

УДК 541.128

ВАЛЕНТНОЕ И КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ КОБАЛЬТА В МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ КОБАЛЬТАТАХ ЛАНТАНА

Е.В. Макшина, Е.А. Жилинская*, А. Абукаис*, Б.В. Романовский

(кафедра физической химии; e-mail: EVMakshina@phys.chem.msu.ru)

Методом ЭПР исследовано валентное и координационное состояния парамагнитных атомов Со в составе объемных фаз кобальтата LaCoO_3 со структурой перовскита и оксида кобальта Co_3O_4 , а также кобальтата LaCoO_3 , нанесенного на мезопористое молекулярное сито МСМ-41. Показано, что катионы Со(II) в составе нанесенных кобальтатов имеют октаэдрическую координацию, характерную для перовскитоподобных структур.

Метод ЭПР дает возможность получать детальную информацию не только о валентном и координационном состояниях, но и о локальной симметрии парамагнитных ионов переходных металлов, входящих в состав оксидных материалов. Особый интерес в этом отношении представляют кобальтаты общей формулы LnCoO_3 (Ln – лантаноид), имеющие структуру перовскита. В идеальных структурах такого типа кобальт присутствует в виде диамагнитных ионов Со(III), однако в реальных перовскитных фазах почти всегда имеется дефицит по кислороду. Возникновение кислородных вакансий сопровождается уменьшением формальной степени окисления части структурных ионов Со(III) \rightarrow Со(II), при этом последние сохраняют октаэдрическую координацию к атомам кислорода.

Между тем дефектность реальных оксидных фаз в значительной степени определяет их физические и физико-химические характеристики и как следствие функциональные свойства этих материалов, в частности каталитическую активность, которая существенным образом зависит от концентрации дефектов. В настоящей работе методом ЭПР проведено исследование массивных и нанесенных кобальтатов лантана (LaCoO_3) с целью определения в них парамагнитных центров, связанных с ионами Со(II). Такие оксидные материалы вызывают интерес, поскольку не содержат благородных металлов, экологичны и их использование в качестве катализаторов для окисления органических веществ и СО весьма эффективно.

Методика эксперимента

Массивные фазы кобальтата LaCoO_3 и оксида Co_3O_4 получали путем термоокислительного разложения соответственно LaCo - и Со-цитратных комп-

лексов, приготовленных по методике [1]. Нитраты лантана и кобальта растворяли в водном растворе лимонной кислоты; полученный раствор непрерывно перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем использовали для синтеза.

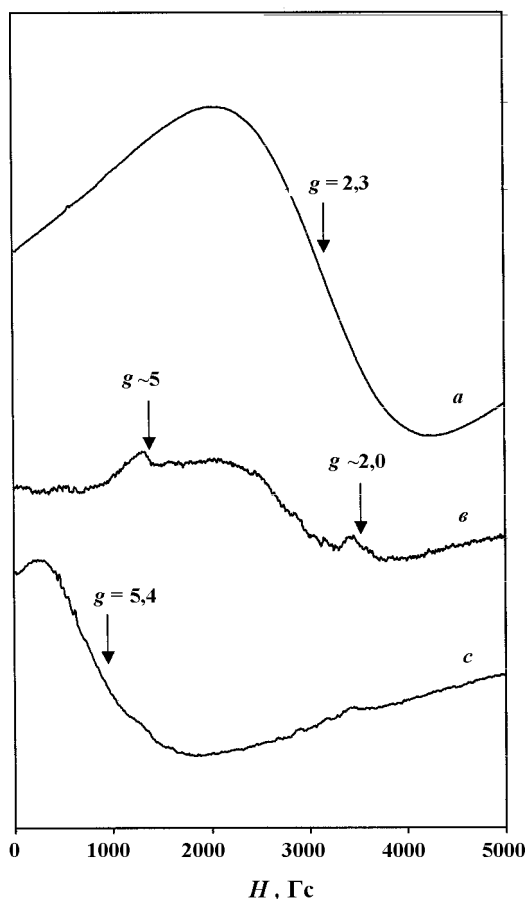
Для приготовления массивных образцов раствор цитратного комплекса выпаривали в течение нескольких часов при температуре 100°C до получения сухого остатка; затем остаток прокачивали на воздухе при температуре 600°C в течение 8 ч. Таким способом были получены образцы кобальтата лантана (LaCoO_3) и оксида кобальта (Co_3O_4). Нанесенный кобальтат готовили путем пропитки мезопористого молекулярного сита МСМ-41 (удельная поверхность $860 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $3,3 \text{ нм}$) водным раствором цитратного комплекса. Затем образец высушивали при 60°C и прокачивали в токе воздуха при температуре 600°C в течение 8 ч. По этой методике был приготовлен образец $\text{LaCoO}_3/\text{МСМ-41}$, содержащий $\sim 10 \text{ мас.}\%$ нанесенного кобальтата.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре “Дрон 3М” в отфильтрованном CuK_α -излучении. Спектры ЭПР воздушно-сухих образцов регистрировали при 295 и 77 К на спектрометре “EMX Bruker” с рабочей частотой $\sim 9,3 \text{ ГГц}$ (диапазон X) и модуляцией с частотой 100 кГц. Значение g-фактора определяли путем одновременного измерения частоты и величины магнитного поля. Обработку спектров проводили с помощью программы “WINEPR Bruker”.

Результаты и обсуждение

На рисунке приведены спектры ЭПР для массивного оксида Co_3O_4 (а) и для перовскита LaCoO_3 (б), номинально содержащего 22,1 ат.% Со. Они пред-

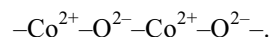
*Лаборатория катализа и экологии, Университет Литтораль – Кот д’Опаль, Дюнкерк, Франция.



ЭПР-спектры образцов: Co_3O_4 (а), LaCoO_3 (б) и $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$ (в) при 296 К

ставляют собой широкие асимметричные линии. Среднее значение g -фактора (g_0), соответствующее пересечению сигнала ЭПР с базовой линией, составляет $\sim 2,3$. Ширина линий (δH) и интенсивность сигналов (двойное интегрирование сигнала) для обоих образцов изменяются с понижением температуры регистрации спектров. Для LaCoO_3 ширина линии (δH) увеличивается от ~ 1850 до 2350 Гс (295 и 77 К соответственно), при этом интенсивность сигнала возрастает примерно в 3 раза. Такое изменение спектра характерно для чисто парамагнитных центров. Напротив, для оксида кобальта δH уменьшается с понижением температуры от 2100 до 1170 Гс (295 и 77 К соответственно), а интенсивность сигнала возрастает лишь в 1,5 раза. Этот результат может указывать на наличие в спиновой системе Co_3O_4 антиферромагнитного обменного взаимодействия, которое должно наблюдаться для оксида кобальта, поскольку он содержит одинаковое число катионов – диамагнитных низкоспиновых Co(III) и парамагнитных Co(II) ; температура Нееля для Co_3O_4 составляет 40 К. Интенсивные сигналы ЭПР, наблюдаемые в массивных образцах оксида Co_3O_4 и перовскита LaCoO_3 , позволяют в

соответствии с [2, 3] отнести их к парамагнитным ионам Co(II) , находящимся в разном локальном окружении и обладающим разной степенью обменного взаимодействия между собой. Сильное обменное взаимодействие между ионами Co(II) в Co_3O_4 делает спектр ЭПР весьма схожим с описанным ранее в [2] спектром цепочечных фрагментов типа



Очевидно, что такие структурные фрагменты не могут содержаться в перовскитах, где весь кобальт находится в виде ионов Co(III) в стабильном низкоспиновом состоянии [4]. Поэтому происхождение широкого сигнала для массивных образцов LaCoO_3 связано скорее всего с присутствием в этих материалах небольших примесей оксида кобальта (Co_3O_4), которые могли образоваться при термолизе цитратного комплекса и не вошли в состав кобальтатов. Ранее аналогичный результат был получен авторами работы [4], изучавшими образование перовскита LaCoO_3 при термическом разложении смешанного цитратного комплекса и обнаружившими на дифрактограмме слабые рефлексы от фазы Co_3O_4 . В нашем случае методом РФА не обнаружено присутствия фазы Co_3O_4 в LaCoO_3 , метод ЭПР в силу своей высокой чувствительности позволяет детектировать присутствие слабо взаимодействующих ионов Co(II) .

Кроме интенсивного асимметричного сигнала ($g_0 \sim 2,3$), в спектре ЭПР массивного образца LaCoO_3 (спектр б) наблюдаются дополнительные слабые сигналы: 1) $g_0 \sim 5$, $\delta H = 160$ Гс; 2) $g_0 \sim 2$, $\delta H = 440$ Гс. В соответствии с данными работ [3–6] сигнал $g_0 \sim 5$ можно отнести к изолированным ионам Co(II) . В фазе простого оксида такие изолированные ионы отсутствуют, но они могут представлять структурные дефектные центры в материале перовскита, где основная масса атомов кобальта находится в степени окисления +3 и в октаэдрическом окружении. Появление сигналов ЭПР от Co(II) при температурах 295 и 77 К позволяет сделать вывод об их низкоспиновом состоянии ($s = 1/2$), так как ионы Co(II) в высокоспиновом состоянии ($s = 3/2$) характеризуются очень короткими временами релаксации, и поэтому спектры ЭПР таких ионов можно наблюдать лишь при температурах ниже 20 К [4]. Что касается слабого сигнала с $g_0 \sim 2,0$ и $\delta H = 440$ Гс, то он, по-видимому, связан либо с другими дефектными центрами Co(II) в перовските, либо с адсорбционными комплексами кобальта и молекулярного кислорода [7, 8].

Для нанесенного кобальтата $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$ спектр ЭПР (спектр в) существенно отличается от

спектра массивного образца LaCoO_3 . Он представляет собой широкую сильно асимметричную линию (при 295 К $g_0 = 5,4$; $g_{\text{макс}} \sim 18$), значительно смещенную в область низких полей по сравнению со спектром массивного кобальтата (спектр б). При понижении температуры измерения до 77 К интенсивность сигнала и ширина линии заметно возрастают. Значение g_0 при этом практически не меняется, а низкополевой экстремум ($g_{\text{макс}}$) еще более смещается в область низких полей. Аналогичные изменения сигналов ЭПР наблюдались в работе [3] от изолированных ионов Co(II) , введенных методом ионного обмена в цеолиты типа А и X.

По аналогии со спектром массивного кобальтата сигнал ЭПР с $g_0 = 5,4$ в нанесенном $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$ также может быть отнесен к пространственно разделенным низкоспиновым ионам Co(II) в октаэдрической координации. Сравнение спектров ЭПР массивного и нанесенного LaCoO_3 показывает, что в последнем атомы Co находятся только в составе кобальтата, по-

скольку сигналов с $g \sim 2,3$ от кобальт-кислородных цепочек, характерных для Co_3O_4 , в этих образцах не наблюдается. При этом следует отметить, что относительная интенсивность сигналов ЭПР, нормированная к общему содержанию кобальта в образцах, существенно выше в образце $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$, чем в массивном перовските LaCoO_3 .

Таким образом, приведенные выше данные позволяют предположить, что высокодисперсные частицы кобальтата, сформированные в мезопорах носителя МСМ-41 при разложении в них соединений-прекурсоров, характеризуются более высоким содержанием ионов Co(II) , чем в массивном кобальтате лантана, где эти ионы присутствуют как дефекты. Это может быть связано либо с большей степенью структурной неидеальности частиц кобальтата в порах МСМ-41, чем в массивных перовскитах, либо с образованием в порах МСМ-41 смешанного оксида, отличного по своему составу от LaCoO_3 и содержащего кобальт в степени окисления +2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-03-32142, 05-03-32045) и Программы поддержки ведущих научных школ РФ (гранты № РИ-112/001/052, НШ 1273.2003.3), а также фирмы ХАЛДОР ТОПСЕ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baythoun M.S.G., Sale F.R. // J. Mater. Sci. 1982. **17**. P. 2757.
2. Lanza R., Rossetti, I., Fabbrini L., Oliva C. et al. // Appl. Catal. B. 2000. **28**. P. 55.
3. Heilbron M.A., Vickerman J.C. // J. Catal. 1974. **33**. P. 434.
4. Oliva C., Forni L., Ambrosio A.D. et al. // Appl. Catal. A. 2001. N 1–2. P. 245.
5. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. С. 651.
6. Куска Х., Роджерс М. // ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970. С. 217.
7. Cordichi D., Indovina V., Occhiuzzi M., Arieti A. // J.C.S. Faraday Trans. I. 1979. **75**. P. 533.
8. Giamello E., Sojka Z., Che V., Zecchina A. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 6084.

Поступила в редакцию 14.12.05

VALENCE AND COORDINATION STATE OF THE CO ATOMS IN BULKY AND DEPOSITED LANTHANUM COBALTATES

Ye.V. Makshina, Ye.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, B.V. Romanovskii

(Division of Physical Chemistry)

Valence and coordination state of paramagnetic Co (II) atoms in bulk lanthanum cobaltate LaCoO_3 with perovskite-like structure and cobalt oxide Co_3O_4 as well as LaCoO_3 nanostructured inside the MCM-41 mesoporous molecular sieve matrix was investigated by ESR technique. Cobalt Co (II) cations in both bulk and nanosized cobaltate phases were found to be in octahedral coordination with oxygen which is characteristic of perovskite-like structures.