

Н. Г. ШИРИКОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Л. А. САЗОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В γ -ОБЛУЧЕННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 26 VI 1972)

Рядом авторов (¹⁻⁶) наблюдалось появление сигнала э.п.р. в результате облучения окиси алюминия и изменение ее каталитических и адсорбционных свойств (⁷). Однако вопрос о природе парамагнитных центров (п.м.ц.) и их реакционной способности остался открытым.

В данной работе изучена природа п.м.ц. в облученной γ -окиси алюминия и их реакционная способность по отношению к O_2 , H_2 и CO_2 . Использовалась $\gamma-Al_2O_3$, полученная прокаливанием при $700^\circ C$ гидроокиси, осажденной аммиаком из раствора азотнокислого алюминия марки ч.д.а. Содержание примеси железа не превышало 0,01 вес. %. Поверхность полученной $\gamma-Al_2O_3$ 100 м²/г. Перед облучением образцы прогревались при 600° в токе

Т а б л и ц а 1

Сигналы э.п.р. в γ -облученной Al_2O_3

	Характеристики сигнала э.п.р.	Рису- нок	Результат взаимодействия с газами			Идентифика- ция п.м.ц.
			H_2	CO_2	O_2	
A	Слегка асимметричная линия шириной 43—50 гс. $g = 2,0155$		Исчезает на 80—90%	Превращается в сигнал CO_3^- (рис. 1а)	Обратимо уширяется	O^-
B	11 линий с.т.с. от двух ядер Al на фоне сигнала A $a = 10$ гс, $g = 2,0036$	1а	То же	То же	То же	$\begin{array}{c} O^- \\ / \quad \backslash \\ Al \quad Al \end{array}$
C	6 линий с.т.с., $a_{ } = 485$ гс, $a_{\perp} = 460$ гс, $g_{ } = 1,985$, $g_{\perp} = 2,020$, $C_s^2 = 0,465$, $C_p^2 = 0,396$	1б	Не изменяется	Превращается в сигнал CO_2^- (рис. 3)	Превращается в сигнал O_2^- (рис. 2ж)	Al^{2+}
D	Синглет шириной 10 гс с $g = 2,0045$. Наблюдается только в присутствии адс. O_2	2б	Частично исчезает *	Не взаимодействует	В избытке O_2 обратимо уширяется	Поверхностный F-центр

* При действии смеси $H_2 + O_2$ превращается в сигнал O_2^- .

O_2 и затем вакуумировались при температурах $25-920^\circ$. Облучение производилось γ -лучами Со-60 при 40° . Спектры снимались при -196° на спектрометре JES-3BX на длине волны 3,2 см.

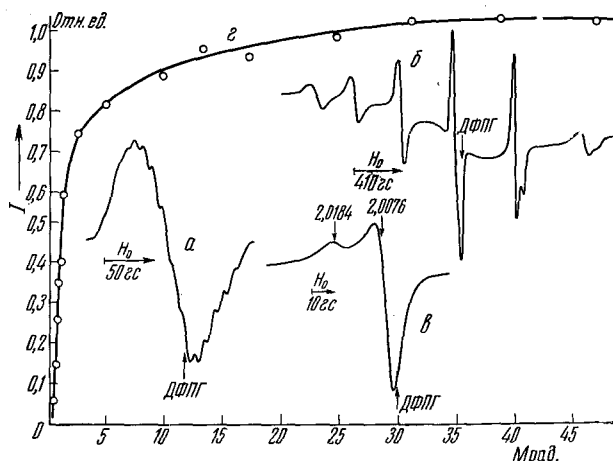
В необлученных образцах наблюдался только сигнал примесного Fe^{3+} с $g = 4,27$. Облучение вызывает появление сигналов, характеристики которых приведены в табл. 1. Образующиеся центры не отжигаются при комнатной температуре, а соотношение между ними зависит от условий предварительной обработки и облучения катализатора. Сигнал A наблюдается в образцах, оттренированных при любой температуре, и его параметры хорошо совпадают с сигналом, описанным в (^{1-4, 6}). В образцах, оттрениро-

ванных при 400–700° на фоне сигнала А наблюдался сигнал В, однако в оттренированных при 920° он уже не обнаруживался. Зависимость общей концентрации п.м.ц. А и В от температуры тренировки при дозе облучения 20 Мгц приведена ниже.

Т-ра тренировки, °С	25	120	250	400	550	700	920
Концентрация п.м.ц. ($1 \pm 0,5 \cdot 10^{18}$, г ⁻¹)	0,2	0,6	0,7	1,0	0,9	0,7	0,4

На рис. 1г приведена зависимость интенсивности сигналов А + В от дозы облучения для образца, тренированного при 500°. Обработка Н₂ при 20° снижает интенсивность сигналов А + В на 80–90% без появления ка-

Рис. 1. Спектры э.п.р. облученной окиси алюминия, вакуумированной при 500° С (а), вакуумированной при 700° С, облученной в Н₂ (б), в — спектр ион-радикала СО₃⁻, г — зависимость интенсивности сигнала от дозы облучения



ких-либо новых сигналов (рис. 2е). Одновременно исчезает и слабая серая окраска, характерная для облученной Al₂O₃. В атмосфере О₂ сигнал А + В обратно уширяется и интенсивность остатка, принадлежащего объемным дефектам, соответствует ~ 10% от исходной. При обработке СО₂, вместо сигналов А + В возникает сигнал, приведенный на рис. 1в, характеризующийся значениями $g_{\parallel} = 2,0184$ и $g_{\perp} = 2,0076$. Согласно данным (⁸), такой сигнал принадлежит ион-радикалу СО₃⁻. Таким образом, центры А и В по значениям g-факторов и характеру взаимодействия с Н₂ и СО₂ могут быть отнесены к дыркам, локализованным на поверхностных кислородах, что соответствует О⁻. Наличие 11 линий с.т.с. позволяет заключить, что центр В представляет собой О⁻, связанный слабой ковалентной связью с двумя атомами алюминия. Наличие такого центра позволяет считать, что в необлученной Al₂O₃ имеются дефекты, являющиеся так называемыми напряженными аллоксановыми мостиками (⁹) или α-местами (¹⁰). Бесструктурная форма сигнала А, видимо, обусловлена неоднородностью центров, приводящей к смазыванию анизотропии, характерной для О⁻. Подтверждением неоднородности центров служит то, что с повышением температуры от -78 до 180° все большая часть О⁻ при взаимодействии с СО₂ превращается в СО₃⁻. Облучение в СО₂ также приводит к образованию СО₃⁻ (концентрация 10¹³ см⁻²), сопровождающемуся появлением интенсивной фиолетовой окраски.

Сигнал С становится заметным в образцах, прогретых при 500°, и его интенсивность растет с повышением температуры тренировки. Если тренировка включала дополнительную обработку Н₂, сигнал С появлялся уже после тренировки при 400°. При облучении в Н₂ образцов, тренированных при 700°, наблюдается только сигнал С (рис. 1б). Если Al₂O₃ тренировалась в вакууме без восстановления, а Н₂ папускался в ампулы при 20°, интенсивность сигнала С была примерно в 3 раза выше, чем в вакуумированных образцах. Параметры сигнала С позволяют однозначно приписать его Al²⁺. Из значений a_s и a_p констант с.т.с. следует, что неспаренный электрон на-

ходится на sp -гибридной орбите, что соответствует сильному понижению симметрии связи иона Al^{2+} по сравнению с объемной Al_2O_3 . В работах (^{11, 12}) обсуждалась возможность термического образования Al^{2+} на поверхности Al_2O_3 . Наши данные показывают, что термическая обработка приводит к образованию на поверхности ионов Al^{3+} с низкой координацией и только в результате облучения Al^{3+} переходит в Al^{2+} . Максимальная концентрация Al^{2+} составляла 10^{12} см⁻². Обработка водородом не приводит

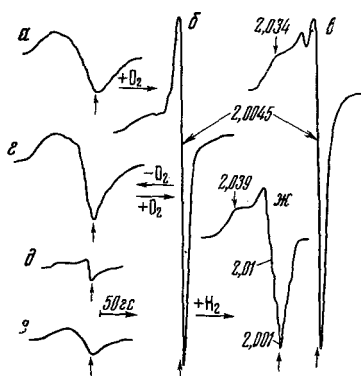


Рис. 2. Изменения спектров э.п.р. при взаимодействии п.м.д. с O_2 и H_2

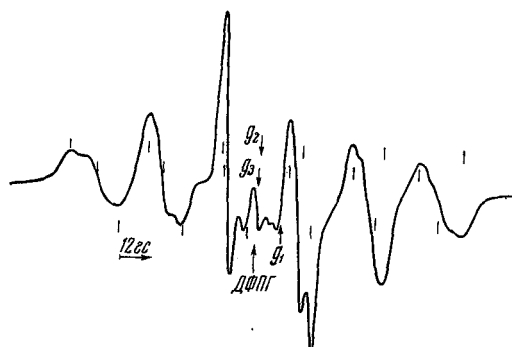


Рис. 3. Спектр CO_2^- , образующийся при взаимодействии CO_2 с Al^{2+}

к изменению сигнала Al^{2+} . При взаимодействии с CO_2 сигнал Al^{2+} превращается в сигнал, приведенный на рис. 3, с параметрами $g_1 = 1,997$, $a_1 = 24$ Гс; $g_2 = 2,0024$, $a_2 = 30$ Гс; $g_3 = 2,003$, $a_3 = 24,5$ Гс. Сопоставление характеристик сигнала с данными (⁸) для CO_2^- позволяет заключить, что сигнал принадлежит CO_2^- , стабилизированному в координационной сфере Al^{3+} . Обработка кислородом при -196° превращает сигнал Al^{2+} в сигнал O_2^- (рис. 2ж) с параметрами $g_x = 2,001$, $g_y = 2,01$, $z_z = 2,39$, $a_x = 4$ Гс, $a_y = 4,5$ Гс, a_z — неразрешима. Этот же сигнал образуется и при напуске O_2 на образец с CO_2^- , т. е. происходит передача e^- от CO_2^- к O_2 с образованием ион-радикала O_2^- . На образцах, тренированных при 400° , адсорбция кислорода при 20° приводит к увеличению интегральной интенсивности сигналов за счет образования O_2^- только на 5–10% (рис. 2г). Дополнительная адсорбция O_2 при -196° в количестве $\sim 10^{12}$ молек/см² приводит к появлению сигнала D с интегральной интенсивностью примерно равной интенсивности исходного сигнала (рис. 2б). Добавление избытка O_2 приводит к исчезновению сигнала D, а откачивание при 20° восстанавливает сигнал, приведенный на рис. 2г. При повторных циклах напуска и откачивания O_2 картина повторяется. Напуск водорода в ампулу с O_2 при -196° не изменяет сигнала D, а при 20° он необратимо переходит в O_2^- (рис. 2ж), сигнал O^- при этом исчезает. При напуске газов в обратном порядке интенсивность образующегося O_2^- в 3–4 раза меньше. Подобно водороду действуют C_2H_4 и CO . В случае обработки CO интенсивность образующегося O_2^- равна удвоенной интенсивности сигнала D. Это можно понять, если допустить, что наряду с превращением сигнала D в O_2^- происходят реакции:



В окиси алюминия, облученной в O_2 при -196° , наблюдается суперпозиция сигналов O_2^- и D (рис. 2в). В образцах, тренированных при 400° и облученных в H_2 , небольшой сигнал D наблюдается и без адсорбции кислорода (рис. 2д). При отжиге таких образцов наблюдалось небольшое возрастание интенсивности сигнала D и монотонное уменьшение A (рис. 4). Приведенные данные позволяют заключить, что сигнал D обусловлен по-

верхностными F -центрами, не наблюдаемыми в вакуумированных образцах вследствие больших времен релаксации. Облучение в H_2 и последующий отжиг приводят к изменению состояния поверхности так, что некоторые из F -центров становятся видимыми. Адсорбция O_2 вблизи F -центра в соотношении 1 : 1 приводит к сокращению времен релаксации за счет взаимодействия с парамагнитными молекулами O_2 на поверхности, а при дополнительной адсорбции O_2 происходит обычное уширение сигнала. Водород, по-видимому, взаимодействует с ионами кислорода, входящими в структуру F -центров, и это приводит к возбуждению электрона, в результате чего он может быть захвачен молекулой адсорбированного кислорода с образованием O_2^- или рекомбинировать с дыркой (при отсутствии O_2). На облученном силикагеле инициирование рекомбинации захваченных электронов и дырок адсорбцией водорода подтверждено изучением радиосорболом-минесценции (¹³).

Таким образом, при облучении окиси алюминия происходит стабилизация в равных количествах дырок и электронов, преимущественно на поверхностных дефектах, создаваемых предварительной обработкой. Электроны захватываются алюмоокислородными комплексами, различающимися степенью координационной ненасыщенности алюминия. В крайнем случае электрон почти на 100% локализован на алюминии, что соответствует образованию Al^{2+} , при меньшей координационной ненасыщенности захваченный электрон размазан по всему алюмоокислородному комплексу, что аналогично образованию F -центра. Дырки захватываются ионами O_2^- , часть из которых представляет напряженные аллоксановые мостики (⁹). В случае восстановленных образцов в захвате дырок участвуют и примесные ионы Fe^{3+} . Вид дозной зависимости позволяет предположить, что некоторая часть центров захвата образуется и в процессе облучения. Образование их, видимо, связано с радиолизом гидроксильных групп, что приводит к увеличению концентрации O^- , а также с восстановлением некоторых мест водородом, образовавшимся в результате радиолиза OH -групп. Опыты по облучению в среде H_2 подтверждают, что такой процесс восстановления имеет место и приводит к увеличению концентрации Al^{2+} .

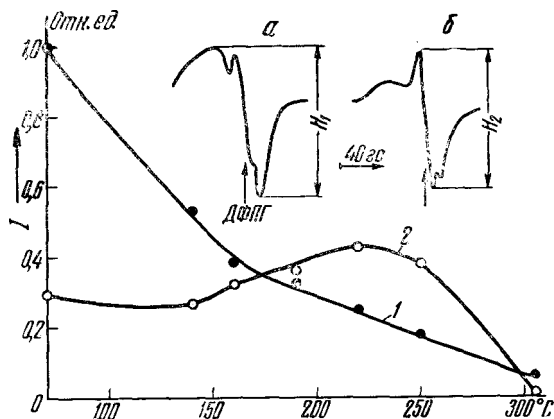


Рис. 4. Изменение интенсивности сигналов А (1) и D (2) при отжиге. а — сигнал до отжига, б — после отжига при 200°С

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
15 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. R. Gillian, C. G. Yong, P. W. Levy, Bull. Am. Phys. Soc., 6, 117 (1961).
- ² J. Turkevich, Catalyst, Japan, 7, 3281 (1965).
- ³ G. J. K. Acres, D. D. Eley, J. M. Trillo, J. Catalysis, 4, № 1, 12 (1965).
- ⁴ D. D. Eley, M. A. Zammit, J. Catalysis, 21, 3, 366 (1971).
- ⁵ В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, ЖФХ, 34, 2, 477 (1960).
- ⁶ Г. М. Долидзе, Ю. А. Колбановский и др., Изв. высш. учебн. завед. Физика, 3, 7 (1968).
- ⁷ E. H. Taylor, Advances in Catalysis, 18, 111 (1968).
- ⁸ П. Аткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., 1970.
- ⁹ E. B. Kornelius, T. H. Milliken et al., J. Phys. Chem., 59, 9, 809 (1955).
- ¹⁰ J. B. Peri, J. Phys. Chem., 70, 10, 3168 (1966).
- ¹¹ S. W. Weller, A. A. Montagna, J. Catalysis, 21, 3, 303 (1971).
- ¹² C. Hoang-Van, S. J. Teichner, J. Catalysis, 16, 1, 69 (1970).
- ¹³ P. Hilaire, Comm. Energie At. (France), Rappt. № 2260 (1962).