

0-763217

На правах рукописи



**Иконникова Ксения Владимировна**

**Влияние структурных параметров  
оксида алюминия различной модификации  
на кислотно-основные свойства его поверхности**

**02.00.04 – физическая химия**

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Кемерово - 2007**

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» на кафедре химии общеобразовательного факультета

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Саркисов Юрий Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, профессор

Суровой Эдуард Павлович  
Черкасова Татьяна Григорьевна

Ведущая организация:

Алтайский государственный университет

Защита диссертации состоится «25» мая 2007 г. в 10.<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при Кемеровском государственном университете по адресу: 650043, Россия, Кемерово, ул. Красная, 6

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ

Автореферат разослан «24» апреля 2007

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000332039

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.088.03  
доктор химических наук, профессор

Кагакин Е.И.

### Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Оксид алюминия находит широкое применение в различных областях науки и техники. На его основе изготавливаются катализаторы, сорбенты, керамические, вяжущие и др. материалы специального назначения. Разнообразие функциональных возможностей оксида алюминия определяется его полиморфизмом и широким спектром поверхностных свойств. Выявление закономерностей в цепочке «состав – структура – поверхностные свойства» стало возможно с развитием методов гидролитической адсорбции и адсорбции индикаторов Гаммета. Моделирование процессов формирования единичных поверхностных функционалов и разработка алгоритма их кислотно-основных параметров будет способствовать выявлению механизма зависимости кислотно-основных свойств от структурных характеристик и химического состава оксида алюминия. Это позволит не только управлять свойствами  $Al_2O_3$ , но и расширить область его применения, выбрать стратегию технологических регламентов изготовления изделий на его основе, что является актуальной задачей науки и практики.

Настоящее исследование выполнено по тематическим планам Томского государственного архитектурно-строительного университета (ТГАСУ) и договорных работ с Санкт-Петербургским государственным университетом (№ 40/21 – 459/ № 4206н от 01.11.2004 г.), а также при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (конкурс научно-исследовательских работ аспирантов, грант А 04-2.11-737 от 25.10.2004 г.) и Томского регионального некоммерческого фонда «Инновационно-технологический центр» (конкурс проектов молодых ученых, грант № 431 от 12.11.2002 г.).

**Цель работы** состоит в определении кислотно-основных свойств поверхности и структурных характеристик порошкообразного оксида алюминия различной модификации; разработке модели формирования функционалов определенного состава и заряда, а также алгоритма расчета их кислотной силы ( $pK_{a_i}$ ) и кислотности среды ( $pH_i$ ).

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- изучение состава и структуры промышленных образцов оксида алюминия методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа,
- исследование меры кислотности поверхности ( $pH_{\text{ТНЗ}}$  и  $pH_{\text{ИЭТ}}$ ), а также распределения на поверхности кислотно-основных центров по силе ( $pK_{a_i}$ ) и интенсивности ( $J, \%$ ) адсорбционно-химическими методами ( $pH$ -метрия, адсорбция индикаторов Гаммета),
- установление закономерностей изменения меры кислотности поверхности, а также кислотной силы и интенсивности единичных поверхностных центров от структуры и потери массы при прокаливании ( $\Delta m, \text{мас. } \%$ ) исследуемых образцов,
- разработка модели формирования поверхностных функционалов определенного состава и заряда на основе современных представлений о природе поверхностных центров,
- разработка алгоритма расчета кислотной силы поверхностных функционалов ( $pK_{a_i}$ ) и кислотности среды ( $pH_i$ ) на основе детерминированных соотношений фундаментальных параметров атомов и ионов.

#### Научная новизна.

• Экспериментально показано различие исследованных модификаций  $Al_2O_3$  по набору центров кислотной силы  $pK_{a_i}$ , отражающее механизм формирования гидратно-гидроксильного покрова. Показано, что для  $\alpha-Al_2O_3$  адсорбция молекул воды протекает по молекулярному механизму, а для  $\gamma-Al_2O_3$  и  $\delta-Al_2O_3$  – по диссоциативному механизму, что обусловлено различием в кислотной силе льюисовских и бренстедовских центров.

• Установлена зависимость меры кислотности поверхности ( $pH_{\text{ТНЗ}}$ ), а также кислотной силы ( $pK_{a_i}$ ) и интенсивности ( $J, \%$ ) единичных центров от потери массы при прокаливании ( $\Delta m, \text{мас. } \%$ ). Зависимость отражает содержание воды в структуре различных модификаций оксида алюминия (« $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ », где  $0 < n < 0,7$ ). Показано, что кислотные и основно-основные параметры в рассматриваемых

структурах  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяются скачкообразно, а при сочетании этих структур – линейно, что не противоречит закономерностям диаграммы «состав – свойство».

• Впервые гидролитическая модель формирования гидроксокомплексов использована и развита для описания гомологических рядов мономерных гидроксоаквакомплексов алюминия окта-, пента- и тетракоординации. Установлено новое соотношение размерных (радиусы) и энергетических (потенциалы ионизации и сродство к электрону) параметров ионов в гидроксоаквакомплексах алюминия, позволяющее рассчитать константы равновесия и продуктов реакции мономерного гидролиза аквагидратированного катиона алюминия ( $\text{pK}_{\text{a}_i}$ ,  $\text{pH}_i$ ).

#### Практическая значимость исследований.

Предложенная гидролитическая модель формирования поверхностных функционалов определенного состава и заряда, а также алгоритм расчета их кислотно-основных параметров позволяет:

- объяснить закономерности изменения кислотной силы центров и меры кислотности поверхности от состава и структуры оксида алюминия различных модификаций,
- спрогнозировать тип кристаллической структуры образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по экспериментально определенному значению  $\text{pH}_{\text{ТЭЗ}}$  ( $\text{pK}_{\text{a}_i}$ ),
- оценить характеристики неустойчивых или технически трудно доступных в чистом виде мономерных структур,
- повысить экономический эффект изысканий и научно обосновать возможные области использования материала.

Полученные зависимости позволяют расширить арсенал методов диагностики как объемной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и состояния его поверхности.

Методики оценки кислотности поверхности методом потенциометрии внедрены в три лабораторных практикума ТГУ и ТГАСУ (Томск-2003) и в две научно-исследовательские лаборатории (СГИУ Новокузнецк-2005; ФГНУ НИИЯФ лаборатория радиофармпрепаратов Томск – 2007).

### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Стабильность и индивидуальность набора поверхностных центров определенной кислотно-основной силы ( $pK_{a_i}$ ) для каждой модификации оксида алюминия.
2. Зависимость кислотно-основных параметров ( $pK_{a_i}$  и  $pH_{тнз}$ ) от состава и структуры порошкообразного « $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ » различной модификации при изменении  $0 < n < 0,7$ .
3. Гидролитическая модель образования поверхностных функционалов определенного состава и заряда.
4. Алгоритм расчета параметров кислотности гомологических рядов окта-, пента- и тетракомплексов алюминия.

### **Апробация работы**

I Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2004), Третья Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов». (Черноголовка, 2004), Международные XV и XVII Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2005 и 2007 г.г.), XIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технология» (Томск, 2007).

Всероссийская научно-практическая конференция «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы» (Томск, 2001), II Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), Всероссийская научно-практическая конференция «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2004).

I, II и III региональные научно-практические конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000 -2002), ежегодные конференции в ТГАСУ (2002-2007).

**Публикации** По результатам выполненных исследований опубликовано 7 статей, в том числе четыре - в журналах, рекомендуемых ВАК; 1 учебно-методическое указание; 14 тезисов докладов на Международных, Всероссийских и региональных съездах, школах и конференциях.

**Структура и объем работы** Диссертация изложена на 125 страницах; состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы из 125 наименований; содержит 30 рисунков и 13 таблиц.

*Во введении* обоснована актуальность проблемы; определены цели, задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

*Первая глава* посвящена анализу литературных данных о полиморфизме и функциональных возможностях  $Al_2O_3$ . Освещены теоретические основы наиболее информативных адсорбционно-химических методов определения меры кислотности поверхности ( $pH_{тнз}$  и  $pH_{изт}$ ) и силы кислотно-основных центров ( $pK_a$ ). Рассмотрены причины, вызывающие затруднения при описании кислотно-основных свойств и их использовании в качестве диагностических параметров. Проанализированы преимущества использования модели мономерного гидролиза катионов для описания механизма формирования поверхностных центров определенного заряда и состава. Рассмотрены факторы, определяющие донорно-акцепторные свойства в существующих аналитических выражениях и алгоритмах их расчета.

*Во второй главе* описаны методики проведения экспериментов.

*В третьей-пятой главах* изложены результаты исследований и проведено их обсуждение. Главы посвящены изучению состава и структуры исследуемых образцов  $Al_2O_3$ ; определению силы кислотно-основных центров и меры кислотности поверхности различных модификаций  $Al_2O_3$ ; разработке гидролитической модели формирования поверхностных функционалов и расчету их кислотно-основных параметров; выявлению связи силы и меры кислотности поверхности с составом и структурой объектов исследования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использованы шесть промышленных порошкообразных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разной полиморфной модификации, полученных перекристаллизацией  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При подготовке к экспериментам образцы не подвергались термообработке. Исследование состава и структуры образцов проводилось методами РФА, ИКС и ДТА. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda=1,54056 \cdot 10^{-1}$  нм, Ni-фильтр, скорость съемки 4 град/мин, относительная погрешность  $\pm 5\%$ ). Спектры ИК-поглощения сняты на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 (прессование с KBr, область частот 400–4000  $\text{см}^{-1}$ , точность определения равна  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ ). ДТА проводился на дериватографе Q-1500 (скорость нагрева  $10^0/\text{мин}$  до  $900^\circ\text{C}$  на воздухе; точность определения  $\Delta m$ , мас. %  $= \pm 0,5\%$ , тепловых эффектов  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Удельная поверхность образцов определялась по тепловой десорбции аргона методом БЭТ (относительная погрешность  $\pm 5\%$ ).

Структурная принадлежность подтверждалась потерей массы при прокаливании и тепловыми эффектами; рефлексами дифрактограмм; полосами собственного поглощения с частотами колебаний связи Al—O внутри стабильных анионов  $[\text{AlO}_6]$ ,  $[\text{AlO}_5]$  и  $[\text{AlO}_4]$ ; полосами поглощения деформационных и валентных колебаний гидроксо- и аквагрупп. По результатам исследования образцы представляют собой структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100%),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100%) а также четыре образца смешанных  $\alpha$ - $\delta$ -форм. Характеристики состава, структуры и морфологии образцов представлены в табл. 1. Исследуемые образцы расположены в ряд по уменьшению потери массы при прокаливании ( $\Delta m$ , мас. %), который формально соответствует последовательности полиморфного перехода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из одной модификации в другую согласно схеме  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Кислотно-основные свойства поверхности исследованы двумя независимыми методами: индикаторным и потенциометрическим. Для исследова-

ния отбиралась фракция 63÷100 мкм. Индикаторным методом оценивали силу и концентрацию кислотных центров. Фотоколориметрические результаты адсорбции водных растворов индикаторов Гаммета с  $pK_a^{ind} = -0,29 \div +13,2$  получены на приборе КФК-2 и представлены спектрами РЦА (спектры распределения центров адсорбции зависимостью  $(J, \% = f(pK_a^{ind}))$ , где  $J, \%$  - интенсивность или относительная концентрация центров). Результаты экспериментов показали, что интенсивность стабильных центров практически не изменялась в течение 2, 6, 12 и 24 часов контакта поверхности образцов с растворами индикаторов. (Относительная погрешность определения концентрации адсорбционных центров не превышает 15%). Потенциометрическим методом определена мера кислотности ( $pH_{тнз}$  и  $pH_{итт}$ ). Измерения проводили на иономере ЭВ-74 с парой электродов: стеклянным марки ЭСЛ-47-03 в качестве измерительного и хлоридсеребряным – в качестве вспомогательного. Расхождение значений рН между тремя параллельными определениями (а также при изменении времени контакта 2, 6, 12, 24 часа) равны  $\pm 0.1$  ед. рН; относительная погрешность  $\pm 1.5\%$ .

Таблица 1

Характеристики состава, структуры и текстуры  $Al_2O_3$  различных модификаций

образец	Дифференциально - термический анализ $\Delta t, \text{мас. \%}$					Рентгенофазовый анализ $\text{max } d; 10^{-1} \text{нм}$			ИК-спектроскопический анализ $\nu, \text{см}^{-1}$				Суд. $\text{м}^2/\text{г}$
	20+ 200°C	200+ 400°C	400+ 800°C	800+ 900°C	20+ 900°C	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	$\gamma\text{-}Al_2O_3$	$\delta\text{-}Al_2O_3$	Al—O	$\delta$ АЮН	$\delta$ НОН	$\nu$ НОН	
№1 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ $\gamma=100\%$	6.6	1.0	1.3	1.7	10.6	—	1.394 1.984 2.390 2.810	—	520	—	1450 1620	2880 3000	220
№2 $\alpha^1\text{-}Al_2O_3$ $\delta=28.5\%$	2.9	2.2	1.5	0	6.6	1.373 1.402 1.602 2.082	—	1.394 1.950 2.019 2.455	540, 610, 640	1040 1200	1400+ 1600	2840 3000	50
№3 $\alpha^2\text{-}Al_2O_3$ $\delta=30.0\%$	1.5	1.1	1.1	0	3.7	-/-/-/-	—	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	24
№4 $\alpha^3\text{-}Al_2O_3$ $\delta=35.0\%$	1.2	1.2	0.6	0	3.0	-/-/-/-	—	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	230
№5 $\alpha^4\text{-}Al_2O_3$ $\alpha=82.0\%$	1.0	1.2	0.3	0	2.5	-/-/-/-	—	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	45
№6 $\alpha\text{-}Al_2O_3$ $\alpha=100\%$	0.4	0	0	0	0.4	1.373 1.402 1.602 2.082	—	—	520,560, 590, 630	—	—	—	0.5

Обозначения: — отсутствие полос поглощения в ИК-спектрах и рефлексов на дифрактограммах РФА; -/-/-/- аналогичные данные

## Исследование силы и концентрации кислотно-основных центров поверхности индикаторным методом

Результаты исследования показали, что для каждой модификации ряда  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается характерный спектр РЦА — индивидуальный и стабильный набор центров кислотной силы ( $pK_{a_i}$ ) и интенсивности ( $J, \%$ ).

В ряду  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кислотная сила и интенсивность центров изменяются скачкообразно (через трансформацию в новые центры с большей и меньшей кислотной силой), связаны с потерей массы при прокаливании ( $\Delta m, \text{мас. } \%$ ) и отражают механизм формирования гидратно-гидроксильного покрова.

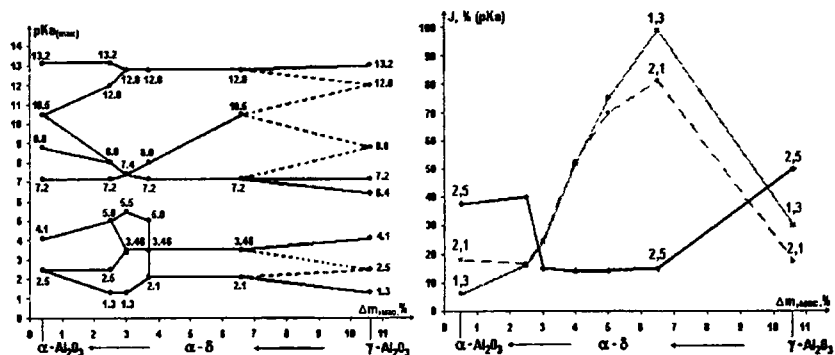
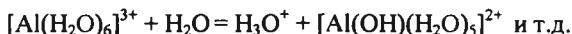


Рис. 1 Изменение силы ( $pK_{a_i}$ ) и интенсивности ( $J, \%$ ) кислотных центров от потери массы при прокаливании до  $900^\circ\text{C}$  ( $\Delta m, \text{мас. } \%$ )

Так, смеси  $\alpha$ - $\delta$ -структур  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отличаются от шпинелеобразной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличением интенсивности центров, появляющихся за счет расщепления  $1.3 \leftarrow 2.1 \leftarrow 2.5 \rightarrow 3.46$ ;  $4.1 \rightarrow 5.5$ ;  $7.2 \leftarrow 8.8 \rightarrow 10.5$  и  $13.2 \rightarrow 12.8 \rightarrow 12.0$  (рис. 1). По данным ДТА в образцах уменьшается содержание физически сорбированной воды, а в ИК-спектрах появляются деформационные колебания ОН-групп (табл. 1). В  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100%) центры с  $pK_a = 2.5, 4.1$  и  $13.2$  проявляются вновь, ИКС и ДТА свидетельствуют о присутствии физически сорбированной воды. Совокупность данных РЦА, ДТА и ИКС указывает на преимущественное гидроксильное покрытие поверхности структуры  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и гидратирование поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В  $\gamma$ -структуре присутствует смешанный механизм.

### Гидролитическая модель образования поверхностных функционалов определенного состава и заряда. Алгоритм расчета констант гидролиза модельных мономерных гидроксоаквакомплексов алюминия

Гипотетическая модель образования поверхностных функционалов  $\gamma$ -,  $\delta$ -и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  определенного состава и заряда основана на ступенчатой протолитической реакции гидролиза мономерного катиона алюминия, акватированного в соответствии с координацией по кислороду и образующего гомологический ряд мономерных гидроксоаквакомплексов (ГАК)



Образование комплексов с зарядом выше +3 описывается введением в аквакомплекс положительного  $\text{H}^+$ -иона, влияние которого на ближайшее окружение аналогично удалению отрицательного  $\text{OH}^-$ -иона



В результате образуется поверхностный функционал – гидроксоаквакомплекс состава  $[\text{AlO}_m\text{H}_c]^{n\pm}$ , где  $m = \text{const}$  в гомологическом ряду комплексов с  $k_{\text{Al}} = 6, 5, 4$ . Процесс ступенчатой протолитической реакции отражает  $c \neq \text{const}$ .

На базе предложенной модели разработан алгоритм расчета кислотной силы поверхностных функционалов ( $\text{pK}_{a_i}$ ) и кислотности среды ( $\text{pH}_i$ ). Кислотно-основные параметры гидроксоаквакомплекса (КОП [ГАК]<sup>n±</sup>) определяются соотношением энергетических и размерных характеристик всех составляющих геометрически координированной структуры:  $R$ -радиус,  $J$ -потенциал ионизации,  $A$ -средство к электрону:

$$\text{КОП [ГАК]}^{n\pm} = \frac{R \text{Al}^{3+}(k_{\text{Al}})}{R \text{OH}^- \cdot N} (J_{\text{Al}^{3+}} + m A_{\text{O}^{2-}} + c J_{\text{H}^+}) \quad (1)$$

где  $R \text{Al}^{3+}(k_{\text{Al}})$  - радиус центробразующего катиона алюминия при заданном  $k_{\text{Al}}$ , нм

$R \text{OH}^-$  - радиус функциональной  $\text{OH}^-$ -группы, нм

$N$  - переменный множитель, соответствующий:

- координационному числу катиона по кислороду при расчете значений  $\text{pK}_a$  ( $N^{\text{pKa}} = k_{\text{Al}}$ )
- показателю пороговой концентрации устойчивости мономерных комплексов в растворе при расчете  $\text{pH}$  среды ( $N^{\text{pH}} = \text{pC} = 5$ )

$$\text{pK}_{a_i} = 14 - \text{КОП}_{[\text{ГАК}]_i}^{n\pm} \quad (\text{при } N^{\text{pKa}}) \quad \text{pH}_i = 14 - \text{КОП}_{[\text{ГАК}]_i}^{n\pm} \quad (\text{при } N^{\text{pH}}) \quad (2)$$

Расчетные по предложенному алгоритму (гидролитический модельно-структурный анализ - ГМСА) величины  $pK_{a_i}$  и  $pH_i$  единичных комплексов алюминия близки ориентировочным значениям табулированных областей  $pK_{a_i}$  (с погрешностью  $\pm 0.5$  ед.  $pK$ ) и соответствуют  $pH_i$  начала осаждения-растворения  $Al(OH)_3$  (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Табличные и расчетные значения  $pK_{a_i}$  и  $pH_i$  гидроксоаквакомплексов алюминия с  $K_{Al}=6$

Структура комплексов	$pH_i$ начала осаждения - растворения		$pK_{a_i}$ 50% осаждения-растворения	
	табул	расчет	табул	расчет
$[Al(H_2O)_2(H_2O)_4]^{5+}$		-0.2		2.2
$[Al(H_2O)(H_2O)_5]^{4+}$		0.9		3.1
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$		2.0		4.0
$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	3.3	3.1	5.0	4.9
$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$	4.0	4.1	5.5	5.8
$[Al(OH)_3(H_2O)_3]^0$	5.2	5.2	6.0	6.7
$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^{-}$	7.8	6.3	9.4	7.6
$[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-}$		7.4		8.5
$[Al(OH)_6]^{3-}$		8.5		9.4
$[AlO_2(OH)(H_2O)]^{-}$		9.6		10.3
$[AlO_4(H_2O)_2]^{2-}$		10.7		11.2

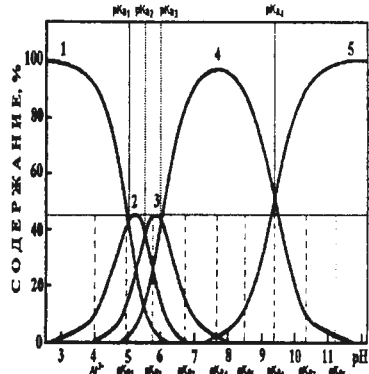


Рис. 2 Диаграмма распределения гидроксокомплексов алюминия в зависимости от  $pH$  раствора:  
1 -  $Al^{3+}$  2 -  $AlOH^{2+}$  3 -  $Al(OH)_2^{+}$  4 -  $Al(OH)_3^0$  5 -  $Al(OH)_4^{-}$

### Соответствие экспериментальных результатов РЦА, ДТА и ИКС расчетным параметрам модельных поверхностных функционалов

Модельные поверхностные функционалы определенного состава, заряда и кислотной силы послужили основой для объяснения спектров РЦА. Так, трансформация центров  $pK_{a_i}=12.0 \rightarrow 12.8 \rightarrow 13.2$  в ряду образцов  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  объясняется, исходя из состава поверхностных функционалов с аналогичными расчетными значениями  $pK_{a_i}$ , последовательным удалением воды и  $OH$ -групп согласно схеме, представленной в табл. 3. Протекание процессов в этом направлении подтверждается уменьшением содержания

прочносвязанной воды по данным ДТА, появлением структурных ОН-групп в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и их исчезновением в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по результатам ИКС.

Таблица 3

Параметры, характеризующие формальный переход структур  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 $[\text{AlO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-} - \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{AlO}_3(\text{OH})]^{4-} - \text{OH}^- \rightarrow [\text{AlO}_3(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$

образец	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
координационное число (кч <sub>Al</sub> )	5	4	6
состав и заряд комплекса (ГМСА)	$[\text{AlO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$	$[\text{AlO}_3(\text{OH})]^{4-}$	$[\text{AlO}_5(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$
pK <sub>d</sub> расчет (ГМСА)	11.4	12.8	13.0
pK <sub>d</sub> эксперимент (РЦА)	12.0	12.8	13.2
$\Delta m$ , мас. % >200°C (ДТА)	4.0%	3.7%	0%
$\Delta m$ , мас. % >800°C (ДТА)	1.7%	0%	0%
$\nu$ $\delta$ НОН, см <sup>-1</sup> (ИКС)	1450 и 1620	1400 и 1600	—
$\nu$ валент. НОН, см <sup>-1</sup> (ИКС)	2880 и 3000	2840 и 3000	—
$\nu$ $\delta$ Al-OH, см <sup>-1</sup> (ИКС)	—	1040 и 1200	—

### Определение меры кислотности поверхности (pH<sub>Гнз</sub> и pH<sub>Гнт</sub>) потенциометрическим методом

Метод гидrolитической адсорбции позволяет в единичном эксперименте получить целый ряд новых кислотно-основных параметров системы «Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — вода»: оценить величину обменной способности; выявить моно- или полифункциональность поверхности; определить две константы изосостояния поверхности (изоадсорбционное - pH<sub>Гнз</sub> и изоэлектрическое - pH<sub>Гнт</sub>). Условия достижения этих состояний различны и подходы их экспериментальной оценки также различаются. Оба подхода реализованы в работе.

Условием определения pH<sub>Гнз</sub> является строгое выполнение равенства (Гн' = Гон'). Для этого в широком интервале значений начальной кислотности электролита подбирают такое значение pH<sub>0</sub>, при котором избирательное поглощения из раствора ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> равно нулю ( $\pm \Delta \text{pH} = 0$ ). Экспериментально определено, что для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  значения  $\pm \Delta \text{pH} = 0$  достигаются при pH=8.7, 7.4 и 5.0 соответственно (рис. 3).

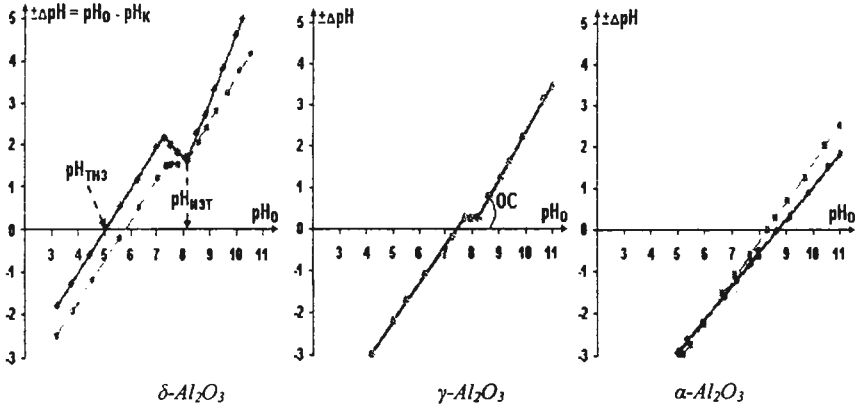


Рис. 3 Гидролитическая адсорбция для образцов  $Al_2O_3$  разной модификации (сплошная линия - для суспензий, пунктирная - для фильтратов)

Из расчетных данных по ГМСА следует (табл. 4), что для «нуль» зарядных комплексов окта-, пента- и тетракоординации близкие значения имеет показатель  $pOH^0$  (8.8, 6.6, 4.3). То есть точка нулевого заряда поверхности соответствует равенству « $pH_{ТНЗ} \approx pOH^0_{\text{расчет}}$ ».

Условием определения  $pH_{ИЗТ}$  является отсутствие разности в абсолютных значениях зарядов сопряженных фаз (жидкой и твердой). Для нахождения  $pH_{ИЗТ}$  потенциометрическим методом используют «нулевой суспензионный эффект» Вичнера-Пальмана: в изоэлектрической точке разница значений pH суспензии и pH фильтрата равна нулю ( $C.Э = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{фильтр}} = 0$ ). Экспериментально определено (рис. 3), что для  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  и  $\delta-Al_2O_3$  значения  $pH_{ИЗТ} = 6.7, 7.4$  и  $8.3$ . Из расчетных данных по ГМСА следует (табл. 4), что для «нуль» зарядных комплексов окта-, пента- и тетракоординации близкие значения имеет показатель  $pK_a^0$  (6.7, 7.4 и 8.7). То есть изоэлектрическая точка поверхности соответствует равенству « $pH_{ИЗТ} \approx pK_a^0_{\text{расчет}}$ ».

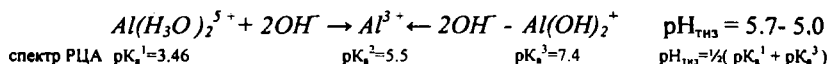
В ходе эксперимента можно фиксировать изменение кислотности суспензии во времени и следить за быстрыми взаимодействиями жидкости с фазой твердого тела, электрически заряженной по  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионам.

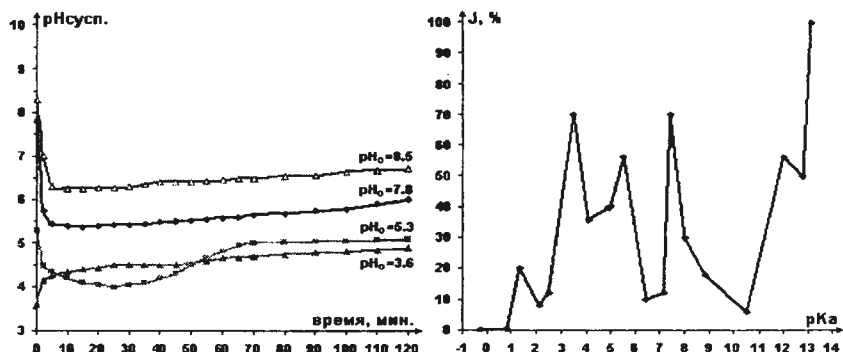
Таблица 4

Расчетные значения кислотной силы ( $pK_{a_i}$ ) и кислотности среды ( $pH_i$ ) поверхностных функционалов алюминия с различным  $k_{чAl}$  (данные ГМСА)

гидроксоаквакомплекс - функционал	$k_{чAl}$		Кислотная сила функционалов		Кислотность среды	
	6	0,61	$RAl^{-3} \cdot 10^{-1}$ , нМ		$pOH_i$	$pH_i$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$				$pK_{b_i}$		
$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$				$pK_{a_i}$		
$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$						
$[Al(OH)_3(H_2O)_3]^0$						
$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$						
$[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-}$						
$[Al(OH)_6]^{3-}$						
	5	0,56				
$[Al(H_2O)_5]^{3+}$						
$[Al(OH)(H_2O)_4]^{2+}$						
$[Al(OH)_2(H_2O)_3]^+$						
$[Al(OH)_3(H_2O)_2]^0$						
$[Al(OH)_4(H_2O)]^-$						
$[Al(OH)_5]^{2-}$						
$[AlO_5H_4]^{3-}$						
	4	0,47				
$[Al(H_2O)_4]^{3+}$						
$[Al(OH)(H_2O)_3]^{2+}$						
$[Al(OH)_2(H_2O)_2]^+$						
$[Al(OH)_3(H_2O)]^0$						
$[Al(OH)_4]^-$						
$[AlO_2(OH)(H_2O)]^{2-}$						
$[AlO_2(OH)_2]^{3-}$						

В таком варианте  $pH_{ТНЗ}$  определяется как полусумма значений  $pK_{a_i}$  двух близлежащих наиболее сильных центров. Так, сравнение данных потенциометрического (рис. 4«а») и индикаторного (рис. 4«б») методов показывает, что кинетика кислотности суспензии  $\delta-Al_2O_3$  при  $pH_0 H_2O \approx pK_{a_{центра}} = 3.6, 5.3, 7.8$  отражает протекание процесса гидролитической адсорбции следующей схемой:



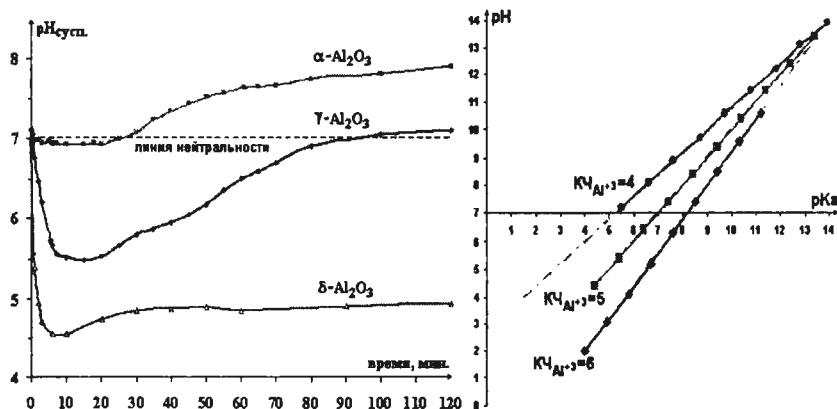


а) кинетика кислотности суспензии

б) спектр РЦА

Рис. 4 Изменение кислотности среды и кислотной силы поверхностных центров для  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{pH}_{0,н.о} \approx \text{pK}_{a, \text{центры}} - 3.6, 5.3, 7.8, 8.5$ )

Различия образцов по кислотности суспензии проявляются резко в первые 5-10 минут контакта и обусловлены быстрыми процессами релаксации единичных поверхностных центров. Значения pH суспензии через 2 часа контакта отражают медленно протекающие процессы растворения, гидратации и гидролиза катионов алюминия, сглажены и близки к значениям  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Увеличение времени контакта  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с водой более 2-х часов практически не влияет на результаты измерений.



а) эксперимент по кинетике кислотности суспензии

б) расчет по ГМСА

Рис. 5 Изменение кислотности среды и кислотной силы поверхностных центров для различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{pH}_0 = 6.8-7.0$ )

Экспериментальные результаты исследования кинетики суспензии при  $pH_0 = 6.8 \div 7.0$  (в условиях равных возможностей для адсорбции  $H^+$  и  $OH^-$  – ионов) показали, что для  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  и  $\delta-Al_2O_3$  значения  $pH$  суспензии через 2 часа контакта = 8.2, 7.2 и 5.2 (рис. 5«а»). Из расчетных данных по ГМСА следует (табл. 4, рис. 5«б»), что в среде кислотностью  $pH_i \approx 7$  аналогичные значения  $pK_{a_i}^{nt}$  (8.2, 7.2 и 5.2) имеют комплексы окта-, пента- и тетраординации с зарядами -2, 0 и +3. То есть точка нулевого заряда поверхности соответствует равенству « $pH_{суп} \approx pK_{a_i}^{nt}$  расчет».

Таким образом, проведенные исследования показывают, что наблюдается симметрия значений « $pH_{изт} = pK_a^0$  расчет» в изоэлектрической точке, а также значений « $pH_{тнз} = pOH^0$  расчет» и « $pH_{суп} = pK_{a_i}^{nt}$  расчет» в точке нулевого заряда.

#### Сопоставление интегральных параметров поверхности и структуры

В качестве интегрального параметра поверхности выбрана точка нулевого заряда ( $pH_{тнз}$ ), а интегрального параметра структуры - потеря массы при прокаливании до  $900^\circ C$  ( $\Delta m$ , мас. %). На диаграмме « $pH_{тнз} - \Delta m$ , мас. %» проявляются фигуративные точки, указывающие на возникновение строго определенной модификации оксида алюминия (рис. 6).

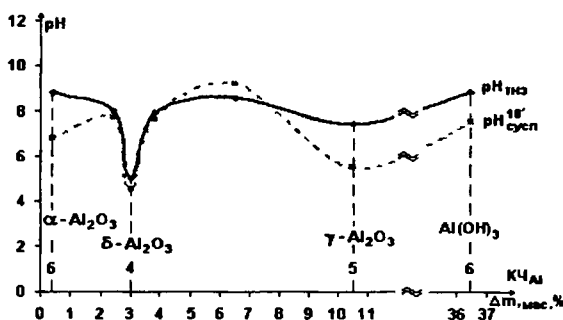


Рис. 6 Диаграмма «состав – свойство» для различных модификаций  $Al_2O_3$

Обнаруженная особенность диаграммы характерна для диаграмм «состав – свойство»: скачкообразное изменение при образовании новой модификации оксида алюминия и линейное – при изменении соотношения в смеси

модификаций. При оценке меры кислотности  $pH_{ТНЗ}$  при единичном значении  $pH_0=6.8\div 7.0$  и величине  $pH$  суспензии через 10 минут ( $pH_{сусп}^{10'}$ ) различия модификаций оксида алюминия проявляются ярче, экспрессность диагностики повышается.

Выявленные в диссертационной работе закономерности формирования поверхностных свойств оксида алюминия различной модификации могут послужить основой для прогнозирования структурных и поверхностных свойств других простых и сложных оксидных систем.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, ИКС и др.) идентифицирована структура ряда промышленных образцов оксида алюминия, из которого в качестве объектов исследования выбраны:  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (100%),  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (100%) и образцы смешанных  $\alpha$ - $\delta$ -форм.
2. Впервые установлена зависимость меры кислотности поверхности ( $pH_{ТНЗ}$ ,  $pH_{сусп.}$ ), а также кислотной силы ( $pK_{a_1}$ ) и интенсивности ( $I$ , %) единичных поверхностных центров от потери массы при прокаливании ( $\Delta m$ , мас.%). Показано, что зависимости подчиняются общему характерному признаку диаграмм «состав – свойство»: скачкообразное изменение при образовании новых модификаций и линейное – при изменении состава их смесей.
3. Впервые предложена гидролитическая модель поверхностных центров определенного состава и заряда и на ее основе разработан алгоритм расчета кислотной силы ( $pK_{a_1}$ ) поверхностных функционалов и кислотности среды ( $pH_s$ ). Показано, что расчетные кислотно-основные показатели модельных поверхностных функционалов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментально определенными значениями  $pK_{a_1}$ ,  $pH_{ТНЗ}$  и  $pH_{изт.}$

**Основные печатные работы, в которых изложен материал диссертации**

1. **Иконникова, К.В. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова // Материаловедение. – 2005. – № 5 – С. 16–19.**
2. **Иконникова, К.В. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова // Техника и технология силикатов. – 2005. – Т.12. – № 1–2. – С. 11–16.**
3. **Иконникова, К.В. Некоторые закономерности изменения констант кислотно-основного равновесия водных растворов амфолитов / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Ю.С. Саркисов // Вестник ТГАСУ. – 2003. – № 2 (8). – С. 217–225.**
4. **Кузнецова, Т.В. Диагностика структурных превращений кремнезема по изменению кислотно-основных свойств его поверхности / Т.В. Кузнецова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Т.С. Минакова // Техника и технология силикатов. – 2003. – Т.10. – № 1–2. – С. 2–12.**
5. **Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности : учебно-методические указания / Сост. К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Т.С. Минакова. – Томск : ТГАСУ, 2003. – 28 с.**
6. **Иконникова, К.В. Особенности диагностики структуры твердых тел по кислотно-основному параметру поверхности / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, Ю.С. Саркисов // Тез. докл. Международного XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Татарстан, Казань, 2003. –Т.1. – С. 361.**
7. **Иконникова, К.В. Диагностика фазовых превращений в силикатных системах / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова // Тез. докл. III Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». – Россия, Черногоровка, 2004. – С. 157.**

- Тез. докл. III Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». – Россия, Черноголовка, 2004. – С. 157.
8. **Иконникова, К.В. Применение экспресс-метода рН-метрии для исследования фазовых превращений в дисперсных материалах / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова // Тез. докл. I Международной школы «Физическое материаловедение». – Россия, Тольятти, 2004. – С. 41.**
  9. **Иконникова, К.В. Прогнозирование рабочих характеристик материала по константам кинетической зависимости рН суспензии / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова // Тез. докл. XV Петербургских чтений по проблемам прочности. – Россия, Санкт-Петербург, 2005. – С. 82.**
  10. **Иконникова, К.В. рН-метрическая диагностика полиморфных модификаций оксида алюминия / К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов, Л.Ф. Иконникова // Тез. докл. XLIV Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». – Россия, Вологда, 2005. – С. 197.**
  11. **Иконникова, К.В. Новый способ расчета констант равновесия реакции гидролиза моноядерных ионов алюминия / К.В. Иконникова // Сб. статей XIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технология». – Томск: ТПУ, 2007. – Т.1. – С. 406–408.**
  12. **Иконникова, К.В. Взаимосвязь тонкой структуры модификаций  $Al_2O_3$  с кислотно-основными спектрами РЦА / К.В. Иконникова // Сб. статей XIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технология». – Томск: ТПУ, 2007. – Т.2. – С. 162–164.**
  13. **Иконникова, К.В. Взаимосвязь рефлексов поверхностных спектров РЦА и структурных спектров РФА на примере модификаций  $Al_2O_3$  / К.В. Иконникова // Тез. докл. XVII Петербургских чтений по проблемам прочности. – Россия, Санкт-Петербург, 2007. – Ч.1.– С. 246–248.**

Подписано в печать 2 апреля 2007 г.

Формат 60x90/16

Заказ № 138

Бумага офсетная, 65 гр/м<sup>2</sup>

Тираж 100

---

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.

634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.



10 =