

И.А. Екимова¹, Е.Б. Дайбова¹, Т.С. Минакова¹, В.С. Захаренко²

Изучение поверхностных свойств кислородных соединений кремния и кальция

¹Томский государственный университет
²Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

Исследовано кислотно-основное состояние поверхности образцов оксидов кремния, кальция и кислородных соединений кальция. Изучена адсорбция фреонов на соединениях кальция. Сопоставлены адсорбционные данные с кислотно-основными свойствами поверхности кислородных соединений кальция. Для оценки ожидаемой адсорбции фреона на поверхности соединений кальция, приближенных к условиям тропосферы, проведены эксперименты с образцами, находившимися длительное время в контакте с воздухом.

Введение

Атмосфера представляет собой сложнейшую систему, в которой одновременно протекает множество химических реакций. Прежде всего, вызывают беспокойство некоторые последствия мер по предотвращению истощения стратосферного озона [1]. Накопленные атмосферной химией знания о поведении различных химикатов в нижних слоях атмосферы ясно говорят о том, что активное использование вместо озоноразрушающих фреонов CFCl_3 (фреон-11) и CF_2Cl_2 (фреон-12) менее опасных для озоносферы фторхлоруглеводородов типа CHFCl_2 (фреон-21) и CHF_2Cl (фреон-22) приведет к быстрому нарастанию содержания в приземном воздухе продуктов их окисления.

Твердый аэрозоль атмосферы имеет сложный химический состав. Известными фазовыми компонентами аэрозоля являются оксиды металлов (алюминия, магния, кальция, железа, титана, цинка, олова), а также гидроксид и карбонат кальция, диоксид кремния, силикаты. Процессы темновой адсорбции на этих соединениях могут являться эффективным каналом удаления органических загрязнений из атмосферы.

Цель нашей работы заключалась в обнаружении и изучении адсорбции фреона-22 на кислородных соединениях кальция и исследовании состояния поверхности оксидных соединений кремния и кальция.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты следующие образцы: 1) оксид кальция (ч.д.а.) ГОСТ 8677-76, удельная поверхность $5 \text{ м}^2/\text{г}$; 2) гидроксид кальция (ч.) ГОСТ 9262-77, удельная поверхность $11 \text{ м}^2/\text{г}$; 3) карбонат кальция (ос. ч.) ТУ-6-09-895-77, удельная

поверхность $3 \text{ м}^2/\text{г}$; 4) оксид кремния получен в лаборатории Института катализа СО РАН, удельная поверхность $500 \text{ м}^2/\text{г}$; 5) силикагель с удельной поверхностью $212 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбционные измерения проводили объемным методом на вакуумной установке, описанной в [2]. В качестве адсорбата был выбран фреон-22. Для измерения парциального давления использовался манометр Пирани, калиброванный по кислороду с поправочным коэффициентом для фреона 1,4. Образцы предварительно вакуумировались в течение 9 ч при комнатной температуре. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

При изучении кислотно-основных свойств использовались методы рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета, а также метод потенциометрического титрования. При исследовании общей кислотности поверхности была использована следующая методика рН-метрического изучения порошков: в потенциометрическую ячейку вводили 10 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного электрода одновременно с включением секундомера высыпали навеску (0,2 г) образца. Суспензия непрерывно перемешивалась с помощью магнитной мешалки. В индикаторном методе в качестве кислотно-основных индикаторов использовали слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярных и ионных форм которых различается. Методика исследования поверхностной кислотности индикаторным методом подробно описана в [3]. Адсорбция индикаторов проводилась не только в водной среде, но и в диметилформамиде (ДМФА).

Потенциометрическое титрование суспензий проведено с помощью иономера ЭСЛ-43-07 со стеклянным и хлоридсеребряным проточным электродами, титрант подавался автоматически. Навеска образца 0,2 г суспендирована в 1 мл 0,1 н. раствора

HCl с добавлением 19 мл KCl 0,1 н. и оттитрована 0,1 н. раствором КОН. Также навеску образца 0,2 г суспендировали в 1 мл 0,1 н. раствора КОН с добавлением 19 мл KCl 0,1 н. и оттитровывали 0,1 н. раствором HCl. Подобным образом проводилось титрование растворов без добавки образца. Перемешивание осуществлялось стеклянной мешалкой со скоростью 100–150 об./мин. Величина рН изоионного состояния (рНиис) определялась по пересечению кривых титрования испытуемой суспензии и холостого раствора.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции для образцов оксида, гидроксида, карбоната кальция имеют форму изотерм I типа по классификации Брунауэра и описываются уравнением Фрейндлиха, т.е. спрямляются в координатах $\ln a - \ln P$ (a – равновесная величина адсорбции, измеренная при равновесном давлении P). При рассмотрении взаимодействия с фреоном-22 соединений кальция (из адсорбционных данных) реакционная способность уменьшается в ряду: оксид–гидроксид–карбонат, что также подтверждается термодинамическим расчетом по данным банка ИВТАНТЕРМО.

О состоянии поверхности исследуемых образцов судили по результатам изучения их кислотно-основных свойств.

По виду кинетических кривых можно судить о величине рН изоионного состояния, которую приближенно определяли из равновесного значения кривой зависимости рН от времени. В случае оксида и гидроксида кальция рНиис равны 12,1 и 12,2 соответственно. Для карбоната кальция эта величина равна 9,3. Данные рН-метрии находятся в согласии с результатами индикаторного метода анализа. Так, в спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности оксида и гидроксида кальция имеет место полоса средней интенсивности при $pK_a = -0,29$, соответствующая основным центрам Льюиса. На образце карбоната кальция она отсутствует.

Индикаторный метод позволяет определить локальную кислотность и дает более полное представление о ситуации на поверхности. Можно выделить четыре полосы, описывающие активные центры на поверхности образцов оксида, гидроксида и карбоната кальция как в кислой ($pK_a = -0,29 \div 1,3; 2,5 \div 4,1$), так и в основной ($pK_a = 10,5 \div 12,8$), и нейтральной ($pK_a = 6,45 \div 7,1$) областях.

В спектрах РЦА образцов оксида и гидроксида кальция в большей степени проявляются бренстедовские сильноосновные и сильнокислотные центры, чем слабые. На карбонате кальция сильнокислотные центры Бренстеда находятся в большей концентрации, чем основные. Это также согласуется с данными рН-метрии.

Если сравнивать спектры в водной среде со спектрами в ДМФА, то можно выделить следующие отличия. В ДМФА полоса с $pK_a = -0,29$

у оксида и гидроксида кальция интенсивнее, чем в водной среде, что обусловлено адсорбцией воды на льюисовских основных центрах по кислотному механизму.

При переходе от ДМФА к воде интенсивность пиков в кислотной области (1,3÷2,5) значительно снижается, а в основной (10,5÷12,8) – немного возрастает. В этом случае вода приводит к усилению основных свойств и значительному снижению кислотных, что объясняется более кислыми свойствами воды по сравнению с ДМФА. Таким образом, поверхности исследованных соединений кальция имеют основной характер.

Кислотность поверхности исследуемых соединений определялась также после адсорбции и десорбции фреона-22. В этом случае кинетические кривые суспензии лежали несколько выше, чем у исходных образцов. Для оксида, гидроксида и карбоната кальция рНиис имели значения 12,2; 12,5; 9,5 соответственно. Увеличение значений рНиис соответствует в спектрах РЦА увеличению интенсивности полосы с $pK_a = -0,29$. Спектр РЦА после адсорбции и десорбции фреона-22 на кислородных соединениях кальция показывает увеличение концентрации центров в кислотной области и уменьшение в основной. Это можно объяснить образованием на изучаемых оксидных образцах поверхностных соединений (CaF_2 , $CaCl_2$), которые обладают кислыми свойствами. Степень заполнения, рассчитанная из адсорбционных данных, составляет $1 \cdot 10^{-2}$, следовательно, образованные на поверхности фториды и хлориды мало повлияют на изменение общей кислотности поверхности. Данные рН-метрии свидетельствуют о восстановлении поверхности.

Таким образом, кислотность поверхности изменяется под действием двух конкурирующих процессов: восстановления в вакууме и, возможно, образования более кислых поверхностных соединений фторидов и хлоридов кальция как результат взаимодействия оксидных соединений с фреоном-22. Определяющая интегральная кислотность рН-метрия свидетельствует о доминирующем влиянии восстановления поверхности в вакууме.

Оксид кремния и силикагель исследовали методами рН-метрии, спектрофотометрии и потенциометрическим титрованием. Кинетические кривые зависимости рН суспензии от времени во всем интервале лежат ниже нейтральной линии, что свидетельствует о слабокислом характере образцов оксида кремния и силикагеля. Для более точного определения рН был использован метод потенциометрического титрования. Полученные данные дают сходные результаты рНиис.

Для оксида кремния можно выделить четыре полосы, описывающие активные центры как в кислотной области ($pK_a = 1 \div 3, 5 \div 6$), так и в основной ($pK_a = 7 \div 8, 9 \div 12$). Большая разница в энергии связей Si–O и O–H обеспечивает сильную кислотность центру, проявляющемуся в спектре при $pK_a = 2,3 \div 3,4$. Центры адсорбции с $pK_a = 7,3$ обладают нейтральным характером, для них энергии

связи Si—O и O—H примерно равны. Максимум при $pK_a = -0,29$ связан с адсорбцией молекул воды по кислотному механизму на основных центрах Льюиса типа $\equiv Si-O^- \cdots H^{\delta+}-OH^{\delta-}$. Максимум при $pK_a = 10,5$ обязан наличию на поверхности оксида кремния основных групп OH-центров, образованных выходом на поверхность граней типа $-Si(OH)_3$, обладающих длинной и слабой связью Si—O, что обеспечивает их гидроксильным группам основные свойства и легкую удаляемость при вакуумировании. При рассмотрении кислотно-основных свойств в неводной среде наблюдаются смещение пиков, ответственных за брэнстедовские ($pK_a = 10,5$) и льюисовские ($pK_a = -0,29$) центры, в область больших значений pK_a , а также уменьшение пиков кислотных центров.

I.A. Ekimova, E.B. Daibova, T.S. Minakova, V.S. Zakharenko. Investigation of the surface properties of silicon and calcium oxygen compounds.

The acid-base surface balance of silicon oxide samples produced by different ways and calcium oxygen compounds was investigated. Adsorption of the freons on calcium compounds was studied. Adsorption data were compared with the acid-base surface properties of calcium oxygen compounds. To estimate the expected freon adsorption on the calcium compound surfaces, approximated to the conditions of the troposphere, experiments were carried out with samples exposed to air for a long time.

Таким образом, при качественном рассмотрении показано, что высокой реакционной способностью по отношению к фреону-22 обладают образцы с более основными свойствами поверхности (оксид и гидроксид кальция).

1. *Исидоров В.А.* Меняем одну проблему на другую, или не решив старой, добавляем новую? // Экол. химия. 1995. № 4. С. 325–328.
2. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 234 с.
3. *Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П.* Применение индикаторного метода для исследования поверхностной кислотности сульфида цинка марки «для оптической керамики» // Ж. прикл. химии. 1990. № 8. С. 1708–1714.