

УДК 541.183 + 535.27

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. М. БОБОНИЧ, М. А. ПИОНТКОВСКАЯ, А. М. ЕРЕМЕНКО,
О. М. ТАРАНУХА, И. Е. НЕЙМАРК, П. Н. ГАЛИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕСТ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНОВ Mn^{2+}
В ПОЛИКАТИОННЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТА ТИПА Y МЕТОДАМИ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И Э.П.Р.**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 II 1972)

Адсорбционные и каталитические свойства синтетических цеолитов в основном зависят от природы компенсирующих ионов. У цеолитов типа фожазита обменные катионы располагаются в различных кристаллографических позициях: в гексагональных призмах, соединяющих кубооктаэдры (S_I), в плоскости шестичленных входных окон в кубооктаэдры (S_{II}) и на стенках больших полостей, координируя с четырьмя атомами кислорода (S_{III}) (¹). Как показали наши опыты (²) и опыты других авторов (³), процесс дегидратации цеолитов вызывает миграцию ионов из одних кристаллографических мест в другие.

Мы использовали методы люминесцентной спектроскопии и э.п.р. для определения мест локализации компенсирующих ионов у поликатионных форм фожазитов после их дегидратации. Исследования проводили на цеолитах, содержащих, наряду со щелочными и щелочноземельными катионами, ионы двухвалентного марганца. Содержание марганца в образцах составляло $(3-5) \cdot 10^{19}$ спин/г. Катион Mn^{2+} выбран в качестве иона-индикатора, поскольку его спектры э.п.р. в других кристаллических системах хорошо изучены (⁴). Это же относится к спектрам излучения кислородсодержащих кристаллофосфоров, активированных марганцем (⁵⁻⁷). Кроме того, Mn^{2+} способен замещать ионы натрия во всех кристаллографических позициях структуры фожазита, не вызывая заметного изменения параметров кристаллической решетки в процессе полного обмена.

Мы производили исследование спектров э.п.р. и люминесценции на марганецсодержащих фожазитах, дегидратированных в течение 2 час. при температуре 400°С и давлении 10^{-5} тор. Спектры э.п.р. регистрировали на стандартном радиоспектрометре 3-см диапазона длин волн РЭ-1301 при температурах 77°К и комнатной. Спектры люминесценции фотографировали на кварцевом спектрографе ИСП-28 при 77°К. Возбуждение люминесценции осуществлялось монохроматическим светом с длиной волны 313 мμ.

Обнаружена люминесценция марганецсодержащих фожазитов в области от 340 до 600 мμ. Полосы излучения Mn^{2+} в различных катионзамещенных формах фожазитов приведены в табл. 1. Согласно (⁶), полосы собственного свечения Mn^{2+} в кристаллофосфорах расположены в области спектра с длиной волн больше 400 мμ, что, по-видимому, можно распространить и на изучаемые образцы. Отнесение более коротковолновой полосы спектра (от 340 до 400 мμ) сейчас произвести трудно, однако можно предполагать, что ее появление также связано с присутствием ионов Mn^{2+} в цеолитах. Природа компенсирующего иона-партнера Mn^{2+} влияет на распределение интенсивности полос люминесценции в видимой области спектра, что иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1. На малоинтенсивную коротковолновую полосу присутствие других компенсирующих ионов не оказывает влияния.

Спектры люминесценции марганецсодержащих цеолитов

Катионзамещенная форма цеолита	Степень ионного обмена	Синяя полоса 400—460 макс. 435 мμ	Зеленая полоса 500—560 макс. 520 мμ	Оранжевая полоса 560—580 макс. 570 мμ	Катионзамещенная форма цеолита	Степень ионного обмена	Синяя полоса 400—460 макс. 435 мμ	Зеленая полоса 500—560 макс. 520 мμ	Оранжевая полоса 560—580 макс. 570 мμ
LiNaMnY	65	Ср.	—	С.	MgNaMnY	73	Ср.	Ср.	С.
NaMnY	—	Ср.	Ср.	С.	CaNaMnY	82	Ср.	О. сл.	Ср.
KNaMnY	96	—	—	—	SrNaMnY	80	Ср.	О. сл.	Ср.
CsNaMnY	69	С.	—	С.	BaNaMnY	77	—	—	—

Для всех изученных катионзамещенных форм (кроме цеолитов KNaMnY и BaNaMnY) наиболее ярко выражена в спектрах люминесценции полоса в оранжевой области. Это указывает на преимущественно октаэдрическое окружение атомами кислорода ионов Mn^{2+} в структуре фожазитов. Симметрией искаженного октаэдра в решетках цеолитов X и Y обладают позиции S_1 . Кроме того, ионы Mn^{2+} способны сохранить высокую симметрию лигандного окружения за счет образования аквакомплексов с остаточными молекулами воды *. При этом, в соответствии с предположением для ионов Cu^{2+} в работе (8), лигандное окружение марганца может достраивать кислород алюмокремнийкислородного каркаса.

Приведенные данные согласуются с широко распространенным мнением (5-7), что цвет свечения активированных марганцем кристаллофосфоров, содержащих кислород, определяется окружением марганца: люминесценция в зеленой области возникает при окружении Mn^{2+} четырьмя, а в красной — шестью атомами кислорода. Наличие в ряде случаев синей и зеленой полос флуоресценции (см. табл. 1) позволяет сделать вывод, что, как и в стеклах (5), в цеолитах существует по крайней мере два рода центров свечения — с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением иона Mn^{2+} . Из данных табл. 1 следует, что исключение составляют образцы KNaMnY и BaNaMnY. Собственное свечение этих цеолитов не зарегистрировано при возбуждении в области как 313, так и 365 мμ. Отсюда следует, что ионы Mn^{2+} в этих цеолитах располагаются в кристаллографических местах с низкой симметрией окружения. По-видимому, эти места S_{II} и S_{III} .

Для дополнительного подтверждения локализации ионов марганца в открытых позициях, доступных молекулам адсорбата, мы использовали также известное свойство ионов Mn^{2+} образовывать люминофоры с хинолином и аминами. Согласно (9), при этом образуются комплексы, которые обладают красно-оранжевой люминесценцией. Мы обнаружили интенсивное излучение в красно-оранжевой области при последующем спектров люминесценции фожазитов KNaMnY и BaNaMnY после адсорбции хинолина и α-нафтиламина на этих образцах. Характерно, что в случае литий-, магний-, кальций- и стронцийзамещенных форм цеолитов указанный спектральный эффект не наблюдался. Наличие довольно интенсивной красно-оранжевой люминесценции при адсорбции хинолина на образцах NaMnY и CsNaMnY свидетельствует о локализации некоторой части ионов марганца в больших полостях. По данным радиоспектроскопических исследований, фожазиты KNaMnY и BaNaMnY отличались от остальных пообменных форм. Сигналы э.п.р., наблюдаемые как при комнатной температуре, так и при 77° K в цеолитах LiNaMnY, NaMnY, CsNaMnY, MgNaMnY, CaNaMnY и SrNaMnY, характеризуются наличием сверхтонкой структуры (рис. 1). Линии с.т.с. сигналов э.п.р. в указанных образцах видны на фоне широкой одиночной линии. Возникновение этой линии может быть обусловлено катионами Mn^{2+} , расположенными в позициях, обладающих низ-

* В цеолитах, особенно со щелочноземельными катионами, остается вода даже после дегидратации в условиях вакуума при 400° C.

кой симметрией (¹⁰, ¹¹). Широкий синглет обнаружен нами также при исследовании дегидратированных катионзамещенных форм цеолитов, не содержащих ионов Mn^{2+} . Существование такого сигнала, согласно (¹²), может быть объяснено наличием ферромагнитных примесей в цеолитах. Следует отметить, что спектры э.п.р. Mn^{2+} , обнаруженные в цеолитах $CaNaMnY$ и $SrNaMnY$, имеют сложный характер. По-видимому, указанные спектры представляют собой наложение двух или более сигналов э.п.р. с различными параметрами сверхтонкой структуры*. Мы считаем, что ионы Mn^{2+} в дегидратированных при 400° С образцах $CaNaMnY$ и $SrNaMnY$ занимают, помимо позиций S_1 , также места, доступные молекулам воды, где они образуют упоминавшиеся выше аквакомплексы, жестко связанные с ани-

онным каркасом цеолита. Поскольку условия симметрии в этих состояниях различны, параметры с.т.с. спектров э.п.р. ионов марганца также оказываются различными (¹⁴).

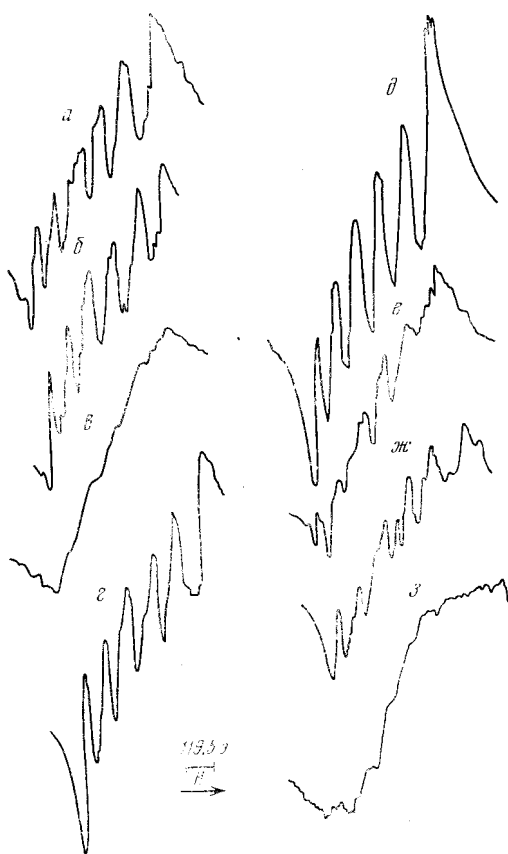


Рис. 1. Спектры э.п.р. ионов Mn^{2+} , снятые при 77° К, на образцах, дегидратированных при 400° С: а — $LiNaMnY$, б — $NaMnY$, в — $KNaMnY$, г — $CsNaMnY$, д — $MgNaMnY$; е — $CaNaMnY$; ж — $SrNaMnY$; з — $BaNaMnY$

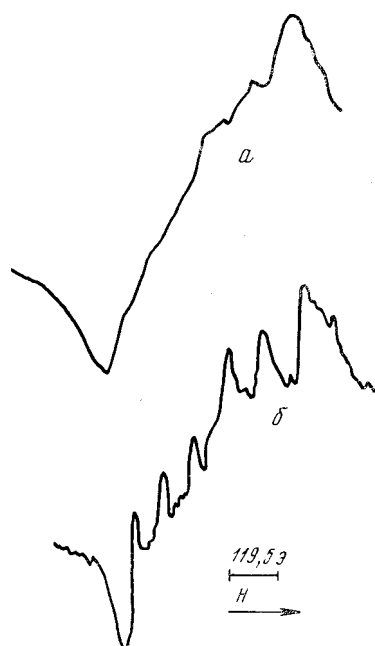


Рис. 2. Спектры э.п.р. ионов Mn^{2+} , снятые при комнатной температуре, в воздушно-сухих образцах: а — $KNaMnY$, б — $BaNaMnY$

В литий-, натрий-, цезий- и магнийзамещенных формах фожазитов, дегидратированных при 400° С, ионы Mn^{2+} находятся в малоподвижном лигандном окружении, обладающем высокой симметрией (позиции S_1 , аквакомплексы в шестичленных окнах кубооктаэдров). Наличие с.т.с. в спектрах э.п.р. Mn^{2+} в этих образцах обусловлено локализацией ионов марганца в кристаллографических позициях с высокой симметрией. Как было указано выше, при изучении люминесценции хинолина, адсорбиро-

* Усложненные спектры, возникающие в результате наложения двух сигналов с различными параметрами с.т.с., наблюдали в дегидратированных цеолитах $NaMnA$ (¹¹) и $CaNaX$ (¹³).

ванного на цеолитах NaMnY и CsNaMnY , мы обнаружили ионы Mn^{2+} и в больших полостях. Это не противоречит результатам измерения спектров э.п.р. Ионы марганца, находящиеся в больших полостях, вносят вклад в широкую компоненту сигнала при записи его на радиоспектрометре 3-сантиметрового диапазона (¹⁰, ¹¹).

Отсутствие с.т.с. в спектрах э.п.р. в образцах KNaMnY и BaNaMnY можно отнести за счет локализации ионов Mn^{2+} в кристаллографических позициях с низкой симметрией поля, создаваемого решеткой цеолита. В дегидратированных цеолитах это, вероятнее всего, позиции S_{III} и S_{II} (без аквакомплексов). Следует отметить, что локализация ионов Mn^{2+} в цеолите BaNaMnY в кристаллографических местах с низкой симметрией наблюдается только после вакуум-термической обработки, поскольку в воздушно-сухих образцах BaNaMnY часть ионов Mn^{2+} , судя по спектрам э.п.р., находится в центрах гексагональных призм. Учитывая данные работы (¹⁵) о диффузии катионов Ba^{2+} в позиции S_{I} при термической тренировке, можно предположить, что эти ионы вытесняют Mn^{2+} с мест S_{I} . В случае цеолита KNaMnY двухвалентный марганец не локализуется в гексагональных призмах как в дегидратированном, так и в гидратированном состоянии, о чем свидетельствует «размазывание» спектра э.п.р. в этих образцах (рис. 2).

Полученные данные подтверждают обоснованность оценки координационного состояния Mn^{2+} в решетке кристаллов фожазита по спектральному положению полос люминесценции и спектрам э.п.р., а также позволяют сделать вывод о влиянии природы обменных катионов на распределение ионов Mn^{2+} по кристаллографическим позициям в пористых кристаллах. Анализ спектров э.п.р. Mn^{2+} в гидратированных и дегидратированных цеолитах указывает на миграцию компенсирующих ионов в процессе дегидратации поликатионных форм фожазитов.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
31 I 1972

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. W. Breck, J. Chem. Educ., 41, 678 (1964). ² О. М. Тарануха, П. Н. Галич и др., Всесоюз. совещ. по неорганическим ионообменным материалам. Тез. докл., Л., 1970, стр. 21. ³ Х. М. Миначев, Н. В. Мирзабекова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2346. ⁴ С. А. Альтшулер, Е. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, М., 1961. ⁵ В. В. Осико, ДАН, 121, № 3, 507 (1958). ⁶ М.-Л. Ю. Алласалу, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, № 11, 1360 (1959). ⁷ С. Г. Валяшко, С. В. Грум-Гржимайло, Спектроскопия кристаллов, М., 1966, стр. 211. ⁸ И. Д. Михайкин, Б. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, в. 3, 747 (1970). ⁹ H. Payen de la Garanderie, C. R. hebdom. Séances Sci., 254, 2739 (1962). ¹⁰ Н. Н. Тихомирова, Л. Г. Джашиашвили, ЖСХ, 7, 885 (1966). ¹¹ Л. Г. Джашиашвили, Н. Н. Тихомирова, Г. В. Цицишвили, ЖСХ, 8, 453 (1967). ¹² L. S. Singer, D. N. Stamires, J. Chem. Phys., 42, 3299 (1965). ¹³ T. I. Barry, L. A. Lay, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1821 (1966). ¹⁴ B. Bleaney, R. Rubins, Proc. Phys. Soc., 77, 103 (1961); 78, 778 (1961). ¹⁵ A. Dyer, R. B. Gettins, J. G. Brown, J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, № 7, 2389 (1970).