

УДК 539.122:534.242+539.219.1

МЕТОД МЕССБАУЭРОВСКОГО ДИАМАГНИТНОГО ЗОНДА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ГАЗ И ПРОТЕКАЮЩИХ НА НЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Н.И. Морозова, М.И. Афанасов, Р.А. Асташкин, М.В. Короленко, И.И. Кулакова, П.Б. Фабричный

(кафедра радиохимии, кафедра химии нефти и органического катализа; e-mail: pf@radio.chem.msu.ru)

Рассмотрены результаты недавно проведенных исследований с использованием добавок мессбауэровских диамагнитных катионов для изучения гетерогенных каталитических реакций. Обсуждены возможности использования информации, содержащейся в мессбауэровских спектрах, для выяснения природы активных центров катализа. Показано, что в ряде случаев каталитические тесты позволяют в свою очередь проверить правильность химической интерпретации спектральных параметров исследуемых примесных атомов.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, добавки зондовых диамагнитных катионов, поверхность оксидных катализаторов, механизм гетерогенных реакций, реакционная способность поверхностных катионов, модифицирующее действие поверхностных катионов.

1. Введение

Один из эффективных методов исследования твердых веществ – мессбауэровская спектроскопия, позволяющая анализировать различные типы сверхтонких взаимодействий индивидуальных атомов. Основной ее недостаток – небольшой набор изотопов, подходящих для практических измерений и, следовательно, ограниченный круг объектов исследования. Это ограничение можно преодолеть при использовании одного из удобных с экспериментальной точки зрения мессбауэровских изотопов в качестве зондовой добавки для получения информации о содержащем его веществе [1]. Особенно информативным оказалось применение диамагнитной примеси для изучения магнитно-упорядоченных систем, поскольку в данном случае величины наблюдаемых магнитных полей на ядре диамагнитного зонда определяются его локальным катионным окружением в кристаллической структуре. Мессбауэровская спектроскопия в классическом варианте не является поверхностно-чувствительным методом, однако могут быть созданы условия, когда мессбауэровский зонд либо находится в объеме вещества, либо избирательно вводится непосредственно на поверхность частиц. Это позволяет сравнивать состав и структуру локального окружения мессбауэровского атома, а также его колебательные свойства на поверхности и в объеме. Появляющаяся в этом случае возможность различать локализацию зондовой добавки

на разном удалении от поверхности, чувствительность параметров сверхтонкого взаимодействия к наличию дефектов (например, катионным вакансиям) и различных хемосорбированных форм в ближайшем окружении зонда позволяют в ряде случаев эффективно контролировать процессы, протекающие непосредственно на поверхности кристаллитов [2].

Добавки, способные являться как промоторами, так и каталитическими ядами, в зависимости от их локализации и состояния могут существенно изменять свойства гетерогенных катализаторов. В связи с этим возникает возможность использовать изменение каталитических свойств вещества в модельных реакциях (эффективных констант скорости реакции, энергии активации) в качестве дополнительного источника информации о состоянии атомов примесного элемента и механизме их модифицирующего действия.

2. Локализация зондовых добавок на поверхности кристаллитов

При отжиге на воздухе гидроксида хрома (III), содержащего ионы Sn^{4+} [3], олово сохраняет степень окисления +4 и распределяется в объеме кристаллитов Cr_2O_3 по позициям трех типов: **A**, **B** и **C** (рис. 1), которые проявляют в мессбауэровских спектрах различную величину магнитного сверхтонкого расщепления (рис. 2). Появление в кристаллической структуре Cr_2O_3 позиций **B** и **C** обусловлено двумя причинами: 1) образованием катионных вакансий хрома (\square_{Cr}) для

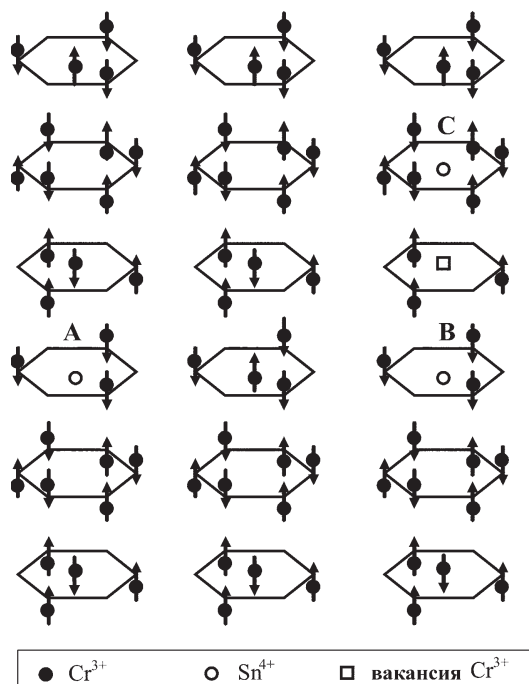


Рис. 1. Магнитно-неэквивалентные позиции, занимаемые примесными ионами Sn^{4+} в кристаллической структуре Cr_2O_3 [3]: **A** – ион Sn^{4+} , имеющий полное катионное окружение (нормальная позиция замещения); **B** – ион Sn^{4+} , рядом с которым находится зарядокompенсирующая вакансия хрома (позиция замещения с одним отсутствующим соседним катионом хрома); **C** – ион Sn^{4+} в позиции внедрения рядом с вакансией хрома в ассоциате $\{\square_{\text{Cr}} - \text{Sn}^{4+}\}$ (на рисунке не изображены анионы кислорода; стрелки обозначают направления магнитного момента Cr^{3+})

компенсации избыточного заряда Sn^{4+} и 2) стремлением дефектов, имеющих противоположный заряд, локально компенсировать друг друга.

Впервые переход примесных диамагнитных катионов из объема на поверхность наблюдали при мессбауэровском исследовании сверхтонких взаимодействий ^{119}Sn в антиферромагнитном оксиде Cr_2O_3 [4]. Авторы показали, что отжиг в водороде гидроксида хро-

ма (III), содержащего соосажденные ионы Sn^{4+} , приводит к стабилизации олова в степени окисления +2 в позициях с низким координационным числом (к.ч. = 3), что исключает возможность нахождения таких ионов в объеме кристаллитов (т.е. в позициях с к.ч. = 6). Также было установлено, что магнитное сверхтонкое расщепление начинает проявляться в спектре ^{119}Sn при температуре, совпадающей с температурой Нееля Cr_2O_3 (308 К [5]). Это означало, что примесные катионы участвуют в магнитных взаимодействиях Cr_2O_3 (т.е. не образуют собственную оксидную фазу SnO), но для того чтобы иметь к.ч. $\ll 6$, они должны находиться на поверхности кристаллитов. Этот вывод подтвердился при исследовании спектра ^{119}Sn сразу же после контакта образца с воздухом при комнатной температуре. Спектр позволил выявить мгновенное окисление олова, свидетельствующее о легкой доступности ионов Sn^{2+} для молекул кислорода. Локализация олова в приповерхностном слое кристаллитов была независимо подтверждена методом РФЭС: отношение атомных концентраций $[\text{Sn}]/[\text{Cr}]$ в поверхностном слое толщиной, не превышающей 2–3 нм, оказалось примерно в 40 раз выше, чем номинальное содержание олова в образце в целом.

Аналогичное перераспределение примесных ионов олова между объемом и поверхностью кристаллитов при варьировании газовой среды отжига было обнаружено и при исследовании других оксидов со структурой корунда: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, V_2O_3 [3, 6]. Выход примесных ионов на поверхность Cr_2O_3 и их стабилизация в промежуточной степени окисления выявлены также для изоэлектронных двухвалентному олову мессбауэровских катионов $^{121}\text{Sb}^{3+}$ и $^{125}\text{Te}^{4+}$ [7, 8]. Раньше круг объектов исследования ограничивался структурным типом корунда, но к настоящему вре-

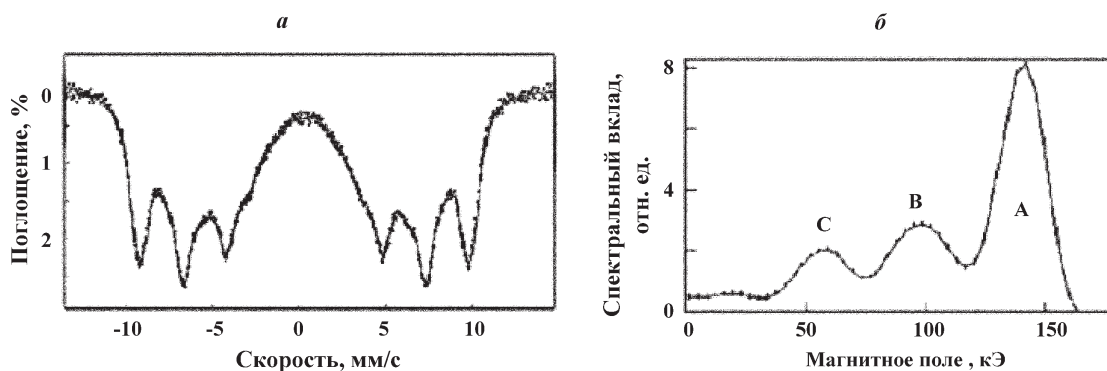


Рис. 2. Мессбауэровский спектр при 100 К отожженного на воздухе образца Cr_2O_3 с добавкой 0,3 ат. % ^{119}Sn (а) и распределение сверхтонких магнитных полей в ядрах примесных катионов (б) [3]. На распределении указано, каким позициям Sn^{4+} в структуре Cr_2O_3 соответствуют величины магнитных полей

мени аналогичные эффекты удалось также наблюдать при исследовании мессбауэровских спектров примесных ионов олова в веществах, относящихся к другим структурным типам [9, 10].

3. Гетерогенные каталитические реакции, исследованные с применением зондовых добавок 5s5p-элементов

3.1. Дегидрирование этилбензола на Cr_2O_3 с добавкой ^{119}Sn [11]

Первые работы по выявлению корреляций между характером распределения добавок олова в кристаллитах и каталитическими свойствами вещества были выполнены для катализаторов на основе оксида хрома (III) [11]. Это обусловлено тем, что Cr_2O_3 имеет удобную с экспериментальной точки зрения температуру Нееля, отличается высокой химической стабильностью и широко используется как основной компонент промышленных катализаторов окисления, восстановления, гидрирования, дегидрирования, структурной полимеризации, изомеризации и других процессов.

Исследование дегидрирования этилбензола на Cr_2O_3 с добавкой 0,3 ат. % ^{119}Sn позволило проанализировать влияние условий отжига на свойства катализатора. Обнаружено значительное увеличение кажущейся энергии активации реакции (E_A) на образце, отожженном в водороде (134 кДж/моль), по сравнению с образцом, полученным отжигом на воздухе (63 кДж/моль), и образцом без добавок. Этот факт не только согласуется с выходом ионов олова на поверхность при отжиге в водороде, но и свидетельствует об их вхождении в активные центры катализа. Мессбауэровские эксперименты, проведенные *in situ* в реакционной атмосфере после охлаждения реактора, позволили установить, что в условиях дегидрирования этилбензола олово находится на поверхности Cr_2O_3 в промежуточной степени окисления +2. На этом основании авторы [11, 12] предположили, что изменение E_A реакции дегидрирования этилбензола вызвано заменой биядерных активных центров катализа Cr^{3+} – Cr^{3+} смешанными парами Cr^{3+} – Sn^{2+} при отжиге катализатора в водороде.

3.2. Окисление оксида углерода на Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te

Особенность данного исследования заключается в том, что в него наряду с ^{119}Sn были также включены и другие зондовые добавки (^{121}Sb и ^{125}Te) [13]. Олово, сурьма и теллур образуют два ряда изоэлектронных

катионов (Sn^{4+} , Sb^{5+} , Te^{6+}) и (Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+}), различающихся между собой по величине заряда и радиуса. Следовательно, их электроотрицательность, устойчивость координационных чисел, схемы зарядовой компенсации также различаются, что в свою очередь может сказаться на каталитических свойствах веществ, содержащих эти примесные катионы.

Согласно литературным данным [12], активным центром катализа в реакции окисления CO на Cr_2O_3 является кислород, адсорбированный на анионной вакансии. Каталитические эксперименты на образцах, приготовленных отжигом на воздухе, показали [14], что в случае образцов без добавок или с малыми добавками ($[\text{Sn}]/[\text{Cr}] = 0,003$; $[\text{Sb}]/[\text{Cr}] = 0,004$; $[\text{Te}]/[\text{Cr}] = 0,005$) примесных катионов энергии активации окисления CO значимо не отличаются. Это указывает на отсутствие какого-либо заметного влияния добавок Sn^{4+} , Sb^{5+} , Te^{6+} на активные центры, что соответственно коррелирует с фактом локализации примесных катионов в объеме кристаллитов. В то же время было установлено, что отжиг олово-содержащего образца в водороде привел к существенному увеличению энергии активации ($E_A = 124$ кДж/моль) по сравнению с образцом без добавок, прошедшим аналогичную обработку (81 кДж/моль) (рис. 3). Различие значений E_A свидетельствует, таким образом, об изменении природы активных центров катализа. Хроматографическое определение содержания активного кислорода [O] на поверхности Cr_2O_3 показало [16], что оно практически не зависит от метода синтеза образцов и составляет $(4,3\text{--}6,3) \cdot 10^{18}$ ат.[O]/м². Следовательно, и в катализаторе Cr_2O_3 без добавок концентрация активного кислорода должна быть того же порядка.

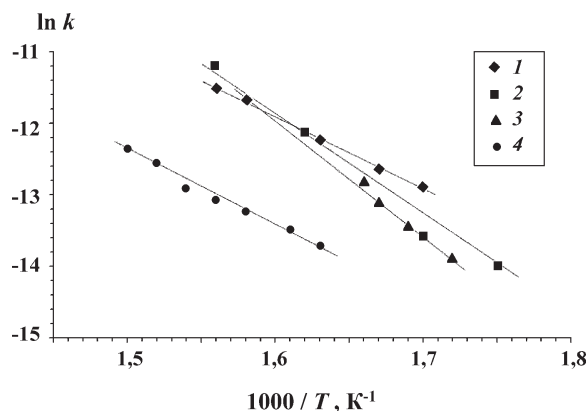


Рис. 3. Температурные зависимости констант скорости окисления CO для образцов Cr_2O_3 , отожженных в водороде: без добавок (1) и содержащих добавки: Sn^{4+} (2); Sb^{5+} (3); Te^{6+} (4) на поверхности кристаллитов [15]

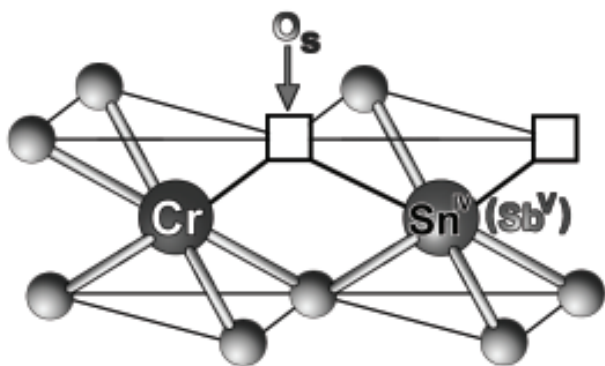


Рис. 4. Активный центр окисления CO на Cr_2O_3 с добавкой Sn^{4+} (Sb^{5+}) [15]

На основании данных мессбауэровского исследования локального окружения олова на поверхности Cr_2O_3 [17] было определено число кислородных вакансий $n = 3\text{□}_\text{O}$ в окружении каждого катиона Sn^{2+} . В окислительных условиях каталитической реакции олово окисляется до Sn^{4+} (четырехвалентное состояние возникает при замещении неподеленной электронной пары олова на кислород), что приводит к уменьшению числа вакансий до $n = 2\text{□}_\text{O}$. Знание удельной поверхности образца и количества введенного в него олова позволило определить общее число вакансий, связанных с Sn^{4+} и находящихся по соседству с координационно ненасыщенным катионом Cr^{3+} . Оно оказалось равным $3,8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, что близко к количеству активного кислорода, определенному хроматографическим методом. Это означает, что в то время как на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 рядом с вакансией □_O , являющейся основой для активного центра катализа, в образце без добавок находятся только ионы Cr^{3+} , то в образце с добавкой олова наряду с ионами Cr^{3+} присутствуют еще и ионы Sn^{4+} (рис. 4). Таким образом, это исследование показало, что замена одного из соседних с □_O катионов Cr^{3+} на ион Sn^{4+} приводит к уменьшению реакционной способности кислорода, адсорбированного на такой вакансии. Это изменение может быть связано с тем, что повышение положительного заряда соседнего с вакансией катиона усиливает адсорбцию молекулы кислорода, что снижает активность последней в окислении CO [14]. Этот вывод был подтвержден при исследовании образца с добавкой более высокозарядных катионов Sb^{5+} : их присутствие на поверхности привело к увеличению E_A до 153 кДж/моль (рис. 3).

Величина E_A реакции для образца с добавкой теллура (90 кДж/моль), напротив, оказалась близка к E_A для образца без добавок, при этом эффективная кон-

станта скорости реакции была в 4 раза меньше, чем для остальных образцов, отожженных в водороде ($1,4 \cdot 10^6$ и $(6-7) \cdot 10^6$ моль/с·м²·атм соответственно) (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в теллурсодержащем образце большая часть поверхности каталитически неактивна, а вакансии □_O , входящие в состав активных центров, продолжающих действовать, не связаны с ионами теллура. Такая ситуация возможна, если на кислородной вакансии □_O по соседству с теллуrom становится невозможной адсорбция кислорода из реакционной среды. Это предположение было подтверждено мессбауэровскими спектрами ^{125}Te , показавшими, что на поверхности Cr_2O_3 добавки теллура находятся в виде ионов Te^{4+} [18]. Поскольку катион Te^{4+} , в отличие от изовалентного катиона Sn^{4+} , имеет стереохимически активную неподеленную электронную пару, она блокирует доступ кислорода к анионной вакансии □_O , что делает невозможным участие такого центра в катализе (рис. 5).

Помимо образцов, содержащих на поверхности кристаллитов добавки только олова или только сурьмы, был также исследован образец, одновременно допированный двумя этими элементами. В этом случае наблюдалось лишь незначительное увеличение энергии активации реакции окисления CO по сравнению с образцом без добавок. Следовательно, присутствие двух различных примесных элементов приводит к тому, что находящиеся по соседству с ними кислородные вакансии больше не участвуют в катализе. Было выдвинуто предположение, что такие вакансии □_O одновременно включены в координационные полиэдры Sn^{4+} и Sb^{5+} (катионов, находящихся в более высокой степени окисления, чем катионы хрома). Вследствие этого адсорбированный на таких вакансиях

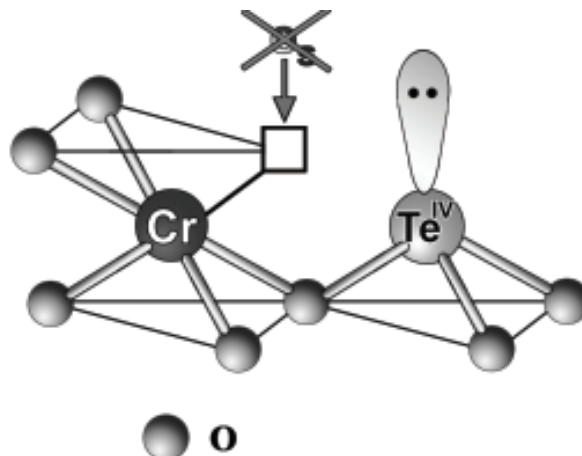


Рис. 5. Примесный центр Te^{4+} на поверхности Cr_2O_3 [15]

кислород становится слишком прочно связанным с поверхностью катализатора. В результате активность в окислении CO, как и в случае катализатора без добавок, проявляют в основном вакансии \square_{O} , имеющие по соседству только катионы Cr^{3+} . Анализ значений магнитных полей в мессбауэровских спектрах ^{119}Sn подтвердил образование ассоциатов немагнитных катионов олова и сурьмы. Характер различий спектров исходного образца (отожженного в атмосфере водорода) и образца, окисленного на воздухе при 400°C , позволил предложить механизм формирования этих ассоциатов. После отжига в водороде на поверхности образца присутствуют катионы Sn^{2+} и Sb^{3+} , образующие изолированные примесные центры. При контакте с воздухом ионы Sn^{2+} легко переходят в Sn^{4+} , в то время как ионы Sb^{3+} при отсутствии дополнительной обработки сохраняют свою степень окисления. Поэтому крупные катионы Sb^{3+} , имеющие неподеленную электронную пару и предпочитающие низкое координационное число, на поверхности стремятся находиться по соседству с другими (более мелкими) гетеровалентными катионами Sn^{4+} , первоначально имеющими, как и они сами, недостроенный координационный полиэдр.

3.3. Дегидратация изопропилового спирта на Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te

Исследование температурной зависимости скорости дегидратации изопропилового спирта [19] показало, что в случае образцов Cr_2O_3 как без добавок, так и с добавкой теллура, отожженных в водороде, изменения при повышении и понижении температуры носят обратимый характер (рис. 6). При этом для температуры $\leq 350^\circ\text{C}$ кажущаяся энергия активации не превышает 10–30 кДж/моль, а при температуре $>350^\circ$ величина E_A составляет 110–115 кДж/моль. В случае же катализаторов с добавками олова и сурьмы, напротив, проявился гистерезис: при повышении температуры наблюдались аналогичные закономерности, но при ее понижении сохранялась линейная зависимость $\ln k$. Было высказано предположение о дополнительных изменениях, имеющих место в поверхностных слоях этих образцов при $T > 350^\circ\text{C}$ и сохраняющихся в дальнейшем при понижении температуры. Дегидрирование изопропанола, протекающее на Cr_2O_3 наряду с дегидратацией, обеспечивает восстановительную атмосферу реакционной среды. Мессбауэровские спектры (рис. 7), полученные в условиях, имитирующих воздействие на катализатор реакционной среды в ходе каталитического процесса, показыва-

ли, что при температуре, близкой к 350°C , происходит восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} и Sb^{5+} до Sb^{3+} , в то время как ионы Te^{4+} не претерпевают изменений. Тот факт, что при $T > 350^\circ\text{C}$ значения E_A близки для всех образцов, указывает на одинаковую природу активных центров катализа как в образце без добавок, так и в образцах с добавками.

Известно [20], что активным центром дегидратации на Cr_2O_3 является мостиковая гидроксильная группа, соединяющая два поверхностных катиона Cr^{3+} . Мессбауэровские спектры позволили установить, что в процессе катализа все три добавки находятся в изоэлектронном состоянии и обладают непо-

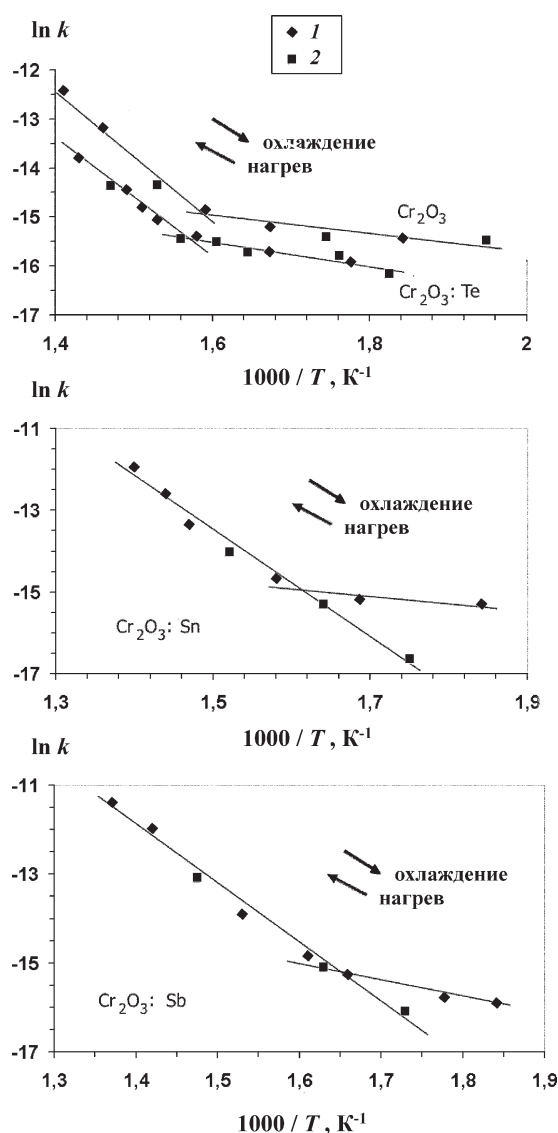


Рис. 6. Температурные зависимости констант скорости дегидратации изопропанола для образцов Cr_2O_3 , отожженных в водороде [19]: 1 – значения, полученные при увеличении температуры; 2 – значения, полученные при последующем уменьшении температуры

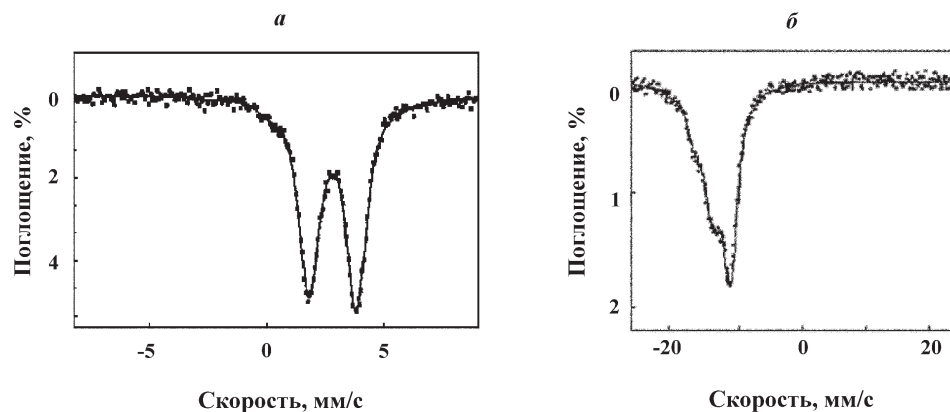


Рис. 7. Мессбауэровские спектры образцов Cr_2O_3 с добавками на поверхности, полученные в атмосфере катализа при 295 К [15]: а – ^{119}Sn ; б – ^{121}Sb

деленной парой электронов, имеющей сильно выраженный p -характер. Такая электронная пара является “стереохимически активной”, т.е. занимает место одного из лигандов (рис. 8). Вследствие этого мостиковая гидроксильная группа, образующая центр катализа, неспособна входить в координационную сферу Sn^{2+} , Sb^{3+} или Te^{4+} . Поэтому данные катионы не могут являться частью активных центров катализа данной реакции, и их присутствие действительно не должно сказываться на энергии активации.

Анализ температурной зависимости каталитической активности образцов, приготовленных отжигом на воздухе [21], показал, что добавки не влияют заметным образом на значение E_A . Тот факт, что присутствие добавок в данном случае не изменяет природу активных центров, согласуется с выводом о нахождении этих катионов в объеме кристаллитов, сделанном на основании мессбауэровских спектров. Неожиданность результата заключалась в том, что эффективные константы скорости в присутствии добавок Sn^{4+} превышали значение для образца без добавок более чем в 6 раз. Повышение каталитической активности

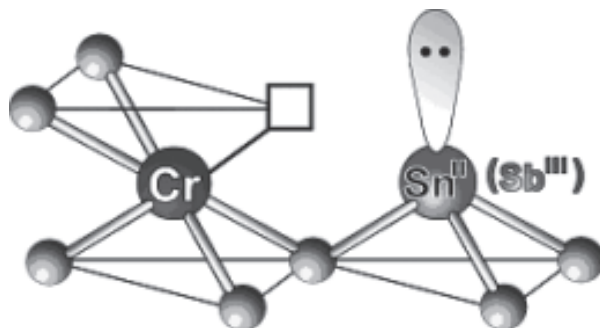


Рис. 8. Структура поверхностного примесного центра олова (сурьмы) после восстановления [15]

оказалось еще выше для образца с добавкой Sb^{5+} (в 11 раз), тогда как для добавки Te^{6+} этот эффект проявился значительно слабее (наблюдалось примерно лишь двукратное увеличение константы скорости). Такое изменение констант скорости в сочетании с постоянным значением E_A означает, что в присутствии добавок олова, сурьмы и теллура в объеме Cr_2O_3 изменяется число активных центров катализа на его поверхности.

Этот результат можно объяснить следующим образом [21]. Ранее было показано [22], что компенсация избыточного положительного заряда Sn^{4+} , Sb^{5+} и Te^{6+} в кристаллической решетке Cr_2O_3 происходит за счет образования в ней соответствующего количества вакансий хрома \square_{Cr} (из расчета одна \square_{Cr} на 3Sn^{4+} , $2\square_{\text{Cr}}$ на 3Sb^{5+} и $3\square_{\text{Cr}}$ на 3Te^{6+}). Анализ величин относительных вкладов магнитно-расщепленных компонент в мессбауэровских спектрах позволил установить, что в исследованных катализаторах примерно треть от общего числа катионов Sn^{4+} и Sb^{5+} находилась в позициях А (см. рис. 1) с полным катионным окружением, в то время как практически все катионы Te^{6+} оказались сосредоточены в позициях В, т.е. в виде ассоциатов с \square_{Cr} . С этих позиций влияние добавок на каталитическую активность объясняется тем, что катионы Sn^{4+} и Sb^{5+} с локально нескомпенсированным зарядом (изначально находящиеся в позициях А) становятся ловушками для вакансий \square_{Cr} , обусловленных собственной дефектностью оксида хрома [15]. Концентрация таких вакансий особенно велика на поверхности кристаллитов. Поэтому высокозарядные примесные катионы, находясь в приповерхностных слоях, способны «притянуть» вакансию хрома \square_{Cr} с поверхности, образовав с ней ассоциат типа В на некотором расстоянии от поверхности

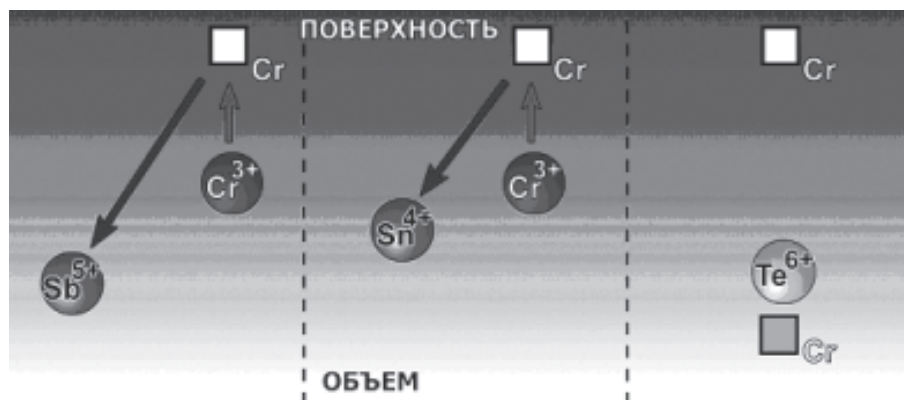


Рис. 9. Схема взаимодействия гетеровалентных катионов добавок с поверхностной вакансией хрома [21]

(рис. 9). Занявший ее место катион Cr^{3+} будет иметь меньшее, чем в объеме, число анионных соседей, имевшееся, когда рассматриваемая позиция была вакантной. Это приведет к появлению у такого катиона Cr^{3+} повышенного адсорбционного потенциала, позволяющего ему стать основой для новых активных центров (мостиковых гидроксильных групп) за счет увеличения вероятности диссоциативной адсорбции воды.

На основании данного предположения можно ожидать, что эффект воздействия катионов Sb^{5+} , имеющих более высокий заряд, проявится сильнее, чем у катионов Sn^{4+} , что и наблюдалось в действительности. Предложенный механизм позволил также понять причину значительно более слабого влияния катионов Te^{6+} : в Cr_2O_3 подавляющее количество ионов теллура изначально находится в позициях типа **B**, при этом ассоциат $\{\text{Te}^{6+} - \square_{\text{Cr}}\}$, отвечающий точной локальной компенсации заряда теллура, уже не мог взаимодействовать с поверхностными вакансиями хрома (рис. 9).

3.4. Окисление CO на образцах Al_2O_3 и $\text{Cr}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$ с добавкой ^{119}Sn

Каталитические эксперименты показали [23], что в случае образцов, отожженных на воздухе, олово не влияет на значение E_A . В то же время при отжиге образцов в водороде проявляются два эффекта. Во-первых, для $\text{Cr}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$ резко (на порядок) уменьшаются эффективные константы скорости реакции по сравнению с образцами, отожженными на воздухе, а значение E_A увеличивается примерно на 15 кДж/моль. Тот факт, что данный эффект наблюдается как в присутствии добавки, так и без нее, наводит на мысль о том, что объяснение следует искать в произошедшем изменении распределения катионов Al^{3+} и Cr^{3+}

внутри образца. Значение $E_A = 106$ кДж/моль для отожженного в водороде образца без добавок оказалось близко к полученным для Al_2O_3 (111–119 кДж/моль). Каталитические эксперименты показали, что все исследованные образцы Al_2O_3 характеризовались крайне низкими константами скорости. Это позволило предположить, что поверхность $\text{Cr}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$ обогащена катионами алюминия. Предположение о нарушении статистического распределения катионов в исследованном образце было подтверждено мессбауэровскими спектрами ^{119}Sn . Для образца, отожженного на воздухе, магнитная структура спектра указывала на преобладающее присутствие олова в позициях **A**, **B** и **C** в объеме кристаллитов Cr_2O_3 . В спектре образца, отожженного в водороде (рис. 10), вклад магнитной составляющей, характерной для Sn^{4+} в позиции замещения в первом поверхностном катионном слое Cr_2O_3 ($H = 107$ кЭ), оказался значительно ослаблен. Кроме того, в спектре появились компоненты, отвечающие ионам олова, имеющим полностью немагнитное окружение, образованное только катионами Al^{3+} ($H = 0$), и компоненты, соответствующие замещению катионами Al^{3+} одного ($H = 82$ кЭ) или двух ионов хрома ($H = 47$ кЭ) в ближайшем окружении олова. Сделанный на основании мессбауэровских спектров вывод об обогащении поверхности смешанного оксида катионами алюминия был подтвержден данными РФЭС: в слое глубиной 2–3 нм отношение $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 0,34$, в то время как для образца в целом оно составляло 0,05.

3.5. Окисление CO на титанатах со структурной ильменита, содержащих добавки ^{119}Sn

Дальнейшим шагом в применении метода мессбауэровского диамагнитного зонда для исследования гетерогенных реакций стал переход от катализаторов

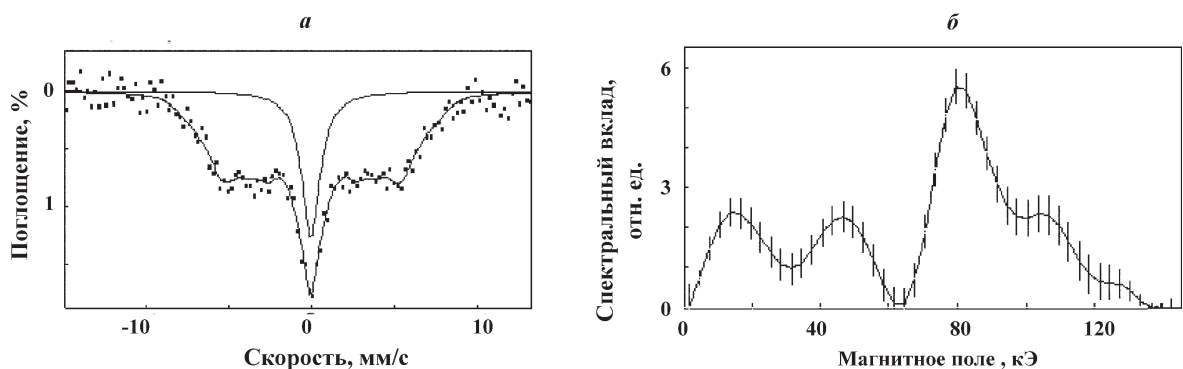


Рис. 10. Мессбауэровский спектр ^{119}Sn в отожженном в водороде образце $\text{Sr}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ (а) и распределение магнитных полей на ядрах олова (б). Температура измерения 100 К [15]

на основе оксидов со структурой корунда к соединениям, относящимся к другим кристаллографическим группам. Начиная с 2005 г. появились первые публикации, посвященные исследованию мессбауэровских спектров ^{119}Sn в титанатах с кристаллической структурой ильменитного типа MTiO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$). Кристаллическая решетка ильменита (рис. 11) отличается от структуры корунда тем, что катионы образуют чередующиеся слои (подрешетки M^{2+} и Ti^{4+}) [24]. С одной стороны, сходство структур оксида хрома и титанатов позволяло предположить аналогичное влияние атмосферы отжига на распределение катионов олова относительно поверхности кристаллитов. С другой стороны, наличие двух типов подрешеток делало возможной локализацию катионов олова на гранях разной химической природы, что должно сказаться на каталитических свойствах титанатов [25].

Во всех ранее исследованных оксидах для стабилизации олова в позициях поверхностного типа неизменно требовалось его восстановление до состояния окисления +2. Поэтому синтез образцов включал в себя стадию отжига в атмосфере водорода. Это обстоятельство было учтено при выборе титанатов, которые должны обладать достаточно высокой устойчивостью к восстановлению. Среди перечисленных выше титанатов наиболее устойчивы при отжиге в водороде MgTiO_3 и MnTiO_3 . Преимуществом MgTiO_3 является то, что этот титанат устойчив и в окислительных средах, что позволяет проводить на его поверхности разнообразные химические реакции с участием зондовых катионов. Однако MgTiO_3 , в отличие от MnTiO_3 , не содержит магнитно-активных катионов, создающих спиновую поляризацию ^{119}Sn . В свою очередь вследствие легкости перехода ионов Mn^{2+} в

высшие степени окисления MnTiO_3 не может быть использован для изучения, например, каталитической реакции окисления CO в присутствии избытка O_2 .

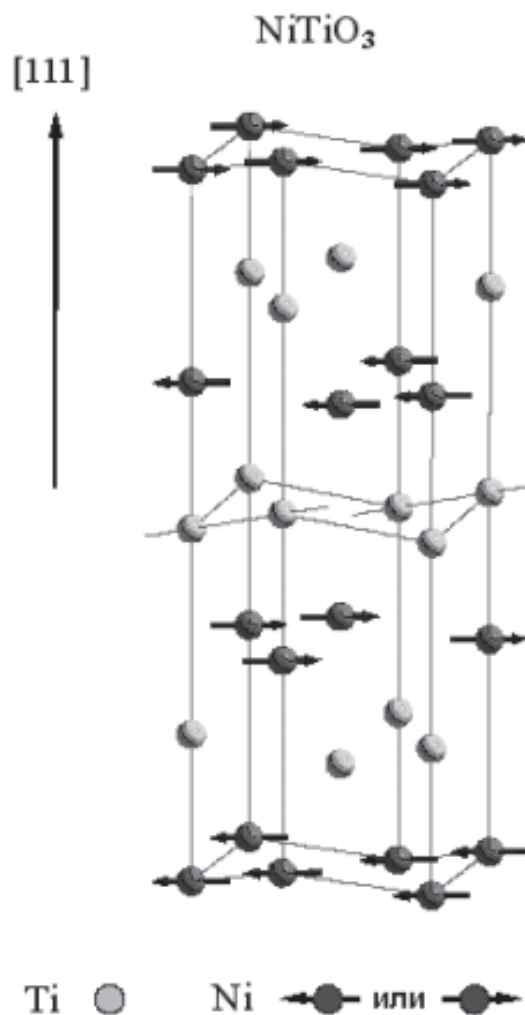


Рис. 11. Катионные подрешетки структуры ильменита

Мессбауэровское исследование MgTiO_3 с добавкой олова показало [26], что отжиг в водороде соосажденных гидроксидов при 600°C приводит к локализации ионов $^{119}\text{Sn}^{2+}$ преимущественно на поверхности граней (111), образованных катионами Mg^{2+} . Особенностью этих титанатов по сравнению с корундовыми структурами является значительное замедление окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} при контакте с воздухом. Такой пассивирующий эффект был объяснен появлением на t_{2g} -орбиталях Ti^{4+} небольшого числа подвижных электронов, отражающим первичную стадию восстановления этого титаната. При извлечении образца на воздух адсорбированные молекулы кислорода взаимодействуют с подвижными электронами титана и теряют способность окислять поверхностные ионы Sn^{2+} при комнатной температуре.

Повышение температуры отжига MgTiO_3 в водороде до 900°C приводит к появлению синглетной спектральной компоненты с аномальным изомерным сдвигом ($\delta = 1,6$ мм/с), промежуточным между значениями δ для Sn^{2+} и Sn^{4+} в кислородном окружении (рис. 12). Это означает, что ответственные за данную компоненту атомы олова имеют промежуточную электронную плотность на ядрах (состояние Sn^{3+}). Было выдвинуто предположение, что появление этой новой компоненты связано с иммобилизацией возросшего числа подвижных $3d$ -электронов на ионах титана, расположенных по соседству с ионами олова. При этом избыточная электронная плотность частично перетекает от локализованного состояния Ti^{3+} в валентную $5s$ -оболочку олова.

Исследования оксида MgO (кубическая структура типа NaCl) показали [10], что добавки олова при отжиге этого оксида в водороде также стабилизируются на поверхности кристаллитов. Быстрое окисление Sn^{2+} при контакте MgO с воздухом косвенно подтвердило, что пассивация Sn^{2+} на MgTiO_3 связана именно с присутствием катионов титана.

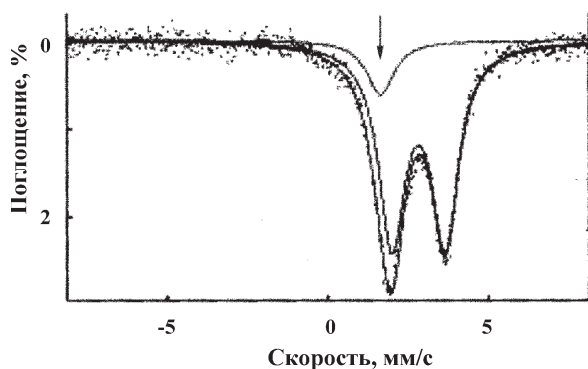


Рис. 12. Мессбауэровский спектр ^{119}Sn в MgTiO_3 после отжига образца в водороде при 900°C ; $T_{\text{изм.}} = 295$ К [26]. Синглет Sn^{3+} указан стрелкой

Для изучения каталитических процессов значительный интерес представляют титанаты $3d$ -металлов, обладающие по сравнению с MgTiO_3 активностью в несравненно большем числе гетерогенных реакций. Так, титанат никеля является катализатором окисления монооксида углерода, дегидратации изопропанола, дегидратации и дегидрирования муравьиной кислоты [27]. Однако, как было отмечено выше, при высоких температурах, необходимых для вывода ионов олова из объема на поверхность, титанаты переходных металлов разлагаются вследствие восстановления катионов никеля до металла. Поэтому для локализации ионов олова на поверхности NiTiO_3 был использован метод пропитки поликристаллического образца титаната раствором хлорида олова(IV) с последующим прокаливанием сначала в аргоне при 900°C (для диффузии $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в приповерхностный слой титаната) и затем в водороде при значительно более низкой температуре (350°C) для локализации ионов $^{119}\text{Sn}^{2+}$ на поверхности кристаллитов.

Анализ мессбауэровских спектров, измеренных *in situ* в водородной атмосфере, показал, что хотя основная часть ионов олова осталась в степени окисления +4, примерно треть ионов олова после этой обработки перешла в состояние Sn^{2+} , оказавшись в позициях с низким координационным числом. Мессбауэровские параметры соответствующей компоненты отвечали значениям, полученным для $^{119}\text{Sn}^{2+}$ на поверхности MgTiO_3 . Вывод о локализации олова на поверхности кристаллитов NiTiO_3 согласуется с данными РФЭС, которые свидетельствуют об аномальном обогащении оловом приповерхностных слоев. Для титаната никеля, как и для титаната магния, появилась пассивация окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} кислородом. Однако в NiTiO_3 , в отличие от MgTiO_3 , подвижные электроны, переданные водородом, должны в первую очередь попадать не на вакантные t_{2g} -орбитали Ti^{4+} , а на имеющие более низкую энергию частично заполненные $3d$ -орбитали Ni^{2+} , причем при более низких температурах отжига в водороде.

В случае, когда образец NiTiO_3 с добавкой ^{119}Sn отжигался в аргоне не при 900°C , а при 450°C , и затем в водороде при той же температуре (350°C), в его спектре появилась интенсивная компонента с промежуточным значением химического сдвига ($\delta = 1,65$ мм/с), близким к наблюдавшемуся в спектре MgTiO_3 . Было предположено [28], что эта спектральная компонента

имеет одинаковое происхождение в обоих титанатах. Однако из-за более легкого перехода катионов Ni^{2+} в восстановленное состояние по сравнению с катионами Ti^{4+} иммобилизация образовавшихся подвижных электронов происходит на соседних с оловом катионах никеля. Отсутствие магнитного поля на ядрах Sn^{3+} в антиферромагнитном $NiTiO_3$ свидетельствовало в пользу локализации соответствующих ионов олова в прилегающих к поверхности слоях никеля. Этот вывод примечателен тем, что в объеме кристаллитов ионы Sn^{4+} были сосредоточены в основном в слоях титана, на что однозначно указывал анализ значения магнитного поля на ядрах $^{119}Sn^{4+}$ [29].

Каталитические эксперименты по окислению CO кислородом на $NiTiO_3$ позволили выявить зависимость каталитических свойств от электронного состояния и характера распределения атомов ^{119}Sn . Энергия активации реакции на образце, содержащем Sn^{3+} (90 кДж/моль), оказалась вдвое выше значения E_A для образцов без добавок или с добавкой Sn^{4+} в объеме кристаллитов (44 и 50 кДж/моль соответственно). Это различие можно было объяснить тем, что взаимодействие молекулы O_2 , адсорбированной из реакционной смеси с повышенной электронной плотностью поверхностного слоя, возникшей в результате образования Sn^{3+} , приводит к увеличению энергии адсорбции. Напротив, значение E_A на образце, предварительно отожженном в аргоне при 900°C (в котором образование Sn^{3+} не наблюдалось), составляет 56 кДж/моль. Это значение сопоставимо с полученными для образцов, не содержащих олова на поверхности. Этот факт подтвердил, таким образом, ранее высказанное предположение о происхождении аномально высокого значения E_A для образца, отожженного в аргоне при 450°C.

В заключение следует отметить, что изучение низкотемпературных мессбауэровских спектров ^{119}Sn в образце $CoTiO_3$, полученном аналогичным способом (отжиг при 900°C в Ar, а затем при 350°C в H_2), показало, что примерно 40% ионов олова локализовано в двухвалентном состоянии на поверхности образца. В спектре наблюдалось несколько систем линий магнитного сверхтонкого расщепления ионов $^{119}Sn^{4+}$, указывающих на значительно большую неоднородность катионного окружения Sn^{4+} по сравнению с изоструктурными титанатами $MnTiO_3$ и $NiTiO_3$. Это лишнее раз свидетельствует о многообразии факторов, влияющих на распределение примесных катионов по структуре вещества, и соответственно о важности применения новых методов физико-химической диагностики для интерпретации модифицирующего действия добавок на каталитические свойства.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о том, что сочетание метода мессбауэровского диамагнитного зонда с каталитическими исследованиями представляется весьма перспективным. Применение диамагнитных зондов и особенно рядов изоэлектронных катионов $^{119}Sn^{4+(2+)} - ^{121}Sb^{5+(3+)} - ^{125}Te^{6+(4+)}$ открывает новые возможности для изучения магнитно-упорядоченных гетерогенных катализаторов, процессов на их поверхности, механизмов катализа и модифицирующего влияния малых добавок. Наконец, сравнение таких характеристик, как активность и селективность катализатора, анализ изменений энергетических параметров процесса в зависимости от температуры, в ряде случаев может дать важную дополнительную информацию о позициях локализации изучаемых примесных ионов и их электронном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабричный П.Б. // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1985. **30**. С. 143.
2. Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Короленко М.В., Морозова Н.И. // Тез. докл. X Межд. конф. «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Ижевск, 18-24 июня 2006. С. 48.
3. Афанасов М.И., Фабричный П.Б. // Рос. хим. журн. 1996. **40**. С. 54.
4. Фабричный П.Б., Процкий А.Н., Горьков В.П., Тран Мин Дюк, Демазо Ж., Хагенмюллер П. // Журн. exper. и теорет. физики. 1981. **81**. С. 1145.
5. Foner S. // J. Phys. Radium. 1949. **20**. P. 336.
6. Афанасов М.И., Швыряев А.А., Пресняков И.А., Демазо Ж., Фабричный П.Б. // ЖНХ. 1990. **35**. С.2912.
7. Afanasov M.I., Korolenko M.V., Danot M., Fabritchnyi P.B. // Solid State Communs. 2002. **124**. P.407.
8. Афанасов М.И., Рябчиков А.А., Короленко М.В. и др. // Изв. АН. Сер. физ. 2001. **65**. С. 1035.
9. Fabritchnyi P.B., Korolenko M.V., Afanasov M.I., Danot M., Janod E. // Solid. State Communs. 2003. **125**. P. 341.
10. Афанасов М.И., Фабричный П.Б., Короленко М.В., Иванова Т.М. // ЖНХ. 2008. **53**. С. 1382.
11. Судакова Н.Р. // Матер. конф. молодых ученых МГУ. М., 1988. Ч. 2. С. 55.
12. Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Berentsveig V.V., Demazeau G., Afanasov M.I., Etourneau J. // J. Mater. Chem. 1992. **2**. P. 763.
13. Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Короленко М.В., Морозова Н.И. // Тез. докл. VIII Межд. конф. «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», СПб., 8-12 июля 2002. С. 149.

14. Morozova N.I., Kulakova I.I., Afanasov M.I., Fabritchnyi P.B. // II International Conference "Highly-Organized Catalytic Systems", Moscow, June 14-17, 2004, Books of Abstracts. P. 94.
15. Морозова Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
16. Miyamoto A., Ui T., Murakami Y. // J. Catal. 1983. **80**. P.106.
17. Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Gorkov V.P., Berentsveig V.V., Demazeau G., Hagenmuller P. // Mater. Res. Bull. 1993. **28**. P.179.
18. Афанасов М.И., Рябчиков А.А., Короленко М.В., Морозова Н.И., Фабричный П.Б. // Изв. РАН. Сер. физич. 2001. **65**. С.1035.
19. Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2006. **47**. С. 353.
20. Баландин А.А., Рождественская И.Д., Слинкин А.А. // Докл. АН СССР. 1960. **134**. С. 110.
21. Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б. // Кинетика и катализ. 2005. **46**. С.406.
22. Fabritchnyi P.B., Fefilatiev L.P. // Solid State Communs. 1978. **28**. P. 513.
23. Морозова Н.И. // Тез. докл. XXIII Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике, 14-17 марта 2005. С. 76.
24. Shirane G., Pickart S.J., Ishikawa Y. // J. Phys. Sos. Japan. 1959. **14**. P. 1352.
25. Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Дано М. // Рос. хим. журн. 2007. **51**. С. 44.
26. Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Korolenko M.V. // Z. Naturforsch. 2008. **63b**. S. 637.
27. Сазонов И.С., Хохлова Т.П., Сушенцева Г.М., Кейер Н.П. // Кинетика и катализ. 1964. **5**. С. 1086.
28. Главатских П.С., Асташкин Р.А., Короленко М.В., Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б. // Тез. докл. XI Межд. конф. «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Екатеринбург, 1-5 июня 2009 (в печати).
29. Fabritchnyi P.B., Wattiaux A., Korolenko M.V., Afanasov M.I., Delmas C. // Solid State Comm. 2009 (в печати).

Поступила в редакцию 14.04.09

METHOD OF A DIAMAGNETIC MOSSBAUER PROBE APPLIED TO STUDYING THE SOLID-GAS INTERFACE AND RELATED CATALYTIC PROCESSES

N.I. Morozova, M.I. Afanasov, R.A. Astashkin, M.I. Korolenko, I.I. Kulakova, P.B. Fabritchnyi

The results of recent studies involving application of diamagnetic Mossbauer dopant cations to the investigation of heterogeneous catalytic reactions are considered. Ways of applying information contained in Mossbauer spectra to elucidate the nature of active catalytic centers are discussed. It is shown that in certain cases, the catalytic tests in turn can allow to check the plausibility of chemical interpretation of spectral parameters of the dopants concerned.

Key words: *mossbauer spectroscopy, diamagnetic dopant cations, surface of oxide catalysts, mechanism of heterogeneous catalytic reactions, reactivity of surface cations, modifying action of surface cations.*

Сведения об авторах: Морозова Наталья Игоревна – ст. преподаватель специализированного учебно-научного центра МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (pf@radio.chem.msu.ru); Афанасов Михаил Иванович – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук; Асташкин Руслан Александрович – студент 4 курса химического факультета МГУ; Короленко Михаил Владимирович – науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (pf@radio.chem.msu.ru); Кулакова Инна Ивановна – доцент кафедры химии нефти и катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (e-mail kulakova@petrol.chem.msu.ru); Фабричный Павел Борисович – профессор кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (pf@radio.chem.msu.ru).