КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Скрипко Т.В.
Омский государственный технический университет
Омск, Россия

С использованием методов ИК-спектроскопии, измерения pH-изоэлектрического состояния, неводного титрования изучены кислотно-основные свойства TiO_2, ZrO_2, HfO_2. Определены природа, сила и концентрация активных центров. Оценено изменение их концентраций под влиянием различных способов модифицирования.

Поверхности всех оксидов гидратированы или гидроксилированы за счет реакции с водными растворами, используемыми при получении, или за счет реакции с атмосферной водой. Гидратный покров оксида является одной из основных причин неоднородности его поверхности. Подавляющее большинство практически важных адсорбционных процессов на поверхности зависит от состояния гидратного покрова.

Полосы валентных колебаний имеют сложную структуру, что указывает на многообразие OH^-, входящих в структуру сорбентов. В частности, в ИК-спектре HfO_2, полученной при 393К, полосы 3633 $см^{-1}$, 3670 $см^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям свободных гидроксильных групп. Полосы отражения при 3580 $см^{-1}$ и 3533 $см^{-1}$ обусловлены гидроксильными группами, которые образуют слабую водородную связь или, возможно, находятся в более полярном окружении, вызывающем небольшое понижение их частот [1]. В спектре прокаленного при 973К образца, наблюдается исчезновение полосы 3580 $см^{-1}$, ослабление пика при 3533 $см^{-1}$. Полоса 3670 $см^{-1}$ расщепляется на две с максимумами 3665 $см^{-1}$ и 3750 $см^{-1}$, которые, как и пик при 3633 $см^{-1}$, можно отнести к изолированным гидроксильным группам.

Изменение в ИК-спектрах оксидов, полученных при соответствующей каждому образцу температуре, невелики и возникают в результате изменения расстояний между отдельными молекулами.

Метод pH-метрии использовался для сравнительной характеристики кислотно-основных свойств TiO_2, ZrO_2, HfO_2. С целью определения водородного показателя изоэлектрического состояния проводилась гидролитическая адсорбция хлористого калия [2]. Результаты по измерению адсорбции электролита представлены в табл. 1.

Исследования показали, что препараты, высушенные при 393К (I), имеют pH изоэлектрического состояния в щелочной области, так как при этой температуре на поверхности сохраняется значительное количество одиночных молекул. Последняя является довольно сильным основанием [3]. Термическое модифицирование, то есть модифицирование при повышении температуры, ведет к сдвигу водородного показателя изоэлектрического состояния в кислую область (II). Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, при повышении температуры прокаливания (до 973-1173К) дегидратация определяется потерей

гидроксильных групп. Изолированные поверхностные ионы OH^- (пики 3740 и 3680см$^{-1}$ для рутила; 3715 и 3650 см$^{-1}$ для ZrO_2; 3750 и 3665 см$^{-1}$ для HfO_2) обладают более сильными кислотными свойствами, что мы и наблюдаем из данных pH-метрии.

Таблица 1

Значения водородного показателя изоэлектрического состояния ($pH_{изо}$) поверхности оксидов, подвергнутых различным обработкам

Оксиды	Величина адсорбции $\alpha \cdot 10^{-5}$ммоль/м^2		I	II	III	IV	V	VI
	H_2	O_2						
TiO_2-рутил	7,8	8,8	7,6	3,8	6,7	6,6	6,8	6,2
ZrO_2	5,1	5,8	6,6	4,8	6,2	6,8	6,4	5,3
HfO_2	9,1	8,9	6,8	5	6,1	6,8	6,4	3,5
TiO_2-анатаз	5,1	5	7,6	5,2	6,2	6,3	6,3	5,5

Обозначения: I – высушенные при 393К; II – прокаленные (1173; 973; 623К соответственно); III – температурная обработка в вакууме; IV – адсорбция H_2; V – адсорбция O_2; VI – после разложения изопропилового спирта.

При менее жестком режиме получения анатаза на поверхности сохраняются гидроксильные группы, находящиеся в контакте с различным числом ионов кислорода – более основные центры ($pH_{изо}$ = 5,2). Но, вместе с тем, кислотный характер образца сохраняется. Третьим способом модифицирования объектов являлась температурная обработка в вакууме. Очевидно, при нагревании в вакууме до 623К происходит частичное его восстановление водородом, который возникает в результате диссоциации координационносвязанной на поверхности оксида воды с образованием поверхностных групп OH и молекулярного водорода. Образование Ti^{+3} способствует сдвигу pH изоэлектрического состояния анатаза в более основную сторону ($pH_{изо}$ = 6,2). При высоких температурах (773-973К) возникновение избытка Me^{+3} возможно уже за счет частичного разложения решетки [4]. Более глубокий процесс, идущий на рутиле, при температурном вакуумировании способствует сдвигу pH изо в более основную сторону, по сравнению с низкотемпературной модификацией – анатазом ($pH_{изо}$ = 6,7). Водородный показатель изоэлектрического состояния оксидов циркония и гафния соизмерим с величиной $pH_{изо}$ для анатаза.

Четвертым способом модифицирования оксидов являлась адсорбция водорода. Можно полагать, что водород способствует появлению структур с недостатком кислорода, так как, проникая в решетку, водород значительно облегчает диффузию кислорода, видимо, за счет образования с ионами O^{2-} гидроксилов. При высокой концентрации сверхстехиометрического металла возможно появление фазы нового оксида Me_2O_3. В случае преобладания последнего, величина pH изоэлектрического состояния сдвигается в щелочную область (анатаз; оксиды циркония и гафния).

При пятом способе модифицирования соприкосновение с раствором поверхности исследуемых объектов, содержащей предварительно хемосорбированный кислород, может привести к образованию гидроксильных групп, способных обмениваться на ионы хлора из раствора. В результате этого явления происходит сдвиг водородного показателя изоэлектрического состояния всех оксидов в щелочную область.

Шестой способ модифицирования – измерение pH-изо после разложение изопропилового спирта на оксидах в течение часа. Водород и вода в сильной степени изменяют свойства поверхности оксида. Происходит частичное восстановление образца, что сказывается на значении pH изо TiO_2 и ZrO_2. Кроме того, в рассматриваемой реакции существенную роль играет процесс закоксовывания поверхности, способствующий отравлению центров дегидрирования и изменению селективности. На HfO_2 реакция дегидратации превалирует и pH изо сдвигается в более кислую область.

В таблице 2 приведены данные по неводному титрованию.

Таблица 2

Определение кислотных центров на поверхности оксидов

Оксиды	температура, К	Индикатор*	$[H^+]\cdot10^{-4}$, моль/г	$[H^+]$, моль/м^2
TiO_2	393	нейтральный красный	1,44	$4{,}83\cdot10^{-7}$
TiO_2-анатаз	623	метиловый красный	26,07	$1{,}64\cdot10^{-5}$
ZrO_2	393	бромтимоловый синий	7,1	$2{,}57\cdot10^{-6}$
ZrO_2	973	метиловый красный	6,1	$1{,}34\cdot10^{-5}$
HfO_2	393	нейтральный красный	11,9	$4{,}52\cdot10^{-6}$
HfO_2	973	метиловый красный	7,8	$2{,}24\cdot10^{-5}$
*при подборе индикаторов использовали данные по гидролитической адсорбции				

По результатам этих исследований оксиды, высушенные при 393К, имеют наименьшее количество кислотных центров, а рассмотренной серии – TiO_2. Оксиды циркония и гафния обладают числом кислотных центров одного порядка. Прокаливание приводит к увеличению кислотности поверхности образцов. Термическая обработка сопровождается удалением O^{2-}, который является сильноосновным центром, и дегидратацией поверхности, приводящей к меньшему экранированию OH–группами ионов металла и кислорода. Наибольшее количество кислотных центров приходится на HfO_2, хотя они обладают слабой силой (данные pH-метрии).

Список литературы

1. Литт Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир. 1969. – 514с.

2. Кировская И.А. Адсорбционные процессы.– Иркутск: Изд–во Иркут. ун-та 1995. – 304с.

3. Райленд Л.Б., Темеле М.В., Уилсон Д.Н. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Изд–во Гостоптехиздат. 1963. – С.77

4. Данчевская М.Н., Панасюк Г.Н., Фигуровская Е.Н. //Кинетика и катализ.– 1970. –Т. 10, № 4. – С. 930.