

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В MgO , CaO , SrO , MoO_3

Н.Г. Максимов, А.И. Рубайло*

Методом ЭПР в образцах поликристаллических оксидов (MoO_3 , CaO , MgO , SrO) наблюдаются точечные дефекты на основе переходных металлов и различные электроно-дырочные центры после их γ -активации. Изменения в интенсивностях линий ЭПР этих дефектов в соответствии с модификацией поверхности образцов свидетельствуют о существенном влиянии состояния поверхности на дефектообразование в объеме. После легирования щелочными металлами возрастает отношение высоковалентных состояний к низковалентным, что коррелирует с повышенной активностью этих образцов в реакции окисления метана. Для SrO обнаружены в кристаллической решетке точечные дефекты на основе оксидов фтора, определяющие высокую химическую активность этих образцов в реакции окисления метана. Предложена модель равновесного распределения концентраций точечных эффектов между поверхностью и объемом.

Образование точечных дефектов в кристаллах, как правило, связывается с условиями роста и формирования кристаллической решетки. Эти представления справедливы для макрокристаллических структур, когда поверхность не является основным фактором, влияющим на концентрацию и свойства локальных дефектов [1,2]. Для микрокристаллических образцов процессы, протекающие на поверхности, создают условия перехода поверхностных центров в объем. Квазиравновесие поверхность-объем приводит к формированию в объеме дополнительных точечных дефектов, определяющих некоторые химические свойства образцов.

В настоящем сообщении рассматриваются особенности формирования дефектов в поликристаллических образцах некоторых оксидов под действием химических процессов и способы описания основных закономерностей равновесия поверхность-объем. Среди оксидов выделяются по своим характеристикам окислы кубической структуры на основе щелочно-земельных металлов как наиболее простые для описания и классификации точечных дефектов.

Основополагающее влияние на процесс формирования и концентрацию точечных дефектов оказывает обмен между дефектами на поверхности и в объеме, который экспоненциально зависит от температуры [3]. С этой целью проведено исследование влияния поверхностной реакции окисления метана при температурах 700-800°C на образование новых дефектов и их взаимодействие с примесными дефектами в оксидах щелочно-земельных металлов.

Методика эксперимента

Образцы оксидов молибдена готовили путем разложения соли парамолибдита аммония марки х.ч. на воздухе при 550°C с последующей тренировкой образцов при различных условиях (в кислороде, в токе азота или аргона). Исследование дефектов в оксидах щелочно-земельных катионов (Mg , Ca , Sr) производилось на образцах, сформированных при температурах 1000°C и выше на воздухе, с контролируемым содержанием примесных катионов щелочных металлов (Li , Na) или анионов фтора. В оксидах MgO и CaO дополнительно контролировалось содержание катионов железа. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре РЭ-1307 при температуре 77°C и выше. Дополнительно проводилось облучение полученных образцов γ -квантами от кобальтового источника при температуре жидкого азота.

Экспериментальные результаты

На рис.1. приведены типичные спектры ЭПР дефектов в оксиде MoO_3 в зависимости от условий тренировки образцов. Как видно из спектров, наблюдается три типа дефектов: собственные дефекты на основе $Mo^{+5}(I)$, локализованные вблизи кислородной вакансии [4,5]; примесные дефекты, определяемые наличием азотсодержащих соединений, координированных с $Mo^{+5}(II)$, и $(MoNO)^{4+}$, образование которого характерно для образцов, прогретых в токе кислорода при 500°C. Спектр ЭПР $(MoNO)^{4+}$ -центра обусловлен координацией оксидов азота с Mo^{+4} (нитрозокомплекс), и для него характерно наличие как положительных, так и отрицательных значений отклонений g-факторов от g-фактора свободного электрона 2,0023. Это однозначно указывает на появление низкоспиновой d^3 конфигурации катиона Mo^{3+} , входящего в состав этого комплекса после присоединения NO к катиону Mo^{4+} . Дополнительно присутствуют линии от $Mo^{+5}(II)$, в состав координационной среды которого входят атомы азота. Наиболее вероятно это связано с координацией NO_2 с Mo^{5+} вблизи кислородной вакансии оксида MoO_3 .

* © Н.Г. Максимов, Институт химии и химической технологии СО РАН; А.И. Рубайло, Красноярский государственный университет, 2003.

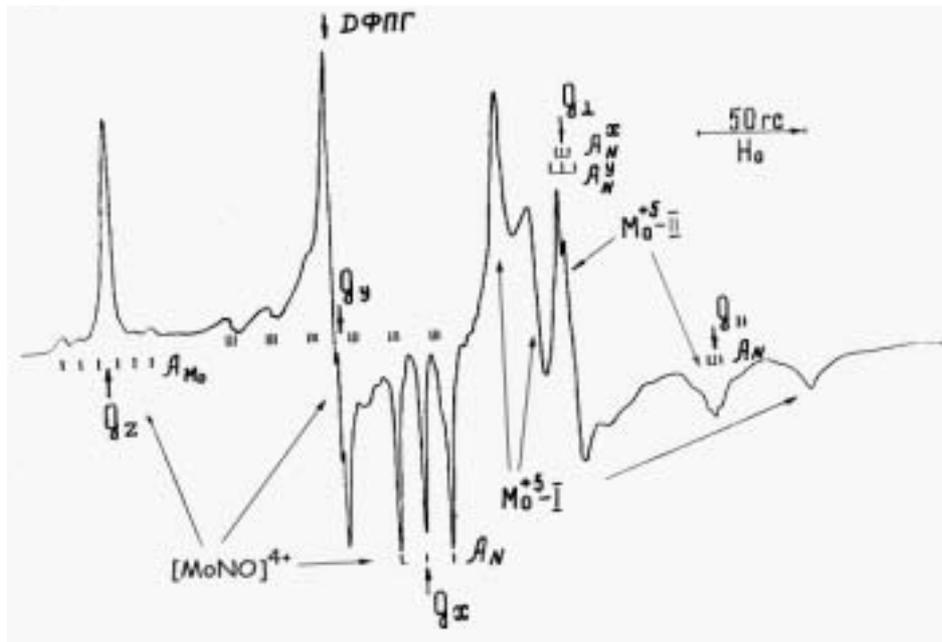


Рис.1. Спектры ЭПР образца MoO_3 после обработки в среде кислорода при $500^\circ C$

После тренировки образцов в токе азота или аргона в спектре ЭПР практически исчезают линии от дефектов нитрозокомплексов и $Mo^{+5}(II)$, появление которых связано с присутствием азота, и остаются только собственные дефекты $Mo^{+5}(I)$. В то же время дополнительно возникают новые дефекты $Mo^{+5}(III)$, определяемые наличием в окисной системе новых комплексов, имеющих в своем составе нитрид молибдена (связь $Mo \equiv N$).

На образование этой связи наряду с появлением сверхтонкого расщепления от N^{14} указывает значительное изменение g -фактора этого комплекса по сравнению с дефектами типа $Mo^{+5}(I)$ и $Mo^{+5}(II)$. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии химических процессов, протекающих на поверхности оксида MoO_3 , на образование различных точечных дефектов и изменение их концентраций в объеме поликристаллического оксида.

В табл.1 даны результаты изучения методом ЭПР образцов MgO и CaO (марки о.с.ч.) без специального введения примесей и легированных щелочными металлами (Li, Na). Как видно из этой таблицы, в спектрах ЭПР наблюдаются линии некоторых катионов металлов переходного ряда различной валентности. Соотношение интенсивностей линий ЭПР между катионами различной валентности (Fe^{2+}/Fe^{3+} , Mn^{2+}/Mn^{4+} и Cu^{2+}/Cu^{3+}) меняется в пользу более высоковалентных соединений после легирования образцов катионами щелочей.

При контакте поверхности оксидов с реакционной средой $CH_4 + O_2$ происходит изменение этого соотношения в направлении низковалентных состояний. Известно, что легирование оксидов MgO или CaO щелочными металлами сопровождается ростом каталитической активности образцов в реакции окислительной димеризации метана [6,7], что совпадает с увеличением окисляющих свойств этих образцов, о чем свидетельствует появление высоковалентных примесных катионов в этих условиях.

Прямое сопоставление концентрации примесных центров (Fe^{3+}) и скорости реакции окисления метана приведено на рис.2. Здесь наблюдается линейная зависимость между скоростью реакции окисления метана и содержанием катионов Fe^{3+} , что согласуется с результатами работы [7]. Таким образом, наблюдается взаимосвязь между

Таблица 1

Примесные дефекты в различных образцах MgO и CaO

Образец	Примесный дефект	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{4+}	Cu^{2+}	Cu^{3+}
MgO	нелегированный оксид	+*	++**	+	+	-***
	легированный Li	++	+	++	+	+
	после реакции $CH_4 + O_2$ (750 C)	+	++	+	+	-
CaO	нелегированный оксид	+	+	+	+	-
	легированный Li, Na	++	+	++	+	-
	после реакции $CH_4 + O_2$ (750 C)	+	+	+	+	-

*- средняя интенсивность линий ЭПР

** - высокая интенсивность линий ЭПР

*** - отсутствие сигнала ЭПР

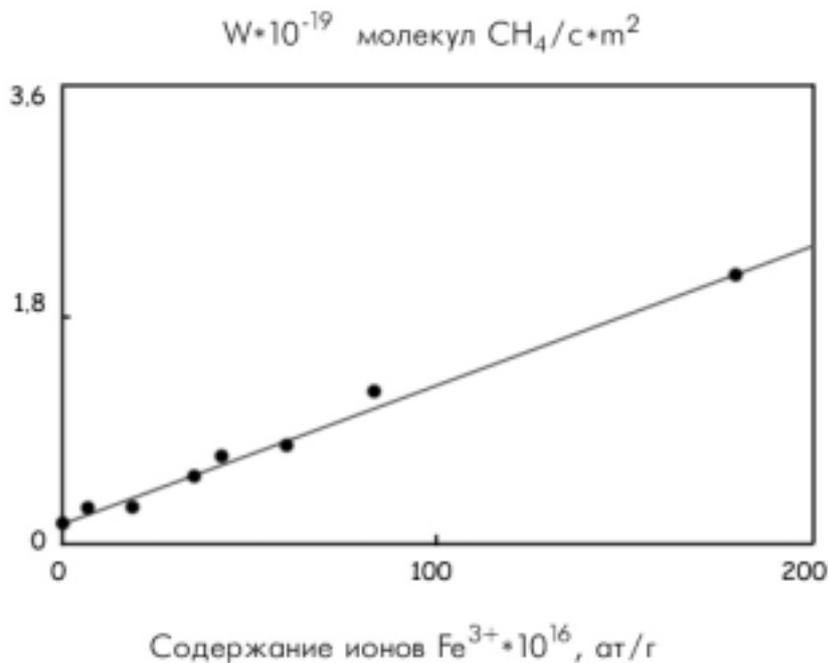


Рис.2. Зависимость скорости реакции окисления метана от концентрации катионов Fe^{3+} в образце CaO ($T=730\text{C}$)

окислительно-восстановительными свойствами образцов и их активностью в реакции окисления метана, что отражается на изменении состояния и содержания примесных центров переходных металлов.

В табл.2 приведены результаты изменения содержания дополнительных парамагнитных центров, активируемых путем γ -облучения.

Появление этих центров свидетельствует о наличии в образцах до облучения различных дефектов, не обладающих парамагнитными свойствами: примесные катионы щелочных металлов, стабилизированные OH^- группой в объеме оксидов, вакансии по катионам и анионам, карбонатно-карбоксильные структуры, оксиды фтора и некоторые другие. Из приведенных данных видно, что происходит изменение концентрации и типа дефектов в зависимости от метода получения и состава образцов и действия реакционной среды, контактирующей с поверхностью оксидов. Следует отметить аномальновысокую активность в реакции селективного окисления метана,

Таблица 2

Дефекты в различных образцах MgO , CaO и SrO , индуцируемые γ -облучением

Образец	Дефект	V ⁻	Li,Na-O ⁻	H-Li,Na	FO	Прочие
MgO	нелегированный оксид	+*	-***	-	-	-
	легированный Li	+	++**	++	-	-
	после реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (750 C)	+	+	+	-	CO_2^- CO_3^- Li^+CO_2^-
CaO	нелегированный оксид	+	-	-	-	-
	легированный Li, Na	+	++	++	-	-
	после реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (750 C)	+	+	+	-	CO_2^- CO_3^- Li^+CO_2^- Na^+CO_2^-
SrO	легированный фтором	+	-	-	++	[],FO
	после реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (750 C)	+	-	-	+-	CO_2^- CO_3^- H_2CO_3^-

*- средняя интенсивность линий ЭПР

** - высокая интенсивность линий ЭПР

*** - отсутствие сигнала ЭПР

проявляемую в образцах SrO [8], образующих фтороксидные анионы после кислородной обработки с последующим уменьшением их концентрации в реакционной среде.

Таким образом, на основании результатов табл.2 можно сделать вывод о существенном влиянии процессов, происходящих на поверхности оксидов, на концентрацию и характер дефектов, образующихся в объеме образцов.

Для описания взаимного влияния различных дефектов и соотношения их концентраций в объеме, на поверхности или вблизи других дефектов (вакансии, дислокации и т.д.) рассмотрим формальную модель, основанную на традиционных термодинамических подходах статистической физики [9].

Выражение для свободной энергии Гиббса можно записать как

$$G = \sum_i m_i \mu_i - kT \ln \left[\prod_i N_i! / (N_i - m_i)! m_i! \right], \quad (1)$$

где N_i – число мест локализации дефекта в i – состоянии, m_i – число дефектов в i – состоянии, μ_i – химический потенциал в i – месте локализации, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Суммирование ведется по всем типам дефектов и мест их локализации. Для нахождения равновесных значений m_i необходимо найти минимум свободной энергии в рамках предлагаемой модели.

Зарождение дефектов осуществляется в основном на поверхности, а концентрация в объеме поддерживается за счет их миграции с поверхности. Для примесных центров естественно полагать, что их общее число постоянно ($\sum m_i = m = \text{const}$).

Первоначально остановимся на примесных дефектах одного типа, полагая, что их взаимодействием с примесными дефектами других типов можно пренебречь. В этом случае для нахождения минимума функции (1) необходимо учитывать соотношение

$$\sum c_i \beta_i = \bar{c} = m / N, \quad (2)$$

где $c_i = m_i / N_i$, $\beta_i = N_i / N$.

В точке минимума свободной энергии Гиббса

$$\mu_i / kT + \ln c_i / (1 - c_i) = \mu_1 / kT + \ln c_1 / (1 - c_1), \quad (3)$$

где c_1 и μ_1 – концентрация и химический потенциал точечных дефектов на поверхности, а c_i и μ_i – то же для различных точечных дефектов в объеме.

Выражая значения c_i из соотношения (3) через c_1 и подставляя в условие (2), получим уравнение для нахождения равновесной концентрации c_1 :

$$c_1 \beta_1 + c_1 \left(\sum_{i=2, \dots} \beta_i / \left(e^{(\mu_i - \mu_1) / kT} (1 - c_1) + c_1 \right) \right) = \bar{c}. \quad (4)$$

При отсутствии различных мест локализации точечных дефектов в объеме выражение (4) существенно упрощается. Для двух мест локализации примесного дефекта - поверхности и объема – можно записать

$$c_1 \beta_1 + c_1 \beta_2 / \left[e^{(\mu_2 - \mu_1) / kT} (1 - c_1) + c_1 \right] = \bar{c}. \quad (5)$$

Это позволяет найти равновесную концентрацию примеси в объеме или на поверхности в зависимости от средней концентрации примеси в образце.

Соотношение концентраций дефектов поверхность-объем, исходя из условий химического равновесия $pG / p_c = pG / p_c$, можно получить из уравнения

$$c_1 / (1 - c_1) \cdot (1 - c_2) / c_2 = e^{(\mu_2 - \mu_1) / kT}. \quad (6)$$

Это выражение показывает, что разница химических потенциалов точечного дефекта на поверхности и в объеме определяет условия миграции дефекта с поверхности внутрь оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов /Ф.Крегер. - М.: Мир, 1969.
2. Кристофель И.Н. Теория примесных дефектов малых радиусов в ионных кристаллах / И.Н. Кристофель. - М.: Наука, 1974.
3. Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз /М. Джейкок, Дж. Парфит. -М.: Мир, 1984.
4. Sperlich G., Frank G., Rhein W. Phys. stat. sol(b).-1972.- V.54.- P.241-248.
5. Максимов Н.Г. Особенности спектров ЭПР молибдентеллуровой окисной системы/ Н.Г. Максимов, Т.В. Адрушкевич, Ю.Н. Тюрин, В.Ф. Ануфриенко. // Кинетика и катализ.-1974.-ТХV. №2.- С.472-476.
6. Lin C.-H., Wang J.-X., Lunsford J.H. // J. Catalysis.-1988.-V.III.- P. 302.

7. Кирик Н.П. Окислительная димеризация метана / Н.П. Кирик, В.Г. Рогулева, Г.Е. Селютин, Е.А. Прошина, А.Г. Аншиц // Кинетика и катализ.-1989.- Т.30. №6.- С.1397-1400.
8. Maksimov N.G., Selyutin G.E., Anshits A.G., Kondratenko E.V., Roguleva V.G. // Catalysis Today.-1998.- V. 42.- P.279-281.
9. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. - М.: Наука, 1972.

ESR STUDY OF POINT DEFECTS IN MgO, CaO, SrO, MoO₃

N.G. Maksimov, A.I. Rubaylo

Presence of point defects of polycrystalline oxides (MoO₃, CaO, MgO, SrO) including transition metals and different electron-hole centers after their γ -activation has been shown by means of ESR spectroscopy. The change in ESR band intensities of these defects in accordance with samples surface modification notes importance of the surface state on formation of bulk defects. Upon modification of oxides by alkaline metals the ratio of high-valence states with respect to low-valence one increases that correlates with high activity of these samples in methane oxidation reaction. The point defects containing fluorine oxides have been found in SrO crystal lattice. It is proposed that they are responsible for high reactivity of SrO in methane oxidation. The model for determination of concentration of point defects in bulk and surface under conditions of thermodynamic equilibrium has been suggested.