

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

И. А. Екимова, Т. С. Минакова

Изучены свойства поверхностей оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния различными методами. Кислотно-основные и адсорбционные характеристики образцов различной химической природы, измеренные в идентичных условиях, сопоставлены между собой. Установлено, что свойства изученных соединений определяются не только их химической природой, но также зависят от кристаллического строения, способов получения и способности к образованию дефектов.

Ключевые слова: оксиды и фториды щелочноземельных металлов и магния, кислотно-основные свойства, поверхность, адсорбция, пары воды.

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания природы и механизма процессов, протекающих на поверхности твердого тела, необходимо иметь комплекс экспериментальных данных, характеризующих группы родственных соединений с различных, но взаимосвязанных сторон. Это позволяет проводить сравнительный анализ поверхностных свойств соединений в зависимости от входящих в их состав металлов, неметаллов, кристаллического строения, физических характеристик, и использовать полученные выводы при решении практических задач. В данной работе такого рода исследования проведены на оксидах и фторидах щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и магния.

Значительный интерес к оксидам и фторидам ЩЗМ в последние десятилетия вызван их многофункциональностью. Так, оксиды щелочноземельных металлов и магния применяются в качестве составной части катализаторов, носителей активной фазы и самостоятельной каталитической системы, наибольшее распространение они получили как удобные модельные матрицы для химического модифицирования. Фториды ЩЗМ и магния успешно применяются для изготовления активных и пассивных элементов фотоники, при конструировании оптических приборов и технических устройств. Разностороннее изучение свойств фторидов металлов важно с позиций развивающихся фторидных технологий.

Цель работы заключалась в выявлении кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния и выяснении влияния на поверхностные свойства исследуемых соединений природы металлов и неметаллов, кристаллической

структуры, способности к образованию дефектов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны оксиды и фториды ЩЗМ и магния (таблица 1).

Таблица 1 - Сведения об объектах исследования и способах их получения

№ п/п	MeO, MeF ₂	Квалификация; ГОСТ или ТУ	S _{уд.} , м ² /г
1	MgF ₂ №1	ХЧ; ГОСТ 7204-77	18
2	CaF ₂ №2	ХЧ; ТУ 6-09-5335-88	6
3	SrF ₂ №3	ОСЧ; ТУ 6-09-1434-77	11
4	BaF ₂ №4	ХЧ; ГОСТ 7168-80	3
5	MgO №5 (из MgCO ₃)	ЧДА; ТУ 6-09-01-245-84	58
6	MgO №6 синтезирован из (MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. (MgCO ₃ /Mg(OH) ₂) = 3,89		155
7	MgO №7 синтезирован из (MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. (MgCO ₃ /Mg(OH) ₂) = 1,74		137
8	MgO №8 (из MgSO ₄)	ХЧ; ГОСТ 4526-75	52
9	CaO №9	ХЧ; ГОСТ 8677-76	24
10	BaO №10	ХЧ; ГОСТ 10203-78	15

Для установления закономерностей поведения порошкообразных материалов различных по своим структурным и адсорбционным характеристикам в разных средах в работе использован набор экспериментальных и теоретических методов исследования.

Фазовый состав образцов исследован на дифрактометре XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$). Показано, что изучаемые образцы фторидов кальция, стронция и бария имеют структуру флюорита, а фторида магния – структуру типа рутила, обладают высокой кристаллическостью и представляют собой индивидуальные фазы (с точностью определения до 1 %). Порошки оксидов металлов содержат хорошо сформированную кристаллическую фазу MeO со структурой решетки типа NaCl . Однако в образцах MgO №6 и №7 (таблица 1) обнаружены примеси аморфной фазы. В образце MgO №8 (таблица 1) присутствуют фазы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2 %) и MgCO_3 (3 %), в образце CaO №9 – фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (26 %) и CaCO_3 (5 %), в образце BaO №10 найдена фаза $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7 %). На термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter в интервале температур от 298 до 1173 К (в среде аргона) идентифицированы пики, соответствующие разложению кислородсодержащих соединений, наличие которых в оксидах металлов зафиксировано методом РФА.

Дисперсность исследуемых порошков оксидов и фторидов ЩЗМ и магния была определена на лазерном анализаторе размеров частиц LA-950 фирмы HORIBA. Показано, что все изученные порошки являются полидисперсными: для фторидов металлов преобладающим является размер частиц 10–100 мкм, для оксидов – 7–70 мкм.

Определение удельной поверхности образцов проведено методом БЭТ с использованием хроматографической и автоматизированной сорбционной (TriStar 3020) установок. В качестве газов-адсорбатов были выбраны аргон и азот, исследования проводились при температуре жидкого азота. Показано, что порошки оксидов ЩЗМ по сравнению с порошками фторидов тех же металлов имеют более развитую поверхность, что находится в соответствии с характером пористости сорбентов. Размеры пор адсорбентов были рассчитаны по уравнению Томсона-Кельвина из изотерм адсорбции-десорбции паров бензола и воды (рисунок 1), снятых при T_K на вакуумной установке гравиметрическим методом.

Результаты расчета размеров пор, оценка вклада пор каждого размера в общую пористую структуру (дифференциальные кривые распределения пор по их эффективным диаметрам), а также анализ изотерм адсорбции, построенных в относительных координатах ($a/a_{\text{max}} - P/P_s$), свидетельствуют о мезопористом характере исследуемых образцов.

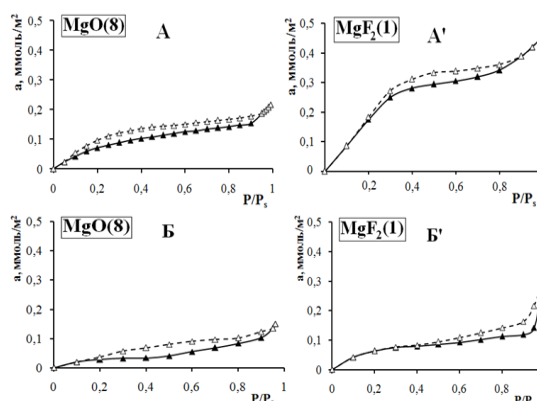


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции- десорбции паров воды (А, А') и бензола (Б, Б') на поверхности MgO (№8 в таблице 1) и MgF_2 (№1 в таблице 1), предварительно термовакуумированных при 573 К в течение 4 часов. \blacktriangle – адсорбция, \triangle – десорбция

Кислотно-основные свойства поверхности образцов были изучены методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета.

Метод рН-метрии позволил оценить интегральную кислотность поверхности при изучении изменения значений рН водной суспензии исследуемых образцов во времени. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны:

- рН изоионного состояния вещества ($\text{pH}_{\text{ис}}$) – значение рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела.

- значения рН суспензии после 5, 10, 15 с контакта образца с водой ($\text{pH}_{5^s, 10^s, 15^s}$), по величине которых судили о скорости изменения рН суспензий и силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности.

Для измерения рН суспензий, приготовленных на бидистиллированной воде, использовались иономер ИПЛ-101 и рН-метр (рН 673 М) со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред был применен для дифференциации кислотно-основных центров поверхности [1]. Исследования проводились на спектрофотометре UNICO 2800. Набор индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от $-0,29$ до $+16,8 \text{ pK}_a$. На основании полученных данных были построены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности исследуемых соединений в координатах $g_{\text{pK}_a} = f(\text{pK}_a)$, рассчитана функция Гаммета – H_0 .

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЗМ И МАГНИЯ

Представление об общем кислотно-основном состоянии поверхности MeO и MeF₂ было получено при использовании метода pH-метрии в разных вариациях. Наиболее экспрессным и информативным методом оказался метод регистрации изменения pH водных суспензий во времени. По его результатам были построены кривые в координатах pH_{сусп} = f(τ). Расположение и характер кривых свидетельствуют о совершенно разном кислотно-основном состоянии поверхности изучаемых нами соединений, а именно, поверхность оксидов ЩЗМ магния является сильно-основной, в то время как поверхность фторидов – слабокислотной (для фторидов кальция, стронция и бария) или слабоосновной (для MgF₂).

Характер изменения pH водных суспензий: резкое подщелачивание в начальный момент времени, рост величин pH_{5"}, pH_{10"}, pH_{15"}, большая скорость изменения pH (таблица 2), свидетельствуют о присутствии на поверхности оксидов сильных основных центров апротонного типа. Широкое плато в области 70–250 секунд при достаточно высоких значениях pH указывает на преобладание на поверхности MeO сильных протонных центров основного характера. При этом основность поверхности оксидов ЩЗМ (MgO, CaO, BaO) возрастает закономерно с увеличением радиуса катиона металла. Образцы MgO №5, №6, №7, №8 имеют несколько различные величины pH_{иис}, что связано с разными технологическими условиями их синтеза (таблица 1).

Поведение фторидов ЩЗМ при их суспендировании в воде отличается от оксидов соответствующих металлов (таблица 2). Для фторидов Ca, Sr и Ba наблюдается подкисление pH среды по сравнению с линией нейтральности (или с начальным значением pH₀ воды), что говорит о преимущественном вкладе апротонных и протонных центров кислотного характера в общую кислотность поверхности фторидов. Для фторидов ЩЗМ не наблюдается ожидаемого нами, с точки зрения химических свойств, нейтрального характера поверхности. Можно предположить, что преимущественно кислотный характер поверхности фторидов кальция и бария связан с возможностью образования при их синтезе гидрофторидов. Если образцы фторидов выдерживать в течение часа в бидистиллированной

воде с последующей их сушкой, то значения pH_{иис} для этих соединений приближаются к нейтральным. В случае фторида магния характерно незначительное увеличение pH раствора в начальный момент времени, что указывает на наличие некоторой доли основных центров на поверхности.

Таблица 2 - Кислотно-основные параметры для оксидов и фторидов ЩЗМ и магния

Образец	Данные pH-метрии (pH ₀ = 6,4)				H ₀
	pH _{5"}	pH _{10"}	pH _{15"}	pH _{иис}	
MgF ₂ №1	6,9	7,2	7,2	7,6	6,9
CaF ₂ №2	5,6	5,6	5,5	5,5	5,6
SrF ₂ №3	5,6	5,3	5,3	6,0	6,2
BaF ₂ №4	5,6	5,7	5,8	5,4	5,3
MgO №5	9,4	9,5	9,6	10,2	7,4
MgO №6	10,6	10,7	10,8	10,9	7,8
MgO №7	10,2	10,4	10,5	10,8	7,9
MgO №8	10,2	10,4	10,5	10,5	7,5
CaO №9	11,8	12,2	12,3	12,3	8,1
BaO №10	12,1	12,3	12,5	12,5	8,3

Примечание – pH_{5"}, pH_{10"}, pH_{15"} - значения pH после 5, 10 и 15 секунд соприкосновения образца с водой; pH_{иис} - pH изоионного состояния; H₀ - функция кислотности Гаммета, определена из спектров РЦА

Использование разбавленных растворов электролитов, содержащих небольшие количества HCl или KOH со значением pH₀ от 4 до 9, приводит к интересным результатам. Независимо от начального значения pH₀ конечные величины pH_к для оксидов металлов примерно одинаковы, а построение зависимостей в координатах ΔpH = (pH₀ – pH_к) от pH₀ представляют собой прямые с углом наклона ~ 45° и тангенсом угла ≈ 1. Это связано с наличием сильных основных центров на поверхности соединения. Точка пересечения полученной прямой с осью абсцисс может быть использована для корректного определения параметра pH_{иис}. Наличие более слабых центров поверхности у фторидов, приводит к разбросу значений pH_к, к величинам тангенса угла наклона ≈ 0,7–0,8, и коэффициент корреляции прямой при этом оказывается не выше значения 0,9.

Для регистрации и дифференциации кислотно-основных центров поверхности, как указывалось ранее, был применен индикаторный метод.

Для оксидов ЩЗМ и магния выявлены основные центры Льюиса (полосы с $pK_a = -0,29$), в качестве которых могут выступать поверхностные анионы кислородсодержащих соединений и O^{2-} . Полосы с $pK_a > 14$ обязаны наличию на поверхности MeO кислотных центров Льюиса (Me^{2+}). Кроме того, в спектрах РЦА присутствуют полосы, указывающие на присутствие OH-групп. Так, для оксидов кальция и бария зафиксированы интенсивные полосы трех типов бренстедовских центров: кислотные $Me-(OH)^{\delta+}$ (pK_a 2,5; 3,46; 4,1), нейтральные $Me-(OH)^{\delta 0}$ ($pK_a = 6,4$), основные $Me-(OH)^{\delta-}$ (pK_a 8,8; 9,45; 12). Отмечено, что более интенсивными являются полосы, относящиеся к основным центрам. Поверхности образцов MgO разного способа получения обладают тем же набором активных центров, что и оксиды Ca и Ba, но концентрация этих центров значительно меньше. Для синтезированных в лаборатории образцов оксида магния (№6 и №7 в таблице 1), в отличие от промышленных MgO (№5 и №8), наблюдается более разнообразный спектр OH-групп основного характера, что связано с наличием в этих образцах аморфных фаз.

Поверхность фторидов ЩЗМ и магния характеризуется более сложным набором центров, что обусловлено наличием в их структуре кислородных примесей. Интенсивные полосы с pK_a 6,4; 7,3; 9,45; 12,8 отнесены к протондонорным центрам адсорбции типа $Me-(OH)$ и $Me-(OH)^{\delta-}$, образованным координационно-связанными молекулами воды или OH-группами с основными (MeO)⁻ или кислотными Me^{2+} центрами Льюиса. Менее интенсивные полосы в области $pK_a = 2,5 \div 5$ и с $pK_a = 1,3$ связаны с присутствием на поверхности протонакцепторных центров, образованных группой $(MeF)^-$ и протоном молекулы воды, а также бренстедовских центров типа $Me-(OH)^{\delta+}$, склонных к отщеплению протона. Полоса с $pK_a < 0$ отвечает основным апротонным центрам и связана с присутствием на поверхности ионов фтора, а также ионов O^{2-} , замещающих ионы F^- в анионной подрешетке. В ряду фторидов ЩЗМ наибольшая бренстедовская кислотность характерна для BaF_2 .

Результаты индикаторного метода подтверждают и детализируют выводы, сделан-

ные в работе, на основании pH-метрического изучения образцов.

Данные по адсорбции паров бензола использованы для определения пористости образцов. Однако, присутствие в молекуле бензола π -электронов придает его адсорбции специфический характер (особенно на полярных веществах) и это позволяет проводить сравнение образцов по прочности связи адсорбата с поверхностью адсорбента. Взаимодействие частично дегидроксилированных образцов оксидов и фторидов ЩЗМ с неполярным бензолом протекает по-разному. На оксидах бензол адсорбируется слабее, чем на фторидах металлов, что связано с фактом присутствия на поверхности MeF_2 более широкого набора OH-групп по сравнению с поверхностью MeO. Дифференциальная теплота адсорбции бензола на оксидах и фторидах свидетельствует о преобладании при адсорбции дисперсионных сил.

На присутствие кислородсодержащих функциональных групп реагируют главным образом молекулы, способные к сильным специфическим взаимодействиям, включая образование водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействий. К таким адсорбатам относятся пары воды. Изотермы адсорбции паров H_2O для всех образцов оксидов и фторидов (кроме BaO №10 в таблице 1) имеют вид изотерм IV типа по классификации Брунауэра (рисунок 1) и описываются уравнением БЭТ. Судя по величинам a_m и a_{max} при $P/P_s=1$ и исходя из значений адсорбционных констант, большей адсорбционной способностью к парам воды обладают фториды металлов по сравнению с оксидами, но более сильное взаимодействие паров H_2O с поверхностью наблюдается для MeO. Это соответствует полученным в работе представлениям о кислотно-основном состоянии изученных образцов.

Повышение температуры предварительной вакуумной обработки образцов (с 298 К до 573 К) увеличивает адсорбционную способность к парам воды для всех образцов. Особенно это заметно для фторида бария и оксида кальция, и, связано с освобождением центров адсорбции, ранее занятых адсорбированными газами, а также появлением новых в результате разложения гидрофторида бария и $Ca(OH)_2$. В случае оксида бария наблюдаемый V тип изотерм адсорбции паров воды и очень малые значения адсорбционных констант объясняются наличием фазы $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ в его структуре.

Значения адсорбционных констант БЭТ, Генри, из изотерм в относительных координатах, а также теплоты адсорбции (порядка 60 кДж/моль) объясняют протекание адсорбции паров воды при малых степенях заполнения за счет образования донорно-акцепторных связей. Последующее снижение теплоты адсорбции при росте величины адсорбции до величин, близких к теплоте конденсации [2], свидетельствует о взаимодействии паров воды с предварительно адсорбированными молекулами воды и ОН-группами по типу водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что исследуемые образцы оксидов и фторидов металлов представляют собой полидисперсные мезопористые порошки. Оксиды ЩЗМ обладают более развитой поверхностью и являются более крупнодисперсными по сравнению с фторидами металлов, содержат гидроксиды и карбонаты металлов в качестве примесных фаз. Фториды металлов обладают высокой кристалличностью, не содержат примесных фаз (по результатам РФА).

2. Установлено, что при переходе от оксидов к фторидам преобладающий сильно-основной характер поверхности оксидов металлов меняется на слабокислотный (или

слабоосновной) для фторидов. При этом на фторидах металлов наблюдается более широкий спектр брэнстедовских центров.

3. Показано, что влияние природы катиона металла проявляется в увеличении основности поверхности оксидов в ряду от MgO к BaO и увеличении кислотности поверхности фторидов в ряду от MgF₂ к BaF₂. Особое положение катиона магния обуславливает некоторые особенности кислотно-основных свойств поверхности MgO и MgF₂. Указанная закономерность проявляется и при адсорбции паров воды.

4. Выявлено, что при переходе от фторидов к оксидам увеличивается прочность связи адсорбированных молекул воды с поверхностью образцов и уменьшается разнообразие форм адсорбированной воды, обусловленные, главным образом, наличием сильных основных центров на поверхности оксидов, с одной стороны, и частичным внедрением кислорода в кристаллическую решетку фторидов металлов, с другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов : дис. ... д-ра хим. наук. / А. П. Нечипоренко. – СПб., 1995. – 508 с.
2. Ostrovskii V. E. Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes / V. E. Ostrovskii // Journal of Natural Chemistry. 2004. – Vol. 13. – P. 123–147.

УДК 620.22:621:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Л. А. Селюнина, Т. М. Наливайко, Л. Н. Мишенина, В. В. Козик

При помощи растровой электронной микроскопии и методом рентгенофазового анализа исследовано влияние температуры, скорости нагрева и времени прокаливания на фазовый состав, морфологию поверхности и степень совершенства алюмината кальция, полученного золь-гель методом.

Ключевые слова: алюминат кальция, золь-гель, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с необходимостью постоянного совершенствования функциональных свойств материалов, использующихся в науке и тех-

нике, важное значение приобретает поиск возможностей управления их физико-химическими свойствами. В настоящее время исследователи-материаловеды проявляют большой интерес к алюминатам щелочноземельных металлов. Известно, что материалы