

УДК 539.143.43:541.128

СТРОЕНИЕ ЦИРКОНИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКОН И Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

О.Б. Лапина^{1,2}, Д.Ф. Хабибулин^{1,2}, Е.С. Папуловский^{1,2}, А.А. Шубин^{1,2}, Ю.К. Гуляева¹

¹ *Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: olga@catalysis.ru

² *Новосибирский государственный университет*

Методом твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{23}Na , ^{29}Si исследован процесс формирования стекловолнистых цирконий-силикатных носителей и катализаторов на их основе (стекло→волокно→выщелоченное волокно→катализатор). Основное внимание в работе уделено $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ доменам в стекловолкне и их роли в приготовлении катализаторов. Определены размеры $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ доменов, их доступность для $\text{H}-\text{D}$ обмена. Показано, что платина закрепляется на мостиковых гидроксильных группах. Квантово-химические расчеты показали, что активность кластеров Pt^0 , формирующихся в стекловолкне, зависит от их ядерности.

Ключевые слова: ЯМР спектроскопия твердого тела, силикатные стекловолкна, методики ЯМР спектроскопии, квантово-химические расчеты, DFT.

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе стекловолкна (СВК) представляют собой благородные металлы (Pt, Pd), введенные в весьма малых количествах (0,01—0,05 вес. %) в кремнеземную стекломатрицу [1]. Геометрическая форма, высокая гибкость и прочность стеклотканых катализаторов предоставляют разнообразные возможности для создания нового дизайна каталитических реакторов, переходя от сложных в эксплуатации насыпных слоев к организованным (структурированным) слоям из кассетных каталитических элементов [1—5]. Полный список возможных применений СВК достаточно велик: очистка отходящих газов стационарных дизельных энергетических установок и автомобилей, дымовых газов ТЭЦ и вентиляционных выбросов, очистка отходящих газов от хлорорганики, переработка высококонцентрированного сернистого газа в производстве серной кислоты. В окислении метана, пропана, бутана, NH_3 , SO_2 , в гидрировании растительных масел и нитроароматики эти катализаторы проявляют более высокую активность, чем традиционные нанесенные катализаторы [1—5].

Однако катализаторы, полученные на основе промышленных алюмосиликатных стекловолокон, оказались достаточно ломкими и нестабильными для промышленных процессов. Прогресс в этом направлении может быть достигнут путем перехода на модифицированные силикатные стекловолкна, отличающиеся высокой термостабильностью и прочностью, например, на цирконий-силикатные стекловолкна, которые характеризуются высокой термостабильностью и используются в качестве термозащиты космических кораблей, при тушении пожаров, а также для защиты от радиации [6—14]. Поэтому чрезвычайно важно понять особенности строения этих материалов и выявить возможные пути стабилизации активных кластеров в цирконий-силикатной матрице.

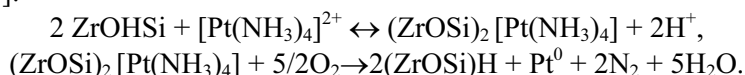
ЯМР является одним из самых информативных методов исследования строения стекла. Преимущества метода обусловлены возможностью определения строения локального окружения ядра на близких (1,5—3,0 Å, Si—O, Na—O) и средних (3,0—10,0 Å, Si—Si, Si—Na, Na—Na) расстояниях для каждого отдельно взятого ядра, обладающего ядерным магнитным моментом, в нашем случае — для всех ядер, входящих в состав стекловолокон (^{29}Si , ^1H , ^{23}Na , ^{17}O , ^{91}Zr) [15]. Это позволяет получать подробную структурную информацию и контролировать изменения, происходящие при модифицировании СВК или при физико-химическом воздействии на него.

Значительное количество ЯМР работ по стеклам посвящено силикатным системам. Наиболее полно литература и сведения по данной тематике представлены в обзорах [15—20]. С появлением в 80-е годы высоких магнитных полей и техники сужения линий ЯМР спектроскопия твердого тела стала одним из важнейших методов исследования строения стекол. Для силикатных систем стало возможным определить: детальное строение структурных единиц каркаса SiO_4 [21—24]; распределение углов Si—O—Si в кремний-кислородной решетке [22, 25—34]; распределение немостикового кислорода в присутствии различных модификаторов [32—34]; распределение катионов щелочных и щелочноземельных металлов [15, 17, 33, 34]; выяснить структурообразующую роль и распределение переходных оксидов, таких, например, как Al_2O_3 [35—38], ZrO_2 [7, 9], а также структурную роль воды [39—54]; определить влияние выщелачивания [7, 35, 40, 42, 43, 46, 55] и т.д.

Работы по исследованию строения стекловолоконистых силикатных материалов методом ЯМР немногочисленны, среди них следует отметить [2, 56—58]. В этих работах исследовалось промышленное алюмосиликатное стекловолокно. Недавно появилась работа по исследованию магний-силикатных волокон [59], однако ЯМР исследования по сопоставлению строения массивного стекла и волокон на его основе авторам статьи неизвестны. Поэтому представлялось важным проследить весь путь формирования стекловолоконистых носителей от исходного массивного стекла, полученных из него стекловолокон, выщелоченных стекловолокон и катализаторов на их основе для силикатной системы и для силикатной системы, модифицированной цирконием. Часть данного исследования, касающаяся исследования строения силикатного и цирконий-силикатного каркаса, была опубликована ранее [60]. В данной работе основное внимание обращено на OH—H₂O домены в стекловолокне и на их роль в приготовлении катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны стекла и стекловолокна с цирконием и без циркония, приготовленные в НПК-ТЕРМ (Зеленоград, Россия). Исходное стекло и стекло, модифицированное цирконием, имеют состав, %: SiO_2 — 76, Na_2O — 24 и SiO_2 — 67, ZrO_2 — 9, Na_2O — 24. Было прослежено строение стекловолокон на всех стадиях приготовления, начиная от исходных массивных стекол (С), затем стекловолокон, диаметром 7—10 мкм (СВ), затем выщелоченных стекловолокон (ВСВ) и катализаторов на их основе (СВК). Вытягивание волокон и выщелачивание проводили в НПК-ТЕРМ. Катализаторы готовились в лабораторных условиях, для этих целей использовалось выщелоченное стекловолокно. Введение платины осуществляли пропиткой выщелоченных цирконий-силикатных стекловолокон водным раствором $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при $T_{\text{комн}}$ с последующей сушкой и самовосстановлением платины при прокаливании на воздухе [1]:



Спектры ^1H и ^{23}Na ЯМР стекол, стекловолокон и катализаторов получены на спектрометре Avance (Bruker) в магнитном поле 9,4 Т. Резонансные частоты составляли 400 и 105,8 МГц для ^1H и ^{23}Na соответственно. Все спектры получены в условиях вращения образца под магическим углом (MAS), со скоростью 10 кГц, для чего использовали датчик с 4-мм ротором. Спектры были получены Фурье-преобразованием спада свободной индукции (ССИ), возбуждаемого одноимпульсной последовательностью. В случае ^1H экспериментов использовали $\pi/2$ импульс

5 мкс, для ^{23}Na — $\pi/12$ импульс 1 мкс. Количество накоплений составляло 1000 и 500 сканов для ^1H и ^{23}Na соответственно. В качестве внешних эталонов химических сдвигов использовали ТМС для ^1H и 0,1 М раствор NaCl в H_2O для ^{23}Na . Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Для исключения сигнала ротора в ^1H спектрах стекловолокон в тех же условиях записывали ССИ пустого ротора, затем вычитали его из ССИ ротор + образец.

Двумерные многоквантовые ^{23}Na ЯМР спектры получены с использованием методики 3Q MAS (triple quantum MAS). Применяли трехимпульсную фазочувствительную последовательность с Z-фильтром $mp3qzqf P_1-t_1-P_2-20\text{мкс}-P_2-acqu$. Неселективный возбуждающий импульс P_1 составлял 6 мкс при мощности передатчика 300 Вт. Время эволюции трехквантовой когерентности t_1 варьировали от 20 мкс до 2,8 мс. Импульс P_2 , преобразующий трехквантовую когерентность в одноквантовую, составлял 1,5 мкс при мощности передатчика 300 Вт. Низкомощный селективный π импульс P_2 длительностью 20 мкс использовали как нуль-квантовый фильтр. Двумерный спектр получали Фурье-преобразованием двумерного ССИ с последующим дополнительным поворотом оси F_1 .

Спектры 2D ^1H NOESY стекловолокон получены при помощи стандартной трехимпульсной последовательности $\pi/2-t_1-\pi/2-t_m-\pi/2-acqu$. Длительность $\pi/2$ импульса составляла 5 мкс. Время эволюции t_1 варьировали от 20 мкс до 12 мс. Значения периода смещения t_m указано в подписях к спектрам. Двумерный спектр получали Фурье-преобразованием двумерного ССИ.

Измерения времен T_2 проводили при помощи спин-эхо последовательности $\pi/2-\tau-\pi-\tau-acqu$. Длительность $\pi/2$ импульса составляла 5 мкс. Время τ варьировали от 10 до 300 мкс.

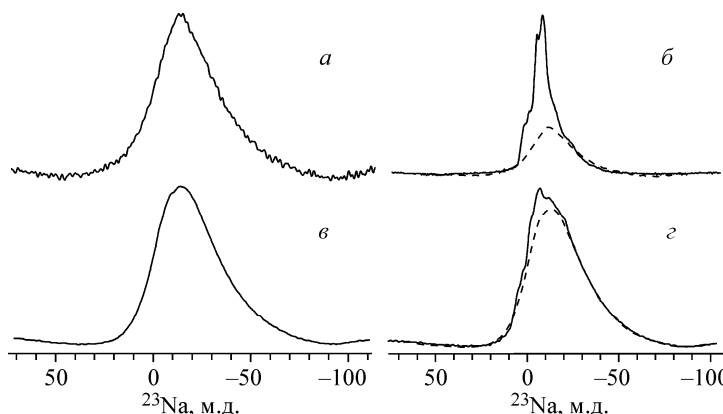
Спектры ^{29}Si ЯМР катализаторов получены на частоте 79,49 МГц. Скорость вращения образца составляла 5 кГц в датчике с 4-мм ротором. Использовали $\pi/2$ импульс 10 мкс. Количество накоплений составляло 500 сканов при задержке на релаксацию 20 с. В качестве внешнего эталона химических сдвигов использовали ТМС.

Неэмпирическую Ланжевеновскую молекулярную динамику проводили в приближении Борна—Оппенгеймера, используя изобарно-изотермический (NPT) ансамбль и баростат Паринелло—Рахмана. Периодическая область моделирования имела размер $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}$ и содержала несколько атомов Pt, случайным образом внедренных в структуру β -кristобалита, используемую в качестве стартовой. Шаг интегрирования по времени составлял 1—2 фс. Начальная структура "плавилась" при 3000—6000 К и ступенчатым образом "охлаждалась" до 300 К, используя 500—1000 временных шагов при каждой промежуточной температуре. Проводили оптимизацию конечной структуры. Все расчеты выполняли методом DFT/GGA PBE с использованием базиса плоских волн (ограничение по энергии в разложении по базису составляло 500 эВ) и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильта. Расчеты проводили в точке Γ зоны Бриллюэна. Геометрию считали оптимизированной, если силы, действующие на атомы, не превышали $0,02 \text{ эВ/\AA}$, отличие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало 10—4 эВ, а нескомпенсированные силы не становились менее $0,02 \text{ эВ/\AA}$. В итоге были получены внедренные в стекло нейтральные кластеры Pt, имеющие в составе от одного до семи атомов металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным [60], силикатное стекло сформировано из кремний-кислородных тетраэдров, образующих трехмерную сетку. Цирконий внедряется в кремний-кислородную решетку с формированием цирконий-кислородных октаэдров. Появление в кремний-кислородной решетке циркония с координационным числом 6 делает цирконий основным решеткообразователем, находящимся в узлах решетки в виде октаэдров (ZrO_6), связанных между собой кремний-кислородными тетраэдрами. Согласно ^{29}Si [60] и ^{23}Na ЯМР, в исходных стеклах наблюдается равномерное распределение натрия. Значительные изменения строения каркаса наблюдаются при формировании нити стекловолокна: кремний-кислородные полиэдры несколько "вытягиваются" (угол Si—O—Si увеличивается на 5° в немодифицированном стекле и на 2° в модифицированных стеклах), увеличивается степень ассоциации кремний-кислородных тетраэдров

Рис. 1. ^{23}Na MAS ЯМР спектры стекол и стекловолокон: С (а), СВ (б), С-Zr (в) и СВ-Zr (г). Штриховая линия — вклад исходного стекла



(возрастает доля Q^4) [60]. Изменения в строении каркаса сопровождаются частичным расстекловыванием волокна [2, 60]. Наиболее сильное расстекловывание имеет место на немодифицированном образце, менее всего подвергается расстекловыванию цирконий-силикатное стекло. В стекловолокне появляются вода и гидроксильные группы.

Исследование строения катионной подрешетки проводили методом ^{23}Na ЯМР. Спектры ^{23}Na MAS в массивном цирконий-силикатном стекле близки к спектрам натрия в немодифицированной системе, однако сигнал ЯМР несколько сдвинут в слабое поле и уширен (рис. 1). Такое изменение может быть связано с небольшим уменьшением C_Q и с увеличением статистического распределения по величине C_Q . С точки зрения строения стекла, данные по ^{29}Si и ^{23}Na MAS ЯМР позволяют предположить, что в модифицированном цирконием натрий-силикатном стекле натрий распределен более равномерно по сравнению с немодифицированным стеклом, при этом ближний порядок по натрию более неоднороден.

В спектрах ^{23}Na MAS ЯМР стекловолокон наблюдается широкая линия, характерная для стекла, и узкая линия с квадрупольным расщеплением второго порядка ($C_Q = 2$ МГц, $\eta_Q = 0,9$, $\delta_{\text{iso}} = 2$ м.д.). Широкая линия в стекловолокне несколько уже по сравнению со спектром массивного стекла, что, скорее всего, связано с изменением времен ядерной спиновой релаксации в присутствии воды, которая появляется в стекловолокнах (см. рис. 1). Появление узкой линии в спектре ^{23}Na MAS ЯМР указывает на частичное расстекловывание образца при формировании нити. По всей видимости, при вытягивании нити на ее поверхности идет взаимодействие натрия и CO_2 (из атмосферы) с образованием NaHCO_3 [61, 62], т.е. в стекле происходит уменьшение соотношения натрия к кремнию.

В дополнение к одномерным спектрам для уточнения состояния натрия были выполнены двумерные ^{23}Na 3QMAS ЯМР измерения (рис. 2). Как и следовало ожидать, спектры массивных стекол характеризуются одним широким сигналом, обусловленным статистическим распределением параметров тензоров химического сдвига и ядерного квадрупольного взаимодействия [63]. Причем для цирконийсодержащего стекла это распределение шире, что согласуется с одномерными экспериментами и, по-видимому, обусловле-

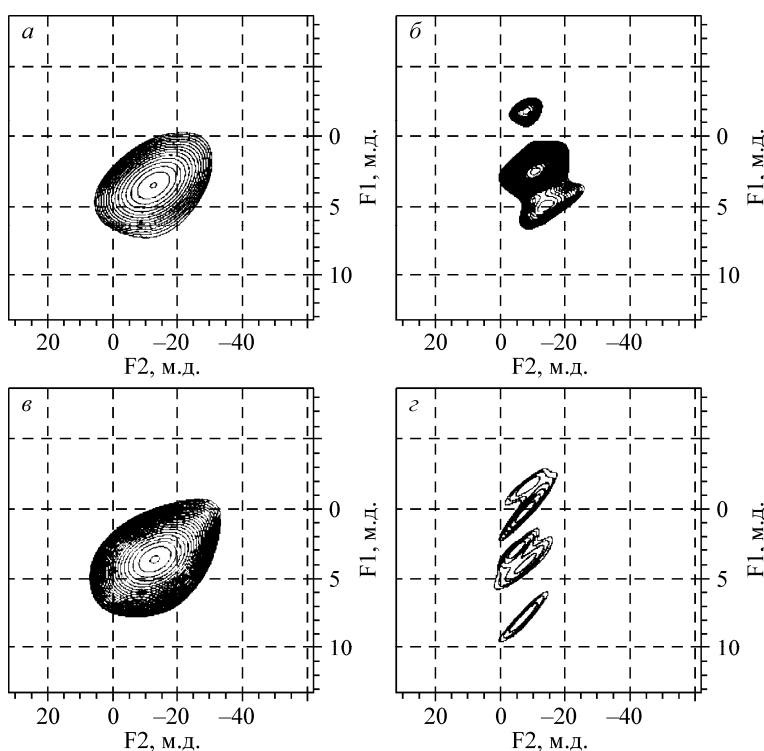


Рис. 2. ^{23}Na 3QMAS ЯМР спектры стекол: С (а), С-Zr (в); стекловолокон: СВ (б) и СВ-Zr (г)

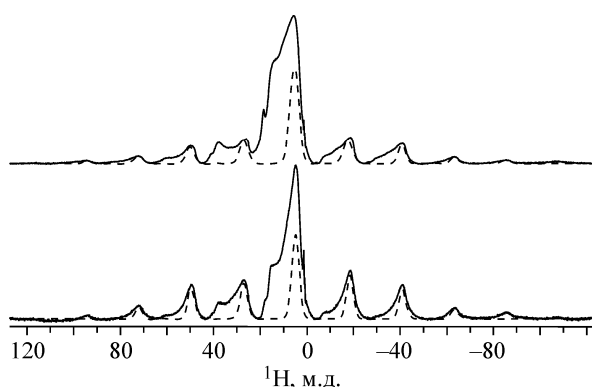


Рис. 3. ^1H MAS ЯМР спектры невыщелоченных стекловолокон: СВ (а) и СВ-Zr (б). Штриховой линией показаны боковые полосы воды

но более равномерным распределением натрия в модифицированном цирконием натрий-силикатном стекле по сравнению с немодифицированным стеклом. При этом ближний порядок по натрию более неоднороден. В ^{23}Na 3QMAS ЯМР спектрах стекловолокон проявляется до пяти сигналов, причем в случае циркония параметры ЯМР различаются сильнее (см. рис. 2). Наблюдаемые в одномерных спектрах узкие линии от NaHCO_3 и Na^+OH^- в двумерном эксперименте не проявляются из-за малой величины квадрупольной константы.

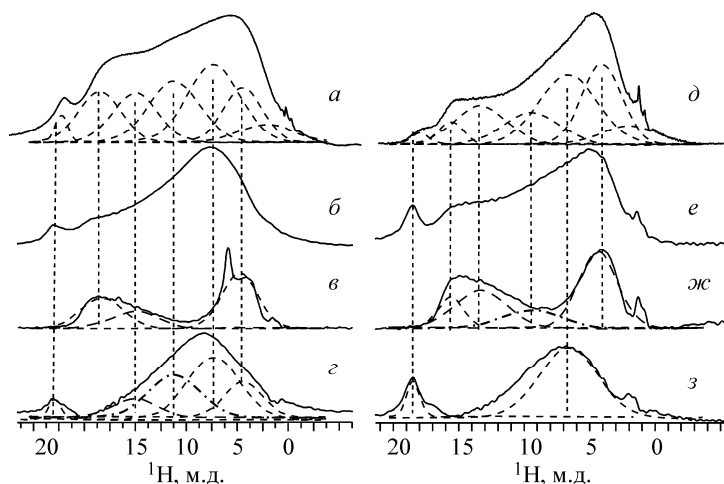
При вытягивании нити в стекловолокнах сорбируется из атмосферы значительное количество воды, достигающее ~6 вес. % в немодифицированном волокне и 2,7 вес. % в волокне, модифицированном цирконием. Вода может существовать в составе стекловолокон в виде изолированных молекул, в виде ОН-групп, координированных с гетероатомами, входящими в состав стекла (Si, Zr, Na), а также в виде водных кластеров, представляющих собой несколько молекул воды, связанных относительно прочными (3—4 ккал/моль) водородными связями [9, 39, 44, 45, 48, 49, 53, 64—73]. В исходном массивном стекле вода практически отсутствует. ^1H ЯМР спектры стекловолокна достаточно сложны и характеризуются суперпозицией целого ряда линий. Для разделения линий была проведена последовательная дегидратация стекловолокон в вакууме при 20, 250 и 450 °С, что позволило выделить в спектрах три группы линий (рис. 3 и 4).

Линии в слабом поле (18,6, 15,3 и 9,9 м.д.) появляются в ^1H MAS ЯМР спектрах стекловолокон, содержащих натрий.

Согласно литературным данным [47, 54, 65, 74], линии в слабом поле (15,3 и 9,9 м.д.) появляются в ^1H MAS ЯМР спектрах стекол, содержащих натрий (щелочной или щелочноземельный металл), а химический сдвиг порядка 15 м.д. соответствует длинному расстоянию между кислородом и протоном (т.е. ОН-группы с более кислым протоном) [15, 47, 54, 65, 68, 71, 74—81]. Из-за неупорядоченности решетки в стекле имеет место распределение по силе связи. В работе [65] представлена эмпирическая зависимость между химическим сдвигом и водородной связью $d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$, полученная из корреляции ИК и ^1H MAS ЯМР данных для различных стекол:

$$\delta_{\text{iso}} = 79,05 - 25,5 \cdot d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}). \quad (1)$$

Строго говоря, химический сдвиг должен быть обратно пропорционален энергии поляризации связи и, следовательно, длине связи, но эмпирические корреляции, предполагающие прямую пропорциональность, давали неплохое сов-



падения, давали неплохое сов-

Рис. 4. ^1H MAS ЯМР спектры невыщелоченных стекловолокон, вакуумированных при разных температурах. СВ исходный (а), СВ вакуумирован при 20 °С (б), СВ 250 °С (в), разность спектров (б) и (в) — (в), СВ-Zr исходный (д), СВ-Zr вакуумирован при 20 °С (е), СВ-Zr 250 °С (ж), разность спектров (е) и (ж) — (з). Штрихом показано разложение на индивидуальные линии

Т а б л и ц а 1

¹H ЯМР параметры для невыщелоченных стекловолокон

Стекловолокно	δ, м.д.	Отн. интенсивность, %	d(O—H...O), Å	r _{O...H} , Å	
CB-Zr, 20 °C	18,53	5	2,373	1,291	NaHCO ₃
	15,54	12	2,491	1,407	[Si—OH---O—Na ⁺]
	12,89	9	2,595	1,530	(Na ⁺ в H ₂ O)
	9,73	24	2,718	1,708	(Na ⁺ в H ₂ O)
	6,64	22	2,840	1,926	OH...H ₂ O
	4,31	28	2,931	2,132	H ₂ O
CB-Zr, 250 °C	15,42	14	2,495	1,413	[Si—OH---O—Na ⁺]
	13,18	26	2,583	1,516	(Na ⁺ в H ₂ O)
	9,77	15	2,717	1,705	(Na ⁺ в H ₂ O)
	6,64	6	2,840	1,926	OH...H ₂ O
	4,39	33	2,928	2,124	H ₂ O
	3,22	7	2,974	2,244	Si—OH
CB-Zr, 450 °C	15,24	19	2,502	1,420	[Si—OH---O—Na ⁺]
	12,57	23	2,607	1,546	(Na ⁺ в H ₂ O)
	8,89	10	275,1	1,762	(Na ⁺ в H ₂ O)
	—	—	—	—	OH...H ₂ O
	4,45	36	2,925	2,118	H ₂ O
CB, 20 °C	18,60	2	2,371	1,288	NaHCO ₃
	15,60	14	2,488	1,405	[Si—OH---O—Na ⁺]
	12,81	15	2,598	1,535	(Na ⁺ в H ₂ O)
	9,73	20	2,720	1,710	(Na ⁺ в H ₂ O)
	6,64	27	2,841	1,929	OH...H ₂ O
	4,31	14	2,931	2,133	H ₂ O
	2,47	8	3,002	2,325	Si—OH
CB, 250 °C	15,26	20	2,502	1,419	[Si—OH---O—Na ⁺]
	12,84	19	2,596	1,533	(Na ⁺ в H ₂ O)
	9,80	12	2,716	1,703	(Na ⁺ в H ₂ O)
	4,41	36	2,927	2,123	H ₂ O
	2,92	13	2,86	2,279	Si—OH
CB, 450 °C	15,6	13	2,488	1,405	[Si—OH---O—Na ⁺]
	13,7	55	2,562	1,489	(Na ⁺ в H ₂ O)
	4,96	22	2,905	2,070	H ₂ O

падение для достаточно широкой области изменения химического сдвига [82] по формуле:

$$\delta H_{\text{iso}} = 4,65 / r_{\text{HB}} - 17,4, \quad (2)$$

где r_{HB} — расстояние (нм) Н---О, а не ОН---О. В наших расчетах мы использовали соотношения (1) и (2) (табл. 1, 2).

Совместный анализ ¹H и ²³Na спектров (после дегидратации) позволяет отнести линию на 18,6 м.д. к соединению NaHCO₃ [61, 83]. Линии 15,3 и 12 м.д. могут быть отнесены к длинному расстоянию О---Н (т.е. к ОН-группе с более кислым протоном [Si—OH---O—Na⁺]). Линии 9,9 и 6,5 м.д. первыми исчезают при дегидратации с началом вакуумирования при комнатной температуре. Очевидно, что эти линии соответствуют воде (см. рис. 4). Поскольку линия

¹H ЯМР параметры выщелоченных стекловолокон

Стекловолокно	δ, м.д.	Отн. инт, %		Стекловолокно	δ, м.д.	Отн. инт, %	
BCB	6,78	38	ОН...H ₂ O	BCB—Zr	6,98	56	ОН...H ₂ O
	4,56	46	H ₂ O		4,97	28	H ₂ O
	3,54	10	Si—OH—Si		3,62	11	Si—OH—Si
	2,32	6	Si—OH		2,53	5	Si—OH
CB—250 °C	6,83	24	ОН...H ₂ O	BCB—Zr—250 °C	6,98	16	ОН...H ₂ O
	4,72	37	H ₂ O		4,97	31	H ₂ O
	3,53	32	Si—OH—Si		3,62	24	Si—OH—Si
	2,32	7	Si—OH		2,53	28	Si—OH
BCB—450 °C	6,81	8	ОН...H ₂ O	BCB—Zr—450 °C	—	16	ОН...H ₂ O
	4,37	13	H ₂ O		4,97	31	H ₂ O
	2,89	41	Si—OH—Si		3,62	24	Si—OH—Si
	2,15	38	Si—OH		2,35	28	Si—OH

9,9 м.д. появляется только в присутствии натрия, эту линию можно отнести к NaOH частицам (Na^+ в H_2O), а линию 6,5 м.д. — к водородно-связанной воде. Такое отнесение согласуется с литературными данными [41], согласно которым линия 11 м.д. появляется только в стеклах с высокой концентрацией натрия и, соответственно, приписывается к NaOH частицам (Na^+ в H_2O). Третья группа линий (с химическими сдвигами от 0 до 5 м.д.) соответствует гидроксильным группам, присутствующим в стекле, которые слабо связаны водородными связями и молекулярной водой.

При отнесении линий во внимание принимали также интенсивность боковых полос (см. рис. 3). Ближайшие боковые полосы линии 18,6 м.д. возрастают по интенсивности в слабом поле и быстро затухают по интенсивности в слабом и сильном поле. Такое поведение боковых полос указывает на асимметрию линии, на малое диполь-дипольное уширение и на то, что форма линии обусловлена в основном анизотропией химического сдвига. Линия 15,3 м.д. несколько шире, но ее боковые полосы также быстро падают по интенсивности. С уменьшением содержания воды в стекловолокне (6,4 % для простого CB и 2,4 % для стекловолокна, модифицированного цирконием CB-Zr) интенсивность линии 15,3 м.д. падает, а интенсивность линии 18,6 м.д. коррелирует с содержанием NaHCO_3 (по ^{23}Na спектрам). Эти результаты совместно с литературными данными позволяют отнести линию 18,6 м.д. соединению NaHCO_3 , а линию 15,3 м.д. к OH-группам с более кислым протоном.

Суммируя изложенное, линия на 18,6 м.д. была отнесена к соединению NaHCO_3 [61]. Линии на 15,3 и 12 м.д. были отнесены к гидроксильным группам с большим расстоянием O—H (т.е. OH группы с более кислым протоном [Si—OH---O—Na^+]).

Линии на 9,9 и 6,5 м.д. отнесены к воде: поскольку линия на 9,9 м.д. появляется только в присутствии натрия, можно предположить, что это Na^+ в H_2O , а линия на 6,5 м.д. соответствует водородно-связанной воде.

Третья группа сигналов (диапазон сдвигов 0÷5 м.д.) относится к присутствующим в исходном материале гидроксильным группам, связанным относительно слабой водородной связью, и к молекулярной воде.

На рис. 4 показано соотношение между различными OH-группами в волокне без модифицирующих добавок и в цирконийсодержащем стекловолокне. Видно, что в циркониймодифицированных стекловолокнах значительно меньше доля водородно-связанной воды вблизи натрия.

Для обнаружения обмена между различными протонами была использована ¹H NOESY (гомоядерная корреляция по дипольному взаимодействию) спектроскопия [74, 84]. Наличие или отсутствие кросс-пиков свидетельствует о наличии или об отсутствии обмена. На рис. 5 показан ¹H NOESY спектр невыщелоченного цирконий-силикатного стекловолокна. Отсутст-

Рис. 5. ^1H NOESY спектр невыщелоченного цирконий-силикатного стекловолокна. Время смешения 900 мкс

вие кросс-пиков указывает на отсутствие обмена при времени наблюдения до 900 мкс (время смешения 900 мкс). Интересно отметить отсутствие обмена различных групп не только между собой, но и с водой. Объяснение этого эффекта, по-видимому, следует искать в структуре стекловолокна. Вероятнее всего, области "включения" воды (гидроксильных групп) изолированы друг от друга и не участвуют в обмене.

Для приготовления катализаторов используют выщелоченные стекловолокна, поэтому следующий важный момент в понимании механизма закрепления активного компонента состоит в выяснении распределения протонов в выщелоченных стекловолокнах, поскольку, по-видимому, именно гидроксильные группы ответственны за это взаимодействие.

После выщелачивания содержание воды в стекловолокнах увеличивается до 14,8 % на немодифицированном волокне и до 18 % на волокне с Zr. По сравнению с невыщелоченными волокнами это увеличение более чем в 2 раза превышает содержание воды в немодифицированном образце и более чем в 6 раз в модифицированных волокнах. Увеличение содержания воды должно приводить к значительной деполимеризации волокна, т.е. к увеличению отношения Q^3/Q^4 в спектрах ^{29}Si MAS, однако происходит обратный процесс — возрастание доли Q^4 , что указывает на полимеризацию решетки [60].

Увеличение содержания воды в выщелоченных стекловолокнах значительно увеличивает интенсивность ^1H MAS ЯМР сигналов. В ^1H MAS ЯМР спектрах всех выщелоченных стекловолокон наблюдаются две линии на 6,2 и 3,8 м.д. Отнесение линий было проведено на основании изменений в спектрах, наблюдаемых при последовательном вакуумировании образцов при различных температурах от 20 до 450 °С (рис. 6 и 7). Линия на 6—6,9 м.д. значительно уменьшилась по интенсивности и практически исчезла при 450 °С, в то время как относительная интенсивность гидроксильных групп возросла в спектрах до 40 %.

Дополнительные эксперименты по H—D обмену и анализ интенсивности боковых полос в спектре MAS позволяют отнести линию со сдвигом 6,8 м.д. к молекулярной воде, связанной сильными водородными связями (в пользу этого говорят большая интенсивность боковых полос и обмен с D_2O). Линии со сдвигами 4,6 и 3,5 м.д. представляют собой молекулярную воду, находящуюся в обмене с гидроксильными группами. Линии 2,1 и 2,9 м.д. относятся к гидроксильным группам (доступным и недоступным для обмена). Профиль поведения OH-групп и H_2O показан на рис. 8. Видно, что при увеличении содержания циркония с температурой относительная доля водородно-связанных протонов становится больше в цирконийсодержащих волокнах [85].

С целью выяснения качественной характеристики доступности различных протонов был проведен эксперимент по ^2D — ^1H замещению. Поскольку резонансная частота дейтерия отличается от протонов, то в спектрах образцов после обмена исчезают компоненты, соответствующие замещенным группам. Предполагается, что эффективность обмена лимитируется лишь диффузионной доступностью тяжелой

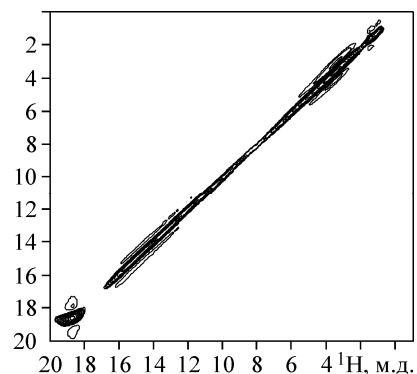
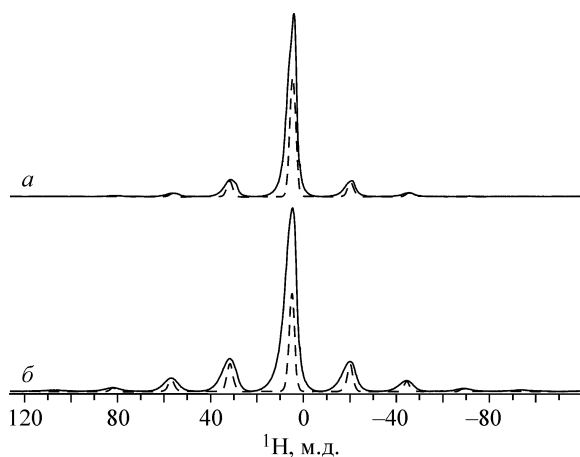


Рис. 6. ^1H MAS ЯМР спектры выщелоченных стекловолокон: ВСВ (а), ВСВ-Zr (б). Штриховой линией показан спектр воды



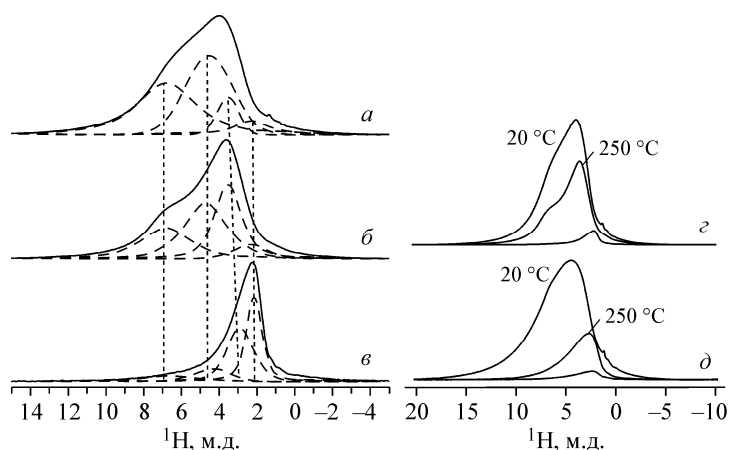


Рис. 7. ^1H MAS ЯМР спектры выщелоченных стекловолокон. Разложение ^1H ЯМР спектров VCB обработанных при различных температурах: 20 °C (а), 250 °C (б), 450 °C (в). Изменение интенсивностей и формы линий ^1H спектров стекловолокон обработанных при различных температурах VCB (з), VCB-Zr (д)

типов протонов для обмена. Напомним, что больше всего воды содержится именно в цирконий-силикатных волокнах (18 %), при этом вода распределена относительно равномерно. До выщелачивания самое равномерное распределение натрия наблюдалось именно на этом циркониевом образце. Видимо, при встраивании цирконий формирует достаточно прочный каркас, в котором равномерно распределяются небольшие кластеры воды, а жесткость каркаса делает все протоны доступными для обмена, в то время как в чистом волокне часть протонов капсулируется в стекле и не обменивается [57, 86].

Для выявления наличия обмена между различными протонами в выщелоченных стеклотканях была использована ^1H NOESY спектроскопия. На рис. 10 показаны ^1H NOESY спектры выщелоченного цирконий-силикатного стекловолокна. Отсутствие кросс-пиков указывает на

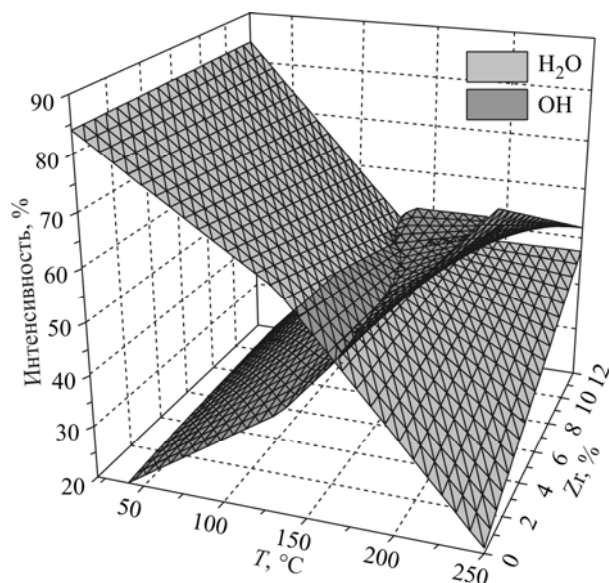


Рис. 8. Профиль OH-групп и H_2O в выщелоченных цирконий-силикатных стекловолоконках в зависимости от температуры и содержания циркония

воды к объемным порам стекловолокна. Эксперименты по обмену с D_2O показывают, что легко обмениваются протоны на 6,8 м.д., частично обмениваются протоны на 4,6 и 3,5 м.д. (рис. 9). Обмениваются и протоны концевых групп.

Интересно отметить, что на образце с цирконием нет преимущественного обмена какого-либо типа протонов, наблюдается просто уменьшение интенсивности линии, в то время как на немодифицированном образце медленнее всего обмениваются гидроксильные группы при 3,3—3,7 м.д. Равномерное замещение всех протонов на цирконий-силикатных волокнах говорит о равной доступности всех

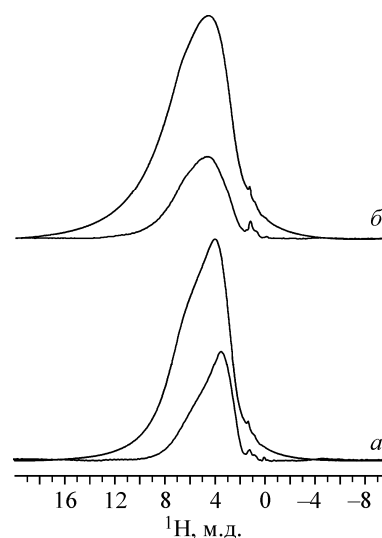
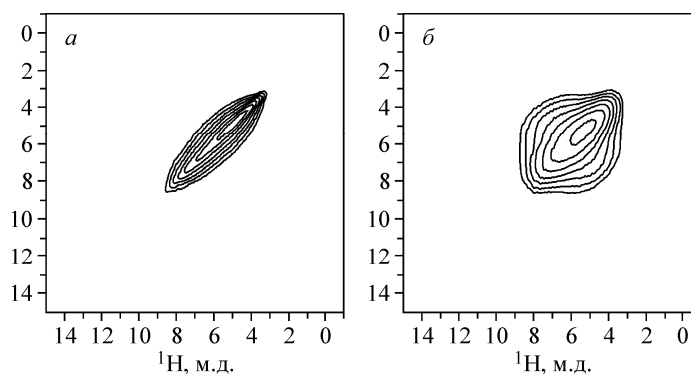


Рис. 9. ^1H MAS ЯМР спектры выщелоченных стекловолокон до (верхние спектры) и после (нижние спектры) $\text{H}-\text{D}$ обмена в D_2O : VCB (а), VCB-Zr (б)

Рис. 10. ^1H NOESY спектр выщелоченного цирконий-силикатного волокна с различными временами смешения: 20 мкс (а) и 900 мкс (б)



отсутствие обмена при временах смешения 20 мкс, а присутствие широкого сигнала при времени смешения 900 мкс указывает на наличие обмена при больших временах. Наличие медленного обмена является главным фактором, позволяющим закреплять активный компонент внутри стекловолокна. Более равномерное распределение гидроксильных групп в модифицированном стекловолокне также является гарантом равномерного распределения активного компонента.

Принимая во внимание результаты ^{29}Si MAS ЯМР и ^1H MAS ЯМР, можно утверждать, что после выщелачивания произошла значительная перестройка строения стекловолокна, увеличилась область высококонденсированных кремний-кислородных тетраэдров, увеличилось содержание молекулярной воды и гидроксильных групп. Это указывает на высокую неоднородность в строении волокон. Вытянутые цепочки из кремний-кислородных тетраэдров преимущественно типа Q^4 , по-видимому, сконцентрированы по центру, а сеть из тетраэдров Q^3-Q^4 — в приповерхностных слоях, с большим содержанием кластеризованной воды.

Сопоставление ^1H MAS ЯМР спектров модифицированных и немодифицированных стекловолокон показывает, что в Zr-модифицированных стекловолокнах распределение между различными типами протонов более равномерно, а сигнал от воды значительно слабее. После вакуумирования при 450°C доля концевых OH-групп также больше в модифицированном волокне. Это говорит о том, что, несмотря на перестройку волокна, после выщелачивания распределение протонов коррелирует с исходным распределением натрия в невыщелоченном волокне. По всей видимости, в Zr-модифицированных стекловолокнах области, содержа-

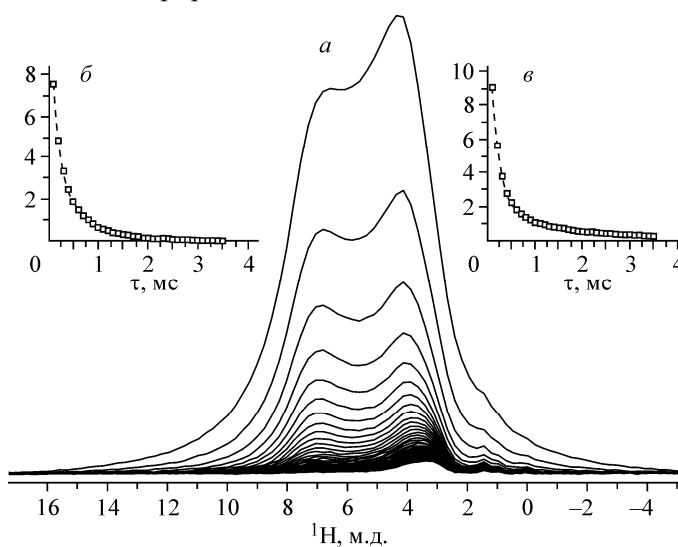
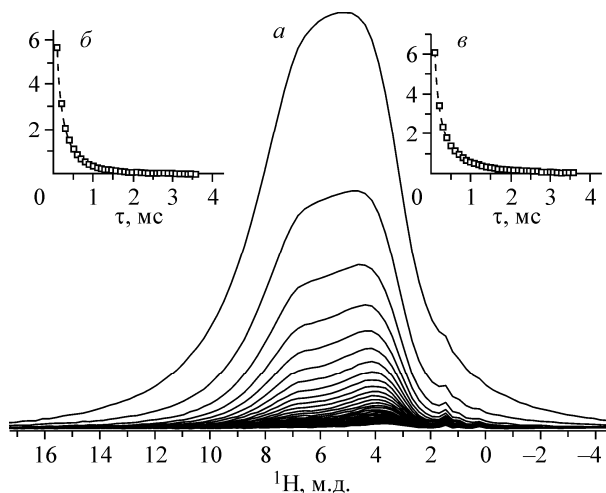


Рис. 11 (вверху). Измерение времен спиновой ^1H релаксации для ВСВ линий OH (в) и H_2O (б); а — спектры ^1H ЯМР ВСВ при различных временах τ в эхопоследовательности от 10^{-4} до $35 \cdot 10^{-4}$ (сверху вниз)

Рис. 12 (внизу). Измерение времен спиновой ^1H релаксации для ВСВ-Zr линий OH (в) и H_2O (б); а — спектры ^1H ЯМР ВСВ-Zr при различных временах τ в эхопоследовательности от 10^{-4} до $35 \cdot 10^{-4}$ (сверху вниз)



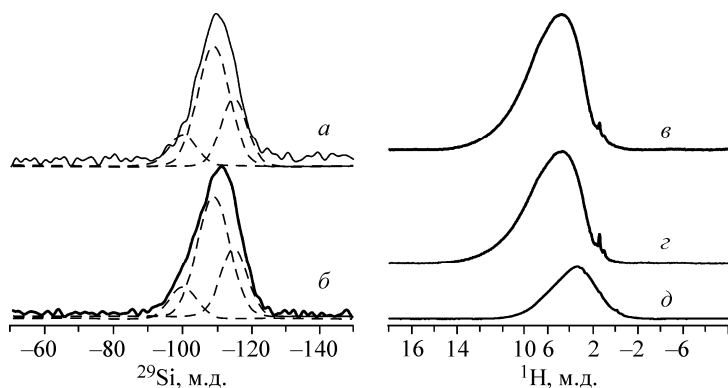


Рис. 13. ^{29}Si MAS ЯМР спектры ВСВ-Zr (а), после нанесения Pt (б). Штрихом показано разложение на Q^n . ^1H MAS спектры ВСВ-Zr (в), после нанесения Pt (г) и разностный спектр (места посадки Pt) (д)

более равномерное распределение. Н—D обмен говорит о равнодоступности различных протонов на модифицированном волокне.

Для оценки размеров ОН— H_2O доменов были проведены измерения времен релаксации T_2 для выщелоченного волокна без циркония и с цирконием [65]. Спектры ^1H ЯМР (рис. 11, 12) были разложены на две линии — ОН и H_2O . Для каждой линии были построены зависимости интенсивностей линии от времени эха τ , в каждом случае для описания использовали пару экспонент. Были получены следующие времена T_2 : для выщелоченного волокна без циркония 1,59 мс (для ОН), 0,68 мс (для H_2O); для выщелоченного волокна, модифицированного цирконием — 0,79 мс (для ОН) и 0,51 мс (для H_2O). Большая ширина линий в цирконий-силикатном стекловолкне указывает на меньший размер H_2O доменов в модифицированном волокне по сравнению с немодифицированным. Ширина линии позволяет определить размер доменов [87], так, в цирконийсодержащих волокнах средний радиус H_2O доменов составляет 20 Å и менее. Видимо, кластеры платины формируются именно в приповерхностных H_2O доменах.

КАТАЛИЗАТОРЫ

Спектры ^{29}Si , ^1H ЯМР исследовались на всех стадиях приготовления катализаторов и после их работы в условиях реакции. Анализ ЯМР спектров позволил сделать следующие выводы: при введении Pt в цирконий-силикатное стекло из водного раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с последующим самовосстановлением при прокаливании на воздухе согласно данным ^1H ЯМР наблюдается закрепление платины на мостиковых гидроксильных группах. В процессе прокаливании уменьшается общее содержание протонов, и, в соответствии с данными ^{29}Si ЯМР, уменьшается доля частиц Q^3 , аналогичный вывод следует и для Pd (рис. 13).

Для уточнения строения формирующихся в стекловолкне Pt кластеров и для оценки их активности были привлечены квантово-химические расчеты как в кластерном, так и в периодическом варианте. Структуры простого силикатного стекла с изолированным атомом Pt^0 и с кластером из трех атомов Pt^0 приведены на рис. 14 и 15 соответственно.

Оценка реакционной способности Pt^0 показывает, что она существенно зависит от размера кластера. Были исследованы модели, содержащие кластеры Pt размером от одного до семи атомов. Диссоциация воды энергетически невыгодна в случае кластера из одного атома Pt и кластеров, состоящих из семи или более атомов металла. Напротив, трехъядерный кластер Pt является наиболее активным в диссоциации H_2O . Не было обнаружено существенного взаимодействия между H_2 и модельными кластерами Pt. Отметим, что для Pt размерный эффект в реакции диссоциации связи О—Н в молекуле воды еще недостаточно исследован. Так, он наблюдался ранее в системе Pt/CeO₂(111) [5], для которой кластеры Pt, состоящие из восьми и более атомов Pt, становились неактивными, что хорошо коррелирует с результатами наших расчетов.

ВЫВОДЫ

^{23}Na и ^1H ЯМР данные совместно с результатами нашей предыдущей работы [60] показывают, что процесс формирования волокна сопровождается значительной перестройкой структуры стекла. В стекловолкне появляются вода и гидроксильные группы, увеличивается

степень ассоциации кремний-кислородных тетраэдров (возрастает доля Q^4) [60], и это при том, что присутствие воды, напротив, должно сопровождаться дополнительной деполимеризацией решетки (поскольку в присутствии воды доля Q^3 определяется отношением $(Na^+ + H^+)/Si$). Кроме того, имеет место частичное расстеклование образца (данные ^{23}Na ЯМР). Молекулярная вода присутствует как вблизи натрия, так и кремния, при этом формируются кислые протоны (длинная связь $H-O$ вблизи Na), образуются водородные связи различной силы как между молекулами воды, так и с гидроксильными группами силикагеля, отсутствует обмен между различными протонами. Столь "противоречивые" изменения в строении стекловолокон можно объяснить лишь неоднородностью строения волокна. Формируются области (домены) с более плотной и менее плотной упаковкой. По всей видимости, в центре формируется обедненная натрием область конденсированных "вытянутых вдоль нити" кремний-кислородных тетраэдров Q^4 , ближе к поверхностным слоям концентрация натрия возрастает, и в приповерхностных слоях имеет место частичное расстеклование. В этом

же направлении, по-видимому, изменяется и содержание протонов (практическое отсутствие протонов в центре и увеличение содержания в приповерхностных слоях). В результате распределение натрия становится более неоднородным, в приповерхностных слоях возрастает концентрация натрия, в центре, напротив, формируются кремний-обогащенные области. Полученные данные важны для понимания механизма выщелачивания. Следует отметить и различия в строении волокон в присутствии модифицирующих добавок: так доля Q^4 в немодифицированном стекловолкне возрастает почти в 2 раза по сравнению с массивным стеклом, в то время как в волокне, модифицированном цирконием, она увеличивается лишь в 1,2 раза. В присутствии циркония мало меняются и сами параметры стекла, распределение натрия становится более равномерным, и стекло почти не расстекловывается. Более равномерно и распределение воды в образце с цирконием (в области 4 м.д. увеличивается доля воды, связанной с решеткой). В целом следует отметить, что в присутствии циркония стекловолкна более стабильны по отношению к расстеклованию и менее дефектны. По-видимому, шестикоординированный цирконий выступает теперь в качестве решеткообразователя. После выщелачивания, несмотря на некоторую перестройку волокна, распределение протонов повторяет распределение натрия, за исклю-

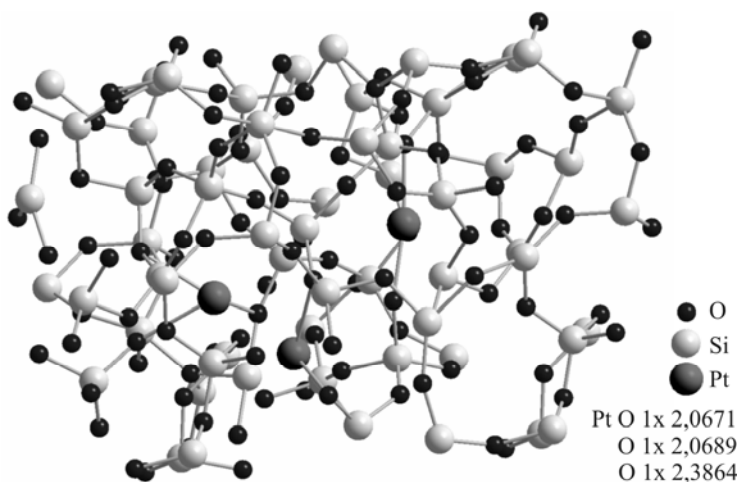


Рис. 14. Структура простого силикатного стекла с изолированным атомом Pt^0 , показан Pt^0 центр, который взаимодействует с тремя мостиковыми атомами кислорода (указаны расстояния до атомов кислорода)

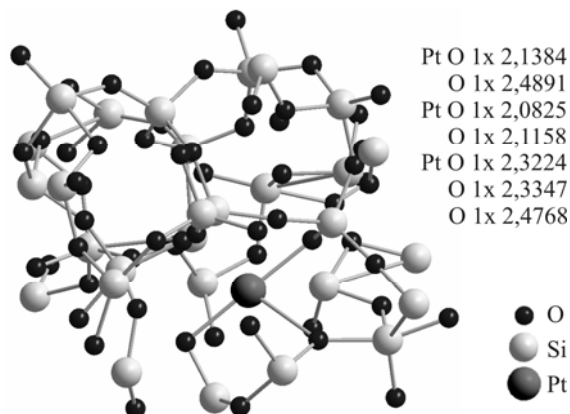


Рис. 15. Структура простого силикатного стекла с кластером из трех атомов Pt^0 , показан кластер Pt^0 , два атома Pt^0 в кластере взаимодействуют с двумя мостиковыми атомами кислорода, один — с тремя (указаны расстояния до атомов кислорода)

чением того, что теперь все протоны сконцентрированы ближе к поверхности и участвуют в медленном обмене.

В ходе пропитки выщелоченного цирконий-силикатного стекла растворами тетрааммиаката платины катионы Pt диффундируют в объем стекломатрицы и заменяют протоны мостиковых гидроксильных групп. В результате активный компонент в количестве порядка сотых долей процента стабилизируется в высокодисперсном состоянии (кластеры или отдельные ионы) и локализуется в периферийных слоях стекловолокон на глубине до 100 Å. При восстановлении таких дисперсных кластеров образуются кластеры Pt⁰, Pd⁰ достаточно малых размеров, вплоть до изолированных атомов Pt⁰ и Pd⁰. Теоретические расчеты показывают, что активность кластеров Pt⁰ зависит от их ядерности.

Авторы благодарят В.В. Терских, Е.А. Паукштиса, Б.С. Бальжинимаева за поддержку исследований и полезные обсуждения. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00482, а также Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8429.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Bal'zhinimaev B.S. // Kinet. Catal. – 2001. – **42**, N 6. – P. 837.
2. Simonova L.G., Barelko V.V., Paukshtis E.A., Lapina O.B., Terskikh V.V., Zaikovskii V.I., Bal'zhinimaev B.S. // Kinet. Catal. – 2001. – **42**, N 6. – P. 828.
3. Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Chernyshov A.F., Chumachenko V.A., Bal'zhinimaev B.S. // Kinet. Catal. – 2002. – **43**, N 1. – P. 61.
4. Bal'zhinimaev B.S., Barelko V. V., Suknev A.P., Paukshtis E.A., Simonova L.G., Goncharov V.B., Kirillov V.L., Toktarev A. V // Kinet. Catal. – 2002. – **43**, N 4. – P. 542.
5. Bal'zhinimaev B.S., Simonova L.G., Barelko V. V., Toktarev A. V., Zaikovskii V.I., Chumachenko V.A. // Chem. Eng. J. – 2003. – **91**, N 2—3. – P. 175.
6. Galois L., Pélegrin E., Arrio M.-A., Ildefonse P., Calas G., Ghaleb D., Fillet C., Pacaud F. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – **82**, N 8. – P. 2219.
7. Angeli F., Charpentier T., Gaillard M., Jollivet P. // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – **354**, N 31. – P. 3713.
8. Balmer M.L., Eckert H., Das N., Lange F.F. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1996. – **79**, N 2. – P. 321.
9. Lin Z., Rocha J., Ferreira P., Thursfield A., Agger J.R., Anderson M.W. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, N 6. – P. 957.
10. Zhu J., Lin Z., Yan Z., Huang Y. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **461**, N 4—6. – P. 260.
11. Choy J.H., Yoon J.B., Jung H., Park J.H. // J. Por. Mater. – 2004. – **11**, N 3. – P. 123.
12. Lin Z., Rocha J. // Microporous Mesoporous Mater. – 2004. – **76**, N 1—3. – P. 99.
13. Armelao L., Gross S., Muller K., Pace G., Tondello E., Tsatsgeev O., Zattin A. // Chem. Mater. – 2006. – **18**, N 25. – P. 6019.
14. Rodriguez Avendano R.G., De los Reyes J.A., Montoya J.A., Viveros T. // Superficies y vacio. – 2006. – **19**, N 2. – P. 1.
15. Eckert H. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 1992. – **24**. – P. 159.
16. Kirkpatrick R.J. in: Spectroscopic methods in mineralogy and geology (Reviews in Mineralogy) / ed. Hawthorne F.C. Mineralogical Society of America, 1988. – **18**. – P. 341.
17. Eckert H., Elbers S., Epping J.D., Janssen M., Kalwei M., Strojek W., Voigt U., Klinowski J. Topics in Current Chemistry. – Berlin, New York: Springer, 2005. – **246**. – P. 195.
18. MacKenzie K.J.D., Smith M.E. in: Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials / ed. Cahh W.R. – Oxford: Pergamon, – 2002. – **6**.
19. Mysen B., Richet P. Development in Geochemistry. — Amsterdam—Boston—London—New York—Oxford—Paris—San Diego—Singapore—Sydney—Tokyo: Elsevier, 2005. – **10**.
20. Stebbins J. in: Solid State NMR spectroscopy. Principles and Applications / ed. Duer M.J. Blackwell Science, 2002. – P. 391.
21. Engelhardt G., Michel D. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. — NY: John Wiley&Sons, 1987.
22. Thomas J.M., Klinowski J., Ramdas S., Hunter B.K., Tennakoon D.T.B. // Chem. Phys. Lett. – 1983. – **102**, N 2—3. – P. 158.

23. *Stebbins J.F., Murdoch J.B., Schneider E., Carmichael I.S.E., Pines A.* // *Nature*. – 1985. – **314**, N 6008. – P. 250.
24. *Magi M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.R.* // *J. Phys. Chem.* – 1984. – **88**, N 8. – P. 1518.
25. *Engelhardt G., Radeglia R.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – **108**, N 3. – P. 271.
26. *Smith J. V., Blackwell C.S.* // *Nature*. – 1983. – **303**. – P. 223.
27. *Dupree E., Pettifer R.F.* // *Nature*. – 1984. – **308**. – P. 523.
28. *Sternberg U.* // *Mol. Phys.* – 1988. – **63**, N 2. – P. 249.
29. *Pettifer R.F., Dupree R., Farnan I., Sternberg U.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1988. – **106**, N 1–3. – P. 408.
30. *Gladden L.F., Carpenter T.A., Elliott S.R.* // *Phil. Mag. B*. – 1986. – **53**, N 4. – P. L81.
31. *Brinker C.J., Kirkpatrick R.J., Tallant D.R., Bunker B.C., Montez B.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1988. – **99**, N 2–3. – P. 418.
32. *Geissberger A.E., Bray P.J.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1983. – **54**, N 1–2. – P. 121.
33. *Huang C.D., Cormack A.N.* // *J. Chem. Phys.* – 1990. – **93**, N 11. – P. 8180.
34. *Farnan I., Grandinetti P.J., Baltisberger J.H., Stebbins J.F., Werner U., Eastman M.A., Pines A.* // *Nature*. – 1992. – **358**, N 6381. – P. 31.
35. *Tsomaia N., Brantley S.L., Hamilton J.P., Pantano C.G., Mueller K.T.* // *Am. Mineral.* – 2003. – **88**, N 1. – P. 54.
36. *Chan J.C.C., Ohnsorge R., Meise-Gresch K., Eckert H., Holand W., Rheinberger V.* // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**, N 11. – P. 4198.
37. *Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1991. – **127**, N 1. – P. 53.
38. *Muller D., Gessner W., Samoson A., Lippmaa E., Scheler G.* // *Dalton Trans.* – 1986, N 6. – P. 1277.
39. *Mysen B.O., Cody G.D.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2004. – **68**, N 24. – P. 5113.
40. *Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2006. – **70**, N 10. – P. 2577.
41. *Cody G.D., Mysen B.O., Lee S.K.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2005. – **69**, N 9. – P. 2373.
42. *Padro D., Schmidt B.C., Dupree R.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2003. – **67**, N 8. – P. 1543.
43. *Carroll S.A., Maxwell R.S., Bourcier W., Martin S., Hulsey S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – **66**, N 6. – P. 913.
44. *Oglesby J. V., Zhao P.D., Stebbins J.F.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – **66**, N 2. – P. 291.
45. *Nishida T., Oku H.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – **253**, N 2. – P. 303.
46. *Hamilton J.P., Brantley S.L., Pantano C.G., Criscenti L.J., Kubicki J.D.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2001. – **65**, N 21. – P. 3683.
47. *Robert E., Whittington A., Fayon F., Pichavant M., Massiot D.* // *Chem. Geol.* – 2001. – **174**, N 1–3. – P. 291.
48. *Schmidt B.C., Riemer T., Kohn S.C., Holtz F., Dupree R.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2001. – **65**, N 17. – P. 2949.
49. *Xue X., Kanzaki M.* // *J. Phys. Chem.* – 2001. – **105**, N 17. – P. 3422.
50. *Hamilton J.P., Pantano C.G., Brantley S.L.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – **64**, N 15. – P. 2603.
51. *Zeng Q., Nekvasil H., Grey C.P.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – **64**, N 5. – P. 883.
52. *Xue X., Masami K.* // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2007. – **31**. – P. 10.
53. *Ollier N., Concas G., Panczer G., Champagnon B., Charpentier T.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2003. – **328**, N 1–3. – P. 207.
54. *Kuemmerlen J., Merwin L.H., Sebald A., Keppler H.* // *J. Phys. Chem.* – 1992. – **96**, N 15. – P. 6405.
55. *Hamilton J.P., Pantano C.G.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1997. – **222**. – P. 167.
56. *Bal'zhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Lapina O.B., Suknev A.P., Kirillov V.L., Mikenin P.E., Zagoruiko A.N.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2010. – **175**. – P. 43.
57. *Romanenko K. V., Lapina O.B., Simonova L.G., Fraissard J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – **5**. – P. 2686.
58. *Fry R.A., Tsomaia N., Pantano C.G., Mueller K.T.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – **125**, N 9. – P. 2378.
59. *Stebbins J.F., Kim N., Andrejczak M.J., Boymel P.M., Zaitos B.K.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2009. – **92**, N 1. – P. 68.
60. *Lapina O.B., Khabibulin D.F., Terskikh V. V.* // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2011. – **39**, N 3–4. – P. 47.
61. *Rowles M.R., Hanna J.V., Pike K.J., Smith M.E., O'Connor B.H.* // *Appl. Magn. Reson.* – 2007. – **32**. – P. 663.
62. *Glazneva T.S., Kaichev V.V., Paukshtis E.A., Khabibulin D.F., Lapina O.B., Bal'zhinimaev B.S., Zhurba E.N., Lavrinovich I.A., Gavrikova I.N., Shumskii V.I., Trofimov A.N.* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2012. – **358**, N 8. – P. 1053.

63. *Ai X., Deng F., Dong J., Chen L., Ye C.* // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**, N 36. – P. 9237.
64. *Menard O., Advocat T., Ambrosi J.P., Michard A.* // Appl. Geochem. – 1998. – **13**, N 1. – P. 105.
65. *Eckert H., Yesinowski J.P., Silver L.A., Stolper E.M.* // J. Phys. Chem. – 1988. – **92**, N 7. – P. 2055.
66. *Lippmaa E., Samoson A., Magi M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**, – P. 1730.
67. *Stebbins J.F., Du L.-S., Kroeker S., Neuhoff P., Rice D., Frye J., Jakobsen H.J.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2002. – **21**, N 1–2. – P. 105.
68. *Zavelski V.O., Salova T.P., Epelbaum M.B.* // Geochemistry. – 1999. – **2**, – P. 218.
69. *Dirken P.J., Kentgens A.P.M., Nachtegaal G.H., Vandereerden A.M.J., Jansen J.B.H.* // Amer. Mineral. – 1995. – **80**, N 1–2. – P. 39.
70. *Kohn S.C., Dupree R., Smith M.E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – **53**, N 11. – P. 2925.
71. *Kohn S.C., Dupree R., Smith M.E.* // Nature. – 1989. – **337**, N 6207. – P. 539.
72. *Kohn S.C., Smith M.E., Dirken P.J., Van Eck E.R.H., Kentgens A.P.M., Dupree R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1998. – **62**, N 1. – P. 79.
73. *Malfait W.J., Xue X.Y.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2010. – **37**, N 3–4. – P. 60.
74. *Schaller T., Sebald A.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 1995. – **5**, N 1. – P. 89.
75. *Zeng Q., Nekvasil H., Grey C.P.* // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, N 35. – P. 7406.
76. *Eckert H., Yesinowski J.P., Stolper E.M.* // Solid State Ionics. – 1989. – **32**, N 3. – P. 298.
77. *Eckert H., Yesinowski J.P., Stolper E.M., Stanton T.R., Holloway J.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – **93**, N 1. – P. 93.
78. *Chuang I.S., Maciel G.E.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 16. – P. 3052.
79. *Storek W., Peuker C., Geibler H.* // Glass Sci. Technol. – 2000. – **73**, N 12. – P. 373.
80. *Bray P.J., Holupka E.J.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – **67**, N 1–3. – P. 119.
81. *Eckert H.* // Berichte Der Bunsen-Gesellschaft. – 1990. – **94**, N 10. – S. 1062.
82. *Brunner E., Sternberg U.* // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 1998. – **32**. – P. 21.
83. *Koller H., Engelhardt G., Kentgens A.P.M., Sauer J.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 6. – P. 1544.
84. *Trebosc J., Wiench J.W., Huh S., Lin V.S.Y., Pruski M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 9. – P. 3057.
85. *Malfait W.J., Xue X.Y.* // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2010. – **74**, N 2. – P. 719.
86. *Chuang I.S., Kinney D.R., Maciel G.E.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, N 19. – P. 8695.
87. *Zavelsky V.O., Salova T.P., Epelbaum M.B., Bezmen N.I., Zavelskaya L.N.* // Phys. Chem. Glasses. – 2000. – **41**, N 4. – P. 182.