

ХІМІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

УДК 541.183

ХЕМОСОРБЦІЯ ЧОТИРИХЛОРИСТОГО ЦИРКОНІЮ НА ПОВЕРХНІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

М.В. Борисенко, О.М. Байбородін, А.Г. Дяченко, І.Я. Сулим

*Інститут хімії поверхні НАН України Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680, Київ-164*

Методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено хемосорбцію парів чотирьохлористого цирконію на поверхні пірогенного кремнезему. Встановлено склад та досліджено властивості прищеплених груп. Послідовно проводячи процеси хемосорбції $ZrCl_4$, гідролізу та дегідратації, синтезовано і охарактеризовано модифіковані кремнеземи, що містять 2,0–6,8% ZrO_2 . Показано, що поверхня кремнезему стабілізує тетрагональну фазу оксиду цирконію.

The chemisorption of zirconium tetrachloride vapor on of fumed silica surface has been studied by means of IR-spectroscopy and XRD method. The composition of grafted groups has been determined and their properties were examined. High disperse ZrO_2/SiO_2 (2,0–6,8% ZrO_2) samples were synthesized by CVD-method ($ZrCl_4$ chemisorption, hydrolysis, and dehydration being alternated step by step) and characterized. Silica surface was found to stabilize tetragonal zirconia phase.

Вступ

Хемосорбція на поверхні кремнезему хлоридів і оксохлоридів алюмінію, титану, хрому та ванадію і наступні реакції гідролізу і конденсації докладно вивчені [1, 2], тоді як газофазне модифікування сполуками цирконію, зокрема $ZrCl_4$, досліджено недостатньо [3, 4]. Композити (мішані оксиди) на основі SiO_2 , що містять на поверхні високодисперсний оксид цирконію, мають значно вищі кислотні властивості, ніж індивідуальні оксиди, що є важливим для використання в кислотному каталізі [5].

Експериментальна частина

У роботі використовували аеросил марки А-300 (Хлорвініл, Калуш) та чотирьохлористий цирконій (Fluka, >98% $ZrCl_4$). Методика спектральних досліджень дозволяла проводити всі операції без контакту з атмосферою. Нанесення оксиду цирконію на поверхню пірогенного кремнезему проводили методом хімічного газофазного осадження чотирьохлористого цирконію з подальшим гідролізом прищеплених груп та дегідратацією. Експеримент проводився у ротаційному скляному реакторі, де модифікатор ($ZrCl_4$) та носій (аеросил) були розділенні поруватою перегородкою, а транспортування модифікатора відбувалося у потоці осушеного аргону. Підвищення вмісту оксиду цирконію на поверхні кремнезему досягалося збільшенням кількості реакційних циклів.

ІЧ-спектри реєстрували на приладі SPECORD M-80 в вакуумній кюветі з вікнами із CaF_2 в діапазоні частот $4000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Для реєстрації ІЧ-спектрів в області коливань Si-O-Me ($1100\text{--}500\text{ см}^{-1}$) пресували таблетки зразків із KBr .

Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3М при кімнатній температурі. Використовували CuK_α -випромінювання та нікелевий фільтр. Спектри реєстрували у діапазоні кутів 2θ від 10 до 60 градусів. Питому поверхню визначали методом низькотемпературної десорбції аргону.

Результати та їхнє обговорення

Реакцію ZrCl_4 на поверхні високодисперсного кремнезему проводили при температурі сублімації модифікатора (300°C) і досліджували її перебіг з використанням ІЧ-спектроскопії (рис. 1). Експериментальні дані показують, що в результаті хемосорбції ZrCl_4 інтенсивність смуги поглинання поверхневих силанольних груп при 3750 см^{-1} зменшується на 90%. Порівняння результатів хімічного аналізу на цирконій з оптичною густиною смуги 3750 см^{-1} свідчить на користь реакції електрофільного заміщення протона силанольної групи з утворенням $\equiv\text{Si-O-ZrCl}_3$ груп.

Як відомо [1, 2], зв'язок SiO-Me ($\text{Me} - \text{Al, Ti, V, Cr, Mo, W}$) в прищеплених елементхлоридних групах гідролітично нестійкий і в присутності парів води руйнується з утворенням гідратованої металоксидної фази на поверхні кремнезему.

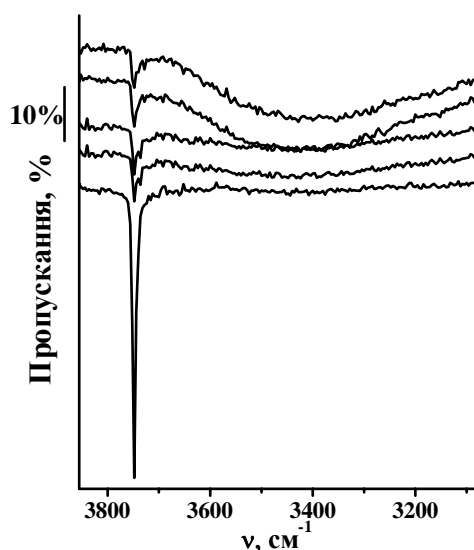


Рис. 1. ІЧ спектри: 1 – кремнезему, вакуумованого при 700°C ; 2 – $\text{SiO}_2 + \text{ZrCl}_4$, 300°C , 3–5 - подальша обробка в парі води 1 хв., 30 хв. та 1 добу відповідно.

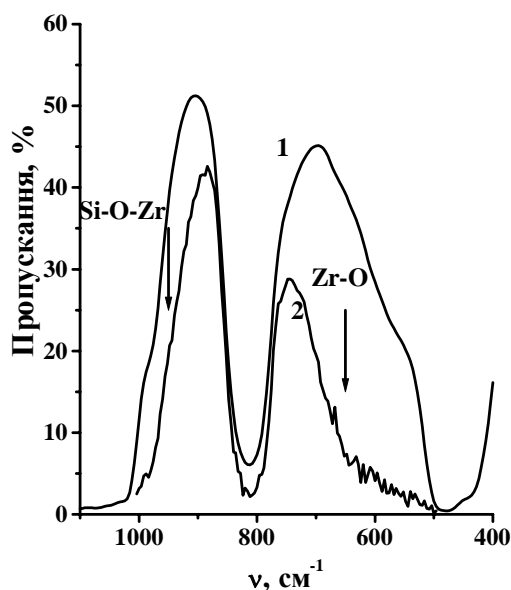


Рис. 2. ІЧ спектри вихідного кремнезему (1) та після чотирьох циклів нанесення оксиду цирконію (2).

В ІЧ-спектрах кремнезему з прищепленими цирконійхлоридними групами, що був витриманий в парах води при кімнатній температурі протягом доби, смуга поглинання вільних силанольних груп поверхні не відновлюється, тобто за таких умов зв'язок SiO-Zr є гідролітично стійким. В ІЧ-спектрах кремнезему (рис. 2) в області коливань зв'язків SiO-Me спостерігається слабка смуга поглинання при 950 см^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язку Si-O-Zr [4, 5]. Більш детальне дослідження гідролітичної стійкості прищеплених цирконійхлоридних груп проводили в парах води при різних температурах. Із ІЧ-спектрів (рис. 3) видно, що інтенсивність смуги поглинання силанольних груп не змінюється в

інтервалі температур 200-400°C і зростає при 600°C, що свідчить про деструкцію зв'язку SiO-Zr.

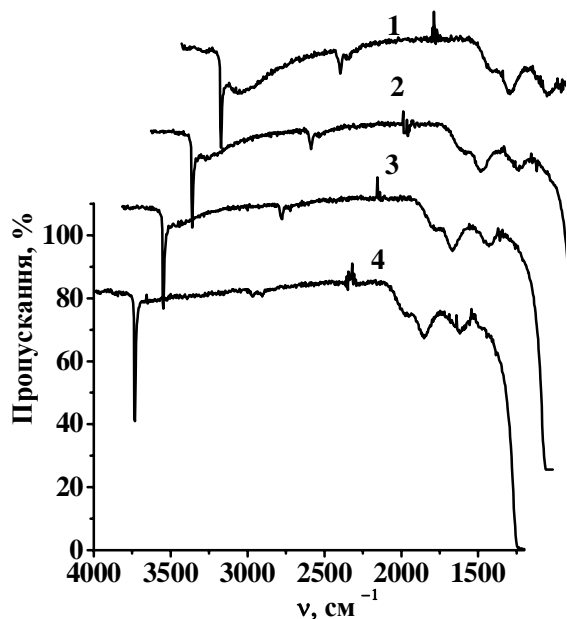


Рис. 3. ІЧ-спектри кремнезему з прищепленими SiOZrCl₃ групами, прожареного в парах води при 200, 300, 400 та 600°C (1-4 відповідно).

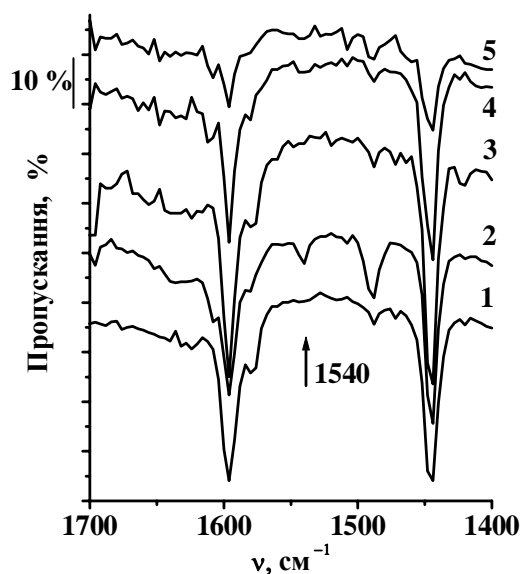


Рис. 4. ІЧ-спектри адсорбованого піридину на поверхні: 1 – SiO₂, 2 – SiO₂/ZrO₂, 3 – SiO₂/SnO₂, 4 – SiO₂/ZnO, 5 – SiO₂/V₂O₅.

Для дослідження кислотних властивостей цирконійвмісного кремнезему як спектральний зонд використовували піридин. Для проведення ІЧ-спектральних досліджень зразки вміщували в кварцову кювету з вікнами із CaF₂, нагрівали їх та вакуумували при 300°C. Після охолодження напускали пару адсорбату, вакуумували та реєстрували спектри при кімнатній температурі. Присутність на поверхні кремнеземів, що містять металоксидну фазу, кислотних центрів типу Льюїса зумовлена наявністю координаційно ненасичених атомів металів на поверхні зразка. В процесі адсорбції молекул води льюїсівські кислотні центри переходять у бренстедівські [6].

В ІЧ-спектрах піридину (рис. 4), адсорбованого на поверхні цирконійвмісного кремнезему, спостерігається смуга поглинання при 1540 см⁻¹, яка характерна для іону піридинію, адсорбованого на кислотних центрах типу Бренстеда. При адсорбції піридину на цинк-, олово-, ванадійвмісному, а також вихідному кремнеземі ця смуга не спостерігається [6]. При адсорбції на льюїсівських кислотних центрах смуги поглинання піридину знаходяться в області 1447-1460 см⁻¹ (координаційно-зв'язаного або з утворенням водневих зв'язків з поверхневими силанольними групами; розрізнити ці дві форми адсорбції важко).

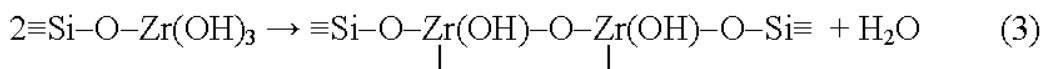
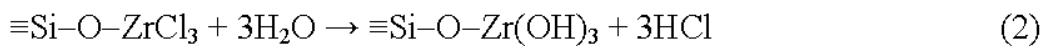
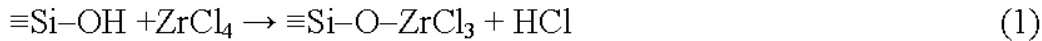
Таблиця. Характеристики кремнезему, модифікованого оксидом цирконію.

Зразок	Кількість циклів нанесення	Концентрація ZrO ₂ , %	Питома поверхня, м ² /г	Розміри кристалітів ZrO ₂ , нм
SiO ₂	-	-	322	-
ZrO ₂ /SiO ₂	1	2,0	278	46
ZrO ₂ /SiO ₂	2	3,7	269	70

ZrO ₂ /SiO ₂	3	4,9	250	81
ZrO ₂ /SiO ₂	4	6,8	195	109

Методом газофазного хімічного осадження одержано зразки кремнезему з різною концентрацією оксиду цирконію на поверхні. Цикл хемосорбція ZrCl₄-гідроліз-дегідратація повторювався від 1 до 4 разів, при цьому концентрація ZrO₂ пропорційно збільшувалась від 2 до 6,8%, а питома поверхня цирконійвмісних кремнеземів поступово зменшувалась від 322 до 195 м²/г (таблиця).

Зважаючи на значну гідролітичну стійкість зв'язку SiO-Zr і дані хімічного аналізу, схему реакційного циклу можна представити реакціями 1-4:



Спочатку ZrCl₄ взаємодіє (1) з силанольними групами поверхні з утворенням прищеплених ZrCl₃-груп. На стадії гідролізу (2) вони перетворюються в групи Zr(OH)₃. В процесі подальшої дегідратації сусідні гідроксильні групи конденсують з утворенням зв'язку Zr-O-Zr (3). Починаючи з другого циклу, збільшення концентрації цирконію в зразках можливе лише в результаті реакції ZrCl₄ з цирконійними групами (4).

Дослідження будови цирконійвмісного кремнезему методом рентгенофазового аналізу показало, що на поверхні утворюється кристалічний оксид цирконію тетрагональної модифікації (рис. 5). Саме ця модифікація оксиду цирконію є активною у важливих каталітичних процесах, таких як ізомеризація алканів та нітрування бензолу. Розміри цирконійоксидної фази на поверхні кремнезему визначали за розширенням найбільш інтенсивних ліній в рентгенограмі $2\theta = 30,25$ та $50,26$ від площин {101} та {112} за рівнянням Шерера [7].

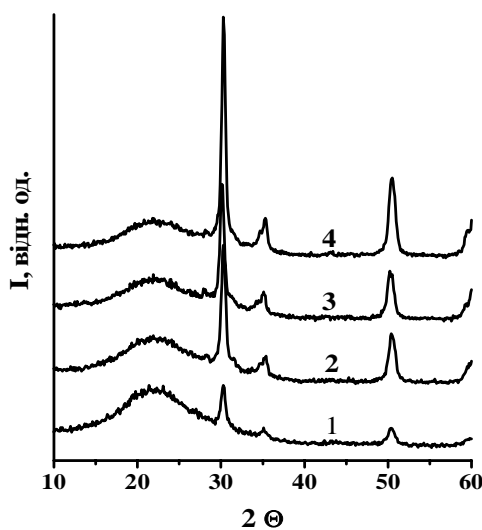


Рис. 5. Дифрактограми цирконійвмісних кремнеземів, одержаних після одного - чотирьох циклів нанесення ZrCl₄ (1-4 відповідно).

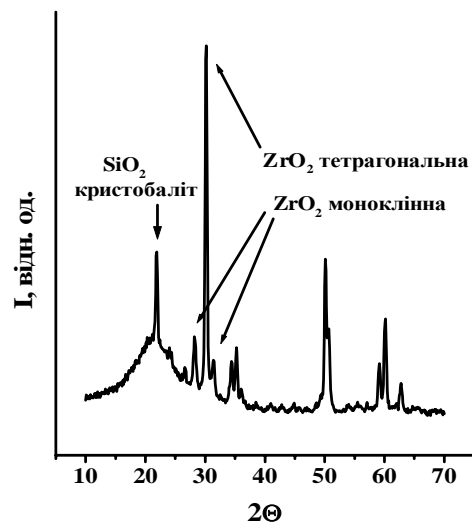


Рис. 6. Дифрактограма зразка ZrO₂/SiO₂ (чотири цикли нанесення), прожареного при 1500°C.

Розмір кристалітів ZrO_2 зростає пропорційно кількості нанесених шарів (1–4), від 46 до 109 нм в напрямку грані {101}, тоді як в напрямку грані {112} розмір практично не змінюється і складає 25-30 нм, при цьому концентрація оксиду цирконію зростає з 2,0 до 6,8% (див. табл.). Зважаючи на те, що збільшення концентрації цирконію при молекулярному нашаруванні відбувається за участю груп Zr-OH, можна припустити, що ці групи знаходяться на грані {101}. Однак це потребує подальшої перевірки.

Поверхня кремнезему стабілізує тетрагональну фазу оксиду цирконію. При прожарюванні зразка з максимальним вмістом ZrO_2 до $1500^\circ C$ в дифрактограмах з'являються малоінтенсивні смуги, що відповідають моноклінній модифікації, тоді як основна маса ZrO_2 утворює тетрагональну модифікацію (рис. 6).

Висновки

Чотирихлористий цирконій реагує з SiOH групами поверхні кремнезему за механізмом електрофільного заміщення протона, з утворенням прищеплених $ZrCl_3$ груп. Ступінь перетворення при температурі сублімації $ZrCl_4$ складає 90%. Зв'язок SiO-Zr є гідролітично стійким і піддається деструкції в парах води вище $400^\circ C$.

В процесі постадійного модифікування: хемосорбція $ZrCl_4$ -гідроліз-дегідратація на поверхні кремнезему утворюється тетрагональна фаза ZrO_2 . Розмір кристалітів ZrO_2 зростає пропорційно кількості нанесених шарів від 46 до 109 нм в напрямі грані {101}, при цьому концентрація оксиду цирконію збільшується від 2,0 до 6,8%.

Література

1. Vansant E.F., Van Der Voort P., and Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface / Studies in Surface Science and Catalysis. - V. 93. - Elsevier: Amsterdam, 1995. - 556 p.
2. Борисенко Н.В., Гоменюк А.А., Мутовкин П.А., Миколайчук В.В., Исаров А.В., Чуйко А.А. Изучение реакций химического газофазного осаждения хлоридов и оксохлоридов элементов V и VI групп на поверхности дисперсного кремнезема // Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. - Киев: УкрИНТЭИ, 2001. - Т. 1, Ч. 2. - С.327-368.
3. Kytokivi A. and Haukka S. Reaction of HMDS, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ and $AlCl_3$ with silica as interpreted from low-frequency diffuse reflectance infrared spectra // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. - P.10365-10372.
4. Kytokivi A., Lakomaa E.-L. and Root A. Controlled formation of ZrO_2 in the reaction of $ZrCl_4$ vapor with porous silica and γ -alumina surfaces // Langmuir. - 1996. - V. 12. - P.4395-4403.
5. Dang Z., Anderson B.G., Amenomiya Y. and Morrow B.A. Silica-supported zirconia. 1. Characterization by infrared spectroscopy, temperature-programmed desorption, and X-ray diffraction // J. Phys. Chem. - 1995. - V. 99. - P.14437-14443.
6. Дяченко А.Г. Взаємодія органосилоксанів з поверхнею пірогенного кремнезему, модифікованого оксидами металів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18/ Ін-т хімії поверхні. - Київ, 2003. - 20 с.
7. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - М.: Металлургия, 1970. - С.145-153.