salker // Catalysis Communications. -2010. -V. 12. -P. 193-196.
73. Голубева, О.Ю. Исследование антимикробной и гемолитической активности наночастиц серебра, полученных методом химического восстановления / О. Ю. Голубева, Шамова О.В., Орлов Д.С., Пазина Т.В., Болдина А.С., Кокряков В.Н // Физика и химия стекла. -2010. -Т.36 -№ 5. -С. 792-800.
74. Голубева, О.Ю. Синтез и исследование антимикробной активности биоконъюгатов наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков / О. Ю. Голубева, Шамова О.В., Орлов Д.С., Пазина Т.В., Болдина А.С., Дроздова И.А., Кокряков В.Н // Физика и химия стекла. -2010. -V.37. -N 1. -P. 108-116.
75. Morones, J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, Elechiguerra J.L., Camacho A // Nanotechnology.-2005.V.16. P.2346–2353.

76. Lee, D. Antibacterial properties of Ag nanoparticle loaded multilayers and formation of magnetically directed antibacterial microparticles / D. Lee, Cohen R.E., Rubner M.F // *Langmuir*.- 2005.-V.21.-P.9651–9659.
77. Gnanasekar, G. Polymeric microspheres containing silver nanoparticles as a bactericidal agent for water disinfection / G.Gnanasekar, Kiritkumar Mangaldas Popat, Gangadharan, Kumar Harshvardan, Pritpal Singh Anand, Dhara Dixit // *Water Research*.- 2010.-V. 44.-I.18.-P. 5481-5487.
78. Baker, C. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles / C. Baker, Pradhan A, Pakstis L // *Nanosci Nanotechnol*. -2005.-V.5-P.244-249.
79. Morones, J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, Elechiguerra J.L., Camacho A // *Nanotechnology*. -2005.-V.16.-P.2346-2353.
80. Golubeva, O.Yu. Synthesis and investigation of silver-peptide bioconjugates and investigation in their antimicrobial activity. In *Materials Challenges and testing for supply of Energy and resources* / O. Yu.Golubeva, O.V. Shamova, D.S .Orlov, E.V. Yamshikova, A.S. Boldina, V.N. Kokryakov // Springer. -2012.- P.163-171.
81. Sarkar, S. Facile synthesis of silver nanoparticles with highly efficient antimicrobial property /S.Sarkar, A. D. Jana, S. K. Samanta, and G. Mostafa. 2 // *Polyhedron*. - 2007. - V.26. - P.4419 - 4426.
82. Cushing, B. L. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles / B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor // *Chem. Rev*. - 2004. - V.104. - P.3893-3946.
83. Solomon, S. D. Synthesis and study of silver nanoparticles / S.D. Solomon, Mozghan Bahadory, Aravindan V. Jeyarajasingam, Susan A. Rutkowsky, Charles Boritz // *Journal of Chemical Education*. - 2007. - V.84. - P.322-325.
84. Беспалов, А. В. Влияние концентрации восстановителя на формирование наночастиц серебра в матрице перфторированной сульфокатионитовой мембраны /А.В. Беспалов, В. Д. Буиклиский // *В мире научных открытий*. -2010. №6.3.-С. 38-42.

85. Пирютко, М.М. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса / М. М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова, Л.Ф. Корсак // Стекло и керамика. - 1981.- № 8.-С. 30-31.
86. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование/ Г. Шварценбах, Г.Флашка // М.,Л; Химия.-1965.-С.360.
87. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени /Н.С. Полуэктов // М. Химия. -1967. -С.307.
88. Прайс, В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Прайс.- М. Мир.-1976.-С.355.
89. Карнаухов, А.П. Адсорбция.Текстура дисперсных и пористых материалов /А.П. Карнаухов. - М.: Наука. -1999. -С. 469.
90. Когановский, А. М. Очистка к использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М.Когановский, Н. А.Клименко, Т. М.Левченко, Р. М Марутовский., И. Г.Рода.- М.: Химия. -1983.-С.288.
91. Хейфец, Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И.Хейфец, Неймарк А.В. - М.: Химия.-1982. -С.320.
92. Bautista, P.M. Alkylation's of aniline with methanol over $AlPO_4-Al_2O_3$ catalysts / P.M. Bautista, Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinas J.M // Appl. Catal. A: General.- 1998.- V. 166.- P. 39-45.
93. Чукин, Г.Д.Структура кислотных форм цеолитов и механизм их деструкции / Г.Д. Чукин, Б.В.Смирнов // Ж. Структ. Химии.- 19, 1.-1978. -96-102.
94. Бремер, Г.Н. Введение в гетерогенный катализ / Г. Н. Бремер.- М.: Мир. -1981. - С.160.
95. Hathaway, P.E. Base catalysis by alkali-modified zeolites. Catalytic activity / P.E. Hathaway, Davis M.E // J. Catal. -1989.-V. 116.-P. 263-278.
96. Hathaway, P.E. Base catalysis by alkali modified zeolites. 3. Alkylation with methanol / P.E. Hathaway, M.E. Davis // J. Catal. -1989. -V. 119.-P. 497-507.

97. Haw, J.F. Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysts / J.F. Haw // Phys. Chem.-2002.-V.4.-P.5431-5441.
98. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. - М.: Мир. -1973. -С.184.
99. Паукштис, Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Часть 2. Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах. Новые методики колебательной спектроскопии для изучения поверхности / Е.А Паукштис, Т.В.Ларина, Т.С. Глазнева, А.С. Шалыгин // Новосибирск: Институт катализа им.Борескова СО РАН.-2012.-С.99
100. Concepcio´n-Rosabal, B. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states / B.Concepcio´n-Rosabal, G. Rodriguez-Fuentes , N. Bogdanchikova , P. Bosch , M. Avalos , V.H. Lara. -2005. -V. 86.-I.1-3.-P. 249-255.
101. Bogdanchikova, N. E. Stability of silver clusters in mordenites with different SiO/Al₂O₃ molar ratio / N. E. Bogdanchikova, V.P. Petranovskii // Applied Surface Science.-1999.-V.150.-P.58–64.
102. Рабо, Дж. В сб.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, Т. 2 /Дж . Рабо.- М.: Мир.-1980. -С. 115.
103. Пармон, В.Н. Новые отечественные каталитические технологии для энерго- и ресурсосбережения и защиты окружающей среды / В. Н. Пармон, А.С. Носков // Хим. пром.- 2000.- №1.- С.28-33.
104. Дехтяр, И.Я. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов / И. Я.Дехтяр, В.В Немошкаленко // Киев Наукова думка. - 1971.-Р.304.
105. Voloshin, Yu. Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H₂ and O₂ in a microreactor / Yu. Voloshin, Raghunath Halder, Adeniyi Lawal // Catalysis Today.-2007. -V.125.- I. 1–2. - P.40-47.
106. Мухленов, И.П. Технология катализаторов / И. П. Мухленов. -Л.: Химия. - 1979. -С.328.

107. Shete, B. S. Adsorption of CO on NaZSM-5 zeolite under moderate temperature and pressure conditions: An FTIR investigation Phys. Chem / B. S. Shete, V. S. Kamble, N. M. Gupta, V. B. Kartha // Chem. Phys.- 1999.-V. 1. -P. 191-198.
108. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. -Л., Гидрометеиздат.1987.
109. Власов, Е.А. Окисление водорода и монооксида углерода на Pd-содержащих катализаторах / Е. А. Власов, Н.В. Мальцева // Материалы V международного симпозиума «Водородная энергетика будущего, нанотехнологии и металлы платиновой группы в странах СНГ».- М.:МИРЭА. -2008. -С.156-162.
110. Conaire, M. O. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation /M. O.Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie // International Journal of Chemical Kinetics. - 2004. - V. 36. -P. 603-622.
111. Власов, Е.А. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 / Е. А. Власов, Альмяшева О.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В // Журнал прикл. Химии. -2009. -Т. 82. -№ 2.- С. 224-229.
112. Липин, В.А. Пути совершенствования технологии переработки алюмосиликатного сырья на глинозем и сопутствующие продукты / В. А. Липин, А. Ю. Баймаков, В. Г. Казаков // Цветные металлы. - 2014. - № 4. - С. 62-68.
113. Lipin, V.A. Raw material for catalysts: prospect of alumina plants / V. A. Lipin // Light Metals.-2001.- P.113-117.
114. Патент РФ на изобретение № 2507000 “Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит”, заявка № 2012151418, приоритет изобретения 30 ноября 2012., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 20 февраля 2014., патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, авторы Ульянова Н.Ю., Голубева О.Ю., Яковлев А.В.
115. Patent USA. № 4661332. 28.04.1987. Vaughan, D. E. W., Strohmaier K. G. Zeolite (ECR-18) isostructural with paulingite and method of its preparation.

116. Vaughan, D. E. W. Synthesis of ECR-18 – a synthetic analog of paulingite / D. E. W. Vaughan, Strohmaier K. G // Microporous and Mesoporous Materials.-1999.-V. 28.-№.2.- P. 233-239.
117. Robson, H. Verified synthesis of zeolitic materials /H. Robson //Amsterdam: Elsevier.-2001.-P. 272.
118. Dipak, B. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolite by Infrared Spectroscopy / B. Dipak, Shukla Vyomesh, P. Pandya // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1989. – № 44. – P. 147-154.
119. Коваль, Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л. М.Коваль, Л.Л.Коробицина, А.В. Восмериков // Томск: Изд-во ТГУ. - 2001.-С.50.
120. Rabo, J.A. Zeolite, Chemistry and Catalysis, ACS Monograph / J.A. Rabo //Amer. Chem. Society, Washington, DC.- 1976.- V.171.-P. 80.
121. Scott, M. Auerbach. Handbook of Zeolite Science and technology / M. Scott, Kathleen A. Carrado, Plabir K. Dutta // CRC Press.-2003. -P. 1184.
122. Боресков, Г.К. Роль стадийных механизмов в реакциях окисления на твердых катализаторах / Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. -1970. - № 2.- С. 374-382.
123. Казанский, В.Б. О механизме дегидроксилирования высококремниевых цеолитов и природе образующихся при этом льюисовских кислых центров /В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. -1987.-V. 28-P.557-565.
124. Barthomeuf, D. Basic Zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis / D. Barthomeuf // Catal. Rev.-1996.-V.38.- P. 521-612.
125. Ульянова, Н.Ю. Синтез и исследование каталитической активности цеолита Rho с различным содержанием наночастиц серебра / Н.Ю. Ульянова, О.Ю. Голубева, Л.Н. Куриленко // Физика и Химия Стекла. - 2013. -Т. 39. -№ 6.-С. 57-63.