

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6.183+547.362

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГИДРАТНОГО ПОКРОВА ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

П. СТАЩУК, А. ДОМБРОВСКИ, Р. Д. ГАЙБАКЯН,
М. ЯРОНЕЦ и Т. Г. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Институт химии Люблинского университета им. М. К. Склодовской, Польша

Поступило 22 V 1991

Исследованы физико-химические свойства гидратного покрова поверхностей модифицированных и немодифицированных образцов оксида алюминия дериватографическим и порометрическим методами. Установлено существование на поверхностях образцов нескольких видов слоев воды, которая десорбируется ступенчато в разных температурных интервалах. Показано, что модифицирование оксида алюминия азотной кислотой и гидроксидом натрия уменьшает средний диаметр пор и удельную поверхность. Модифицирование уксусной кислотой приводит к увеличению удельной поверхности.

Табл. 3, библ. ссылок 15.

Исследования адсорбционных свойств оксида алюминия проведены многими авторами [1—6], и он квалифицирован как типичный специфический адсорбент 2-го типа [1].

Известно, что адсорбционные свойства оксида алюминия связаны как с гидратно-гидроксильным покровом, так и с поверхностными люксовскими и бренстедовскими кислотными центрами [2—6]. Достаточно хорошо изучены характер и свойства активных центров частично дегидроксилированного (термообработка в интервале 300—500°) оксида алюминия [2]. Однако адсорбционные свойства Al_2O_3 , используемого в качестве адсорбента в хроматографии, и в частности тонкослойной, во многом зависят от гидратно-гидроксильного покрова поверхности [8]. С другой стороны, модификация и обработка разными модификаторами оксида алюминия могут влиять как на гидратный покров образца, так и на его текстурные параметры, такие, как удельная поверхность ($S_{уд.}$), средний диаметр пор (R) и т. д. С этой точки зрения представляют интерес исследования физико-химических свойств гидратного покрова модифицированных и немодифицированных образцов оксида алюминия, смоченных водой.

Термодесорбция воды с поверхности оксида алюминия проведена в динамических и квази-изотермических условиях на дериватографе «Q-1500 Д» фирмы «МОМ» (Венгрия). При динамическом методе пробы весом 1,5 г, смоченные дистиллированной водой до полного насыщения, нагревали в температурном интервале 20—150° со скоростью нагрева 1,25°/мин, а при квази-изотермическом ре-

жиге—со скоростью $6^\circ/\text{мин}$. При фазовых переходах поддерживалась постоянная температура до их полного прекращения.

Определения текстурных параметров проведены на основе изотерм адсорбции азота при -196° по стандартному методу БЭТ [7]. Изотермы адсорбции определены объемным методом на приборе «Сорптомат» фирмы «Карло Эрба» (T . пред. обр. = 500°).

Для исследований применялись следующие немодифицированные образцы оксида алюминия: «0»—«стандартный», «1»—«нейтральный» (чешского производства), «2»—«для хроматографии» (СССР), и модифицированные: «3»— $4M-NaOH$, «4»— $4M-HNO_3$, «5»— $15M-CH_3COOH$. Методика модифицирования полностью приведена в работе [8—10]. В таблицах номера соответствуют номерам образцов.

Результаты дифференциального термического анализа в двух режимах работы приведены в табл. 1 и 2. Десорбция воды происходит при разных температурах, начиная от 90 до 200° ступенчато. Эти данные указывают на то, что на поверхностях модифицированных и немодифицированных образцов Al_2O_3 существуют адсорбированные молекулы воды с различными энергетическими состояниями, удаляющиеся от поверхности при разных температурах десорбции. Для полного представления процесса термодесорбции гидратного покрова образцов Al_2O_3 в табл. 1, кроме температур соответствующих пиков или перегибов, приведены количества воды, оставшейся в образце при температуре, соответствующей данному пику (a), полное количество воды, десорбированной из пробы (a_0), масса пробы после высушивания (m_c), а также число монослоев (n), рассчитанное в предположении гомогенного покрытия поверхности молекулами воды, принимая, что одна молекула занимает площадь, равную $7,06 \text{ \AA}^2$.

Результаты измерений термодесорбции воды в квази-изотермическом режиме (табл. 2) показывают существование трех характерных перегибов, соответствующих удалению воды, для всех исследуемых образцов. Однако температуры ниже температур соответствующих пиков в динамическом режиме. Это связано с тем, что в динамическом режиме температура непрерывно поднимается и не зависит от конца процесса десорбции воды данного типа. Детальный анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что точки перегибов на кривых, полученных двумя методами, могут быть скоррелированы между собой, если рассматривать количество воды образца и число монослоев (n) соответствующих пиков.

Вышеуказанные результаты термодесорбции воды с поверхности оксида алюминия могут быть объяснены следующим образом. Первым этапом процесса десорбции является выпаривание избытка воды объемной фазы, который остался при его смачивании. Это при температурах ниже 100° . До $T = 107^\circ$ (пик первый) десорбируется вода, заполняющая мезопоры и капилляры, а также физически адсорбированная на поверхности. Данное предположение подтверждается линейной зависимостью n воды (первый пик) от значения среднего радиуса пор (R) (табл. 3). Изменение свойств данного типа воды

вызвано влиянием адсорбционных сил стенок капилляров, индуцированием поверхностью твердого тела более отдаленных структур воды [11—13] и воздействием на эту поверхность, с одной стороны, объемной воды, с другой—связанной.

Третьим этапом является десорбция наиболее сильно связанных с поверхностью молекул воды, удаляющихся при 120° (пик II, табл. 1 и 2). Количество воды, находящейся на поверхности, соответствующей пику III (табл. 2), соответствует количеству воды, адсорбированной из газовой фазы при температуре 20° [14, 15]. Удаление этой воды (1—2 стат. монослоев) требует значительной затраты энергии и происходит до 143°. В конце процесса десорбируется вода, химически связанная с поверхностными ионами. Приведенные данные ступенчатой термодесорбции воды подтверждают модели трехзонной структуры поверхностного гидратного покрова [11, 12].

Таблица 1

Данные термодесорбции воды из поверхности образцов Al_2O_3 , полученные дериватографическим методом в динамическом режиме

Параметры	Образцы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
m_e , мг	754	774	6,58	752	776	776
a_e , ммоль/г	60,54	70,05	77,14	62,65	61,85	60,42
a_c , н	31,8	23,3	19,7	33,4	31,1	25,4
T_k , °C	158	195	181	166,5	172	157
Пик I						
a , ммоль/г	43,62	39,0	49,54	40,78	42,09	38,08
a , н	21,5	12,5	12,7	21,8	21,2	16,0
T_I , °C	94	106	97	96	98	100
Пик II						
a , ммоль/г	18,27	14,9	16,6	15,37	17,18	17,75
a , н	9,0	4,9	4,25	8,2	8,6	7,5
T_{II} , °C	106	111	108	115	113	109
Пик III						
a , ммоль/г	12,08	6,89	8,49	8,86	9,16	11,45
a , н	6,0	2,3	2,2	4,7	4,6	4,8
T_{III} , °C	113	125	120	122,5	123	106
Пик IV						
a , ммоль/г	—	2,58	—	3,15	—	—
a , н	—	0,9	—	1,6	—	—
T_{IV} , °C	—	146	—	159	—	—

Как отмечалось ранее, на адсорбционные свойства и образование гидратного покрова особое влияние оказывает пористая структура Al_2O_3 [2]. В связи с этим интересно было рассмотреть изменение текстурных параметров образцов оксида алюминия после модификации. Были определены удельная поверхность ($S_{уд.}$), размер и

объем пор всех шести исследуемых образцов (табл. 3). Измерения проводились на основании адсорбции и десорбции азота. Из изотерм адсорбции были определены логарифмические распределения объемов пор по их эффективным радиусам. Из этих данных следует, что распределение объемов пор по размерам только для образца «О», является бимодальным. В случае остальных образцов распределение объемов пор является мономодальным. Кривые образца «2» как для адсорбции, так и для десорбции размыты, что связано с диффузионными эффектами, протекающими при адсорбции азота на поверхности данного Al_2O_3 [2].

Таблица 2

Данные термодесорбции воды с поверхности образцов Al_2O_3 ,
полученные дериватографическим методом в квази-
изотермическом режиме

Параметры	Образцы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
m_e , мг	398	522	428	456	505	471
a_e , ммоль/г	82,63	56,19	66,46	61,4	55,33	61,8
a_c , п	40,7	18,7	17,0	32,7	27,8	26,0
T_k , °C	140	156	155	136	150	145
Перегиб I						
a , ммоль/г	51,93	48,3	47,25	44,83	39,96	40,1
a , п	25,6	16,0	12,1	23,9	20,1	16,9
T_I , °C	108,5	109	108	107,5	107,5	109
Перегиб II						
a ; ммоль/г	14,52	11,92	12,46	13,64	14,93	15,09
a , п	7,2	4,0	3,2	7,3	7,5	6,4
T_{II} , °C	110	110	109	112	113	110
Перегиб III						
a , ммоль/г	3,9	2,98	4,15	3,41	5,71	4,72
a , п	1,9	1,0	1,1	1,8	2,9	2,0
T_{III} , °C	121	130,5	130	141,5	126	121,5

Таблица 3

Значения удельной поверхности и диаметров пор поверхностей
модифицированных (3—5) и немодифицированных (0—2) образцов Al_2O_3

Параметры	Образцы					
	.0°	.1°	.2°	.3°	.4°	.5°
a_m , N_2 ммоль/г	297,4	206,1	187,9	175,4	175,1	199,5
$S_{уд}$, m^2/g	86,5	128	166,5	79,9	84,1	101,2
R , Å	71,5	36,4	27,0	54,2	59,4	55,9

a_m — максимальная адсорбция азота; $S_{уд}$ — удельная поверхность; R — средний радиус пор.

Из данных табл. 3 следует, что средний диаметр пор образца «0» является самым большим (71,5 Å). Это мезопоры, в которых при малых значениях P/P_0 адсорбция увеличивается в небольшой степени, а петля гистерезиса начинается при значении P/P_0 порядка 0,4—0,5.

Модификация поверхности оксида алюминия образца «0» с помощью NaOH , HNO_3 и CH_3COOH практически не влияет на форму полученных кривых распределения объемов пор. Модифицирование приводит к уменьшению диаметров пор, при этом $S_{\text{уд}}$ уменьшается при обработке NaOH и HNO_3 и увеличивается при обработке уксусной кислотой (табл. 3).

На основании проведенных исследований можно заключить, что на поверхностях модифицированных и немодифицированных образцов Al_2O_3 , смоченных избытком воды, существуют гидратные покровы, имеющие трехзонные структуры. Гидратный покров состоит из молекул воды, находящихся в разных зонах: а) расположенных в ближней зоне поверхности, сильно связанных с ней и десорбирующихся при высоких температурах; б) расположенных в так называемой переходной зоне, главным образом, в порах; они имеют модифицированную структуру, обусловленную воздействием молекул воды, находящихся на более далеких расстояниях, и поверхностных сил в капиллярах. Энергетическое состояние этой зоны является средним между состояниями поверхностной и объемной воды; в) находящихся в конденсированном состоянии.

Модификация образцов оксида алюминия «0» не меняет его бимодальную характеристику распределения объемов пор по размерам, уменьшает размер пор и изменяет $S_{\text{уд}}$: уменьшает в случае модификации NaOH и HNO_3 и увеличивает в случае уксусной кислоты.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՏԻՋԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

I. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ՋՐԱՑԻՆ ԲԱՂԱՆՔՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՋԵՐԵՆՏՐԱՎՋԵՐՄԱՑԻՆ ԱՆԱԼԻՋԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Գ. ՍՏԱՇԶՈՒԿ, Ա. ԴՈՄԲՐՈՎՍԿԻ, Ռ. Դ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ,
Մ. ՑԱՐՈՆՅԵ Լ Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված (NaOH , HNO_3 , CH_3COOH) և չմոդիֆիկացված մակերեսային չրային թաղանթների հատկությունները ջերմային անալիզի և ծակոտկենաչափության մեթոդներով: Ցույց է տրված, որ թորած չրի ավելցուկում քրջված նմուշների մակերեսներին առկա են տարբեր բնույթի չրեր, որոնք դեսորբվում են աստիճանաբար, տարբեր ջերմաստիճաններում: Ապացուցված է, որ ազոտական թթվով և նադրիումի հիդրոքսիդով մոդիֆիկացումը բերում է խոռոչների միջին տրամագծի և տեսակարար մակերեսի փոքրացմանը, իսկ քացախաթթվի մշակումը՝ տեսակարար մակերեսի մեծացմանը:

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED Al_2O_3 SURFACES

I. STUDY OF THE PROPERTIES OF Al_2O_3 AQUEOUS FILMS BY DIFFERENTIAL THERMIC ANALYSIS METHOD

P. STASHCHOUK, A. DOMBROWSKI, R. D. GAYBAKIAN, M. YARONETS
and G. G. GRIGORIAN

After modification of Al_2O_3 aqueous films by HNO_3 , $NaOH$ and CH_3COOH their surface properties have been studied by thermic analysis method and measuring porous sizes. It has been established that when Al_2O_3 is modified by HNO_3 or $NaOH$ the mean pore diameter and the specific surface (SS) are diminishing. In the case when CH_3COOH is used SS is increasing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kistelew A. W. — Disc. Faraday Soc., 1965, v. 40, p. 205.
2. Oscik J. — Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
3. Peri J. B. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 211.
4. Folckhardt B. D., Leith I. R., Pinck R. C. — Trans Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 542.
5. Borello E., Gatta G. D., Fubini B., Morterra C., Venturello B. — J. of Catalysis, 1974, v. 35, p. 1.
6. Everett D. H., Podoll R. T. — Colloid Sci., 1979, v. 3, p. 63.
7. Staszczuk P. — J. Thermal Anal., 1984, v. 29, p. 217.
8. Гайбалян Д. С., Харито Е. Б., Гайбалян Р. Д. — Теория и практ. сорбция процессов. Воронеж, ВГУ, 1991, вып. 22, с. 119.
9. Гайбалян Р. С. — Уч. зап. ЕГУ, ХН, 1991, № 1, с. 76.
10. Гайбалян Д. С., Гайбалян Р. Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 11, с. 697.
11. Drost-Hansen W. — Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 647.
12. Drost-Hansen W. — Ind. Eng. Chem., 1969, v. 61, p. 10.
13. Peschel G., Belouschek P. — IX-th European Chemistry of Interface Conference, Zakopane, 1986. Materials Science Forum.
14. Staszczuk P., Bilinski B. — Thermochimica Acta, 1987, v. 122, p. 363.
15. Staszczuk P., Bilinski B. — Thermal. Anal., 1987, v. 32, p. 1457.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 168—173 (1992 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.5:666:183.7

ПЕРЕРАБОТКА АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В БРИКЕТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

А. А. ВАРУЖАНЯН, Г. Г. МАНУКЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1991

Исследовано влияние механической и тепловой обработки на процесс получения брикетов из тонкодисперсного аморфного диоксида кремния. Показано, что