

ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКРОВ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПРОМОТИРОВАННОГО КАТИОНАМИ СТРОНЦИЯ, БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ

А.Н. Харланов, Н.А. Зубарева, Е.В. Лунина, В.В. Лунин, В.А. Садыков,
А.С. Иванова

(кафедра физической химии)

Методами ИК- и ЭПР-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов проведен анализ кислотно-основных свойств поверхности диоксида циркония, промотированного катионами стронция, кальция и бария. Показано, что введение катионов стронция приводит к уменьшению концентрации терминальных гидроксильных групп. Это находит свое отражение в снижении концентрации льюисовских кислотных центров с ростом концентрации стронция без изменения их электроноакцепторной способности. Промотирование диоксида циркония катионами кальция способствует повышению электроноакцепторной способности ЛКЦ. Изучены формы адсорбции NO на поверхности окисленных и частично восстановленных стронциево-циркониевых систем.

Промотирование оксида циркония позволяет существенно улучшить его механические свойства и термическую стабильность. Однако свойства поверхности при этом могут значительно измениться.

Известно, что в каталитических превращениях существенную роль играют функциональные группы поверхности катализатора (ОН-группы) и электроноакцепторные центры. Изучение адсорбции простых молекул методом ИК-спектроскопии может дать весьма ценную информацию о природе активных центров подобных систем. В данной работе методом ИК-спектроскопии изучены физико-химические свойства диоксида циркония, промотированного оксидами стронция, кальция и бария. Рассмотрено влияние промотирования на структуру гидроксильного покрова и электроноакцепторные свойства поверхности, изучена адсорбция оксида азота (II). Основное внимание уделено наиболее перспективным стронциево-циркониевым системам.

Экспериментальная часть

Образцы кальциево-, бариево- и стронциево-циркониевых катализаторов были получены по методу соосаждения гидроксидов водным раствором аммиака из раствора нитратов соответствующих элементов, взятых в заданном соотношении. Полученный продукт подвергали сушке с последующим прокаливанием при 700°. Характеристики полученных образцов (содержание промотора, величина удельной поверхности и кристаллическая модификация ZrO₂) приведены в табл. 1.

Перед адсорбцией CO и NO катализаторы подвергали двум типам обработки. В первом случае образцы были получены путем прогрева в атмосфере осушенного кислорода при температуре 400° в течение 0,5 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры и откачкой при этой температуре до 10⁻⁵ мм рт. ст. Такие образцы могли содержать хемосорбированный кислород. Во вто-

Таблица 1
Характеристики образцов модифицированного ZrO₂

Образец	Содержание модификатора, ат.%	S _{пл.} , м ² /г	Фазовый состав
ZrO	-	12	М + Т*
Sr-Zr-O	5	90	К + М (1:1)
Sr-Zr-O	10	100	К + М*
Ba-Zr-O	5	100	Т + М (2:1)
Ca-Zr-O	5	50	Т + М (3:1)

Примечание. М, Т, К – моноклинная, тетрагональная и кубическая модификации ZrO₂ соответственно. Символ * означает присутствие данной фазы в следовых количествах.

ром случае образцы были получены прокаливанием в течение 2 ч на воздухе с последующим вакуумированием при 500° также в течение 2 ч.

Газообразный СО подвергали очистке, пропуская через ловушку с жидким азотом и долго выдерживая над прокаленным цеолитом. Адсорбцию СО и NO проводили при комнатной температуре и давлении адсорбата 0,5–20 мм рт. ст. (СО) и 10 – 60 мм рт. ст. (NO). Десорбцию NO проводили вакуумированием при комнатной температуре, а также при 100, 200, 300 и 400°. Электроноакцепторные свойства поверхности были исследованы с помощью метода парамагнитного зонда. В качестве зонда был использован стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО). Адсорбцию ТЕМПО проводили из паров в адсорбционно-вакуумной установке, дозировку осуществляли объемным методом.

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре "Specord-M-80". Порошкообразную фракцию оксида (0,25 – 0,5 мм) помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF₂.

ИК-спектры адсорбированного NO были сняты на спектрофотометре "UR-20", образцы для этих измерений предварительно прессовали в таблетки. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре отражательного типа в X-диапазоне. Удельную поверхность образцов определяли хроматографически по низкотемпературной адсорбции азота. Данные рентгенофазового анализа (РФА) были получены на дифрактометре "ДРОН-2" с Cu-K_α-излучением. Концентрацию тетрагональной фазы в ZrO₂, представляющей собой смесь моноклинной и тетрагональной модификаций определяли по методике [2] путем сравнения величин относительной интенсивности пиков моноклинной (2Θ₁ = 28,30° – плоскость (111); 2Θ₂ = 31,55° – плоскость (111); Cu-K_α-излучение, λ = 1,5405 Å) и тетрагональной (2Θ = 30,55° – плоскость (111)) фаз по формуле

$$X_T = \frac{I_T(111)}{I_M(111) + I_T(111) + I_M(1\bar{1}\bar{1})} \cdot 100 \text{ (мас.%)}$$

где I_М и I_Т – интенсивности дифракционных максимумов от соответствующих плоскостей моноклинной и тетрагональной фаз. Точность определения концентрации тетрагонального ZrO₂, согласно данным [2], составляет 3 мас.%.

Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл.1, показывают, что введение щелочноземельных металлов (Ba, Ca, Sr) в кристаллическую структуру диоксида циркония позволяет получить системы с высокоразвитой поверхностью, а введение Sr – стабилизировать кубическую модификацию ZrO₂, обладающую лучшими механическими свойствами, чем характерная для чистого ZrO₂ моноклинная. ИК-спектры ОН-групп образцов, содержащих SrO в качестве модифицирующей добавки, образованы суперпозицией двух групп перекрывающихся полос поглощения (п.п.) (рис.1, б, в), которые, в соответствии с современными представлениями о строении гидроксильного покрова оксида [3], соответствуют гидроксильным группам, различающимся координационным числом: терминальным типа I (п.п. 3770 и 3790 см⁻¹), двухкоординированным мостиковым типа II (п.п. 3738 см⁻¹) и трехкоординированным мостиковым типа III (п.п. ~3665 и 3690 см⁻¹). В соответствии с [4] данные полосы поглощения могут быть отнесены к гидроксильным группам собственно ZrO₂, преимущественно на участках поверхности со структурой граней (111) и (110) флюоритоподобной модификации ZrO₂.

Введение стронция в ZrO₂ не изменяет набора поверхностных гидроксильных групп, при этом не наблюдаются п.п. терминальных гидроксильных групп, локализованных на катионах стронция. Возможно, что в координационной сфере катионов двухвалентного стронция, изоморфно замещающих катионы четырехвалентного циркония в решетке ZrO₂, терминальные ОН-группы отсутствуют.

Хорошо прослеживается, что относительный вклад в спектр п.п. терминальных гидроксильных групп, локализованных на катионах Zr, с увеличением концентрации Sr понижается (рис. 1, б, в). Можно предположить, что данное изменение является следствием замещения катионами Sr²⁺ части катионов Zr⁴⁺ на поверхности.

Адсорбция СО на поверхности стронциево-циркониевых образцов сопровождается появлением двух перекрывающихся п.п. (рис.2, б - з), частоты которых (2188 и 2200 см⁻¹), согласно данным работ [5, 6], соответствуют комплексам СО с двумя типами льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), координационно ненасыщенными (КН) катионами Zr⁴⁺.

Электроноакцепторная способность наиболее сильных ЛКЦ характеризуется частотой колебания связи С–О в карбонильном комплексе ν_{CO}=2200 см⁻¹, что сравнимо с

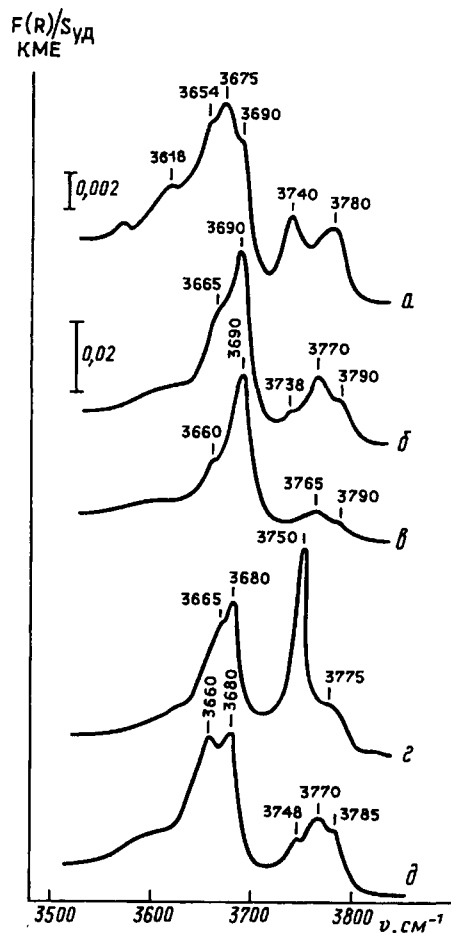


Рис.1. ИК-спектры гидроксильных групп: а – чистого ZrO_2 ; б – Sr-Zr (0,5 % SrO); в – Sr-Zr (10 % SrO); г – образца Ca-Zr-O после термовакуумной обработки

электроакцепторной способностью ЛКЦ на поверхности и чистого ZrO_2 моноклинной модификации [6,7]. Отметим, что влияние промотирующего компонента проявляется в изменении соотношения между концентрациями двух типов ЛКЦ в сторону увеличения вклада наиболее сильных ($\nu_{CO}=2200\text{ см}^{-1}$) ЛКЦ. Предполагается, что данный тип ЛКЦ образуется при удалении терминальных гидроксильных групп, поэтому можно ожидать понижения концентрации ЛКЦ при увеличении содержания Sr. Данные ИК-спектроскопии CO подтверждают это предположение (рис.2, б, в).

ИК-спектр гидроксильного покрова образца, содержащего 5 мол.% CaO, также образован преимущественно суперпозицией п.п., характерных для гидроксильных групп поверхности ZrO_2 (рис. 1, д). Увеличение вклада в спектр гидроксильного покрова полосы поглощения с частотой 3660 см^{-1} указывает на изменение структуры поверхности ZrO_2 под влиянием промотирования кальцием. Повышение интенсивности п.п. 3660 см^{-1} , в соответствии с [4], указывает на увеличение вклада участков поверхности со структурой грани (111) тетрагонального ZrO_2 .

Иная картина наблюдается при введении в решетку

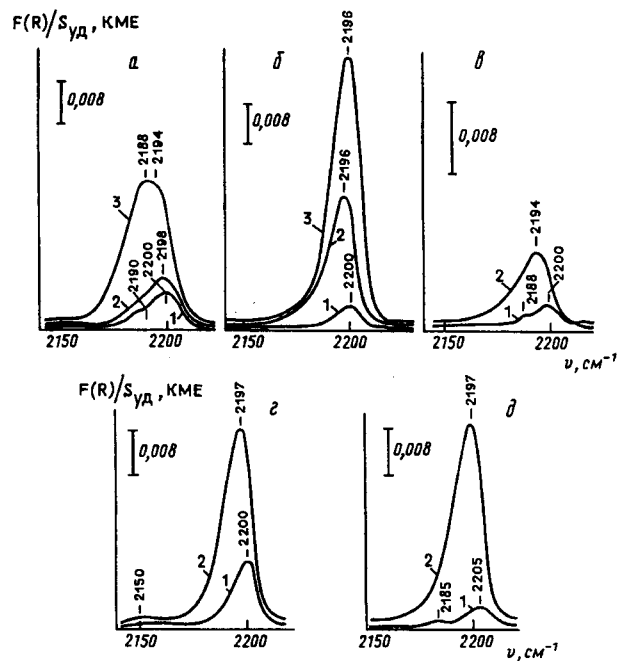


Рис.2 ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности: а – ZrO_2 ; б – Sr-Zr-O (5 % SrO); в – образца Sr-Zr-O (10 % SrO); г – Ca-Zr-O после термовакуумной обработки. Давление адсорбата, мм рт. ст.: 1 – 0,5; 2 – 5; 3 – 20

ZrO_2 катионов бария. Хотя ИК-спектр гидроксильного покрова бариево-циркониевой системы и образован преимущественно п.п. OH-групп ZrO_2 , в отличие от кальций- и стронциево-циркониевой систем существенный вклад вносит новая, не характерная для OH-групп ZrO_2 , п.п. при 3750 см^{-1} (рис.1, г). Возможно, что наличие этой п.п. отражает присутствие на поверхности OH-групп, локализованных на катионах бария.

Адсорбция CO на поверхности бариево- и кальциево-циркониевых систем также сопровождается появлением п.п. карбонильных комплексов с КН-катионами Zr^{4+} (рис.2, г, д). Следует заметить, что частота ИК-поглощения CO, адсорбированного на поверхности бариево-циркониевого образца, на 5 см^{-1} выше, чем адсорбированного на чистом ZrO_2 . Это указывает на некоторое повышение электроакцепторной способности ЛКЦ при модифицировании ZrO_2 барием.

Адсорбция ТЕМПО на поверхности ZrO_2 и бинарных систем на его основе сопровождается появлением в спектре ЭПР анизотропного триплетного спектра. Константа анизотропного СТВ неспаренного электрона с ядром ^{14}N ($A_{||}$) чувствительна к электроакцепторной способности центров [8].

Спектр ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО, адсорбированного на поверхности стронцийсодержащего образца (5% SrO), представляет собой анизотропный триплет с параметром $A_{||} = 42,1\text{ Гс}$ (табл. 2). Подобное значение $A_{||}$

Таблица 2
Величина константы СТВ адсорбированного ТЕМПО

Образец	SiO ₂	ZrO ₂	Sr-Zr-O	Sr-Zr-O	Ca-Zr-O	Ba-Zr-O
C, мол. %*	-	-	5	10	5	5
A ± 0.1 Гс	38	42	42.1	39.7	43.5	43.6

*Содержание промотора.

характерно для взаимодействия ТЕМПО с КН-катионами циркония. С увеличением концентрации стронция электроноакцепторная способность ЛКЦ понижается до значений $A_{||} = 39,7$ Гс. Увеличение значения $A_{||}$ наблюдается также для кальциево-циркониевого образца. Этот результат находится в противоречии с данными ИК-спектроскопии CO, согласно которым электроноакцепторная способность центров при введении Ca²⁺ неувеличивается. Возможно, в данном случае высокая чувствительность метода парамагнитного зонда позволяет обнаружить малые количества наиболее сильных центров, не регистрируемых методом ИК-спектроскопии.

Адсорбция NO на чистом ZrO₂ была изучена в [9]. При адсорбции NO на чистом оксиде циркония в спектре наблюдали п.п. 2260 и 2250 см⁻¹, которые были отнесены к NO⁺, и п.п. в области 2000 – 1800 см⁻¹, обусловленные взаимодействием NO с ЛКЦ.

На модифицированных стронцием (5% SrO) образцах отсутствуют п.п., соответствующие каким-либо формам адсорбированного NO (рис.3, а, б, спектр 2). Адсорбция NO на окисленном образце приводит к появлению п.п. нитратных комплексов 1630 и 1610 см⁻¹ только после 15-часовой экспозиции образца в атмосфере NO (спектр 3). Эти п.п. исчезают в процессе вакуумирования при комнатной температуре (спектр 4). В спектре частично восстановленного стронциево-циркониевого образца (рис. 3, б, спектры 2, 3) после напуска NO наблюдается только малоинтенсивная п.п. 1240 см⁻¹, которая может быть обусловлена валентными колебаниями необратимо адсорбированного NO [10, 11].

Если в системе присутствуют следы кислорода, то отмечается появление п.п. нитратных комплексов с частотами 1600 и 1630 см⁻¹ (рис. 3, а, спектр 5; рис. 3, б, спектры 4, 5).

При этом образующиеся нитратные формы настолько слабо связаны с поверхностью, что их удаление происходит уже после вакуумирования при комнатной температуре. Десорбция нитратных комплексов с поверхности диоксида циркония происходит после вакуумирования при 350° [9].

Таким образом, введение катионов стронция снижает

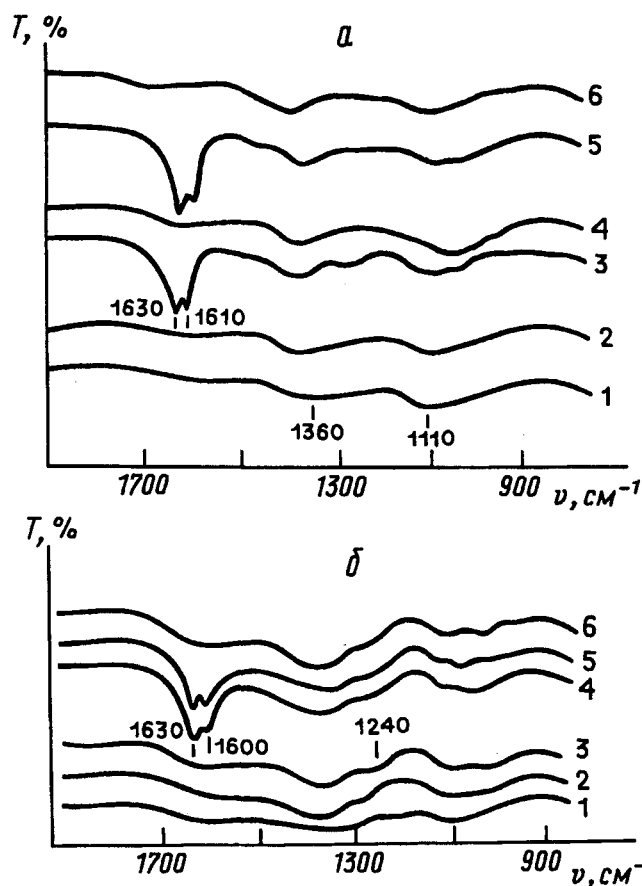


Рис.3. ИК-спектры образца Sr-Zr-O (5% SrO): а – окисленного: 1 – до напуска NO, 2 – сразу после напуска NO (18 мм рт. ст.), 3 – через 15 ч в атмосфере NO, 4 – после вакуумирования при комнатной температуре, 5 – после напуска NO и O₂, 6 – после вакуумирования образца при комнатной температуре; б – частично восстановленного: 1 – до напуска NO, 2 – после напуска NO (11 мм рт. ст.), 3 – через 4 дня в атмосфере NO, 4 – после последовательного напуска NO и O₂, 5 – через сутки в атмосфере NO и O₂, 6 – после вакуумирования образца при комнатной температуре

электроноакцепторные свойства поверхности, а также способность удерживать оксид азота (II) в координационно связанном или окисленном состоянии, что обуславливает формирование достаточно инертной поверхности. Введение бария, наоборот, повышает электроноакцепторную способность поверхности.

Представленные в работе результаты наглядно демонстрируют возможность варьировать свойства поверхности в широких пределах, что представляет значительный интерес.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РАН (код проекта 95-03-08196а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubelka P.J. // J. Opt. Soc. Amer. 1948. 38. P. 448.
2. Whitney E.D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1965. 61. P. 1991.
3. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. // Успехи фотоники. 1974. № 4. С. 51.

4. Morterra C., Cerrato G., Ferroni L. // Mater. Chem. Phys. 1994. 37. P. 43.
5. Morterra C., Aschieri R., Bolis V., Fubini B., Volante M. // Gazz. Chim. Ital. 1988. 118. P. 479.
6. Morterra C., Aschieri R., Volante M. // Mater. Chem. Phys. 1988. 20. P. 539.

7. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 692.

8. Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К. // Усп. Хим.1981.

50. С. 792.

9.Поздняков Д.В, Филимонов В.Н.// Кинет.и кат. 1973. **14**. С.760.

10.Niwa M.,Furukawa Y., Murakami Y.//J. Coll. Interf. Sc. 1982. **86**. P.260.

11. Zaki M.J., Mussein J.A.M., Mansour S.A.A.,El-Ammattw H.A // J.Mol.Cat. 1989. 51. P.209.

Поступила в редакцию 30. 05. 96