

УДК 539.122:534.242+539.219.1

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ОЛОВА НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИТОВ Cr_2O_3 В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

И. С. Безверхий, М. И. Афанасов, Т. Маншек*, П. Б. Фабричный

(кафедра радиохимии)

Описаны методы получения в атмосфере аргона поликристаллических образцов Cr_2O_3 , содержащих примесные ионы Sn(II) непосредственно на границе раздела фаз. Применение этих методов делает возможным изучение взаимодействия указанных ионов с различными газами без риска протекания побочных реакций с водородом, применявшимся в первоначально предложенном методе синтеза образцов Sn(II)/ Cr_2O_3 . Анализ мессбауэровских спектров ^{119}Sn свидетельствует о том, что для иона Sn(IV), находящегося в объеме кристаллической частицы оксида хрома (III), вероятность выхода на поверхность зависит от способности молекул газовой среды являться донором электронов в отношении рассматриваемой матрицы.

Ранее было показано, что содержащие небольшие добавки олова поликристаллические образцы Cr_2O_3 являются интересной модельной системой, позволяющей использовать обычную (абсорбционную) мессбауэровскую спектроскопию ^{119}Sn для изучения состояния поверхностных атомов и протекающих с их участием процессов [1]. Это стало возможным благодаря тому, что были найдены условия синтеза, обеспечивающие локализацию зондовых ионов ^{119}Sn непосредственно на граничной поверхности кристаллитов Cr_2O_3 [2, 3]. Применявшиеся для этой цели методы неизменно включали в себя стадию отжига образцов в водороде. Указанная обработка вызывала переход олова из исходного четырехвалентного в двухвалентное состояние, что, как было установлено, является необходимым условием для локализации олова в позициях поверхностного типа. Приготовленное таким образом вещество можно было затем при желании длительно хранить, без изменения валентного состояния Sn(II) в применявшемся для отжига реакторе, изолировав его от воздуха после прекращения подачи водорода и охлаждения до комнатной температуры. Однако присутствие водорода в реакторе в ряде случаев может осложнить последующее изучение взаимодействия ионов олова с другими газами [4]. В связи с этим представляло интерес попытаться синтезировать аналогичный образец Sn(II)/ Cr_2O_3 в одном из инертных газов.

Экспериментальная часть

Исходное вещество для всех экспериментов получено соосаждением гидратированных оксидов хрома (III) и олова (IV) по описанной ранее методике [2, 5]. Для этого в водный раствор аммиака при перемешивании был добавлен ацетатный раствор, содержащий олово (IV) (обогащенное до 92% изотопом ^{119}Sn) и Cr(III) в атомном соот-

ношении 3:1000. Образовавшийся осадок был промыт на фильтре и высушен на воздухе сначала при комнатной температуре, а затем при 200° для удаления основной массы слабо связанной воды. Ранее проведенные эксперименты показали [2], что на этой стадии примесные ионы Sn(IV) достаточно равномерно распределены по объему образовавшихся частиц рентгеноаморфного вещества $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sn(IV)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (прекурсор А).

В дальнейших экспериментах для проведения термической обработки в разных газовых средах использовали цилиндрический кварцевый реактор, снабженный 3-ходовым краном для подачи газа. Реактор имел отвод с тонкостенной измерительной ячейкой, позволявшей регистрировать мессбауэровские спектры вещества, продолжающего находиться в газовой атмосфере, существующей внутри реактора после окончания отжига.

Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре электродинамического типа. Источником служил $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ при 295 К.

Результаты и обсуждение

Из ранее выполненных работ [2, 6, 7] известно, что отжиг в водороде, необходимый для локализации ионов олова на поверхности Cr_2O_3 (о чем в данном случае свидетельствует их переход из четырех- в двухвалентное состояние, регистрируемый по мессбауэровским спектрам), может осуществляться несколькими способами.

1. Прокаливание аморфного прекурсора А. В этом случае обработка в течение 10 ч при 900° приводит к образованию поликристаллического порошка Cr_2O_3 , содержащего ионы олова только в состоянии окисления (II) [2].

2. Отжигание образца Cr_2O_3 , в котором ионы Sn(IV) уже находятся на поверхности частиц (вещество, полученное по методу 1 и затем извлеченное на воздух) [7]. Не-

*Высшая горная школа Нанта, Франция.

давно нами было установлено, что в этом случае для полной регенерации исходного состояния Sn(II) достаточны значительно более мягкие условия ($t = 3$ ч, $T = 300^\circ$).

3. Прокаливание кристаллического Cr_2O_3 , содержащего ионы Sn(IV) в объеме частиц (образец получен отжигом прекурсора А на воздухе в течение 10 ч при $T = 900^\circ$). Однако в этом случае проведение обработки в водороде в тех же условиях, что и в методе 1 ($t = 10$ ч, $T = 900^\circ$), обеспечивает лишь частичный переход олова в двухвалентное состояние [6].

Анализ параметров мессбауэровских спектров образцов, приготовленных перечисленными способами, показал, что во всех трех случаях поверхностные ионы Sn(II) оказываются распределены по одним и тем же позициям двух типов со сходным ближайшим анионным окружением, но разным числом катионов в следующей координационной сфере [8].

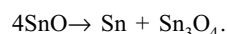
Эксперименты с аргоном. Прежде всего мы удостоверились в том, что при комнатной температуре продувка аргоном реактора с образцом Sn(II)/ Cr_2O_3 , полученным по методу 1, приводила к появлению в спектрах заметного вклада Sn(IV). Эти эксперименты, продемонстрировавшие легкость окисления поверхностных ионов Sn(II) даже следовыми количествами кислорода (попавшими в реактор при введении аргона), показали, что надежное удаление водорода (требующее применения больших вытесняющих объемов аргона) без изменения исходного состояния хотя бы части рассматриваемых примесных ионов, должно быть связано со значительными трудностями.

Затем нами была проверена возможность замены водорода на аргон в методе 2. Для этого использовали вещество с поверхностными ионами олова, перешедшими в состояние окисления (IV) в только что упомянутых экспериментах. Мессбауэровские измерения, проведенные после отжига в аргоне, показали (рисунок), что значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления в спектре ^{119}Sn ($\delta = 2.75$ мм/с, $\Delta = 2.10$ мм/с при $T = 320$ К)* вновь стали характерными для ионов Sn(II), локализованных на поверхности частиц Cr_2O_3 [8]. Этот результат, полученный при достаточно длительном пропускании аргона (и соответствующий эффективному вытеснению водорода из реактора), в принципе уже отвечает достижению намеченной цели. Тем не менее мы попытались полностью исключить присутствие водорода. Для этого был проведен эксперимент, в котором прекурсор А был сразу отожжен в аргоне (замена водорода на аргон в методе 1).

Полученный спектр оказался идентичным приведенному на рисунке. Это свидетельствует о том, что такая обработка также обеспечивает локализацию ионов олова на поверхности образовавшихся кристаллитов Cr_2O_3 . Естественно, что дальнейшее взаимодействие ионов Sn(II) с другими газами в данном случае уже не может никак осложняться побочными реакциями с водородом. Это по-

зволяет считать первоначально поставленную задачу на стоящей работы выполненной.

Некоторые факторы, влияющие на распределение примесных ионов олова относительно поверхности кристаллитов Cr_2O_3 . При рассмотрении результатов только что описанных экспериментов возникает ряд вопросов, представляющих самостоятельный интерес. Прежде всего следует подчеркнуть, что успешный синтез образцов, содержащих ионы Sn(II), посредством отжига в аргоне не являлся предсказуемым на основании имеющихся в литературе данных. Известно, напротив, что при прокаливании в атмосфере инертного газа двухвалентное олово в собственном оксиде, SnO, является неустойчивым. Об этом свидетельствует наблюдавшееся с $\sim 400^\circ$ диспропорционирование по схеме [9]



Отсутствие этой реакции в интересующем нас случае отражает, таким образом, возросшую устойчивость состояния окисления (II) для атомов олова, связанных с тем же лигандом (кислородом), но на поверхности Cr_2O_3 . Этот результат, как и обнаруженный ранее неожиданный факт сохранения атомов олова в двухвалентном состоянии (вместо быстрого восстановления олова до металла) даже при длительном прокаливании образцов Cr_2O_3 в водороде при 900°C , согласуется с предложенным в одной из наших работ объяснением причины *поверхностной* локализации рассматриваемых примесных ионов. Согласно [10], на поверхности Cr_2O_3 катионные позиции с низким координационным числом, в отличие от ионов Cr(III), вполне подходят для ионов Sn(II), имеющих стереохимически активную неподеленную электронную пару. Заселение таких позиций примесными катионами позволяет уменьшить число поверхностных катионов хрома ($3d^3$) в энергетически невыгодных для них позициях с координацией, отличающейся от октаэдрической (характерной для объема частиц Cr_2O_3).

Сам процесс, приводящий к наблюдавшемуся при отжиге в водороде «аномальному» обогащению оловом поверхности частиц оксида хрома [2, 6], может быть интерпретирован следующим образом. Оказавшийся на поверхности в результате диффузии ион Sn(IV) легко взаимодействует с водородом. Образовавшийся ион Sn(II) имеет значительно больший ионный радиус ($R_{\text{Sn(II)}} = 0.93$ Å, $R_{\text{Sn(IV)}} = 0.71$ Å) [11], что не позволяет ему вернуться в ставшие теперь слишком тесными октаэдрические позиции. Как было отмечено выше, ион Sn(IV), находящийся на поверхности, способен переходить в двухвалентное состояние также и при отжиге в *аргоне*, окисляя соседний анион кислорода (о чем свидетельствуют результаты, полученные при замене водорода в методе 2). Это позволяло ожидать, что последствия обработки в аргоне

* Указанные значения δ и Δ в действительности являются усредненными: спектр, приведенный на рисунке, так же как и наблюдавшийся ранее после отжига в водороде, представляет собой суперпозицию двух дублетов, отвечающих упомянутой выше локализации ионов Sn(II) в позиции двух типов с близким, но не строго эквивалентным окружением. Подробное рассмотрение этого вопроса было проведено в работе [8].

по методу 3 будут те же, что и при использовании водорода (накопления олова на поверхности в двухвалентном состоянии).

Проведенные для проверки этого предположения эксперименты дали неожиданный результат: спектры ^{119}Sn , полученные после отжига в аргоне кристаллического образца Cr_2O_3 , содержащего ионы Sn(IV) в объеме частиц, не позволили выявить никаких признаков восстановления олова. Следует подчеркнуть, что для отжига были выбраны условия ($t = 20$ ч и $T = 900^\circ$), при которых в водороде происходит полный переход олова в двухвалентное состояние, а применявшиеся в двух случаях исходные образцы ничем не отличались друг от друга.

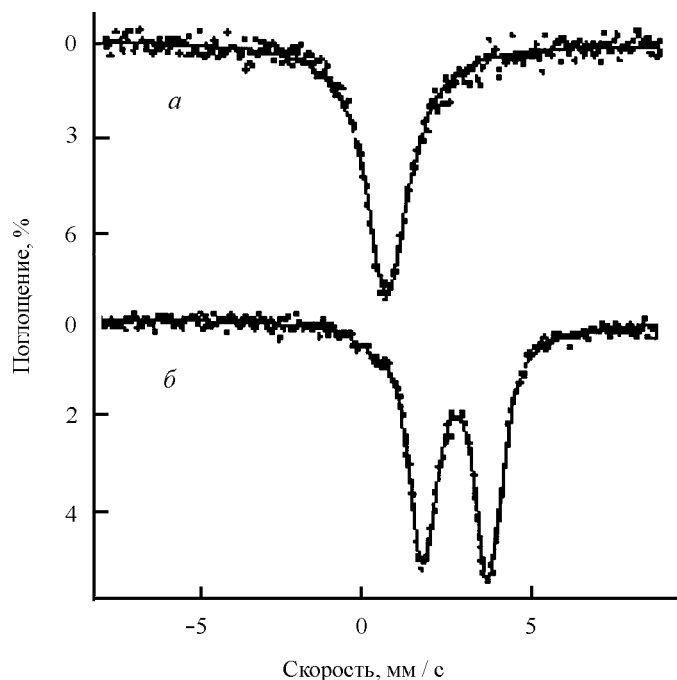
Таким образом, следует констатировать, что замена водорода аргоном приводит к тому, что примесные ионы олова по какой-то причине уже не могут выйти на поверхность содержащих их кристаллитов. Появление этого эффекта логично было бы связать с различиями в химических свойствах применявшихся газов. Наиболее существенное различие заключается в том, что в условиях отжига лишь водород способен выступать в качестве донора электронов. В пользу того, что именно это различие (а не размерный фактор, например) является главной причиной неодинакового распределения олова относительно поверхности, свидетельствует следующий факт. Специально проведенные нами эксперименты показали, что отжиг в атмосфере CO (мало чем похожего на водород за исключением того, что оба обладают донорными свойствами) также приводит к выходу примесных ионов олова на поверхность кристаллитов.

Ранее было установлено, что оксид хрома (III) является полупроводником p -типа [12]. В поверхностных слоях частиц этого вещества, отожженного на воздухе, обнаружено присутствие высокозарядных ионов Cr(IV) [13]. Наблюдающееся в восстановительных средах резкое уменьшение электропроводности [14] согласуется с ожидаемым уменьшением концентрации этих ионов в результате взаимодействия с электронами, поступающими от молекул газовой среды. Можно предположить, что в интересующем нас случае присутствие ионов Cr(IV) способно локально ограничивать содержание изовалентных примесных ионов олова в соответствующих областях частиц. Действительно, эффективная растворимость ионов Sn(IV) является достаточно низкой (≤ 1 ат. %) [15] даже в объеме кристаллических частиц Cr_2O_3 , обедненного по сравнению с поверхностью ионами Cr(IV) . Сохранение избыточной концентрации последних в поверхностных слоях при проведении отжига Cr_2O_3 в атмосфере аргона, не являющегося донором электронов, способно сделать поверхность недоступной для диффундирующих ионов Sn(IV) . Ситуация оказывается иной при использовании того же аргона для отжига аморфного прекурсора $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sn(IV)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Наблюдавшийся в этом случае выход олова на поверхность частиц объясняется следующим образом. Как показали наши эксперименты, в процессе отжига прекурсора при 900° реакция восстановления олова до состояния (II) происходит быстрее, чем процесс кристаллизации Cr_2O_3 . Это означает, что образовавшиеся ионы Sn(II) , большой радиус которых не позволяет им находиться в объеме частиц Cr_2O_3 , с самого начала локализованы на поверхности растущих частиц. Появление олова на поверхности оказывается соответственно не зависящим от процесса диффузии ионов Sn(IV) в решетке Cr_2O_3 .

Выводы

Определены условия получения примесных ионов Sn(II) на поверхности кристаллических частиц Cr_2O_3 , находящихся в инертной атмосфере. Для этой цели можно подвергнуть отжигу в токе аргона аморфную гидроокись хрома (III), содержащую введенные соосаждением ионы Sn(IV) . Другой возможный прием заключается в прокаливании в токе аргона образца, уже содержащего поверхностные ионы Sn(IV) . В обоих случаях обработка в аргоне дает с точки зрения достигаемого распределения примесных ионов олова тот же результат, что и прокалывание соответствующих образцов в водороде. Напротив, отжиг в токе аргона образца, содержащего ионы Sn(IV) в объеме кристаллических частиц Cr_2O_3 , в отличие от случая водорода, не позволяет добиться образования ионов Sn(II) . Это различие может быть связано с зависимостью растворимости ионов Sn(IV) в поверхностных слоях от содержания собственных изовалентных ионов Cr(IV) , которое определяется восстановительными свойствами газовой среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 97-03-33179а). Один из авторов (И. С. Безверхий) выражает благодарность компании «Хальдор Топсе АО» за индивидуальный грант.



Мессбауэровские спектры образца $\text{Sn(IV)}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ до (а) и после отжига в аргоне при 900°C в течение 3 ч (б). $T_{\text{изм}} = 320$ К (парамагнитная область, $T_{\text{N}} = 308$ К)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афанасов М.И., Фабричный П.Б.* // Российский химический журнал. 1996. **40**. С. 54.
2. *Фабричный П.Б., Процкий А.Н., Горьков В.П. и др.* // ЖЭТФ. 1981. **81**. С. 1145.
3. *Danot M., Afanasov M.I., Bezverkhy I.S. et al.* // Solid State Com. 1994. **91**. P. 675.
4. *Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Bezverkhy I.S. et al.* // Solid State Com. 1997. **102**. P. 749.
5. *Fabritchnyi P.B., Protsky A.N., Demazeau G. et al.* // Mater. Res. Bull. 1981. **16**. P. 429.
6. *Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Gorkov V.P. et al.* // Mater. Res. Bull. 1993. **28**. P. 179.
7. *Danot M., Afanasov M.I., Ryabchikov A.A. et al.* // J. Solid State Chem. 1997. **132**. P. 284.
8. *Afanosov M.I., Danot M., Ryabchikov A.A. et al.* // Mater. Res. Bull. 1996. **31**. P. 465.
9. *Spandau H., Kohlmeyer E.J.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1947. **254**. P. 65.
10. *Фабричный П.Б.* // Жур. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. **30**. С. 143.
11. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. 1969. **B25**. P. 925.
12. *Huang R.F., Agarwal A.K., Anderson H.U.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. **67**. P. 146.
13. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела М., 1980.
14. *Baresel D., Gellert W., Sarholz W. et al.* // Sensors and Actuators. 1984. **6**. P. 35.
15. *Митрофанов К.П., Фабричный П.Б., Ламыкин Е.В. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1975. **16**. С. 742.

Поступила в редакцию 03.09.98