

М. И. ИВАНОВСКАЯ, Д. Р. ОРЛИК, А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ,  
С. Н. МАЛЬЧЕНКО, Г. А. БРАНИЦКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ДИОКСИДЕ ОЛОВА

В литературе нет полной ясности относительно того, какие парамагнитные центры и при каких условиях наблюдаются в  $\text{SnO}_2$ . Из опубликованных работ [1—9] следует, что образование различных ион-радикальных форм адсорбированного кислорода на поверхности оксидных катализаторов наблюдается только тогда, когда катализатор перед адсорбцией кислорода был предварительно восстановлен, как правило, при достаточно высокой температуре. В спектрах ЭПР  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  с частично восстановленной поверхностью в некоторых условиях наряду с сигналами анион-радикалов  $\text{O}_2^-$  фиксируются один или два триплетных сигнала с  $g_1 > g_e$ ,  $g_2 \approx g_e$  и  $g_3 < g_e$ , природа которых окончательно не установлена [1, 3, 5, 7—10]. Высказаны предположения о принадлежности таких сигналов различным парамагнитным формам адсорбированного кислорода ( $\text{O}_2^+$  или  $\text{O}^+$  [10—13],  $\text{O}_2^-$  [8],  $\text{O}^-$  [9]); электрону, локализованному на дефекте решетки в присутствии адсорбированного кислорода [7]. С учетом значений  $g$ -факторов ( $g_{1,3} = g_e \pm \lambda/\Delta$ , где  $\lambda$  — константа спин-орбитального взаимодействия,  $\Delta$  — расщепление между уровнями) наиболее обосновано отнесение таких триплетных сигналов к адсорбированным положительно заряженным частицам  $\text{O}_2^+$  или  $\text{O}^+$ , стабилизация которых на поверхности оксидов объясняется действием ионного кристаллического поля. Отмечается, что стабилизированные решеткой частицы  $\text{O}_2^+$  ( $\text{O}^+$ ) не равнозначны таким частицам в обычном их понимании и существующим в газовом разряде. Авторы [10, 11] рассматривают их как  $\pi$ -комплекс адсорбированного кислорода с ионами металла, в котором электрон адсорбированного кислорода смещен к иону металла ( $\text{M}^{+n-\delta} - \text{O}_2^{+\delta}$ ).

В случае  $\text{TiO}_2$ , полученного осаждением из водного раствора с использованием  $^{14}\text{NH}_3$  и  $^{15}\text{NH}_3$ , доказано, что триплетные сигналы с  $g_1 = 2,022$ ,  $g_2 = 1,9999$ ,  $g_3 = 1,977$  и  $g_1 = 2,024$ ,  $g_2 = 2,002$ ,  $g_3 = 1,98$  принадлежат не  $\text{O}_2^+$  или  $\text{M}^{+n-\delta} - \text{O}_2^{+\delta}$ , а радикалам  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2^-$  соответственно, образующимся при термо- или фотоокислении следов аммиака на поверхности  $\text{TiO}_2$  [15, 16]. Этот же вывод подтвержден в опытах по адсорбции на  $\text{TiO}_2$  молекул  $^{14}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NO}$ ,  $^{14}\text{NO}_2$ ,  $^{15}\text{NO}_2$ . Наличие в спектрах ЭПР сверхтонкого расщепления от ядер азота свидетельствует о локализации неспаренного электрона на атоме азота. Для  $\text{SnO}_2$  подобное исследование не проводилось. Между тем получение информации о природе парамагнитных центров в  $\text{SnO}_2$  представляет интерес для лучшего понимания механизма каталитических процессов на поверхности диоксида олова и выявления типичных эффектов влияния условий получения  $\text{SnO}_2$  и других оксидов на состоянии их поверхности.

В данном исследовании ставилась задача выяснить, принадлежат ли триплетные сигналы в  $\text{SnO}_2$  с  $g_1 > g_e$ ,  $g_2 \approx g_e$ ,  $g_3 < g_e$  адсорбированным формам кислорода или азотсодержащим радикалам. С этой же целью методом ЭПР исследованы образцы диоксида олова, полученные осаждением аммиаком и щелочью ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) из  $\text{SnCl}_4$  с последующей сушкой при 370 К и прокаливанием на воздухе [17].

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре ERS-220 в виде первой производной кривой поглощения на частоте 9,2—9,4 ГГц при 77 и 300 К. Значения  $g$ -факторов измеряли по линии ДФПП с использованием ЯМР-магнитометра MI-110R. ИК спектры в области 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  регистрировались на спектрометре Specord-75IR. Образцы для съемки готовились прессованием с  $\text{KBr}$ .

Установлено, что диоксид олова, синтезированный с помощью аммиака, после прокаливания на воздухе при 770—970 К в течение 2 ч дает спектр ЭПР (рис. 1 а, б), который представляет собой наложение трех триплетных сигналов:  $g_1^I = 2,018$ ,  $g_1^{II} = 2,025$ ,  $g_1^{III} = 2,031$ ,  $g_2^{I-III} = 2,002$  —  $2,003$ ,  $g_3^I = 1,989$ ,  $g_3^{II} = 1,981$ ,  $g_3^{III} = 1,974$ . Отнесение линий к отдельным парамагнитным центрам произведено на основании данных ЭПР образцов  $\text{SnO}_2$ , термообработанных в вакууме и на воздухе, позволивших выявить различную стабильность сигналов I—III при разных условиях термообработки.

Сигнал I появляется после прокаливания на воздухе  $\text{SnO}_2$  при 470 К, а сигналы II и III — при 770 К, максимальную интенсивность сигналы I—III имеют после прокаливания образца  $\text{SnO}_2$  на воздухе при 770 К. Сигнал II, имеющий малую интенсивность в  $\text{SnO}_2$ , прокаленном при 770—970 К, исчезает после термообработки (1—2 ч) на воздухе при 1070 К (см. рис. 1, в).

Термовакuumирование образцов  $\text{SnO}_2$  при 720 К в течение 2 ч при остаточном давлении  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па, прокаленных при 1070 К на воздухе, приводит к увеличению в два раза интенсивности сигналов I и III. При дальнейшем прогреве в вакууме при 1020—1070 К в течение 0,5—1 ч сигнал I исчезает, интенсивность сигнала III при этом возрастает и появляется дополнительный сигнал IV с  $g_1^{IV} = 2,042$ ,  $g_2^{IV} = 2,002$  —  $2,003$ ,  $g_3^{IV} = 1,962$  (рис. 2). Одновременно в спектре появляется серия сигналов в области значений  $g < g_e$ . Эти сигналы в данной статье не анализируются.

С возрастанием температуры прогрева в вакууме до 1170 К (0,5 ч) интенсивность сигналов снижается в десять раз, в то же время качественные изменения в характере спектра не происходят. Контакт с воздухом при комнатной температуре не изменяет спектр термовакuumированного образца  $\text{SnO}_2$ , однако после прогрева при 570 К на воздухе (1 ч) сигналы III и IV исчезают. Дальнейшее повышение температуры термообработки на воздухе до 770—1070 К приводит к появлению сигнала I, но значительно (в четыре раза) меньшей интенсивности, чем в исходном, прокаленном только на воздухе образце диоксида олова.

Полученные результаты по характеру изменения спектров при различных воздействиях свидетельствуют об отсутствии в спектрах сверхтонкой структуры от изотопов олова, имеющих ядерный спин 1/2. Заметим, что по имеющимся в литературе сведениям [2, 7] на поверхности диоксида олова неоднократно наблюдалась стабилизация различных парамагнитных форм кислорода, при которой в спектрах не проявляется сверхтонкое расщепление от ядер изотопов олова.

О принадлежности сигналов I—IV к кислородным радикалам свидетельствует наблюдаемое увеличение их интенсивности при термовакuumировании образцов  $\text{SnO}_2$ . Интенсивность сигналов от радикалов NO и  $\text{NO}_2^-$  уменьшается при вакуумировании  $\text{TiO}_2$  в результате их десорбции с поверхности. Радикалы NO и  $\text{NO}_2^-$ , наблюдаемые на  $\text{TiO}_2$  [16], также отличаются меньшей термостабильностью, чем полученные нами парамагнитные частицы в  $\text{SnO}_2$ . Снижение интенсивности сигналов I и III после термической обработки  $\text{SnO}_2$  свыше 770 К также может свидетельствовать о принадлежности этих сигналов адсорбированному кислороду. Известно [18], что при температуре свыше 770—800 К происходит интенсивная десорбция кислорода с поверхности  $\text{SnO}_2$ .

В диоксиде олова, полученном осаждением не аммиаком, а щелочью (KOH, NaOH), после термообработки на воздухе при 1070 К (1—2 ч) сигналы ЭПР отсутствуют. Они не регистрируются и после пропитки таких образцов растворами аммиака или  $\text{KNO}_2$  с последующим дополнительным прогревом при 770 К, как это имеет место в случае  $\text{TiO}_2$ . Однако при добавлении аммиака в гидрозоль диоксида олова полученный осаждением как щелочью, так и аммиаком, образующийся после сушки

и термообработки диоксид олова дает спектр ЭПР, содержащий сигналы III и IV; сигналы I и II при этом отсутствуют. Введение аналогичным образом в гидратированный диоксид олова  $KNO_2$  не приводит к появлению сигналов ЭПР. В случае  $TiO_2$ , как известно из [15, 16], воздействие аммиака и нитрита приводит к формированию одинакового спектра ЭПР, состоящего из двух триплетных сигналов с  $g$ -факторами:  $g_1^I = 2,024$ ,  $g_2^I = 2,002$ ,  $g_3^I = 1,980$ ,  $g_1^{II} = 2,022$ ,  $g_2^{II} = 1,999$ ,  $g_3^{II} = 1,977$ .

Диоксид олова, осажденный аммиаком и щелочью, дает одинаковые ИК спектры, в которых присутствуют полосы поглощения в области  $1613-1695\text{ см}^{-1}$ , характерные для молекулярных адсорбированных форм кислорода. Присутствие  $NH_4^+$ -ионов фиксируется в ИК спектрах ( $1437-1353\text{ см}^{-1}$ ) только в гидратированном диоксиде олова до его термообработки. В ИК спектрах исследовавшихся нами образцов  $SnO_2$  отсутствуют полосы поглощения, которые можно было бы приписать нитратным или нитритным поверхностным соединениям.

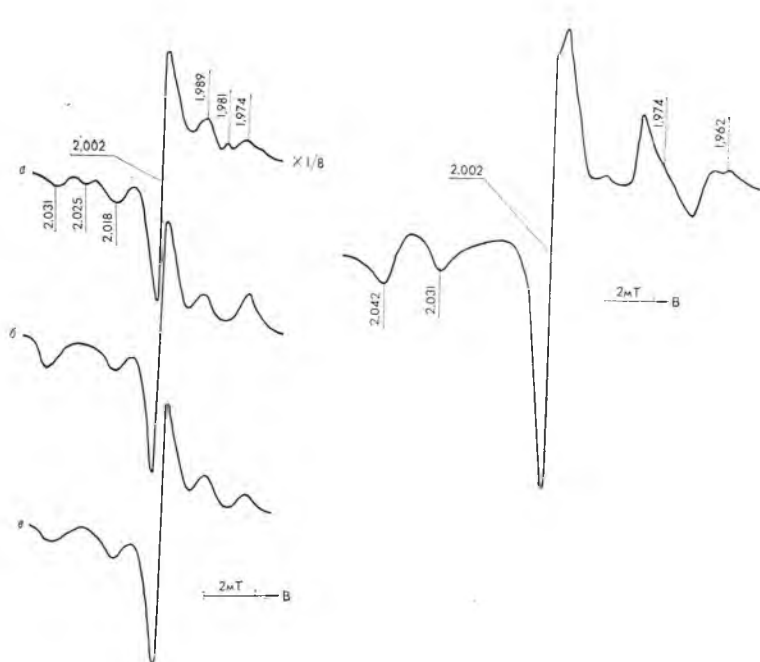


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов  $SnO_2$ , полученных термообработкой на воздухе при 770 (а), 970 (б) и 1070 К (в)

Рис. 2. Спектр ЭПР  $SnO_2$ , полученного путем последовательной термообработки на воздухе (1070 К, 2 ч) и в вакууме (1070 К, 1 ч,  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па при 720 К)

Из приведенных результатов следует, что в  $SnO_2$ , полученном при различных условиях термообработки, наблюдается несколько (до четырех) триплетных сигналов. Полученные экспериментальные данные позволяют отнести триплетные сигналы с указанными параметрами  $g$ -тензора к разновидностям адсорбированного в  $\pi$ -форме молекулярного кислорода, стабилизированного на ионах олова. Величины  $g$ -факторов ( $g_1 > g_e$ ,  $g_2 \approx g_e$ ,  $g_3 < g_e$ ) этих сигналов свидетельствуют о смещении электронной плотности в таких  $\pi$ -комплексах кислорода с ионами олова в сторону металла.

Количество наблюдаемых нами разновидностей таких парамагнитных форм кислорода и их параметры зависят от условий термообработки  $SnO_2$ , определяющих характер и степень восстановленности поверхности диоксида. Характерной особенностью  $\pi$ -комплексов с эквивалентными

атомами кислорода является зависимость величины анизотропии  $g$ -фактора от заряда катиона, являющегося центром адсорбции кислорода [6]. Полученные нами результаты согласуются с этим утверждением и являются дополнительным свидетельством того, что триплетные сигналы принадлежат разновидностям  $\pi$ -связанных форм адсорбированного кислорода, стабилизированных на катионах, различающихся величиной эффективного заряда.

При термообработке на воздухе образцов  $\text{SnO}_2$ , содержащих небольшое количество аммиака, в спектрах преобладает по интенсивности сигнал I с наименьшей анизотропией  $g$ -фактора. Высокотемпературная вакуумная обработка, при которой имеет место значительное восстановление поверхности  $\text{SnO}_2$  в результате удаления решеточного кислорода, приводит к исчезновению сигналов I и II и стабилизации сигналов III и IV с большей анизотропией  $g$ -фактора. Аналогичный спектр ЭПР с сигналами III и IV наблюдается после термообработки на воздухе гидратированного диоксида олова с большим избытком аммиака, что может свидетельствовать о возможности частичного восстановления поверхности  $\text{SnO}_2$  в результате участия при высокой температуре решеточного кислорода в окислении аммиака, адсорбированного на поверхности  $\text{SnO}_2$ . Это должно приводить к обеднению поверхности оксида кислородом и возникновению нестехиометрических ионов олова. Такое предположение подтверждается появлением в спектре ЭПР образцов, подвергнутых термообработке в вакууме или в присутствии избытка аммиака, сигналов ЭПР, связанных с образованием анионных вакансий (сигналы в области  $g < g_e$ ).

Отсутствие сигналов ЭПР от образцов, полученных с использованием щелочи, может быть связано с тем, что при термообработке таких образцов на воздухе не происходит восстановления их поверхности с образованием нестехиометрических ионов олова в результате обеднения поверхности  $\text{SnO}_2$  кислородом.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в  $\text{SnO}_2$  триплетные сигналы с  $g_1 > g_e$ ,  $g_2 \approx g_e$ ,  $g_3 < g_e$  принадлежат  $\pi$ -связанным формам кислорода с ионами олова, в которых электрон кислорода частично смещен к иону металла, являющемуся центром стабилизации адсорбированного кислорода.

### Список литературы

1. Lunsford I. H. // Catal. Rev. 1973. V. 8(1). P. 135.
2. Volodin A. M., Cherkashin A. E. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V 17. № 3—4. P. 323.
3. Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г., Счастнев П. В. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 209. № 2. С. 372.
4. Исманлов Э. Г., Ануфриенко В. Ф., Максимов Н. Г. и др. Там же. Т. 216. № 4. С. 847.
5. Спиридонов К. Н., Крылов О. В. // Проблемы кинетики и катализа: Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов. М., 1975. Т. 16. С. 7.
6. Счастнев П. В. // Препринт. докл. Всесоюз. совещ.: Адсорбированный кислород в катализе. Новосибирск, 1972.
7. Meriaudeau P., Nacchache C., Tench A. I. // Journ. Catalysis. 1971. V. 21. P. 208.
8. Hooff J. H. C., Helden J. F. Ibid. P. 199.
9. Hooff J. H. C. Ibid. P. 277.
10. Cognaz P. F., Hooff J. H. C., Pluijm F. J., Schuit C. G. A. // Discussions Faraday Soc. 1966. V. 41. P. 290.
11. Schuit C. G. A. Ibid. P. 326.
12. Iyengar R. D., Codell M., Karra J. S., Turkevich J. J. Ibid. P. 323.
13. Iyengar R. D., Codell M., Karra J. S., Turkevich J. J. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 5055.
14. Fukuzawa S., Sancier K. M., Kwan T. // Journ. Catalysis. 1968. V. 11. P. 364.
15. Iyengar R. D., Codell M., Turkevich J. J. Ibid. 1967. V. 9. № 3. P. 305.
16. Iyengar R. D., Kellerman R. Z. // Journ. Colloid and Interface Sci. 1971. V. 35. № 3. P. 244.
17. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Чекаев В. А., Баран С. В., Ля-

УДК 77.023 : 621.793.3

Т. В. ГАЕВСКАЯ, А. В. КАПРИХА, В. П. БОБРОВСКАЯ

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ БОРОГИДРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Растворы химического осаждения меди [1] применяются в качестве не-серебряных физических проявителей (ФП) галогенсеребряных фотослоев с уменьшенным содержанием серебра. Наиболее перспективным из исследованных ФП для практического использования является медный борогидридный проявитель.

В данной статье приведены результаты исследования особенностей восстановления  $\text{Cu(II)}$  борогидридом при протекании процесса в каталитическом режиме на центрах проявления в фотографических слоях, а также в отсутствие каталитически активных центров (в объеме раствора).

Осаждение меди осуществляли на серебро, полученное на малосеребряной фотопленке ФТ-М (содержание серебра в слое  $1 \text{ г/м}^2$ , что в 6 раз меньше, чем в полносеребряном аналоге), по методике [2], из медноборогидридного (МБ) раствора: медь сернокислая  $0,02\text{—}0,3$ ; трилон Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )  $0,11\text{—}0,54$ ; натрий хлористый  $0,2$ ; натрий тетраборнокислый  $0,05$ ; борогидрид натрия  $0,004\text{—}0,08$ ; гидроксид натрия  $0,25\text{—}0,5$  моль/л; рН  $10,5\text{—}12,7$ . Отношение  $C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} : C_{\text{Cu(II)}}$  составляло во всех опытах, в соответствии с [3],  $1,1$ , за исключением того случая, когда менялась концентрация трилона Б. Индукционный период разложения раствора  $\tau_0$  в отсутствие каталитической поверхности определяли по появлению твердой фазы в объеме раствора на фотоэлектронеметре ЛМФ-69. Кинетические кривые каталитического осаждения меди под действием борогидрида записывали путем непрерывной регистрации оптической плотности  $D$  слоя с частицами серебра, величина которой, как установлено нами, в интервале плотностей  $0,8\text{—}2,5^*$  линейно связана с количеством осажденной меди. Этот метод, обладая высокой чувствительностью, позволяет фиксировать ранние стадии изменения оптических плотностей и проследить за ними в условиях, в которых мелкодисперсное серебро находится в реальном фотослое. Вид кинетических кривых осаждения меди на серебро и их детальное описание приведены ранее в [2, 4].

Кинетические кривые снимали, когда изменялась концентрация одного компонента раствора при фиксированных значениях концентрации других и при постоянном рН. Скорость реакции определяли на прямолинейном участке кинетической кривой по тангенсу угла наклона. Отклонения регистрируемых значений  $D$  от среднего в параллельных опытах не превышали  $10\%$ .

Изучена зависимость скорости осаждения меди и индукционного периода разложения раствора от концентрации компонентов МБ раствора и определены эмпирические порядки реакции по основным компонентам, которые характеризуют степень влияния концентрации каждого из них на скорость процесса. Установлено, что с увеличением содержания соли меди от  $0,02$  до  $0,3$  моль/л скорость осаждения значительно возрастает (рис. 1). Порядок реакции по  $\text{Cu(II)}$  составляет  $0,95$  в интервале концентраций  $0,02\text{—}0,09$  моль/л и  $0,5$  при содержании  $\text{CuSO}_4$   $0,09\text{—}0,3$  моль/л, что свидетельствует о том, что скорость процесса в области малых концентраций в большей степени зависит от содержания соли  $\text{Cu(II)}$  в растворе. Индукционный период разложения раствора с ростом concentra-

\* Плотность серебряного изображения, на которое осаждали медь из раствора,  $0,8$ .