

УДК 541.128

## ЭФФЕКТ «ТУШЕНИЯ» ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ

А. И. Болталин, Е. Е. Князева, Е. А. Жилинская\*, А. Абукаис\*, Б. В. Романовский

(кафедра физической химии)

Цеолит NaY, содержащий 0,06 мас.% Fe в качестве примесей, дает в спектре ЭПР два сигнала, которые могут быть приписаны решеточным тетраэдрическим ионам Fe(III) с низкой симметрией и связанными с терминальными OH-группами, а также атомам Fe(III), принадлежащим нанокластерам оксида железа в свободных объемах цеолитного кристалла. Оба сигнала полностью тушатся после введения в цеолит соединения, содержащего другие парамагнитные ионы – катионы Cu(II), но на них не влияют непарамагнитные ионы Ag(I).

Изучению валентного и координационного состояний атомов железа в составе цеолитов были посвящены многочисленные исследования, главным образом с помощью метода ЭПР. Полученные радиоспектральные данные неоднократно обсуждались в оригинальных статьях и обзорах [1–5]. Этот интерес вполне понятен, поскольку железо, с одной стороны, практически всегда содержится в качестве примесей не только в промышленных, но и в лабораторных образцах цеолитов; с другой стороны, его специально вводят как структурообразующий элемент в процессе синтеза или в виде обменных катионов при постсинтетическом модифицировании цеолитов. В то же время в литературе не существует единого мнения относительно того, каркасным или внекаркасным состояниям атомов железа соответствуют наблюдаемые сигналы ионов Fe(III). Наиболее детально и всесторонне эта проблема была рассмотрена в работе Гольдфарб и соавт. [6], где на основании литературных и собственных экспериментальных данных, полученных с применением нескольких вариантов радиоспектрального метода и метода УФ-спектроскопии для большого набора железосодержащих цеолитов различных структурных типов, а также широкого интервала концентраций атомов Fe и различных условий предварительной обработки, предпринята попытка согласовать спектральную картину с существующими представлениями о возможных местах локализации и структурных фрагментах, включающих парамагнитные атомы Fe(III).

Интерпретация данных ЭПР может осложняться также тем обстоятельством, что параметры спектров Fe(III) оказываются весьма чувствительными к присутствию на поверхности адсорбированных молекул и других ионов. В настоящей работе рассматривается обнаруженный нами эффект полного «тушения» спектров ЭПР ионов Fe(III) в цеолите Y в присутствии парамагнитных ионов Cu(II), введенных в молекулярное сито в виде нейтральной соли.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала был использован цеолит NaY с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ , со-

держащий, по данным элементного анализа, в качестве примеси 0,06 мас.% Fe. Порошок цеолита предварительно спрессовывали в таблетки, измельчали и отбирали фракцию частиц 0,25–0,5 мм, которые затем прокачивали на воздухе при 550° в течение 6 ч. Для удаления ионов Fe(III), которые могли содержаться в цеолите в виде водо-растворимых примесей или обменных катионов, образец дважды обрабатывали раствором 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  при 20° с промежуточной промывкой.

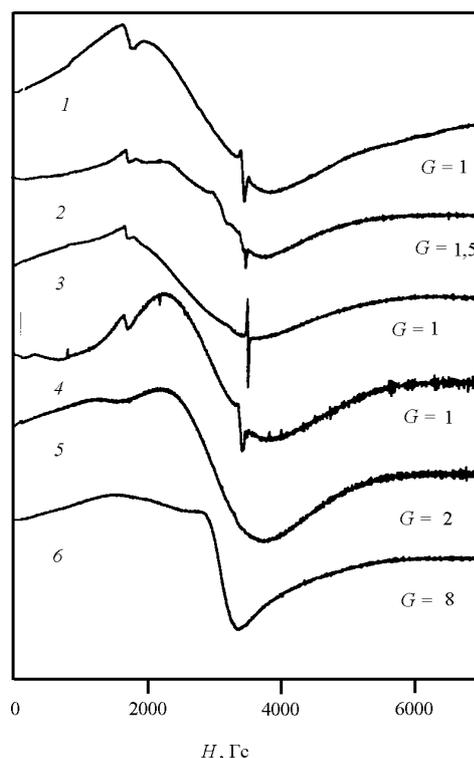


Рис. 1. Спектры ЭПР (77 К) цеолита NaY: воздушно-сухого образца (1), откачанного при 200° (2) и 500° (3), окисленного на воздухе при 600° (4), воздушно-сухого после однократной (5) и двукратной (6) обработки  $\text{HNO}_3$ . Цифры у спектров соответствуют номерам образцов в табл. 1; G – коэффициент усиления при регистрации спектров

\* Лаборатория катализа и окружающей среды, ЕА 2398, Университет Литтораль, пр.М.Шумана -145, 59140 Дюнкерк, Франция.

Параметры спектров ЭПР (77 К) образца NaY после разных обработок

Номер образца	Условия обработки	Сигнал I $\Delta H$ ( $N_I \cdot 10^{-6}$ )		Сигнал II $\Delta H$ ( $N_{II} \cdot 10^{-8}$ )		$N_I/N_{II}$
1	Воздушно-сухая	119	10,8	1990	184	$5,9 \cdot 10^{-4}$
2	Вакуумирование при 200°	50	0,60	1570	46	$1,3 \cdot 10^{-4}$
3	Вакуумирование при 500°	51	0,91	2080	127	$0,7 \cdot 10^{-4}$
4	Термообработка при 600°	57	1,4	1606	116	$1,2 \cdot 10^{-4}$
5	Обработка № 1 0,1 н. HNO <sub>3</sub>			2050	187	
6	Обработка № 1 конц. HNO <sub>3</sub>			1250	38	

Примечание.  $\Delta H$  – ширина сигнала (Гс);  $N_I$  и  $N_{II}$  – число центров Fe(III), дающих сигнал I и II (4,3 и 2,3 отн.ед. соответственно).

Далее на цеолит наносили монофторацетат Cu(II) или Ag(I). Комплекс наносили из его водного раствора по методу «влагоемкости», при этом количество фторацетата в используемом растворе подбирали таким образом, чтобы количество металла в готовом образце не превышало 1 мас.%. Полученные таким способом образцы далее обозначаются как CuFAc/NaY или AgFAc/NaY.

Спектры ЭПР регистрировали при 77 и 293 К для образцов как в воздушно-сухом состоянии, так и после их вакуумирования при различных температурах до давления

$10^{-5}$  мм рт. ст. Спектры получали на радиоспектрометре «Brucker EMX» в X-диапазоне с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Величины g-факторов определяли путем одновременного измерения частоты СВЧ и напряженности магнитного поля. Моделирование спектров ЭПР и расчет двойных нормированных интегралов для оценки концентрации парамагнитных центров проводили с помощью программ SYMFONIA и WINERP фирмы «Bruker».

Экспериментальные спектры ЭПР представлены на рис. 1–5; параметры спектров приведены в табл. 1–5. В спектрах ЭПР исходного образца NaY (рис. 1, спектр a), содержащего, как отмечено выше, около 0,2 мас.% Fe, четко видны два сигнала, неоднократно описанные в литературе и принадлежащие парамагнитным центрам Fe(III): слабый сигнал I, которому обычно приписывают значение g-фактора, равное 4,3, и основной широкий сигнал II, характеризующийся значением g-фактора в интервале от 2,29 до 2,74 с центром вблизи значения 2,3. Кроме того, на фоне сигнала II наблюдается малоинтенсивный узкий синглет, параметры которого позволяют отнести его к следовым количествам примесных ионов Cu(II). В работе [6] сигналы типа I были отнесены как к ионам Fe(III) низкой симметрии, входящим в состав решетки цеолита и связанным с терминальными ОН-группами, так и к вне решеточным обменным ионам Fe(III). Сигнал II был приписан ионам Fe(III) с сильным спин-спиновым взаимодействием, которые входят в состав кластеров или небольших оксидных агрегатов, образующихся в цеолитных полостях или в межкристаллитных пространствах.

Здесь следует отметить, что в спектрах ЭПР исследованных образцов нами ни в одном случае не были обнаружены сигналы с  $g = 2$ , которые обычно приписывают изолированным ионам Fe(III), находящимся либо в решетке, либо в обменном состоянии.

Если основываться на интерпретации природы сигналов I и II, предложенной в [6], то анализ общего вида спектров ЭПР для цеолита NaY (рис. 1), а также параметров этих спектров (табл. 1) позволяет заключить, что в исходном воздушно-сухом образце число каркасных атомов Fe(III), свя-

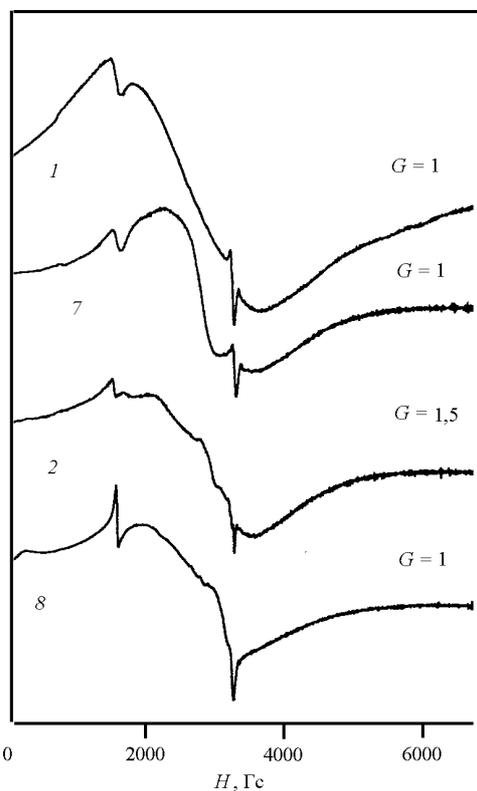


Рис. 2. Спектры ЭПР (77 К) воздушно-сухих (1, 7) и откачанных при 200° (2, 8) образцов исходного NaY (1, 2) и AgFAc/NaY (7, 8). Цифры у спектров соответствуют номерам образцов в табл. 2; G – коэффициент усиления при регистрации спектров

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР (77 К) воздушно-сухих и откачанных при 200° образцов NaY и AgFAc/NaY

Номер образца	Образец	Сигнал I ΔH (N <sub>I</sub> · 10 <sup>-6</sup> )		Сигнал II ΔH (N <sub>II</sub> · 10 <sup>-8</sup> )		N <sub>I</sub> /N <sub>II</sub>
Воздушно-сухие образцы						
1	NaY	119	10,8	1990	184	5,9 · 10 <sup>-4</sup>
7	AgFAc/NaY	110	5,3	1357	64	8,3 · 10 <sup>-4</sup>
После откачки при 200°С						
2	NaY	50	0,60	1570	46	1,3 · 10 <sup>-4</sup>
8	AgFAc/NaY	33	1,4	1507	68	2,1 · 10 <sup>-4</sup>

\*Обозначения см. в примечании к табл. 1.

занных с терминальными ОН-группами, т.е. находящихся на внешней поверхности цеолитных кристаллов, почти на три порядка меньше, чем количество железа, образующего оксидные кластеры. При этом откачка образца уже при 200°, когда различные фазовые переходы еще маловероятны, приводит к снижению числа терминальных ОН-групп, связанных с ионами Fe(III), более чем на порядок (табл. 1). Однако одновременно уменьшается и число наблюдаемых ионов Fe(III), образующих оксидные кластеры. В то же время повышение температуры вакуумирования и термообработка на воздухе при 600° почти не влияют на центры первого типа и заметно увеличивают число центров второго типа.

Принадлежность сигнала I к поверхностным ионами Fe(III) подтверждается тем фактом, что при обработке исходного цеолита NaY азотной кислотой эти центры удаляются полностью (рис. 1, спектр 5 и табл. 1). Заметим, что при такой обработке полностью удаляются и примесные ионы Cu(II), обнаруженные в воздушно-сухом образце и остающиеся в нем после вакуумирования и термообработки (рис. 1, спектры 1-4). В то же время центры Fe(III), принадлежащие железо-оксидным кластерам, оказываются практически не затронутыми кислотой (табл. 1). Резкое снижение концентрации кластерного железа при повторной кислотной экстракции, по-видимому, связано с заметным разрушением цеолитной структуры.

Как можно было ожидать, нанесение на цеолит NaY фторацетата Ag(I), который не является парамагнитным ионом, не очень сильно изменяет общий характер спектра ЭПР (рис. 2): в нем по-прежнему фиксируются сигналы от ионов Fe(III), хотя параметры спектров оказываются несколько измененными, что видно из табл. 2. Концентрации ионов Fe(III), ответственных за появление сигналов I и II в спектрах ЭПР, после введения в цеолит молекул CH<sub>2</sub>FCOOAg снижаются в 2-2,5 раза (табл. 2), хотя их отношение изменяется лишь на 20%. Последний результат говорит о том, что вво-

димая добавка воздействует на оба типа центров примерно одинаково.

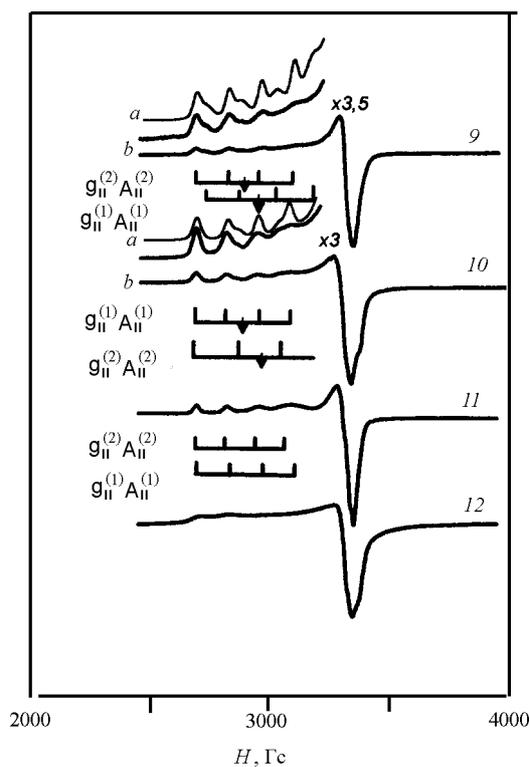


Рис. 3. Спектры ЭПР (77К) индивидуального ацетата меди, нанесенного на бумажный фильтр (9); образца CuFAC/NaY, воздушно-сухого (10), откачанного при 200° (11) и прокаленного при 800° (12). Цифры у спектров соответствуют номерам образцов в табл. 3. Схематически представлены наблюдаемые переходы СТС для части ионов Cu(II), полученные в результате моделирования спектров: a – модельные спектры, b – увеличенные части экспериментальных спектров

Т а б л и ц а 3

**Параметры спектров ЭПР (77К) исходного комплекса  $(CF_3COO)_2 Cu$  и образца  $CuFAc/NaY$  после различных обработок**

Номер образца	Условия обработки	Спектр	$A_{  }, Гс$	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}, Гс$	$N_{Cu} \cdot 10^{-3}$
9	на фильтре	1	147	2,34	2,071	–	–
		2	136	2,375	2,071	–	–
10	воздушно-сухой	1	129	2,378	2,073	–	5,79
		2	173	2,325	2,073	–	5,79
11	откачка при 200°C	1	130	2,372	2,066	19,3	3,03
		2	124	2,380	2,066	19,3	3,03
12	после окисления №1 при 800°C	1	116	2,385	2,067	–	2,80

*Примечание.*  $N_{Cu}$  – общее число центров  $Cu(II)$ , отн.ед.;  $A_{||}$ ,  $A_{\perp}$  – параллельная и перпендикулярная составляющие константы СТС  $Cu(II)$ , Гс;  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$  – параллельная и перпендикулярная составляющие  $g$ -фактора ионов  $Cu(II)$ .

Ситуация, однако, резко меняется, если в исходный цеолит  $NaY$  вводится соль, содержащая парамагнитные ионы  $Cu(II)$ . Спектр ЭПР цеолита  $NaY$ , полученный после пропитки его фторацетатом  $Cu(II)$ , представлен на рис. 3. Видно, что из спектра полностью исчезли сигналы, соответствующие центрам  $Fe(III)$ , и вместо них появился сигнал ЭПР с параметрами, характерными для изолированных ионов  $Cu(II)$ , приведенными в табл. 3. Из сравнения спектров 9 и 10 на рис. 3 следует, что при нанесении соли меди(II) на цеолит сохраняются характерные особенности спектра ЭПР ионов  $Cu(II)$  в индивидуальном соединении.

Вакуумирование образца  $CuFAc/NaY$  при 200° (рис. 3, спектр 11) и прокалывание его на воздухе при 800° (рис. 3, спектр 12), когда введенный в цеолит фторацетат меди полностью превращается в оксид, изменяет характер спектров ЭПР от ионов  $Cu(II)$ , но не приводит к появлению сигналов ионов  $Fe(III)$ , ранее наблюдавшихся для исходного цеолита  $NaY$ .

При рассмотрении возможных причин, вызывающих описанный выше эффект «тушения» сигналов ЭПР одного

парамагнитного иона в присутствии другого иона, следует иметь в виду, что сама методика приготовления образцов, исследованных нами, полностью исключает возможность даже частичного удаления ионов  $Fe(III)$  из образца в процессе обработки носителя раствором соли. Поэтому объяснение наблюдавшегося эффекту следует искать в особенностях взаимодействия двух парамагнитных ионов  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$  при их совместном присутствии в цеолитной матрице. Действительно, местом локализации как железо-оксидных кластеров, которые включают ионы  $Fe(III)$ , ответственные за появление сигнала II, так и вводимых в цеолитную матрицу фторацетатных молекул с ионами  $Cu(II)$ , скорее всего, являются большие полости с диаметром около 1,2 нм. Столь близкое расположение если не всех, то по крайней мере части парамагнитных ионов железа и меди приводит в результате диполь-дипольного взаимодействия к их взаимному «тушению». Поскольку концентрация введенной меди в несколько раз превышает концентрацию примесного железа, то в конечном счете в спектре ЭПР наблюдаются только сигналы  $Cu(II)$ .

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32698).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McNicol B.D., Pott G.T.* // J. Catal. 1972. **25**. P. 223.
2. *Derouane E.G., Mestdagh M., Vielvoye L.* // J. Catal. 1974. **33**. P. 453.
3. *Wichterlova B.* // Zeolites. 1981. **1**. P. 181.
4. *Ratnasami P., Kumar R.* // Catal. Today. 1991. **9**. P. 328.
5. *Joshi P.N., Awate S.V., Shiralkar V.* // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 749.
6. *Goldfarb D., Bernardo M., Strohmaier K.G., Vaughan D.E.W., Thomann H.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 6344.
7. *Dowsing R., Gibson J.* // J. Phys. Chem. 1969. **50**. P. 294.

Поступила в редакцию 01.12.99