

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ім. Л.В.ПИСАРЖЕВСЬКОГО

На правах рукопису

ШВЕЦЬ ОЛЕКСІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КЛАСТЕРІВ CdS , СТАБІЛІЗОВАНИХ В СТРУКТУРІ ЦЕОЛІТІВ

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕЗЮМЕ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1996



Робота виконана в Інституті фізичної хімії
ім. Л.В.Писаржевського Національної Академії Наук України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук Г.М.Тельбіз

Науковий консультант: доктор хімічних наук В.Г.Ільїн

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор А.М.Бременко
кандидат хімічних наук Ю.Г.Гольцов

Провідна організація: Інститут колоїдної хімії та хімії
води ім. А.В.Думанського
Національної Академії Наук України

Захист відбудеться "23" листопада 1995 р. о 14 годині
на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.70.01 в
Інституті фізичної хімії ім Л.В.Писаржевського НАН України за
адресою: 252039, Київ 39, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ НАН України

Автореферат розісланий "19" квітня 1995 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук
професор

Король Е.М.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Системи з нанорозмірними частками є останнім часом предметом інтенсивних фундаментальних досліджень та технологічних розробок. На цей час було зроблено багато спроб контролюваного одержання нанорозмірних структур з використанням колоїдів, мицел, полімерів, скла. Однак технологічного методу виготовлення стабільних кластерів ще не існує. Основні труднощі пов'язані, насамперед, з відтворюваністю результатів, малою стабільністю часток. Невирішеною проблемою залишається досягнення монодисперсного розподілу кластерів в конденсованій фазі та контроль їх поверхні.

Фіксація гостьових часток в регулярній системі порожнин та каналів цеолітів має відчутні переваги для практичного використання завдяки високій хімічній, механічній та термічній стійкості цеолітної ґратки та можливості ізотропної орієнтації гостьових молекул. Використовуючи різні цеоліти як темплати, можна отримувати кластери різноманітної геометрії та розмірів. Останнім часом показана принципова можливість синтезу II-VI напівпровідникових кластерів в цеолітах, досліджені деякі їх властивості. Однак відзначається їх низька стабільність, не дослідженим залишається механізм утворення напівпровідникових кластерів в цеолітних комірьках.

Відсутність належної інформації про закономірності утворення, геометрію та орієнтацію напівпровідникових кластерів в структурі цеолітів робить вельми актуальним постановку роботи, основним завданням якої є детальне дослідження процесу утворення нанорозмірних кластерів (на прикладі CdS) в комірьках цеолітів різних типів та впливу структури цеолітів на властивості систем CdS/цеоліт.

Мета роботи полягала в з'ясуванні закономірностей утворення та дослідженні фізико-хімічних властивостей кластерів CdS, стабілізованих в структурі цеолітів.

Наукова новизна. З залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів, детально досліджений процес утворення кластерів CdS в комірьках цеолітів. Запропонований двостадійний механізм синтезу восьмиятомних кластерів сульфід кадмію в содалітових комірьках шляхом цілеспрямованої локалізації катіонних фрагментів кластерів, дисоціативної адсорбції сірководню на кислот-

них та основних центрах цеолітів, утворення та трансформації проміжних комплексів за участю сульфід-іонів та елементів кристалічної структури цеолітів.

Встановлено, що симетрія та дисперсність кластерів залежить від способу синтезу та типу цеолітної структури.

В результаті дослідження електрофізичних та фотокаталітичних властивостей систем напівпровідник/цеоліт показано, що значення електронної компоненти провідності CdS-вмісних цеолітів визначається орієнтацією напівпровідникових кластерів в структурі цеоліту, а квантовий вихід реакції виділення молекулярного водню найбільший при співвідношенні CdS/ZnS близько 1/4.

Практичне значення. Встановлені в роботі кореляції щодо особливостей утворення, локалізації і стабілізації напівпровідникових кластерів сульфід кадмію в комірках цеолітів можуть бути використані для створення наукових основ технології виготовлення напівпровідникових кластерів, монодисперсно розподілених в конденсованому середовищі, а також для цілеспрямованого пошуку і розробки практично важливих цеолітних систем "господар-гість" (цеоліт-метал, цеоліт-баранник, цеоліт-напівпровідник).

Основні положення, що вносяться на захист:

- Особливості термоміграції та локалізації катіонів Cd²⁺ в структурі цеолітів типів Y, A та еріоніту.
- Дисоціативний характер адсорбції сірководню на Cd-вмісних цеолітах з участю кислотних та основних центрів поверхні.
- Двохстадійний механізм утворення, умови стабілізації нанорозмірних напівпровідникових кластерів в содалітових комірках фозавитів.
- Зміна фізико-хімічних властивостей систем CdS/цеоліт в залежності від способу синтезу та геометрії порожнин цеоліту.

Апробація роботи. Основні результати були представлені і доповідались на конференціях молодих дослідників Інституту фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського АН України (1992, 1993), X та XI республіканських школах-семінарах "Спектроскопія молекул та кристалів" (Суми, 1991 та Харків, 1993), міжнародному симпозиумі "Zeolite Catalysis for the Solution of Environmental Problems" (Yaroslavl, 1991), міжнародних конференціях "Zeolite Chemistry and Catalysis" (Prague, 1991), "Oxide Surface Chemistry and Reactions Mechanisms" (Kyiv, 1992), "XI Int. Conf. of Organic Chemistry of the Solid State" (Yerusalem, 1993), XIII European Chemi-

stry at Interfaces Conference" (Kyiv, 1994), та 10th Int.Zeol. Conf. "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994" (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1994).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 6 публікаціях Особистий внесок автора полягає в виборі методик та проведенні експериментальних досліджень. Обробка отриманих даних, теоретичне обґрунтування та формулювання висновків проводилися автором самостійно. Постановку експерименту по дослідженню люмінесценції систем CdS/цеоліт здійснив к.ф.-м.н. Г.Тамулайтіс (Інститут фізики АН Литви). Теоретичне обґрунтування фотофізичних властивостей нанорозмірних напівпровідникових часток проведено з допомогою д.ф.-м.н. Н.В.Кухтарєва (Інститут фізики НАН України). Квантовохімічні розрахунки орієнтації кластерів в цеолітних порожнинах проведені з допомогою к.х.н. В.М.Гулько (Інститут хімії поверхні НАН України). Постановку завдань та конкретних напрямків досліджень здійснено науковим керівником та консультантом.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 146 сторінках, складається з 5 розділів, вступу та висновків, містить 39 рисунків, 9 таблиць та список літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Розділ 1 містить огляд сучасних уявлень про основні принципи побудови цеолітних структур, їх властивості, роль катіонів в цеолітах. Наведені літературні дані, що стосуються утворення та стабілізації в цеолітних порожнинах кластерів перехідних металів та напівпровідникових частинок. Розглянуті сучасні уявлення про новий клас хімічних сполук – цеолітні системи "господар-гість". Проведено критичний аналіз теоретичних та експериментальних результатів досліджень утворення напівпровідникових кластерів, а також їх фізико-хімічних властивостей.

В розділі 2 описані об'єкти та методи дослідження. Як вихідні використовували синтетичні цеоліти типу А (Si/Al=1.0), X (Si/Al=1.23), Y (Si/Al=2.69), морденіту (Si/Al=6.35) та еріоніту (Si/Al=3.0). Cd-вмісні цеоліти отримували шляхом іонного обміну. Кристалічність зразків оцінювали за допомогою рентгенофазового аналізу (ДРОН-ЗМ). Адсорбційні властивості вивчали в вакуумній ваговій установці. Термографічний аналіз зразків проводили на дериватографі Q-1000. Аналіз хімічного складу проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії (AAS-3). Інфрачервоні спектри

реєстрували на спектрофотометрі Specord 75 IR в спеціальній кюветі методиками *in situ*. Для визначення кислотно-основних властивостей отриманих зразків використовували піридин, ацетонітрил та піррол. Оптичні спектри вимірювали на спектрометрі Specord M 40 з приставкою дифузного відбиття. Електрофізичні властивості зразків вивчали методом Веста-Таллана. Фотокаталітичну активність систем напівпровідник/цеоліт досліджували в реакції виділення молекулярного водню з водних розчинів.

В розділі 3 описано синтез, результати хімічного аналізу та досліджені структурно-сорбційні характеристики Cd- та CdS-вмісних цеолітів.

Варіюванням температури, тривалості проходження іонного обміну, pH розчинів було отримано серію зразків цеолітів різного структурного типу, що відрізняються вмістом кадмію (10-50% від іонообмінної ємності). CdS-вмісні цеоліти одержували двома методами: газозфазним - шляхом адсорбції сірководню на Cd-вмісних цеолітах та іммерсійним - іонним обміном з водних розчинів сульфиду натрію. Були також синтезовані CdSe- та CdS/ZnS-вмісні цеоліти, що відрізнялися хімічним складом та порядком введення компонентів. Одержані таким чином зразки зберігали кристалічність, а пониження інтенсивності ряду ліній, що спостерігалось в дифрактограмах, по всій ймовірності, пов'язано із локальними зміщеннями окремих фрагментів структури цеолітів під час обробки. Зразки отримані газозфазним та іммерсійним методом характеризуються різними значеннями граничної адсорбційної ємності, що може свідчити про утворення в першому випадку кластерів сульфиду кадмію в содаїтових комірках, тоді як в другому - вказує на присутність частинок сульфиду кадмію і в великих порожнинах.

Розділ 4 присвячено дослідженню механізму утворення кластерів сульфиду кадмію в структурі цеолітів різних типів.

Колівальні моди ажурної цеолітної ґратки надавичайно чутливі до природи, стану та місця локалізації обмінних катіонів. Саме тому перерозподіл смуг поглинання (с.п.) в спектрах середньої ІЧ-області може бути відображенням міграції обмінних катіонів в процесі досягнення ними оптимальної координації в структурі цеоліту, а в випадку утворення кластерних сполук - локалізації та симетрії окладованих сполук.

Так в спектрі цеоліту 0.5 CdNaY (рис. 1), по мірі підвищення температури вакуумної обробки інтенсивність с.п. 580 cm^{-1}

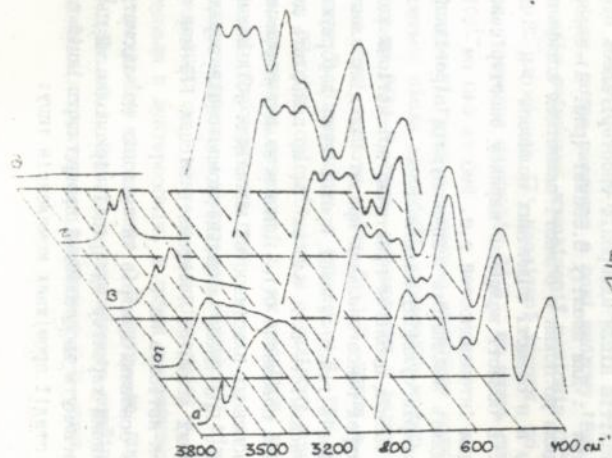


Рис. 1. ІЧ-спектри цеоліту 0.5CdNaY, дегідратованого при: а) 293 К, б) 373 К, в) 473 К, г) 573 К, д) 673 К.

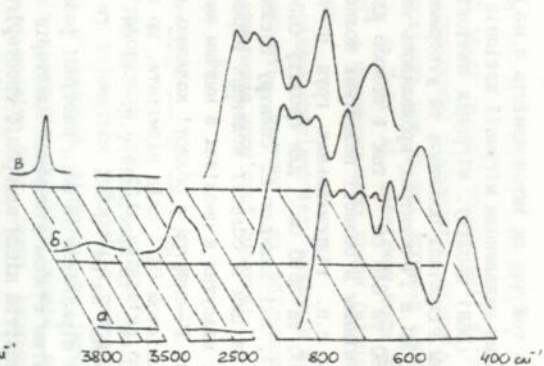


Рис. 2. ІЧ-спектри цеоліту 0.5CdNaY до та після адсорбції сірководні: а) вакуумований при 673 К, б) адсорбція сірководні при 373 К, в) десорбція при 373 К.

зменшувалась, в той час як інтенсивність с.п. 640 см^{-1} зростала, що є спектральним виявленням міграції катіонів кадмію в гексагональні призми (D_{6h}) цеоліту. Міграція катіонів взаємопов'язана із зруйнуванням гідратних оболонок та утворенням нового лігандного оточення, що в ІЧ-спектрах проявлялось як зміною інтенсивностей с.п. 580 та 640 см^{-1} , так і появою плеча при 695 см^{-1} , синхронно із змінами в області валентних коливань O-H, де також спостерігались с.п. гідроксильних груп з частотами 3580 та 3515 см^{-1} (3580 та 3510 см^{-1} для цеоліту 0.3CdNaY і 3530 см^{-1} для 0.1CdNaY), які зникали зі спектру після вакуумування при 673 К . Поряд із цим в області коливань каркасу спостерігалась с.п. 942 см^{-1} , відсутня в цеолітах з нижчим вмістом Cd^{2+} .

Порівнюючи ІЧ-спектри в області коливань каркасу для цеолітів з різним вмістом Cd^{2+} слід відмітити, що зниження інтенсивності с.п. 580 см^{-1} та зростання с.п. 640 см^{-1} симбатно ступеню іонного обміну Na^+ на Cd^{2+} .

Адсорбція сірководню та його наступні реакції на Cd-вмісних цеолітах є другим етапом утворення кластерів сульфідів кадмію. В ІЧ-спектрах цеолітів після адсорбції спостерігались с.п. в області $2550\text{--}2580\text{ см}^{-1}$. Для цеоліту 0.5CdNaY (рис. 2) адсорбція сірководню привела до появи в області валентних коливань S-H с.п. при 2570 см^{-1} , а в області валентних коливань O-H - чіткої с.п. при 3640 см^{-1} . В області коливань каркасу спостерігався зворотній перерозподіл інтенсивностей с.п. 580 та 640 см^{-1} . Експериментальні дані дають можливість запропонувати вірогідний механізм утворення кластерів сульфідів кадмію.

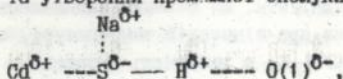
В дегідратованих цеолітах практично всі катіони кадмію локалізовані в центрах гексагональних призм. Під дією електростатичного поля катіонів гексагональні призми дещо деформуються (збільшується інтенсивність с.п. 640 см^{-1}), що приводить до зміщення від рівноважного положення $O(1)$ -іонів в велику порожнину та проявлення ними основних властивостей внаслідок збільшення ефективного заряду δ^- . При цьому локальна компенсація заряду в інших кристалографічних позиціях (зокрема в місцях II) має здійснюватися за рахунок катіонів Na^+ .

Наявність основних центрів та катіонів Na^+ промотує, очевидно дисоціативний характер адсорбції сірководню. В цьому випадку логічно розглянути двостадійний процес дисоціації з утворенням на першій стадії проміжних комплексів типу:



котрі розпадаються із-за сильної поляризації зв'язків S-H з утворенням NaSH та структурних гідроксидів. Внаслідок перерозподілу зарядів, що проходить при цьому, зростає електронна густина на зв'язках T-O(2), де T=Si, Al, наслідком чого може бути реміграція катіонів Cd²⁺ в гексагональних призм (місця I) в місця I' содалітової комірки.

Зближення та велика спорідненість катіонів кадмію та гідросульфід-іонів приводить, напевно, до збільшення поляризації зв'язку Na-SH та утворення проміжної сполуки:



котра дисоціює з утворенням сульфиду кадмію та структурних гідроксидів. При цьому знімається деформація гексагональних призм, що відображається в спектрах відновленням інтенсивності с.п. 580 см⁻¹. Симетрія кластерів сульфиду кадмію, що утворилися в содалітових комірках цеоліту буде, певно, визначатися симетрією самої комірки, котра виступає в ролі шаблону. Згідно з отриманими даними слід очікувати локалізації катіонів Cd²⁺ в місцях I', а аніонів S²⁻ в місцях II' цеолітної ґратки, що, в свою чергу, передбачає утворення кластерів Cd₄S₄, що мають симетрію деформованого кубу.

Гідроксильні групи з частотою валентних коливань 3640 см⁻¹, що утворюються після адсорбції сірководню можуть бути віднесені до структурних O(1)-H -груп, спрямованих в велику порожнину, оскільки саме таку частоту мають O(1)-H -групи в декатіонованому цеоліті типу Y. Відсутність в спектрі с.п. при 3550 см⁻¹, характерних для OH-груп, орієнтованих в содалітову комірку, може свідчити про заповнення останньої і, як наслідок, неможливість орієнтації в неї гідроксильних груп.

Для підтвердження структурної належності гідроксильних груп із частотою 3640 см⁻¹ вивчали реакцію обміну в D₂O. Названі OH-групи вступали в дейтерообмін, а смуги поглинання при цьому зміщувались в ділянку поглинання O-D груп, де спостерігали с.п. 2696 см⁻¹ (рис. 6.). Значення ізотопічного коефіцієнту 1.366 може бути доказом структурного характеру O-H -груп.

Слід відмітити, що положення максимуму с.п. утворених ОН-груп не залежить від вмісту Cd^{2+} , однак її інтенсивність корелює із кількістю катіонів Cd^{2+} на елементарну комірку, та інтенсивністю с.п. 640 та 580 см^{-1} .

При адсорбції сірководню на Cd -вмісному цеоліті типу А в області коливань каркасу з'являлись дві нові с.п. при 844 та 776 см^{-1} . Поява смуги поглинання в області 840-940 см^{-1} характеризує, цілком імовірно, коливання TO_4 -тетраєдрів содалітової комірки, деформованої внаслідок зміщення катіонів Cd^{2+} відносно площини гексагонального кільця при координації катіонів з одинарними шестичленними кільцями. Природа с.п. 776 см^{-1} залишається невизначеною. Слід відмітити, що остання залишалась в спектрі і після вакуумної обробки при кімнатній температурі, але зникла після вакуумування при 373 К, а натомість з'являлась смуга при 730 см^{-1} . Зміни, що спостерігались в ІЧ-спектрах, можуть бути викликані, на наш погляд, утворенням в порожнинах цеоліту А частинок сульфідів кадмію, симетрія яких відрізняється від восьмиатомних кластерів CdS , характерних для цеоліту Y.

Використовуючи в якості матриці інші цеоліти, наприклад еріоніт, можна, очевидно, отримати кластери, форма та розміри яких відмінні від синтезованих в порожнинах цеолітів Y та А. Аналогічно цеоліту типу Y, термовакуумна обробка Cd -вмісного еріоніту приводила до перерозподілу інтенсивностей с.п. 577 та 630 см^{-1} , що може характеризувати процес міграції катіонів Cd^{2+} в гексагональні призми. Адсорбція сірководню приводила до зворотнього перерозподілу вказаних смуг поглинання, що дає підстави для висновку про реміграцію катіонів Cd^{2+} та утворення кластерів сульфідів кадмію в канкринітових чи гмелінітових комірках.

Утворення кластерних структур повинно приводити також до перерозподілу електронної густини цеолітної ґратки, і, як наслідок, до зміни фізико-хімічних, електрофізичних та фотохімічних властивостей систем напівпровідниковий кластер/цеоліт.

В розділі Б наведені дані дослідження оптичних, фізико-хімічних, електрофізичних та фотохімічних, властивостей систем CdS /цеоліт.

Згідно наведеного вище, геометрія та розміри кластерних структур визначаються способом синтезу та типом цеолітних порожнин, що обмежують їх ріст. Оскільки розмір останніх не перевищує розміру екситону для CdS (35 Å), то слід очікувати для таких час-

ток проявлення квантоворозмірного ефекту. Згідно теорії, рівні енергії, що доступні для електронів та дірок, стають дискретними, що приводить до збільшення ширини забороненої зони, та, в свою чергу, буде проявлятися синім зсувом краю поглинання в оптичних спектрах і зміною енергії люмінесценції сульфіду кадмію. Таким чином, оптичні властивості системи CdS/цеоліт можуть характеризувати середній розмір кластерів.

На рис. 3 наведені спектри поглинання цеолітів із різним вмістом сульфіду кадмію. Видно, що для всіх зразків має місце bathochromний зсув краю поглинання в залежності від концентрації CdS. При цьому для цеоліту із найнижчим вмістом CdS зсув $\Delta\lambda$ краю поглинання становив близько 120 нм, що відповідає розмірам частинок, співрозмірним із β -комірками (содалітовими комірками).

На рис. 4 наведені оптичні спектри CdS-вмісних цеолітів різних типів. Видно, що край смуги поглинання зміщується від положення, характерного для масивного CdS, на різну величину в залежності від типу структури цеоліту. Такі експериментальні дані, згідно вищенаведеного, можуть вказувати на різний розмір і, як наслідок, різну симетрію кластерів, що утворюються в порожнинах цеолітів.

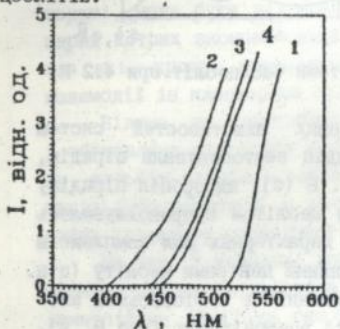


Рис. 3. Спектри поглинання CdS (а) та CdS в цеоліті Y, 2.8 (б), 8.4 (в), 13CdS (г) на в.к.

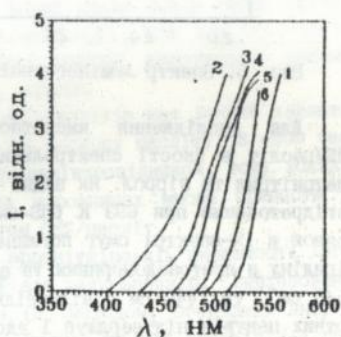


Рис. 4 Спектри поглинання CdS (а) та CdS в цеолітах Y (б), X (в), A (г),, еріоніт (д) та морденіт (е)

Для підтвердження квантоворозмірного характеру синтезованих напівпровідникових кластерів було досліджено люмінесценцію сис-

тем CdS/цеоліт. Як видно з рис. 5, в спектрі люмінесценції при 4.2 К окрім широкої інтенсивної смуги близько 2.8 еВ спостерігались два піки при 3.315 еВ та 3.367 еВ. Останній, можна вважати, характеризує кластери сульфід кадмію в содалітових комірках цеоліту. Синій зсув піка на 0.86 еВ відносно положення, характерного для масивного сульфід кадмію (2.5 еВ), свідчить про квантоворозмірний характер утворених кластерів.

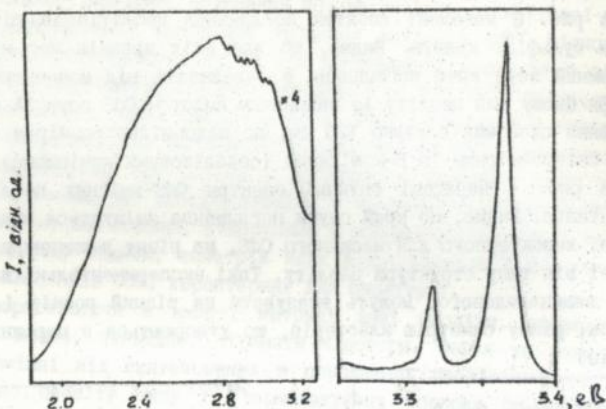


Рис. 5. Спектр люмінесценції системи CdS/цеоліт при 4.2 К.

Для дослідження кислотно-основних властивостей систем CdS/цеоліт в якості спектральних зондів застосовували піридин, ацетонітрил та піррол. Як видно з рис. 6 (б), адсорбція піридину дегідратованим при 693 К CdS-вмісним цеолітом супроводжувалась появою в ІЧ-спектрі смуг поглинання, характерних для комплексів піридину з протонодонорними та апротонними центрами цеоліту (с.п. 1546 cm^{-1} та 1446 cm^{-1} відповідно). Наявність львівських кислотних центрів підтверджує і адсорбція ацетонітрилу (рис 6, в), яка приводила до появи в ІЧ-спектрі двох с.п. при 2256 та 2289 cm^{-1} , що характеризують ацетонітрил координаційно зв'язаний з центрами Львіса.

Сpektри адсорбованого пірролу (рис. 6, г) свідчать про наявність на поверхні CdS-вмісних цеолітів основних центрів двох типів. Так, с.п. 3200 cm^{-1} характеризує більш сильні основні центри, в якості яких, ймовірно, виступають $\text{O}(\text{H})$ -іони цеолітної гра-

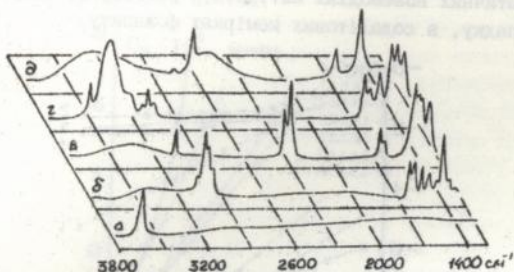


Рис. 6 Інфрачервоні спектри систем CdS/цеоліт після: а) термовакуумної обробки при 673 К, б) адсорбції піридину (453 К), в) адсорбції ацетонітрилу (293 К), г) адсорбції пірролу (293 К), д) адсорбції D₂O (293 К).

тки, що не утворюють OH-груп. Друга смуга із незначним зсувом (16 cm^{-1}) відносно положення, характерного для нейтральної поверхні, може бути віднесена до інших типів іонів кисню ґратки, заряд котрих зкомпенсований в більшій мірі, ніж для O(1)-іонів, але які, проте, проявляють слабкі основні властивості завдяки взаємодії із кластерами сульфїду кадмію.

Відомо, що електропровідність цеолітів має іонний характер і обумовлена міграцією катіонів по каркасу цеоліту. В свою чергу, сульфід кадмію є електронним напівпровідником, тому локалізація CdS-кластерів в цеолітних порожнинах може привести до зміни характеру провідності систем CdS/цеоліт.

На рис. 7 наведені дані по арреніусівській залежності логарифму електропровідності від $1/T$ для ряду зразків, синтезованих іммерсійним (2-4) та газофазним (5) методом, обчислена енергія активації провідності (табл. 1). Видно, що для зразків 2-4 введення CdS приводило до суттєвого збільшення електропровідності і зменшення енергії активації, в той час, як для зразка 5 спостерігалось зворотнє. Слід відмітити, що електропровідність систем CdS/цеоліт, на відміну від NaY, складається з низько- та високо-температурної ділянок, що є характерним для провідників з домішковою та власною провідністю відповідно. Величина провідності, як слідує з експериментальних даних не залежить від геомет-

ріф порожнини матриці, а суттєве зменшення провідності і збільшення ΔE для газозфазного зразка може бути пояснено різницею в електростатичних взаємодіях катіонів і кластерів, ізольованих, в даному випадку, в содалітових комірках фожазиту.

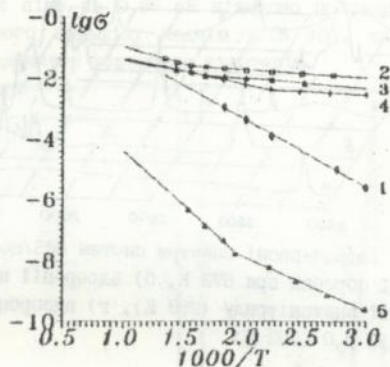


Рис. 7. Температурна залежність провідності систем CdS/цеоліт.

Таблиця 1. Електрофізичні характеристики систем CdS/цеоліт.

N п/п	Зразок	σ , $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	ΔE , eB
1	NaY	$3.49 \cdot 10^{-7}$	0.47
2	0.1CdSNaX	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.094
3	0.3CdSHY	$7.2 \cdot 10^{-3}$	0.084
4	0.1CdSNaM	$3.09 \cdot 10^{-3}$	0.08
5	0.1CdNaY+H ₂ S	$3.47 \cdot 10^{-11}$	0.34

Можливість стабілізації напівпровідникових часток обмежених розмірів в порожнинах цеолітів спонукала дослідження їх каталітичної активності в реакції виділення молекулярного водню. Фотоліз проводили в 0.1 M водних розчинах Na₂S та Na₂SO₃. На рис. 8 приведені експериментальні дані. Як видно, фотокаталітична активність функціонально залежить як від способу синтезу, так і від хімічного складу систем напівпровідник/цеоліт. Найбільший квантовий вихід спостерігали для систем CdS/ZnS/цеоліт синтезованих послідовним введенням катіонів та сульфід-іонів при спів-

відношенні Cd/Zn близько 1/4. Зменшення цього співвідношення, термообробка, як і зміна порядку введення компонентів понижує фотокаталітичну активність систем.

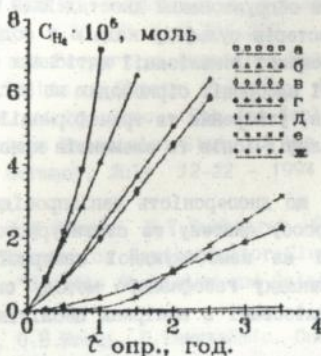


Рис. 8. Фотокаталітичне виділення молекулярного водню на системах CdS/ZnS/Цеоліт Y: а) $0.2CdNaY + Na_2S + Zn^{2+} + Na_2S$, б) $0.5CdNaY + Na_2S + Zn^{2+} + Na_2S$, в) $0.2CdNaY(673 K) + Na_2S + Zn^{2+} + Na_2S$ (Cd/Zn=3/1), г) $0.2CdNaY(673 K) + Na_2S + Zn^{2+} + Na_2S$ (Cd/Zn=1/1), д) $0.2CdZnNaY(673 K) + Na_2S$, е) $0.2ZnNaY(673 K) + Na_2S + Cd^{2+} + Na_2S$ (Cd/Zn=3/1), ж) $0.2CdNaY + Na_2S + Zn^{2+} + Na_2S$ (Cd/Zn=3/1).

Основні результати та висновки.

1. З залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів детально досліджено процес утворення та фізико-хімічні властивості, встановлені умови синтезу стабільних квантоворозмірних кластерів сульфиду кадмію в структурі цеолітів.

2. Досліджені особливості міграції та локалізації катіонів кадмію в структурі цеолітів А, Y та еріоніту в процесі термовакуумної обробки. Показано, що дифузія катіонів супроводжується руйнуванням гідратних комплексів, а наслідком впливу електростатичного поля локалізованих катіонів та їх взаємодії з структурними іонами кисню є перерозподіл коливальних мод цеолітної ґратки, який може слугувати методом аналітичного контролю за процесом міграції та локалізації катіонів перехідних металів в структурі цеолітів.

3. Встановлено, що адсорбція сірководню на кислотних та основних центрах кадмієвмісних цеолітів має дисоціативний харак-

тер, а подальші реакції сірководню призводять до утворення кластерів сульфїду кадмїю в порожнинах і комірках цеолїтної структури. Запропонований та обґрунтований двостадійний механїзм синтезу восьмиатомних кластерів сульфїду кадмїю в содалїтових комірках шляхом цілеспрямованої локалізації катїонних фрагментів кластерів, дисоціативної адсорбції сірководню на кислотних та основних центрах цеолїтів, утворення та трансформації проміжних комплексів за участю сульфїд-їонів та елементів кристалїчної структури цеолїтів.

4. Встановлено, що дисперсність напівпровідникових кластерів залежить від способу синтезу та структурного типу цеолїту. Методами електронної на наносекундної лазерної спектроскопії встановлено, що в випадку газофазного методу синтезу кластери сульфїду кадмїю локалізовані в комірках цеолїтів і є квантово-розмірними.

5. На основі дослідження електрофізичних властивостей систем CdS/цеолїт показано, що значення електронної компоненти провідності останніх визначається орієнтацією напівпровідникових кластерів в структурі і залежить від типу цеолїту та способу синтезу.

6. Показано, що системи CdS/ZnS/цеолїт проявляють фотокаталїтичну активність в реакції виділення молекулярного водню. Встановлено, що квантовий вихід реакції найбільший при співвідношенні CdS/ZnS = 0.25, а найбільш оптимальним способом приготування каталїзаторів є послїдовне введення компонентів з водних розчинів.

7. Встановлені в роботі кореляції щодо особливостей утворення, локалізації і стабілізації напівпровідникових кластерів сульфїду кадмїю в комірках цеолїтів можуть бути використані для створення наукових основ технології виготовлення напівпровідникових кластерів, монодисперсно розподілених в конденсованому середовищі, а також для цілеспрямованого пошуку і розробки практично важливих цеолїтних систем "господар-гїсть".

Основні результати дисертації викладені в наступних роботах

1. G.M.Telbiz, A.V.Shvets., N.V.Kukhtarev. Some Aspect of the Interaction Hydrogen Sulfide with Zeolite Structure Modified by Transition Metal Ions. //In: Proc. of Intern. Meeting "Zeolite

Catalysis for the Solution of Environmental Problems", Yaroslavl, Russia, 1992, Jan. 6-12, P.281-288.

2. Surface Spectroscopy and Structure CdS/Zeolite Systems. / G.M.Telbiz, V.M.Gun'ko, G.Tamulajtis, A.V.Shvetz. // React.Kinet. Catal.Lett., 1993, v.50, N1-2, P.215-220.

3. Preparation and Properties Quantized Semiconductor Particles in Zeolites. /G.Telbiz, A.Shvets, V.Gun'ko, J.Stoch, G.Tamulajtis and N.Kukhtarev. // In: Proc. 10th Int.Zeol.Conf. "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", Garmisch-Partenkirchen, Germany, July 12-22 - 1994 - part B - P. 1099-1106.

4. G.M.Telbiz, A.V.Shvetz, N.V.Kukhtarev. Some Features Molecular Sieves as Matrix for Semiconductor Clusters. // Ext. Abstract Int. Conf. "Zeolite Chemistry and Catalysis". Prague, 1991, P.96-97.

5. Г.М.Тельбіз, О.В.Швець, Г.Тамуляйтис. Спектроскопічне дослідження утворення та деяких властивостей молекулярних напівпровідникових кластерів оклюдованих цеолітами. // Тези доповіді на XI Українській школі-семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів", Харків, 1993 р., с. 69.

6. Investigation of Generation Process and Properties of Quantum Structures Embedded in 3-D Superlattice as Hosts. / G.Telbiz, A.Shvets, A.Korzhak, V.Gun'ko, V.Tischenko. // Abstract XIII European Chemistry at Interfaces Conference, Kyiv September 11-16, 1994, P.78.

A.V.Shvets. Peculiarities of the formation and physico-chemical properties of the CdS-clusters stabilized in the zeolite structures.

Thesis of Cand. Sci. degree (Chemistry) in speciality 02.00.04 - Physical Chemistry, Institute of Physical Chemistry of Nationale Academy of Science of Ukraine, Kyiv 1995.

The process of formation Q-size CdS clusters in the zeolite matrix has been investigated. The two-stage mechanism of design of eightatoms CdS-clusters in the sodalite units of faujasite by localization of the cations fragments of the clusters, dissociative adsorption of the hydrogen sulfide, formation and transformation of intermediate complexes with sulfide ions as well as elements of crystal zeolite framework have been proposed. Physi-

co-chemical, photochemical, photophysical and electrophysical properties of CdS/zeolite systems were investigated. It is found, that dispersion and properties of the systems depend on the method of synthesis and zeolite structure type.

Швец А.В. Особенности образования и физико-химические свойства кластеров CdS, стабилизированных в структуре цеолитов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Институт физической химии Национальной Академии Наук Украины, Киев, 1995.

Исследован процесс образования квантоворазмерных кластеров CdS в структуре цеолитов. Предложен двухстадийный механизм сборки восьмиатомных кластеров сульфида кадмия в содалитовых ячейках фоказита включающий направленную локализацию катионных фрагментов кластеров, диссоциативную адсорбцию сероводорода, образование и трансформацию промежуточных комплексов с участием сульфид-ионов и элементов кристаллической структуры цеолитов. Изучены физико-химические, фотофизические, фотохимические, электрофизические свойства систем CdS/цеолит. Установлено, что дисперсность и свойства систем зависят от способа синтеза и типа цеолитной структуры.

Ключові слова: цеоліт, нанопровідниковий кластер, сульфід кадмію, інфрачервоні спектри, спектри поглинання, люмінесценція, квантоворозмірний ефект, електропровідність, фотоліз, кислотність, основність.

Подписано к печати 14.03.95 Зак. 476 тираж 100
размножено ГВЦ Минстата Украины 001

AB 32.389