

УДК 539.192:541.182

Пещерова Н.А. (ДонНУ), Горбань О.А. (ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины), Горбань С.В. (ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского)

### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МОНОКЛИННОГО $ZrO_2$

*Методом спектрофотометрии определена природа и количество активных центров на поверхности наночастиц  $ZrO_2$ . Показано, что поверхность исследуемых наночастиц является бифункциональной, содержит основные и кислотные центры. Выявлено немонокотное изменение количества активных центров на поверхности в зависимости от температуры отжига.*

*Ключевые слова:* нанопорошки, диоксид циркония, кислотные центры, основные центры.

#### Введение

Развитие производства наноматериалов определяется ключевыми задачами современного материаловедения и тесно связано с технологиями получения различных видов катализаторов, адсорбентов, керамики и композитов на основе нанопорошков [1–3]. Переход к наноразмерным материалам приводит с одной стороны к существенному снижению размера частиц, а с другой стороны к значительному увеличению поверхности порошковой системы. Таким образом, одновременно два фактора малый размер частиц и высокое значение удельной поверхности будут играть важную роль при рассмотрении процессов проходящих с участием наночастиц. Свойства поверхности твердого тела обусловлено наличием активных центров — локально расположенных дефектов различной природы: вакансий, примесных ионов, парамагнитных центров и др. Определение активных центров, данное в работе [4], рассматривает их как группировки из точечных дефектов разного заряда, расположенных на достаточно больших расстояниях друг от друга, и формирующих энергетический профиль поверхности. Поверхность оксидных систем можно описать набором активных центров кислотно-основной природы, что позволяет трактовать оксидные материалы с точки зрения многоосновных кислот и оснований в рамках теории Бренстеда и Льюиса. При этом конструирование поверхности происходит в процессе синтеза оксидных систем, а ее свойства определяются соотношением между кислотными и основными центрами.

Целью данной работы стало изучение формирования сильных кислотных и основных центров Бренстедовского типа на поверхности наночастиц моноклинного  $ZrO_2$ , синтезированных из разных солей, и эволюции поверхности при изменении температуры в интервале от 100°C до 1000°C.

#### Экспериментальная часть

Нанопорошки моноклинного  $ZrO_2$  получали из гидроксида циркония, который синтезировали методом обратного осаждения из растворов хлоридной ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) и нитратной ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) солей. В качестве осадителя использовался аммония гидрат  $NH_3 \cdot H_2O$  ( $pK=4,75$ ). Полученный гидроксид просушивали в СВЧ излучении с частотой 2,45 ГГц и мощностью 500 Вт. Затем порошки прокаливали в интервале температур от 100°C до 1000°C.

Кислотные и основные центры на поверхности полученных порошков определяли индикаторным методом [5]. Порошки помещали в растворы

индикаторов с концентрацией 0,4 мМ, соотношение между площадью поверхности (в м<sup>2</sup>) и объемом контактирующего раствора (в мл) поддерживали 1:10. Контактное порошка с раствором индикатора осуществляли при постоянном перемешивании в течение 2 часов. В работе использовали индикаторы с различными значениями рКа (о-нитроанилин рКа=-0,29; метиловый оранжевый рКа=3,46; индигокармин рКа=12,8). Характеристики использованных индикаторов приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название	ММ, г/моль	рКа	λ <sub>max</sub> , нм	С <sub>инд</sub> , моль/л
о-нитроанилин	138,13	-0,29	378	4·10 <sup>-4</sup>
Метиловый оранжевый	327,33	+3,46	475	4·10 <sup>-4</sup>
Индигокармин	422,38	+12,8	621	4·10 <sup>-4</sup>

Приведенный набор индикаторов позволил оценить количество сильных кислотных и сильных основных центров на поверхности нанопорошка диоксида циркония.

Измерение интенсивностей индикаторов до и после адсорбции на оксидах ZrO<sub>2</sub> проведено на УФ-спектрофотометре Helios-γ в видимой области спектра 190÷900 нм. Количество активных центров, которое эквивалентно количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле [6]:

$$q = \frac{C_{\text{инд}} \cdot V_{\text{инд}}}{D_0} \left( \left( \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right) \right),$$

где С<sub>инд.</sub> и V<sub>инд.</sub> — соответственно концентрация, мг-моль/мл, и объем раствора, мл, индикатора; m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub> — масса проб дисперсного материала, соответственно для рабочего раствора и холостого опыта, мг; D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> — оптическая плотность раствора индикатора до и после сорбции, соответственно; D<sub>0</sub> — оптическая плотность раствора холостого; знак "-" соответствует однонаправленному изменению D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> относительно D<sub>0</sub>: (D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub>)<D<sub>0</sub> или (D<sub>1</sub>, и D<sub>2</sub>)>D<sub>0</sub>; а знак "+" ставиться при D<sub>1</sub>>D<sub>0</sub>>D<sub>2</sub> или D<sub>1</sub><D<sub>0</sub><D<sub>2</sub>. Ошибка в определении количества активных центров определяется ошибкой спектрофотометрических измерений.

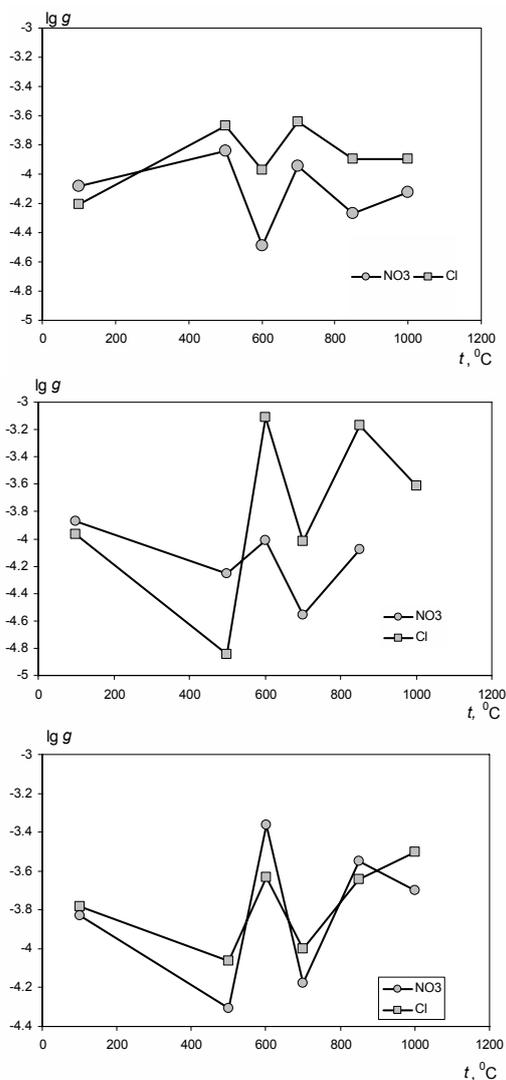
ЭПР исследования выполнены на серийном радиоспектрометре с высокочастотной модуляцией PS-100X на частоте 9 ГГц при комнатной температуре. Мощность СВЧ выбиралась вдали от насыщения изучаемых линий. В качестве репера концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) использовалась пятая линия СТС иона двухвалентного марганца в кубической окиси магния прокальброванного образца. Интегральная интенсивность изучаемых спектральных линий определялась по отношению площадей под кривыми поглощения образца и линией репера, которые вычислялись методом двойного интегрирования производных линий поглощения. Относительная ошибка измерений содержания ПМЦ не превышала 20%.

### Обсуждение результатов

Наноразмерный диоксида циркония синтезируют в ходе сложных физико-химических превращений коагель – ксерогель - аморфный гидроксид – оксид, в процессе протекания, которых, формируется поверхность наночастиц за счет реакций дегидрогенизации, дегидратации и дегидроксиляции, а также в результате контакта с атмосферной влагой. При этом свойства поверхности формирует набор кислотных и основных центров различной природы.

Кислотные и основные группы Бренstedовского типа формируют молекулы воды и ОН группы разной степени связности.

Используемая технология синтеза, приводит к образованию частиц ксерогеля с гидроксильной поверхностью, природу которой можно описать в терминах кислот и оснований Бренстеда. Полученные данные свидетельствуют о наличии на поверхности как кислотных, так и основных групп, т.е. поверхность наночастиц диоксида циркония является бифункциональной. Это согласуется с данными полученными для микронных порошков других оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ )



**Рис. 1.** Логарифмическая зависимость количества активных центров ( $g$ ) на поверхности нанопорошков моноклинного  $\text{ZrO}_2$  от температуры: кислотных а)  $pK_a = -0,29$ ; б)  $pK_a = 3,46$ ; в) основных  $pK_a = 12,8$

[7–9] Отметим, что оксидные системы содержат широкий спектр активных центров разной силы, для оценки которой будем использовать величину  $pK_a$ , т.е. отрицательный логарифм константы диссоциации индикаторов, ионизирующихся около этих центров. В этой работе мы остановимся лишь на рассмотрении сильных кислотных и сильных основных центров, и хотя такое рассмотрение не является полным при описании эволюции кислотно-основного равновесия на поверхности в условиях нагрева, оно все же позволяет получить качественную оценку изменений состояния поверхности в зависимости от температурных условий.

Общее количество сильных активных центров (кислотных  $pK_a = -0,29$  и  $pK_a = 3,46$ ; основных  $pK_a = 12,8$ ) на поверхности частиц ксерогеля практически не зависит от природы соли, используемой при осаждении, и составляет  $3,66 \cdot 10^{-6}$  и  $3,34 \cdot 10^{-6}$  моль/г для оксонитратной или оксохлоридной соли соответственно. Отметим, что соотношение количества бренстедовских сильных кислотных и бренстедовских сильных основных центров на поверхности частиц ксерогеля обеих систем чуть больше единицы, что свидетельствует о преобладании кислотных свойств поверхности.

Отжиг ксерогеля в диапазоне температур  $100\text{--}1000^\circ\text{C}$  приводит к немонотонному изменению количества активных центров с  $pK_a = -0,29$ ,  $3,46$  и  $12,8$  от температуры для нанопорошков, синтезированных из обеих солей и характер их изменения подобен, см. рис. 1.

Вместе с тем изменение кислотно-основного состояния на поверхности, качественно описываемое соотношением количества кислотных ( $pK_a = -0,29$ ,  $3,46$ ) и основных ( $pK_a = 12,8$ ) центров, зависит от типа соли используемой при синтезе нанопорошков. Например, в случае порошков на основе оксохлорида количество

бренстедовских кислотных центров с рКа -0,29 и 3,46 в примерно 3–4 раза больше чем основных центров с рКа 12,8 для всех температур отжига порошка. В случае порошков на основе оксонитратной соли характерное усиление кислотности поверхности при повышении температуры отжига порошка отмечается не для всех температур. Сравнение количества сильных кислотных и основных кислотных центров, в случае порошков с температурами отжига 600 и 850°C, показало, что концентрация центров с рКа -0,29 и +3,46 снижается примерно в три раза по сравнению с основными центрами с рКа=+12,8. Для остальных температур отжига сохраняется преобладание концентрации сильных активных центров над сильными основными центрами на поверхности оксида. Это существенное отличие в эволюции этих двух систем требует дополнительных исследований, и в рамках проведенных исследований не объяснено. Однако, говорить об инверсии состояния поверхности для этих двух порошков на основании только этих данных представляется маловероятным, поскольку, на поверхности оксидов, отожженных при 600 и 850°C, возможно формирование бренстедовских кислотных центров меньшей силы, которые могут давать существенный вклад в концентрацию кислотных центров.

Отметим также, что слабые кислотные центры бренстедовского типа могут быть также образованы молекулами воды, адсорбированными на катионах металла или кислородных вакансиях на поверхности оксида. Согласно данным ЭПР поверхность исследованных оксидов содержит парамагнитные центры  $Zr^{3+}$  в концентрациях порядка  $2 \cdot 10^{-14}$  спин/мг. Как видно, оцененное количество парамагнитных центров значительно меньше концентрации кислотных центров бренстедовского типа. Это свидетельствует о большем вкладе последних в кислотные свойства поверхности.

Таким образом, природа прекурсора и условия формирования системы на основе диоксида циркония определяют гидроксilaцию ее поверхности. При этом, ОН группы и молекулы воды, на поверхности в зависимости от окружения могут образовывать активные центры бренстедовского типа, которые обуславливают бифункциональность поверхности. Показано немонокотное изменение концентрации сильных кислотных и основных центров в зависимости от температуры отжига порошка. На основании сравнения данных ЭПР и спектрофотометрии показано, что основной вклад в кислотно-основное состояние поверхности вносят активные центры, образованные связанными на поверхности ОН группами, тогда как вклад адсорбированной на поверхности воды менее значим.

### Литература

1. Ishizaki K., Komarneni S., Nauko M. Porous Materials Process Technology and Applications. London: Kluwer, 1998.
2. Xin-Mei Liu, G.Q. Lu, Zi-Feng Yan Applied Catalysis A: General, 2005. — V. 279. — 241–245.
3. Croot Zevert W.T. M., Winnubst A.I.A., Theunissen G.S.A.M., Burggraat A.I. // J. Mater. Science, 1990. — V. 25. — 3449–3453.
4. Дистлер Г.И. // Поверхностные силы в твердых пленках и устойчивость коллоидов: V конф. По поверхностным силам, 1974г.: сб. докладов. — М.: Наука, 1974. — С. 273–285.
5. Нечипоренко А.П. // ЖОХ, 1985. — Т. 55, Вып. 2. — С. 244–253.
6. Tanaka I., Suzuki N., Ono Y., Koishi M.// Cement and Concrete Research, 1999. — Vol. 29, No 4. — P. 553–560.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания/ Танабе К. перевод с англ. А.А. Кубасова, Б.В. Романовского. — М.: Мир, 1973. — 183 с.
8. Зарко В.И., Сивлов Е.Г., Козуб Г.М., Чуйко А.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки, 1985. — № 9. — С. 37–40.
9. Сивлов Е.Г., Васильев Н.Г.// ТЭХ, 1985. — № 2. — С. 240–244.

© Пещерова Н.А., Горбань О.А., Горбань С.В., 2010

Поступила в редакцию 12.12.2009 г.