

---

---

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ $\text{Eu}^{3+}$ В ЦЕОЛИТНЫХ МАТРИЦАХ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

© 2019 г. Н. Ю. Ульянова<sup>1</sup>, \*, Е. В. Зеленина<sup>2</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>, О. Ю. Голубева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>АО “Радиевый Институт им. В.Г. Хлопина”,  
2-й Мурунский пр., 28, Санкт-Петербург, 197101 Россия

\*e-mail: ternovayanatali@gmail.com

Поступила в редакцию 12.02.19 г.

После доработки 21.06.19 г.

Принята к публикации 07.08.19 г.

В целях поиска оптимальной алюмосиликатной матрицы для создания твердотельных радиолюминесцентных источников света изучен процесс иммобилизации ионов европия в структурах цеолитов Rho, Beta и паулингита с использованием метода ионного обмена. Исследованы фазовый состав, термическая стабильность, влагопоглощительная способность и спектральные свойства полученных образцов. Установлено, что цеолит со структурой Beta обладает наибольшей сорбционной емкостью, отличается высокой химической и термической устойчивостью, характеризуется значительной постоянной емкостью по воде и наилучшими катионообменными показателями по  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** цеолиты, европий, неорганические люминофоры, люминесценция, Rho, Beta, паулингит

**DOI:** 10.1134/S0132665119060258

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), обладают разнообразием оптических эффектов, что определяет возрастающий интерес к системам “матрица–РЗЭ” [1]. В связи с тем, что различные соединения европия активно используются в составе люминофоров, существует необходимость разработки матриц для иммобилизации европия.

Структура твердотельных радиолюминесцентных источников света (ТРИС) представляет собой матрицу-носитель и оптически чистую матрицу включения [2]. Матрица-носитель содержит люминофор, а также тритий, при этом оптически чистая матрица включения выполняет функцию защитной оболочки и обеспечивает радиационную защиту, исключая выход трития в окружающую среду [3]. Электроны, излучаемые тритием, заключенном в структуре цеолита, возбуждают своим излучением катионы редкоземельных элементов (например,  $\text{Eu}^{3+}$ ), что вызывает свечение в видимой части спектра. За счет малого пробега бета-частиц трития в твердой среде [4], для достижения максимальной эффективности ТРИС необходимо обеспечить как можно более близкий контакт трития с редкоземельным катионом [3]. Подход, используемый для получения ТРИС на основе цеолитов, заключается в катионировании алюмосиликат-

ных структур ионами РЗЭ, способных стинциллировать под действием ионизирующего излучения, и сорбции на них радиоизотопа. В данном случае — трития в виде сверхтяжелой воды. Использование цеолитов в качестве “контейнера” радиоактивных изотопов, и конкретно в качестве матрицы-носителя для ТРИС, уже известно. В 90-х годах прошлого века американскими учеными был запатентован способ получения ТРИС на основе природных цеолитов 4А и 13Х, катионированных европием и тербием и насыщенных парами сверхтяжелой воды [5].

Основным преимуществом цеолитовых матриц является то, что в них целевой изотоп-возбудитель и сцинтиллирующий агент соединены в пористой структуре цеолита — в единой матрице. Это позволяет решить проблему в создании ТРИС — малый пробег бета-частиц трития в твердом веществе. Учитывая специфику радиолюминесцентных источников света, преимуществами цеолитовых матриц являются высокая радиационная, химическая и термическая устойчивость, высокая катионообменная емкость.

Исходя из выдвинутых требований, были подобраны три типа цеолитов, которые обладают достаточным объемом свободного пространства, развитой системой пор, высокой пористостью и различным отношением Si/Al. Перспектива применения синтетических алюмосиликатных матриц связана с возможностью обеспечивать высокую эффективность и стабильность люминесценции ТРИС. Цеолиты могут быть применены для получения высокоэффективного ТРИС, поскольку некоторые типы используют для хранения тритиевой воды [6]. Цеолиты являются наиболее экологически безопасной альтернативой существующим твердым матрицам, например, кристаллофосфорам, щелочным галогенидам, перфторсульфовым мембранам [7, 8]. В настоящее время в литературе представлено небольшое количество работ по применению цеолитов в качестве матриц для иммобилизации редкоземельных металлов. В [9, 10] исследованы спектральные свойства гибридных наноматериалов, полученных путем ионного обмена лантаноидов, лантаноидных комплексов и цеолитов. В работах [11, 12] изучены цеолиты типа фожазита (faujasite-type), клиноптиллолита (clinoptilolite) и морденита (mordenite), допированных  $\text{Eu}$ . Исследование в качестве матриц для иммобилизации редкоземельных металлов выбранных синтетических цеолитов еще никем не проводилось.

В настоящей работе проведено сравнение сорбционных свойств цеолитов со структурами Rho, Beta, Pau по отношению к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . Ионный обмен является самым распространенным методом модифицирования поверхности цеолита. Катионы за счет хорошо развитой системы пор и каналов могут свободно мигрировать внутрь и наружу цеолитной структуры. Ионы редкоземельных металлов выступают в качестве центров люминесценции, что открывает возможности для создания новых источников света [13, 14].

Цель данной работы — подбор оптимальной алюмосиликатной матрицы из ряда цеолитов Beta, Rho, Pau с необходимыми параметрами, способными обеспечить как наилучшие сорбционные характеристики для связывания трития в форме сверхтяжелой воды, так и высокие катионообменные показатели для редкоземельных элементов, в частности  $\text{Eu}^{3+}$ , как оптимального носителя для создания отечественных твердотельных радиолюминесцентных источников света.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Методы синтеза.* Синтез цеолитов проводили в гидротермальных условиях по отработанным методикам, использованным в работах [15–17], из гелей следующих составов (в мольных долях): Rho —  $1.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 0.5(18\text{-C-6}) \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ , где (18-C-6) — краун-эфир, Pau —  $9\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{K}_2\text{O} \cdot 1.4(\text{TEA})_2\text{O} \cdot 0.3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 140\text{H}_2\text{O}$ , Beta —  $1.97\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.0\text{K}_2\text{O} \cdot 12.5(\text{TEA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 750\text{H}_2\text{O} \cdot 2.9\text{HCl}$ , где  $(\text{TEA})_2\text{O}$  — оксид тетраэтиламмония. Кристаллизацию полученных гелей осуществля-

ли в стальных автоклавах (коэффициент заполнения равен 0.7) при температурах 120°C (Rho и Pau) и 135°C (Beta). Для синтеза использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich высокой степени чистоты – гидроксид калия (45 мас. %, водный раствор), гидроксид натрия (50 мас. %, водный раствор), гидроксид алюминия, силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 мас. %), сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), гидроксид тетраэтил-аммония ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , 35 мас. %, водный раствор), краун-эфир ( $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6 > 99.0$  мас. %), гидроксид цезия (50 мас. %, водный раствор), алюминат натрия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  50–51 мас. %,  $\text{Na}_2\text{O}$  40–45 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.05 мас. %).

Был синтезирован цеолит Beta с использованием более крупного органического структурообразующего агента – полидиаллилдиметиламмония. Эти образцы будут обозначены Beta-PDD. В процессе приготовления исходного алюмосиликатного геля добавляли, помимо гидроксида тетраэтиламмония, хлорид полидиаллилдиметиламмония (20%,  $M_w = 100\,000\text{--}200\,000$ ), Sigma-Aldrich.

Полученные образцы многократно промывали водой на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса и сушили в термостате при 100°C. Затем образцы прокаливали при температуре 500°C со скоростью нагревания 2°C в мин в течение 5 ч с целью удаления органических соединений.

Декатионированные формы цеолитов, обозначенные в дальнейшем HBeta, HRho, HPau, получали путем трёхкратной обработки 1 М раствором соли аммония (99.00%, “х. ч.”) при перемешивании и постоянном нагревании 90°C. Затем образцы сушили при 120°C и прокаливали с целью разложения иона аммония  $\text{NH}_4^+$  при 600°C в течение 1 ч, с медленной скоростью нагревания 4°C/мин.

Рабочие 0.1–0.2 М растворы  $\text{EuCl}_3$  готовили путем растворения навесок  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%, “х. ч.”) в 35% растворе  $\text{HCl}$ . Катионный обмен между цеолитом и  $\text{EuCl}_3$  проводили в водном растворе при постоянном нагревании и перемешивании. Нагревание образцов проводили в несколько этапов: 4 ч при 80°C и 20 ч при 40°C. После чего образцы фильтровали и сушили при 100°C. Масса навески цеолита для проведения сорбции составляли 0.1 г, объем рабочего раствора  $\text{EuCl}_3$  10 мл. Образцы исходных цеолитов после двукратной обработки 0.1 М водным раствором  $\text{EuCl}_3$  обозначены как EuNaBeta, EuNaBeta-PDD, декатионированных форм цеолитов – как EuHBeta, EuHPau, EuHRho.

*Методы исследования.* Фазовый состав образцов определяли на порошковом дифрактометре D8-Advance (Bruker) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Общее содержание щелочных металлов в образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000 с точностью  $\pm 1\%$ .

Удельную поверхность и размер пор образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e) с использованием метода БЭТ, обработку данных (анализ размеров пор и их распределение по размерам) проводили с помощью программного обеспечения NOVWin. Погрешность при определении удельной поверхности составляла 1%. Навески исследуемых образцов в виде порошка составляли  $0.1 \pm 0.02$  г.

Измерения методом ИК-спектроскопии поглощения проводили на Фурье спектрофотометре ФСМ 1202 в спектральном диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы для измерений были изготовлены путем прессования в таблетки исследуемых порошков цеолитов с KBr под вакуумом. Для удаления сорбированной воды исходные образцы предварительно прокаливали при 120°C в течение 24 ч.

Оценка атомного состава образцов была проведена с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа OXFORD Instruments, погрешность составляла 5%.

**Таблица 1.** Характеристика пористости исследуемых цеолитов

Цеолит	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D$ пор, нм
Beta	82	3.5
Beta-PDD	174	5.8
Rho	67	4.1
Pau	103	1.5

Влагопоглотительная способность образцов была определена в статических условиях при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  при относительной упругости паров воды  $p/p_s = 0.99$ . Фиксировали время начала эксперимента ( $\tau = 0$ ). По шкале торсионных весов фиксировали изменение массы образца в лодочке ( $\Delta m$ , мг), в зависимости от времени насыщения ( $\tau$ , мин). По достижению значения привеса, не изменяющегося в течение 1 ч, опыт прекращали, а последний зафиксированный привес считали равновесным для данного значения  $P/P_0$ , где  $P/P_0$  – равновесное значение упругости паров воды. Предварительно исследуемые образцы дегидратировали в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа с использованием держателя для одновременного измерения массы и энтальпии (NETZSCH, STA 429), сопряженной с квадрупольным масспектрометром QMS 403 С. Навеску исследуемого образца массой около 20 мг нагревали со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , на воздухе, в интервале температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Сочетание методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ТГ, ДСК и QMS) позволило достоверно оценить состояние воды в решетке цеолита. Погрешность прибора при измерении температуры  $\pm 1.5\%$ , энтальпии  $\pm 3\%$ .

Спектры люминесценции регистрировали на высокоточном оптоволоконном спектрометре AvaSpec-3648, с диапазоном  $200\text{--}1100$  нм и разрешением от  $0.025$  нм при комнатной температуре и времени интегрирования  $1000$  мс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

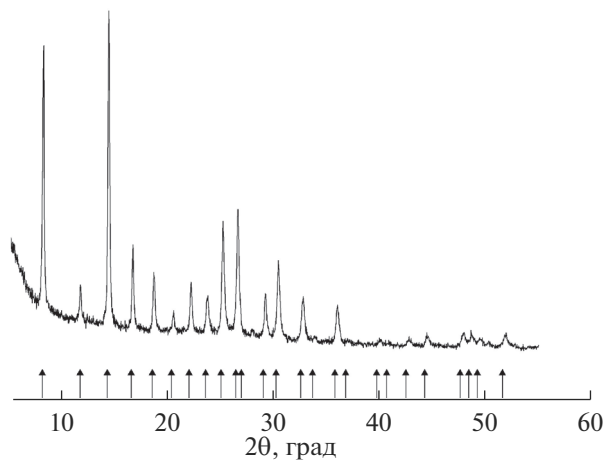
Фазовый анализ проводили с использованием базы данных ICSD–2006. На рис. 1–3 представлены дифрактограммы образцов цеолитов после обработки раствором  $\text{EuCl}_3$ , которые доказывают неизменность структур цеолитов после их модификации. Расшифровку проводили с использованием программного обеспечения EVA. Максимальные совпадения дифрактограмм были найдены для цеолитов со следующими карточками, соответствующими чистой фазе цеолитов: Beta (карточка 560467), Rho (карточка 390193), Paulingite (карточка 391378).

Исследована адсорбция–десорбция молекул азота на исходных цеолитах и проанализированы основные характеристики – пористости, радиус пор, удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ). Расчет производился автоматически при измерении изотермы адсорбции (табл. 1).

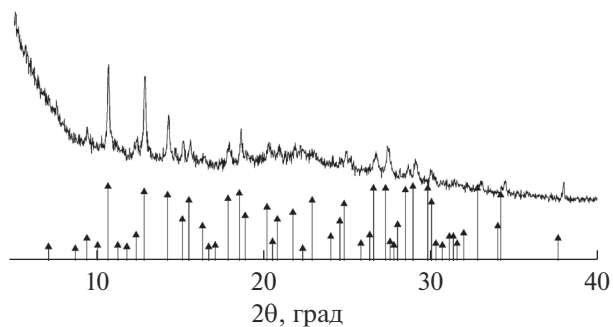
Из табл. 1 видно, что образцы характеризуются различными значениями удельной поверхности и размера пор, при этом более пористым является цеолит Beta-PDD, отличающийся наличием мезопор<sup>1</sup> большего радиуса и значительной удельной поверхностью, что связано с использованием в процессе синтеза крупной молекулы катионного полимера полидиаллилдиметиламмония.

Определена термическая устойчивость образцов цеолита EuNaBeta, EuNaBeta-PDD и образца EuNaBeta, насыщенного водой, в температурном интервале  $30\text{--}$

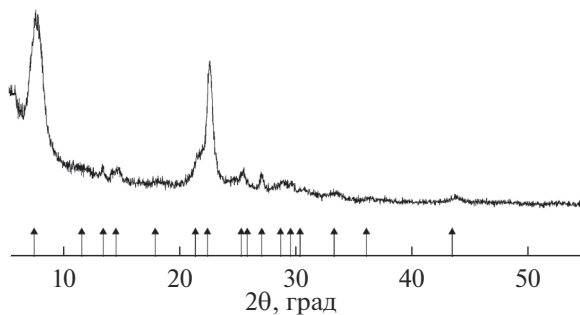
<sup>1</sup> Мезопоры – поры размером  $2\text{--}50$  нм (IUPAC).



**Рис. 1.** Дифрактограмма цеолита Rho, обработанного раствором  $\text{EuCl}_3$ , треугольники – штрих-диаграмма стандарта цеолита Rho.



**Рис. 2.** Дифрактограмма цеолита Pau, обработанного раствором  $\text{EuCl}_3$ , треугольники – штрих-диаграмма стандарта цеолита Pau.



**Рис. 3.** Дифрактограмма цеолита Beta-PDD, обработанного раствором  $\text{EuCl}_3$ , треугольники – штрих-диаграмма стандарта цеолита Beta.

1000°C. Нагревание образцов приводило к ступенчатой потере массы в интервале температур 200–1000°C (ТГ-кривые). Синхронный термический анализ, сопряженный с масс-спектрометрическим исследованием, позволил установить, что во всем исследованном диапазоне температур происходят эндотермические процессы и выделение воды (рис. 4а–в).

Термические процессы, касающиеся адсорбции–десорбции молекул воды исследованы для каждого цеолита. Анализ ТГ-кривых показал, что на первом участке нагревания (до 142°C) наблюдается незначительный рост массы исследуемых образцов. Это связано с тем, что при пробоподготовке образцы подвергали просушиванию при 200°C, а при нагревании на воздухе с относительной влажностью 70% сорбировали небольшое количество воды. Дальнейшее нагревание до 220°C приводит к десорбции воды, что видно по результатам дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрометрическим исследованиям.

Поведение молекул воды исследовали с помощью масс-спектрометрии (рис. 4а–в). Из рисунка видно, что при нагревании образцы ведут себя примерно одинаково и на кривых ДТА присутствуют 2 эндотермических эффекта. По-видимому, в интервале температур 259–284°C происходит потеря кристаллизационной воды, при 457–474°C происходит десорбция более прочно связанной кристаллизационной воды.

Особый интерес вызывает тот факт, что при температурах 771, 772, 797°C происходит десорбция молекул воды, согласно масс-спектрометрическим кривым, сопровождающаяся потерей массы и эндо-эффектами на термогравиметрических кривых. По-видимому, это может быть связано с более прочными связями воды в структуре цеолита, что перспективно в случае сорбции тритиевой воды, которая будет обеспечивать люминесценцию модифицированного европием цеолита.

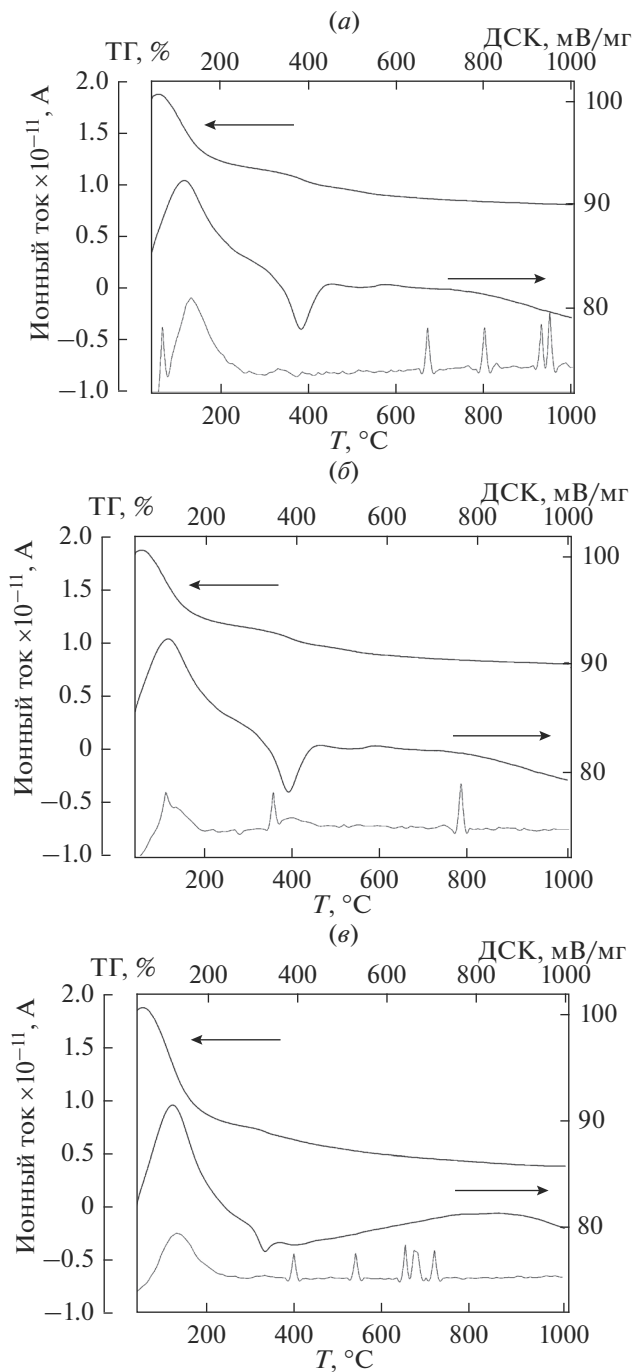
На рис. 5а, б представлены характерные спектры элементного состава модифицированных цеолитов EuBeta, EuBeta-PDD. Общее содержание щелочных металлов в образцах цеолитов представлено в табл. 2. На основании полученных данных можно судить о степени катионного обмена внекаркасных щелочных катионов на катионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Была проведена сорбция  $\text{Eu}^{3+}$  на натриевых формах цеолита Beta (образцы 1, 2), при постоянном объеме 0.1 М рабочего раствора  $\text{EuCl}_3$  и температуре 40°C. Были использованы и предварительно декатионированные формы цеолита Beta (образцы 3, 4). При увеличении концентрации рабочего раствора  $\text{EuCl}_3$  до 0.2 М катионный обмен ухудшается (образцы 5, 6). Варьируя концентрацией раствора  $\text{EuCl}_3$  в случае цеолита Beta можно регулировать степень обмена. Экспериментально установлено, что нагревание является обязательным условием, позволяет дегидратировать ионы редкоземельных металлов и произвести катионный обмен.

Декатионированные образцы цеолита Rau проявили низкую ионообменную способность по отношению к  $\text{Eu}^{3+}$  (образцы 7, 8). На цеолите Rho катионный обмен не наблюдается (образцы 9, 10). Экспериментально установлено, что скорость обменной реакции на цеолитах Rho и Rau очень мала, что может быть связано с различиями особенностей пористой структуры этих цеолитов и, возможно, недоступностью обменных катионов.

Анализ энергетического спектра образцов позволил количественно определить элементный состав образцов цеолита Beta, данные представлены в табл. 3. На рис. 5а, б приведены характерные спектры элементного состава образцов, содержащих Eu. В цеолитах Rho и Rau элемент Eu не был обнаружен.

На рис. 6 представлены микрофотографии образцов EuBeta (рис. 6а), EuBeta-PDD (рис. 6б), на которых видно, что в результате ионного обмена цеолита с раствором  $\text{EuCl}_3$  не происходит каких-либо изменений в морфологии.

Исследованы люминесцентные свойства цеолитов, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . На рис. 7 приведены спектры люминесценции при возбуждении УФ светом с длиной вол-



**Рис. 4.** Синхронный термический анализ образцов, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , сопряженный с масс-спектрометрическим исследованием поведения молекул воды (m18): EuNaBeta (а), EuNaBeta-PDD (б), EuNaBeta, насыщенный водой (в).

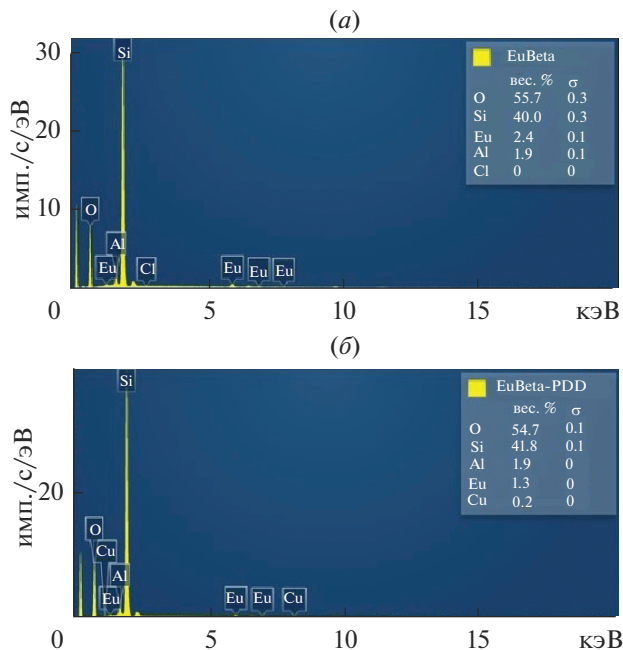


Рис. 5. Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры модифицированных образцов: EuBeta (а), EuBeta-PDD (б).

ны 360 нм. Положение полос люминесценции в спектре согласуется с известными данными для  $\text{Eu}^{3+}$  как люминофора [18]. Цеолиты EuBeta, EuBeta-PDD характеризовались люминесценцией в области 612–617 нм, обусловленная переходом  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ , что доказывает присутствие европия, однако, его интенсивность возбуждения невелика (рис. 7, кривые 3 и 4 соответственно). При увеличении концентрации рабочего раствора до 0.2 М возрастает и люминесценция цеолита Beta (кривая 5), в спектре люминесценции появляется полоса 593 нм, связанная с переходом  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$

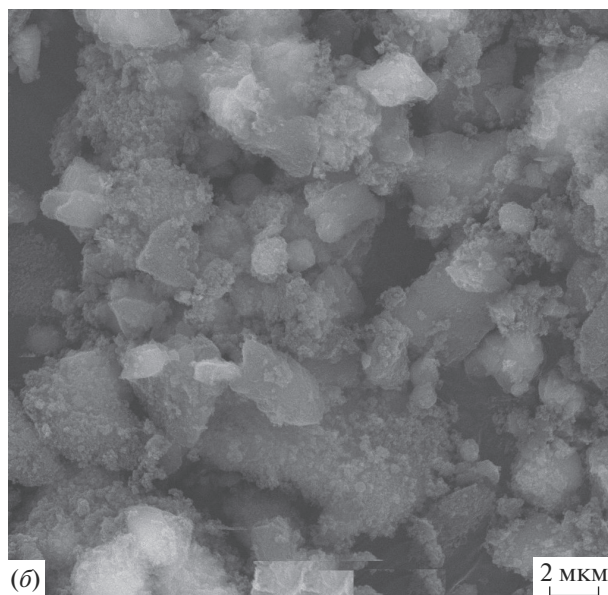
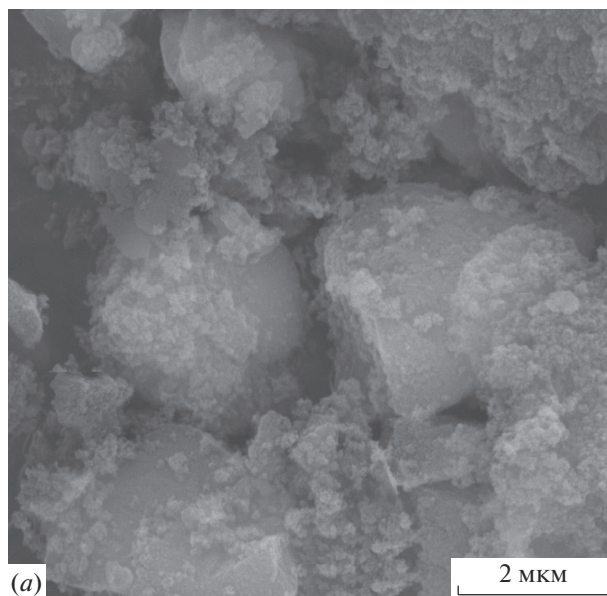
Таблица 2. Содержание щелочных катионов в модифицированных цеолитах

Название образца	Наличие декатионирования	Варьируемый параметр в процессе сорбции Eu	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
NaBeta	Нет	–	–	1.20	1.03
EuNaBeta		0.1 М раствор $\text{EuCl}_3$	–	0.04	0.13
HBeta	Есть	–	–	0.14	0.18
EuHBeta		0.1 М раствор $\text{EuCl}_3$	–	0.07	н/о
NaBeta	Нет	–	–	1.00	0.95
EuNaBeta		0.2 М раствор $\text{EuCl}_3$	–	0.25	0.58
HPau	Есть	–	–	0.30	0.67
EuHPau		0.1 М раствор $\text{EuCl}_3$	–	0.21	0.66
HRho	Есть	–	0.59	0.28	
EuHRho		0.1 М раствор $\text{EuCl}_3$	0.59	0.25	



**Таблица 3.** Относительное содержание элементов в модифицированных цеолитах

Цеолит	Содержание элементов, мас. %				
	O	Na	Al	Si	Eu
EuBeta	55.9	0.0	1.9	39.9	2.3
EuBeta-PDD	54.4	0.0	1.9	42.1	1.3

**Рис. 6.** Результаты исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии: EuBeta (а), EuBeta-PDD (б).

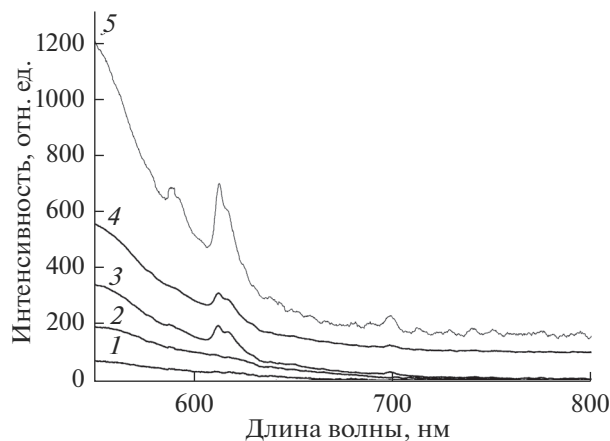


Рис. 7. Спектры люминесценции цеолитов после обработки раствором  $\text{EuCl}_3$  разной концентрацией – 0.1 М: Рау (1), Rho (2), EuBeta (3), EuBeta-PDD (4); 0.2 М: EuBeta (5).

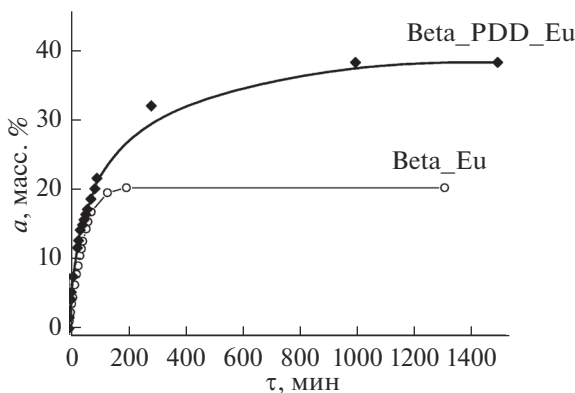


Рис. 8. Кривые насыщения парами воды образцов, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , при относительном давлении  $P/P_s = 0.99$  в статических условиях при  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ :  $\circ$  – EuBeta,  $\blacklozenge$  – EuBeta-PDD.

[18]. Цеолиты Рау, Rho, после ионного обмена с  $\text{EuCl}_3$ , люминесценцию не проявляют, что согласуется с данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, подтверждающими отсутствие Eu в составе этих цеолитов.

С целью определения максимально возможного значения заключения целевого изотопа (третия) в каркасе структуры цеолитов, проводили насыщение парами воды образцов Beta, Beta-PDD, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . В качестве модели сверхтяжелой воды ( $\text{T}_2\text{O}$ ) выступает  $\text{H}_2\text{O}$ . Результаты представлены графически в виде зависимости величины сорбционной емкости паров воды  $a = f(\tau)$  при заданном  $p/p_s = 0.99$ ,  $a = \Delta m/m_0$ , мас. %, где  $\Delta m$  – изменение массы образца за данное время;  $m_0$  – исходная навеска образца (рис. 8).

Полученные кинетические кривые позволяют установить максимальное количество сорбированной воды образцами цеолитов, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболь-

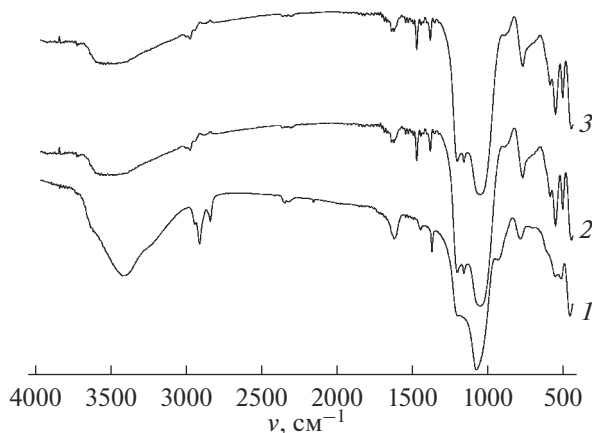


Рис. 9. ИК-спектры цеолитов: Beta (1), Beta, допированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$  (2), Beta-PDD, допированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$  (3).

шая сорбционная емкость у цеолита EuBeta-PDD, почти в два раза больше, чем у цеолита EuBeta, значения соответствуют 38.4 и 20.27 мас. %. По-видимому, это связано с мезопористостью, которая была достигнута за счет использования органического структурообразующего агента полидиаллилдиметиламмония.

Полученные данные по влагопоглотительной емкости образцов цеолитов со структурой Beta превосходят аналогичные значения, полученные для природных цеолитов, использованных для создания ТРИС в [19], что свидетельствует о перспективности применения синтетических цеолитов.

Исследование образцов Beta, допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , с помощью ИК-спектроскопии (рис. 9) позволило установить наличие стандартных для алюмосиликатов валентных и деформационных колебаний: полосы поглощения с максимумами при 1049, 725 и 463  $\text{см}^{-1}$  принадлежат, соответственно, асимметричному, симметричному валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O<sub>4</sub>, а полосы поглощения при 1095, 787 и 594  $\text{см}^{-1}$  – к антисимметричному, симметричному колебаниям по внешним связям тетраэдра и колебаниям сдвоенных колец. Остальные максимумы при 3618, 3441 и 1636  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям OH-групп на поверхности каркаса, валентным и деформационным колебаниям молекул цеолитной воды [20]. Анализ результатов ИК-спектроскопии цеолитов, с введенным Eu (рис. 9), позволяет сделать вывод о высокой стабильности структуры образцов (спектр 1 и 2) в процессе сорбции из сильно кислого раствора, о чем свидетельствует схожесть с ИК-спектром исходного цеолита (спектр 3). Полосы, характерные для цеолитов, содержащих РЗЭ-катионы, в том числе  $\text{Eu}^{3+}$  (3740, 3640, 3610  $\text{см}^{-1}$ ), не были зафиксированы [21, С. 168], это может быть связано с его небольшим концентрационным содержанием в полученных образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комплекса различных методов исследования показано, что синтезированные материалы, полученные путем ионного обмена раствора  $\text{EuCl}_3$  и цеолита со структурой Beta, обладают люминесценцией и могут быть использованы для форми-

рования люминофорных источников света. Обнаружено, что при тех же условиях ионного обмена цеолиты со структурой *Pauc*, *Rho* не сорбируют ионы  $\text{Eu}^{3+}$ .

Оптимальной алюмосиликатной матрицей для иммобилизации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  из ряда изученных цеолитов является цеолит со структурой *Beta*. Он может быть использован для поглощения тритиевой воды, что обеспечивает возбуждение радиoluminesценции. Люминесцентные свойства модифицированных ионами РЗЭ цеолитов определяют потенциальные области их применения, а именно, получение новых функциональных материалов для изготовления высокоэффективных ТРИС.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Renschler C.L., Gill J.T., Walko R.J., Ashley C.S., Shepodd T.J., Reed S.T., Malone G.M., Leonard L.E., Ellefson R.E., Clough R.L.* Solid state radioluminescent lighting // *Radiation Physics and Chemistry*. 1994. Т. 44. № 6. С. 629–644.
2. US Patent 5100587, Solid-state radioluminescent zeolite-containing compositions and light sources. 1992. P. 6.
3. *Tompkins J.A.* Tritide based radioluminescent light sources in radioluminescent lighting technology // *Technology transfer conference proceedings U. S. DOE Annapolis, MD*. 1990. P. 27–31
4. *Михальченко Г.А.* Радиoluminesцентные излучатели. М.: Энергоатомиздат. 1988. С. 152.
5. *Ellefson R.E., Gill J.T., Walko R.J., Ashley C.S., Leonard L.E.* Mon Tritiation of aerogel matrices: T2O, tritiated organics and tritium exchange on aerogel surfaces // *Technology transfer conference proceedings U. S. DOE Annapolis MD*. 1990. P. 272–274
6. *Garney B.W.* Development of the zeolite analcime for tritiated water storage // *Fusion Technology*. 1992. Т. 2P2. V. 21. P. 604–611.
7. *Лапатын Н.А., Пузык М.В., Пак В.Н.* Синтез и спектрально-люминесцентные свойства наночастиц сульфида цинка в перфторсульфоновой мембране // *Журн. общей химии*. 2018. Т. 88. № 6. С. 1033–1036.
8. *Gaft M.R., Reisfeld G. Panczer.* Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Berlin [etc.]: Springer, 2005. P. 490–491.
9. *Бельтюкова С.В., Целик Е.И., Егорова А.В., Теслюк О.И.* Люминесцентные свойства цеолита, модифицированного комплексами  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Tb(III)}$  // *Журн. прикладной спектроскопии*. 2003. Т. 70. № 2. С. 272–275.
10. *Binnemans K.* Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 9. P. 4283–4374.
11. *Liu H., Song H., Li S., Ren X., Lu S., Yu H., Pan G., Zhang H., Hu L., Dai Q., Qin R., Yu J., Wang G., Jiang J.* Preparation, characterization and photoluminescence properties of ternary europium complexes  $\text{Eu(DBM)}_3$  bath encapsulated into aluminosilicate // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. V. 8. P. 3959–3966.
12. *Yasushi Nakamura, Masatoshi Hasaegawa, Kazuko Katsuki.* Microenvironments in Faujasite-type Fe–Al Zeolites Probed by Europium Luminescence // *Chemistry Letters*. 2005. V. 34. P. 490.
13. *Xuyong Yang, Tan Swee Tiam, Xibin Yu, Hilmi Volkan Demir, Xiao Wei Sun.* Europium (II)-Doped Microporous Zeolite Derivatives with Enhanced Photoluminescence by Isolating Active Luminescence Centers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. V. 3. P. 4431–4436.
14. *Ropp R.C.* Luminescence and the Solid State // *Studies in Inorganic Chemistry*. 2004. V. 21. P. 615–702.
15. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит // Пат. РФ № 2507000. 20.02.2014. МПК-2006.01 B01J 29/70, C01B 39/04. Бюл. № 36. С. 5.
16. Способ получения синтетического цеолита структурного типа *Rho* // Пат. РФ № 2580723. 17.03.2016. МПК-2006.01 C01B 39/04. Бюл. № 10. С. 9.
17. *Robson H.* Verified synthesis of zeolitic materials. Amsterdam: Elsevier. 2001. P. 272.
18. *Zheng X., Wang M., Li Q.* Synthesis and Luminescent Properties of Europium Complexes Covalently Bonded to Hybrid Materials Based on MCM-41 and Poly(Ionic Liquids) // *Materials (Basel)*. V. 11. № 5. P. 677.  
<https://doi.org/10.3390/ma11050677>.
19. Solid-state radioluminescent compositions // US Patent 4997597. 1991. P. 6.
20. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 425–431.
21. *Рабо Дж.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.