

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Скрипко Т.В.

Омский государственный технический университет

Омск, Россия

Объемным методом изучена адсорбция кислорода и водорода на TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 . На основе анализа опытных зависимостей, термодинамических и кинетических характеристик адсорбции установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и свойств оксидов.

Величина адсорбции газов на всех компонентах невелика и имеет порядок $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м². Степень покрытия поверхности, как правило, менее 1%. Уже этот факт позволяет предположить, что O_2 и H_2 адсорбируются на поверхности оксидов, а не растворяются в нем. Кривые изобар адсорбции кислорода и водорода имеют довольно сложный характер, что говорит о наличии смешанной адсорбции. При низких температурах протекает физическая адсорбция, при остальных температурах химическая адсорбция. При адсорбции кислорода на анатазе не наблюдается ярко выраженного минимума. В данном случае ход изобары свидетельствует о наличии промежуточной области, в которой происходит сосуществование Ван-дер-ваальсовой и химической адсорбции.

Теплоты предполагаемой обратимой физической адсорбции рассчитывались с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса [1]. Полученные числовые значения теплот адсорбции оказались порядка теплот конденсации. Используя уравнение типа Беринга-Серпинского [2], были определены теплоты адсорбции для всей изученной области температур. Расчеты показали, что теплоты адсорбции, найденные двумя способами при одинаковых условиях, близки по абсолютной величине и одинаково изменяются с заполнением поверхности (с ростом заполнения падают). Численные значения теплот адсорбции для предполагаемой химической адсорбции составляют 20-100 кДж/моль, что говорит о наличии акта химического взаимодействия. Кинетические исследования, их анализ с использованием уравнения Рогинского подтверждают сделанные выводы: с одной стороны, о наличии в данных условиях химической адсорбции, а, с другой стороны, о неоднородном характере поверхности адсорбентов. Рассчитанные энергии активации составляют 66-96 кДж/моль для анатаза, оксидов циркония и гафния; 16-33 кДж/моль для рутила при адсорбции кислорода. Близкие к последнему интервалу найденные значения энергии активации для HfO_2 при адсорбции водорода. Энергии активации адсорбции возрастают с ростом заполнения поверхности, что может быть вызвано изменением типа связи химически адсорбированного кислорода и водорода.

По С.З. Рогинскому, в кинетике адсорбции на равномерно-неоднородных поверхностях возможны три основных типа процессов. Развивающиеся на поверхности оксидов адсорбционные процессы можно отнести ко второму типу. Определение типа адсорбционного процесса дает возможность оценить характер связи теплоты адсорбции с энергией активации. Последняя имеет линейный вид.

В таблице 1. представлены экспериментальные данные по адсорбционной активности оксидов.

Таблица 1

| Т опыта = 573К адсорбент адсорбат | Начальное давлени- е P_{O_2} 189,3-203,9 Па | Начальное давлени- е P_{H_2} 213,3-239,9 Па |
|---|---|---|
| | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м ² | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м ² |
| TiO ₂ (рутил) | 5,6 | 16 |
| TiO ₂ (анатаз) | 4,8 | 8,2 |
| HfO ₂ | 4,4 | 7,4 |
| ZrO ₂ | 2,9 | 2,6 |

Сравнение адсорбционной способности оксидов подгруппы титана по отношению к водороду и кислороду при примерно равных начальных давлениях позволяет отметить следующее. Имеет место близость адсорбционных активностей образцов, поскольку величины адсорбции одного порядка и отличаются между собой в 1,5-3 раза. Очевидно, близость адсорбционных свойств, как и других свойств (например, физических, физико-химических), обусловлена общностью основного (ковалентного) типа химической связи. Величины адсорбции водорода и кислорода изменяются соответственно в последовательности:

$$\alpha_{TiO_2(p)} > \alpha_{TiO_2(an)} > \alpha_{HfO_2} > \alpha_{ZrO_2}.$$

Закономерное изменение адсорбционной способности оксидов является следствием нарастания ионной связи в пределах основного ковалентного типа взаимодействия. В случае оксидов циркония и гафния наблюдается обращение в величинах адсорбции газов. Такое изменение адсорбционной способности последних, а также различие в поведении рутила и анатаза может быть связано с неодинаковой степенью дефектности кристаллической решетки [3], а также значительным различием в величинах удельной поверхности: 159; 11,4; 35; 45,7 м²/г соответственно. На адсорбционные свойства поверхности, кроме того, оказывают влияние присутствие различных функциональных групп, в частности, гидроксильных групп, границы удаления которых достаточно велики. То, что величины адсорбции водорода и кислорода изменяются в одном направлении говорит, о сложности адсорбционного процесса. Так, в частности, из-за заметного веса ионной составляющей TiO₂ при адсорбции значительную роль начинает играть взаимодействие носителей с поляризованными оптическими колебаниями решетки [4]. Последнее может привести к существенно другим закономерностям.

Список литературы

1. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. –300 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2001. – 175 с.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа 1975. –302 с.
4. Бурбулявичус Л.И., Зарифьянц Ю.А. и др. Исследование механизма адсорбции донорных молекул на поверхности рутила // Кинетика и катализ. – 1973. –Т .14. Вып. 16. – С. 1526–1531.