

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

И.А. Екимова, Т.С. Минакова, В.В. Козик, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов

Исследованы поверхностные свойства оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния. Показано, что метод рН-метрии может быть использован для контроля за состоянием поверхности фторида магния, а именно содержанием в нем кислородных примесей.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды и фториды ЩЗМ и магния интенсивно используются в различных отраслях промышленности и техники.

Повышенный интерес к изучению строения и свойств поверхности оксидов ЩЗМ и магния объясняется как использованием их в качестве кислотно-основных катализаторов, так и тем, что они являются удобной модельной матрицей для моделирования различных структур. Основное их практическое применение в металлургической, цементной и огнеупорной промышленности.

Сочетание низких показателей преломления с высокими коэффициентами дисперсии, прозрачность в широком диапазоне длин волн, механические и теплофизические характеристики, высокая химическая устойчивость делают фториды ЩЗМ и магния уникальным материалом при конструировании оптических приборов, а также при использовании в качестве подложек для катализаторов.

Следует отметить, что наиболее часто фториды ЩЗМ и магния содержат примеси кислорода, что меняет их химические и физические свойства и отражается на технических характеристиках готовой продукции. В связи с этим появляется необходимость сравнительного изучения оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния, комплексного исследования систем $MeO-MeF_2$.

Двойственность природы твердых тел – наличие объема и поверхности – и вытекающие отсюда особенности заставляют разного рода исследователей рассматривать эти факторы во взаимосвязи. Различия в физических и химических свойствах фторидов и оксидов указанных металлов должно проявиться в различии их поверхностных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были промышленные образцы оксидов и фторидов

ЩЗМ и магния (№ 1–7); системы оксид–фторид магния, полученные методом прямого фторирования из оксида магния (№ 5) во фторном электролизере (№ 8–11); системы оксид–фторид магния, полученные при взаимодействии MgO (№ 5) с плавиковой кислотой (№ 12,13).

Удельную поверхность образцов оксидов ЩЗМ и магния определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона на газохроматографической установке. Описание методики приведено в [1]. Относительная погрешность определения составляла 15%.

Удельную поверхность образцов фторидов ЩЗМ и магния определяли методом БЭТ в автоматическом режиме на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020) по низкотемпературной адсорбции азота.

Удельные поверхности для оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния приведены в таблице 1.

Идентификация образцов была проведена рентгенофазовым анализом на дифрактометре XRD–6000 на $CuK\alpha$ -излучении.

Изучение элементного состава поверхности проводилось методом растровой электронной микроскопии на приборе Philips SEM 515 с микроанализатором EDAX ECON IV.

При изучении кислотно-основных свойств использовались методы рН–метрии и адсорбции индикаторов Гаммета. При исследовании общей кислотности поверхности была использована следующая методика рН–метрического изучения порошков: в потенциометрическую ячейку вводили 15 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного электрода одновременно с включением секундомера высыпали навеску (0,1 г.) образца. Суспензия непрерывно перемешивалась с помощью магнитной мешалки.

В индикаторном методе в качестве кислотно-основных индикаторов использовали слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярных и ионных форм которых различается. В качестве растворителей

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

для индикаторов были использованы вода и ДМФА. Методика исследования поверхностной кислотности индикаторным методом подробно описана в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РФА, все исследуемые промышленные образцы фторидов щелочно-земельных металлов (№ 1–4) и оксид магния (№ 5) соответствуют структуре фторидов ЩЗМ и MgO соответственно, содержат фазы MgO и соответствующих фторидов. В оксиде кальция (№ 6) обнаружена также фаза Ca(OH)₂, а для оксида бария (№ 7) – фаза Ba(OH)₂·H₂O. Синтезированные системы MgO–MgF₂ содержат в разных соотношениях две фазы (оксид и фторид магния).

Наиболее простым и быстрым методом исследования кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ является рН-метрический метод. Его использование дает возможность по ходу кинетических кривых и величине рН изоионной точки (рН_{исс}) судить о кислотно-основном состоянии поверхности. Результаты исследования кислотно-основных свойств оксидов и фторидов ЩЗМ и магния, а также синтезированных систем приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Из данных таблицы, а также хода кинетических кривых изменения рН суспензии образцов следует, что поверхность оксидов ЩЗМ является сильноосновной и содержит сильные основные центры. Поверхность фторидов ЩЗМ и синтезированных систем носит в основном слабокислый [CaF₂, SrF₂, BaF₂, MgO–MgF₂ (№ 12), MgO–MgF₂ (№ 13)], слабоосновной [MgF₂ (№ 1)] или основной [MgO–MgF₂ № 8 – 11] характер.

Таким образом, по увеличению основности поверхности образцы можно расположить в следующем порядке: BaF₂, CaF₂, SrF₂, система (№ 12), система (№ 13), MgF₂ (№ 1), системы (№ 8 – 11), образцы MgO, CaO, BaO. Эти данные находятся в соответствии с химическими свойствами фторидов и оксидов ЩЗМ и способом их получения. Анализ литературных данных показал, что довольно большая кислотность фторидов ЩЗМ обусловлена возможностью образования соединений типа MF₂·xHF (причем количество присоединенных молекул HF возрастает с увеличением атомного номера) и (или) наличием остаточных количеств HF, неудаленных в процессе синтеза фторидов.

Таблица 1

Данные по удельной поверхности, кислотно-основным параметрам оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния, систем MgO–MgF₂

MF ₂ ,MO	S _{уд} , м ² /г	pH _{5'}	pH _{10'}	pH _{15'}	pH _{исс}
MgF ₂ (1)	19	6,9	7,2	7,3	7,6
CaF ₂ (2)	6	6,0	5,8	5,6	5,5
SrF ₂ (3)	1	5,6	5,3	5,3	6,0
BaF ₂ (4)	3	5,6	5,7	5,8	5,4
MgO (5)	58	8,9	9,9	9,9	10,4
CaO (6)	24	11,8	12,2	12,3	12,3
BaO (7)	15	12,1	12,3	12,5	12,5
C-ма (8)	-	6,5	6,4	6,3	9,9
C-ма (9)	-	6,3	6,2	6,2	9,6
C-ма (10)	-	6,5	6,4	6,4	8,2
C-ма (11)	-	6,4	6,3	6,2	9,0
C-ма (12)	-	4,7	4,3	4,2	6,4
C-ма (13)	-	5,4	4,8	4,7	6,4

Наряду с рН-метрией был использован индикаторный метод исследования с использованием набора кислотно-основных индикаторов и получены спектры распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния.

Анализ спектров РЦА между собой показал, что спектры фторидов щелочно-земельных металлов значительно богаче, чем спектры оксидов этих металлов. Это связано с наличием разного рода поверхностных групп, главным образом оксидных соединений, так как структуры флюорита (фториды кальция, стронция, бария) и рутила (фторид магния) достаточно рыхлые, содержат пустоты, то есть могут включать в себя избыточные (внедренные) атомы; могут быть дефекты и другого типа вследствие неразличимости ионов F⁻ и O²⁻ (или OH⁻) в твердых фазах.

В таблице 2 приведены данные РФА (содержание фаз) и РЭМ (содержание кислорода, фтора и магния) для образцов MgF₂ (№ 1), MgO (№ 5), MgO–MgF₂ (№ 9).

Использование метода РЭМ позволило зафиксировать присутствие кислорода в промышленном MgF₂ (№ 1) и в тоже время отсутствие фазы оксида магния в нем по данным РФА. Это подтверждает наше предположение о наличии возможных кислородных примесей в решетке фторида магния.

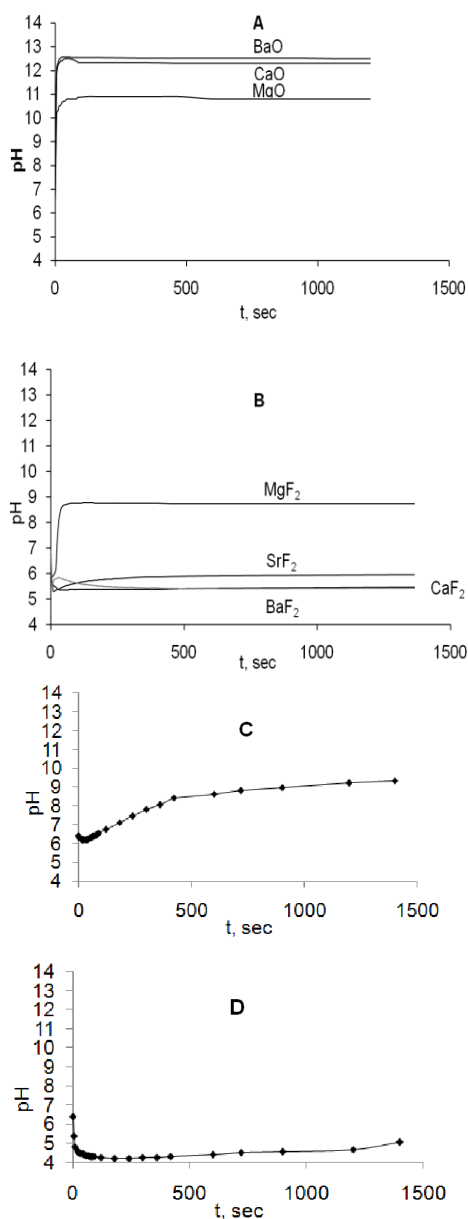


Рисунок 1. Кинетические кривые изменения pH суспензии для промышленных оксидов (А) и фторидов (В) ЩЗМ и магния; синтезированных систем оксид-фторид магния № 9 (С) и № 12 (D) в интервале 0 ÷ 1500 секунд

Как видно из таблиц, при переходе от оксида магния к системам оксид-фторид и затем к фториду изменяется кислотность поверхности. Так, системы, полученные прямым фторированием по поверхностным свойствам ближе к MgO. Образцы, синтезированные из оксида магния (№ 5) при взаимодействии с HF, сходны с фторидом магния. Таким образом, метод pH-метрии может быть использован для контроля за состоянием поверхности

фторида магния, а именно содержанием в нем кислородных примесей.

Таблица 2

Данные по содержанию фаз в об. % из РФА и элементов кислорода, фтора и магния в вес. % из метода РЭМ промышленных образцов оксида и фторида магния и системы MgO–MgF₂ (№ 9), полученной методом прямого фторирования

Образец	MgF ₂ (1)	MgO (5)	С-ма (9)
Содер. MgO, об. %	-	100	92,1
Содер. MgF ₂ , об. %	100	-	7,9
Wt(O), %	2,66	38,28	37,40
Wt(F), %	52,82	-	5,08
Wt(Mg), %	44,52	61,72	57,52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кислотно-основного состояния поверхности разными методами показали, что поверхность оксидов ЩЗМ является сильноосновной, то есть содержит сильные основные центры. Поверхность же фторидов ЩЗМ и систем MgO–MgF₂ носит слабокислый [CaF₂, SrF₂, BaF₂, система (№ 12), система (№ 13)], либо слабоосновной [MgF₂ (№ 1)] или основной [системы № 8 – 11] характер.

Различие в состоянии поверхности связано с различным содержанием оксидных соединений в образцах, что фиксируется методом pH-метрии, который может быть использован в качестве контроля.

Практическая ценность полученных знаний о поверхностных свойствах оксидов и фторидов ЩЗМ и магния обусловлена разработкой технологических способов получения и контроля качества, направленным регулированием свойств MeO и MeF₂ путем создания новых специальных композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – С. 160-164.
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – С. 248-258.