

УДК 661.8+54.414

Е.А. Сорочкина, Р.В. Смотраев, Ю.В. Калашников, Е.В. Груздева

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Спектрофотометрическим методом определена природа и количество активных центров на поверхности сферогранулированных образцов материалов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия. Построены кривые распределения числа кислотно-основных центров образцов от рК (показатель константы ионизации) индикаторов. Определено, что основной вклад в кислотность всех образцов вносят основные центры Бренстеда и Льюиса и незначительное количество кислотных центров.

Введение

Оксид циркония и алюминия находят широкое применение в различных областях науки и техники. На их основе изготавливаются сорбенты, катализаторы, керамические, вяжущие и др. материалы специального назначения. Разнообразие функциональных возможностей оксида циркония и алюминия определяется его полиморфизмом и широким спектром поверхностных свойств. Поверхностные свойства гидроксидов металлов обусловлены наличием гидроксильно-гидратного покрова, образующегося при различных формах адсорбции молекул воды и других ионов [1,2]. Согласно теории Бренстеда-Льюиса, поверхность оксидов металлов описывается как многоосновная кислота или основание, т.е. представляет собой набор кислотно-основных центров, различных по природе и силе. На сегодняшний день исследования кислотно-основных свойств поверхности (количество и сила кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда) внесли большой вклад в понимание химических, биологических, геохимических, биолого-почвенных процессов. Эти исследования позволяют выявить закономерности изменения кислотности в зависимости от условий получения и состава, а также получить сведения о природе и структуре активных центров и их связи с реакциями, протекающими на поверхности.

Цель работы – определить кислотно-основные свойства поверхности сферогранулированных оксидов циркония и алюминия, синтезированных золь-гель методом в растворах солей циркония, алюминия и их смесей.

Спектрофотометрическим методом адсор-

бции индикаторов Гаммета исследовано распределение на поверхности сферогранулированных гидроксидов циркония и алюминия кислотно-основных центров Бренстеда и Льюиса по силе и количеству. Выявлена закономерность «состав – метод получения – поверхностные свойства».

Экспериментальная часть

Гранулированный материал на основе гидратированных оксидов циркония (ГДЦ) и алюминия (ГОА) и их смесей получали золь-гель методом в процессе гидролиза карбамида в водных растворах оксихлорида циркония и хлорида алюминия. Условия проведения гидролиза: температура (98–102)^оС; продолжительность 80–420 мин; мольное соотношение циркония к алюминию $n_{Zr}:n_{Al}=1:0$ (образец 1), 2:1 (образец 2), 1:1 (образец 3), 1:2 (образец 4) и 0:1 (образец 5); мольное соотношении ионов металлов (Me) к карбамиду (k) $n_{Me}:n_k=1:1,75$. Полученные после гидролиза золи ГДЦ и ГОА гелировали с одновременным гранулированием, отмывали водой и сушили при комнатной температуре [3]. Для определения влияния дисперсности частиц и рН осаждения материалов на кислотно-основные свойства были получены порошки гидратированного диоксида циркония осаждением из раствора оксихлорида при рН=5 (образец 6) и рН=10 (образец 7), и гидратированного оксида алюминия осаждением из раствора хлорида алюминия при рН=5 (образец 8) и рН=10 (образец 9), отмывые водой и высушенные при комнатной температуре.

Поверхностную кислотность полученных образцов исследовали индикаторным методом в водных растворах с фотометрической регистрацией количества адсорбированного реагента

с использованием спектрофотометра СФ-46 в видимой части спектра.

Количество активных центров, которое эквивалентно количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле [4]:

$$q_{\text{ц}} = \frac{C_{\text{Ind}} V_{\text{Ind}} \Delta D_a}{D_0}, \quad (1)$$

где C_{Ind} – начальная концентрации раствора индикатора; V_{Ind} – объем раствора красителя, мл; D_0 – оптическая плотность исходного раствора индикатора; ΔD_a – изменение D_0 происходящее только за счет процесса адсорбции.

$$\Delta D_a = \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \pm \frac{(D_0 - D_2)(\Delta p\text{H}_3)}{(p\text{H}_0 - p\text{H}_2)}, \quad (2)$$

где D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после взаимодействия с адсорбентом; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора после холостого опыта; $p\text{H}_0$ и $p\text{H}_2$ – кислотность исходного раствора индикатора и холостого хода; $p\text{H}_1$ – кислотность раствора индикатора после взаимодействия с адсорбентом; $\Delta p\text{H}_3$ – изменение кислотности раствора индикатора только за счет процесса сорбции красителя; m_1 и m_2 – масса навески, соответственно для рабочего материала и холостого опыта, $m=0,02$ г.

Для изучения протонодонорных связей ОН-групп в качестве оснований использовали кислород- и азотсодержащие вещества, способные образовывать с гидроксильными группами водородную связь. Поскольку протонодонорная способность ОН-групп различных типов на поверхности одного и того же материала неодинакова для исследования распределения кислотно-основных центров использовали индикаторы с различным значением $pK_a=(0,5-12,8)$, каждый из которых позволяет фрагментарно оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности (таблица).

Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название	pK_a
Бриллиантовый зеленый	0,50
Метилловый оранжевый	3,46
Бромкрезоловый пурпурный	6,00
Феноловый красный	8,10
Тропеолин О	11,90
Индигокармин	12,80

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе исследований были получены спектры поглощения для индикаторов, характеризую-

щихся различными значениями pK , для всех исследуемых образцов.

По полученным спектрам поглощения растворов индикаторов рассчитали показатели кислотно-основных центров для исследуемых материалов и построили графики зависимости количества кислотно-основных центров от значения pK индикаторов, представленные на рис. 1.

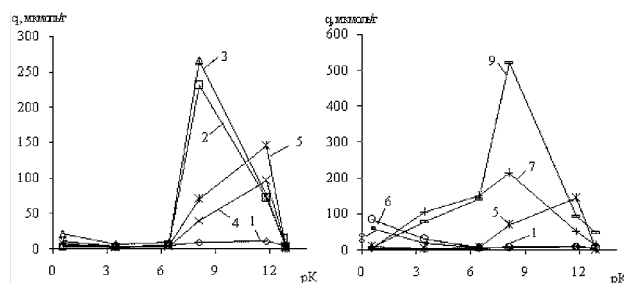


Рис. 1. Распределение кислотно-основных центров на поверхности исследуемых сферогранулированных (а) и порошкообразных (б) образцов: 1–9 – номер образца

Как видно из рисунка, распределение активных центров носит немонокотный и неоднородный характер, что проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK . В случае сферогранулированных образцов различного состава на графике ярко выражены два пика $pK=8,1$ и $pK=11,9$, характерные для кислотно-основных центров Бренстеда различной силы. Основность данных образцов возрастает с увеличением донорной способности элемента. Происходит сдвиг электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочению связи в ОН-группе и увеличению основности центра по Бренстеду. При полном переходе электрона от элемента на орбиталь кислорода происходит отрыв ОН-группы и образование кислотных центров Льюиса (Э^+). Наличие слабовыраженного пика при $pK=0,5$ свидетельствует о незначительном содержании на поверхности сорбента сильнокислых центров Бренстеда и основных центров Льюиса. Кислотность образцов возрастает с уменьшением донорной способности энергетических уровней орбиталей атома Э^+ , выходящих на поверхность. Происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду (что соответствует $pK_a < 7,0$) [5]. При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода происходит отрыв протона и образование основного центра Льюиса (Э^0). Присутствие даже незначительного пика в области $pK \sim 0$ говорит о возможном образовании основных центров Льюиса в результате отрыва иона водо-

рода или разрыва образовавшихся на поверхности связей $\text{Э}=\text{O}$, наличие которых увеличивает кислотность образца.

Анализ кривых распределения кислотно-основных центров для образцов 1, 5, 6–9 показывает, что порошки, полученные из оксихлорида циркония и хлорида алюминия, обладают более выраженными кислотно-основными центрами по сравнению со сферогранулированными сорбентами 1 и 5, что связано с изменением степени гидратации поверхности и обнажением активных центров кристаллических поверхностей [6]. Образцы 6 и 8, осажденные при $\text{pH}=5$, имеют преимущественно кислотные центры Бренстеда и слабоосновные центры Льюиса ($q=84$ и $62 \cdot 10^{-6}$ моль/г при $\text{pK}=0,5$). С повышением pH осаждены до $\text{pH}=10$ образцы порошка проявляют практически весь спектр кислотно-основных центров Бренстеда с преобладанием основных центров ($q=200$ – $500 \cdot 10^{-6}$ моль/г) при $\text{pK}=8,1$ за счет сильной гидратации поверхности при высоких pH осаждения.

Для анализа влияния состава и способа получения образцов на количество кислотных и основных центров рассчитали общее количество центров Бренстеда для диапазонов $\text{pK}=0,5$ – $6,0$ (кислотные центры) и $8,1$ – $12,8$ (основные центры), зависимость которых от мольного содержания в образце ионов Al^{3+} представлена на рис. 2.

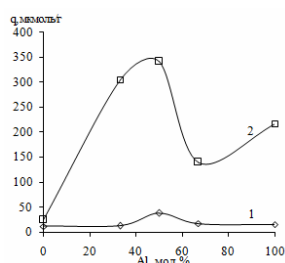


Рис. 2. Зависимость количества кислотных и основных центров от содержания Al^{3+} в образце состава $n\text{ZrO}_2$ – $m\text{Al}_2\text{O}_3$ при $\text{pK}=0,5$ – $6,0$ (1), при $\text{pK}=8,1$ – $12,8$ (2)

Образцы на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия преимущественно обладают основными центрами Бренстеда, и их количество значительно превышает число кислотных центров. Образование таких центров связано с заполнением водой кислотных центров Льюиса и сильной степенью гидратации полученных материалов. Согласно рис. 2, образец, полученный в процессе гидролиза ОХЦ и ХА с мольным соотношением $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Al}}=1:1$ (50 мол.% Al^{3+}), характеризуется максимальным количеством как кислотных, так и основных центров Бренстеда.

Проведенные спектроскопические влияния pH осаждения и метода получения на общие кислотно-основные свойства образцов матери-

алов на основе ГДЦ и ГОА. Определено, что основной вклад в кислотность всех образцов вносит гидроксильные группы и основные центры Льюиса на поверхности материалов и наличие гидратного покрова.

Выводы

В работе были изучены кислотно-основные свойства поверхности материалов на основе ГДЦ и ГОА, синтезированных золь-гель методом в растворах солей циркония, алюминия и их смесей. Согласно проведенным исследованиям сферогранулированные материалы преимущественно обладают основными центрами Бренстеда и Льюиса, а также незначительным количеством кислотных центров. Анализ кривых распределения кислотно-основных центров образцов показал, что порошки, полученные из ОХЦ и ХА, имеют большее количество активных центров в более широком диапазоне pK (наличие кислотных центров Льюиса и Бренстеда) по сравнению со сферогранулированными сорбентами, что связано с изменением степени гидратации поверхности и обнажением активных центров кристаллических поверхностей. Наличие на поверхности образцов основных центров наряду с кислотными имеет немаловажное значение с точки зрения кислотно-основного бифункционального катализа, процессов сорбции и ионного обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечипоренко А.П., Олисова Л.Л., Кольцов С.И. Исследование кислотных свойств поверхности силохромов // Журн. общей химии. – 1981. – Т.51. – Вып.8. – С.1689-1965;
2. Пещерова Н.А., Горбань О.А., Горбань С.В. Кислотно-основное состояние поверхности наночастиц моноклинного ZrO_2 // Научные труды Дон НТУ. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Вып.14(162). – С.81-84;
3. Сорочкина К.О., Смотряев Р.В. Розробка золь-гель методу отримання сорбенту на основі гідратованого ZrO_2 // Хімічна технологія та інженерія: Науково-практична конференція. – Донецьк. – 2011. – С.82-86.
4. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журн. общей химии. – 1985. – Т.55. – Вып.9. – С.1907-1912;
5. Теория и практика pH -метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, Ю.С. Саркисов // Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политех. Ун-та. – 2011. – 85 с.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. Перевод с англ. – М: Мир, 1973. – 184 с.

Поступила в редакцию 25.09.2013