

УДК 541.183

Изучение координационного состояния ионов титана в матрице высокодисперсного титансодержащего кремнезема

В. В. Брей, В. В. Миколайчук, Т. В. Чернявская

Институт химии поверхности НАН Украины
Украина, 252039, Киев, просп. Науки, 31

Изучено координационное состояние ионов титана в образцах высокодисперсного титансодержащего кремнезема с различной концентрацией TiO_2 . Методами рентгеноструктурного анализа, ЭСХА, ЭСДО и ИК-спектроскопии показано, что ионы Ti замещают кремний в кислородных тетраэдрах матрицы титанаэросилов с содержанием TiO_2 менее 2 % масс. Выше этой концентрации наблюдается образование фазы анатаза и рутила. Найдено, что поверхность титанаэросилов характеризуется наличием слабых L-центров.

Смешанные оксиды SiO_2 – TiO_2 в последнее время привлекают значительное внимание как перспективные катализаторы и носители катализаторов [1–4]. Каталитические свойства таких систем существенно зависят от способа их получения и содержания диоксида титана. Установлено, что ионы титана при низких концентрациях изоморфно замещают кремний в решетке силикалитов (цеолиты TS-1, TS-2 [1, 2]), являясь при этом слабыми люковскими центрами. Эти цеолиты катализируют реакции окисления олефинов и спиртов в мягких условиях [1, 3]. Смешанные оксиды с высоким содержанием TiO_2 (более 20 % масс.), в которых диоксид титана присутствует в виде отдельной фазы, характеризуются наличием сильных брэнстедовских кислотных центров [5, 6]. Природа поверхностной кислотности титансиликатов связана с различным координационным состоянием ионов титана в их матрице. Для выяснения состояния ионов Ti^{4+} в смешанных оксидах SiO_2 – TiO_2 наиболее информативны методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК и электронной спектроскопии диффузного отражения [1–7]. В данной работе эти методы применены для изучения нового типа титансодержащих крем-

неземов — высокодисперсного титанаэросила, полученного пламенным гидролизом смеси хлоридов кремния и титана.

Экспериментальная часть

Исследовались образцы титанаэросила* с содержанием TiO_2 1,4 % масс. (ТАС-1,4) и 7 % (ТАС-7). Удельные поверхности ТАС-1,4 и ТАС-7 составляли соответственно 160 и 70 м²/г. Перед проведением исследований образцы прокаливались при 400 °С для удаления примесей хлористого водорода и сорбированных органических соединений. ИК спектры регистрировались на спектрофотометре “Perkin-Elmer 325” с применением вакуумных кварцевых кювет с окошками из флюорита и иртрона. Адсорбцию пиридина и дейтероацетонитрила проводили на образцах, предварительно вакуумированных при 400 °С. ИК спектры в области 1600—400 см⁻¹ получены для образцов, спрессованных с KBr. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на приборе “ESCA-3” (возбуждающее излучение $AlK\alpha_{1,2}$ = 1486,6 эВ, мощностью 130 Вт (13 кВ, 10 мА)). Компьютерная обработка данных заключалась в сглаживании спектра, вычита-

* Получены на Калушском опытно-экспериментальном заводе Института химии поверхности НАН Украины.

нии фона и форпиков, обусловленных присутствием в возбуждающем излучении полос $\text{AlK}\alpha_{3,4}$, и аппроксимации спектра смешанной функцией Гаусса—Лоренца. Калибровка спектров проводилась относительно положения линии C1s -электронов (284,8 эВ). Регистрировались линии C1s , Ti2p , O1s и Si2p -электронов. Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре "ДРОН-3М" при комнатной температуре. Использовали $\text{CuK}\alpha$ излучение, щели шириной 2, 10 и 20 мм и никелевый фильтр. Спектры регистрировали в диапазоне углов 2θ от 14 до 60° . Для количественного определения кристаллической фазы оксида титана в образцах использовали соотношение интегральных интенсивностей рефлексов плоскости (110) рутила ($2\theta = 27,41^\circ$), плоскости (101) анатаза ($2\theta = 25,27^\circ$) и плоскости (200) хлорида натрия ($2\theta = 31,72^\circ$). Последний использовался в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры диффузного отражения образцов регистрировались на спектрофотометре "Specord M-40" с применением приставки диффузного отражения.

Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа показывают, что образец с низким содержанием TiO_2 (ТАС-1,4) является аморфным, а в образце ТАС-7 присутствует как фаза анатаза (51 %), так и рутила (49 %). Из анализа рентгенограмм ТАС-7 следует, что суммарное содержание в образце кристаллических фаз TiO_2 составляет 5 % масс. По данным химического анализа, концентрация диоксида титана в этом образце составляет 7 %, следовательно 2 % масс. TiO_2 находится в рентгеноаморфном состоянии. Полученный результат согласуется с выводом авторов [1] о том, что предельное количество изоморфно замещенных ионов титана в цеолитах TS-1 и TS-2 определяется соотношением $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Si}) = 1,6$ % мольн., что соответствует 2,1 % масс. TiO_2 .

Для ионов титана изоморфно замещающих кремний в решетке титансодержащих цеолитов характерна полоса асимметричных валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ при 960 см^{-1} [1–4]. Эта полоса присутствует в ИК спектрах титанаэросилов (рис. 1). С увеличением содержания титана интенсивность этой полосы возрастает, при этом также увеличи-

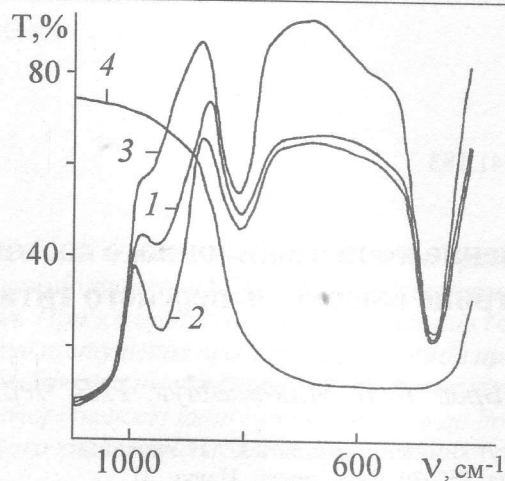


Рис. 1. ИК спектры титанаэросилов ТАС-1,4 (1), ТАС-7 (2), аэросила (3) и анатаза (4).

вается поглощение в области $800\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, что связано с наличием фазы анатаза в структуре ТАС-7. Увеличение интенсивности полосы 960 см^{-1} с повышением содержания TiO_2 вплоть до 20–25 % наблюдалось для титанаэросилов [6] и смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, полученных осаждением из раствора [4]. В качестве метода для идентификации изоморфно-замещенных ионов титана в матрице титаносиликатов в последнее время широко используется фотоэлектронная спектроскопия [3, 4, 7]. При этом установлено, что энергия связи $\text{Ti2p}_{3/2}$ -электронов в случае тетраэдрической координации ионов титана в решетке TS-1 и TS-2 (459,5–460,0 эВ) [3, 7] примерно на 1 эВ превышает энергию связи Ti2p -электронов в анатазе (458,4–458,7 [3]), что связано со смещением электронной плотности от титана к кремнию посредством $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ связей. Этим же объясняется уменьшение энергии связи Si2p -электронов на 1–2,5 эВ для титан- и алюмосодержащих цеолитов [3] по сравнению с чистым SiO_2 ($E = 103,9 \text{ эВ}$). На рис. 2 приведен рентгеновский фотоэлектронный спектр образца ТАС-7 в области энергий связи Ti2p -электронов. Полоса $\text{Ti2p}_{3/2} = 458,7 \text{ эВ}$ свидетельствует о наличии в образце объемной фазы оксида титана. Полоса $\text{Ti2p}_{3/2} = 460,1 \text{ эВ}$ относится к тетраэдрически координированным ионам титана, встроенным в решетку кремнезема. Следует отметить, что отношение интегральных интенсивностей сигналов Ti2p -электронов от объемной фазы TiO_2 и от ионов титана, связанных через кислород с атомами кремния, равно 2,6. Полученное значение

Значения энергий связи * электронов и полуширины их полос в рентгеновских фотоэлектронных спектрах образцов титанаэросилов (ТАС-1,4 и ТАС-7) и анатаза

Образец	TiO ₂ , % масс.	Ti2p _{3/2} , эВ	O1s, эВ	Si2p, эВ
ТАС-1,4	1,4	—	531,8 (3,2) 534,2 (3,2)	101,4 (3,2) 104,3 (3,2)
ТАС-7	7	458,7 (3,0) 460,1 (3,0)	531,0 (3,1) 531,8 (3,1) 534,2 (3,1)	101,9 (2,7) 103,0 (2,7)
TiO ₂ , анатаз	100	459,0 (1,6)	530,3 (1,7)	—

* Калибровка спектров выполнена относительно положения линии C 1s-электронов (284,8 эВ).

близко к данным рентгенофазового и химического анализов, согласно которым соотношение количества кристаллической и рентгеноаморфной фаз TiO₂ в образце ТАС-7 равно 2,5.

Для образца ТАС-1,4 из-за малого отношения сигнал/шум не удалось выделить сигнал в области энергий связи Ti2p-электронов. Тем не менее, подтверждением наличия Ti—O—Si связи может служить присутствующий в фотоэлектронном спектре сигнал Si2p = 101,4 эВ (таблица). Значение энергии связи O1s-электронов, равное 531,8 эВ (таблица) и характерное для титансодержащих кремнеземов [4], также свидетельствует о наличии указанной связи.

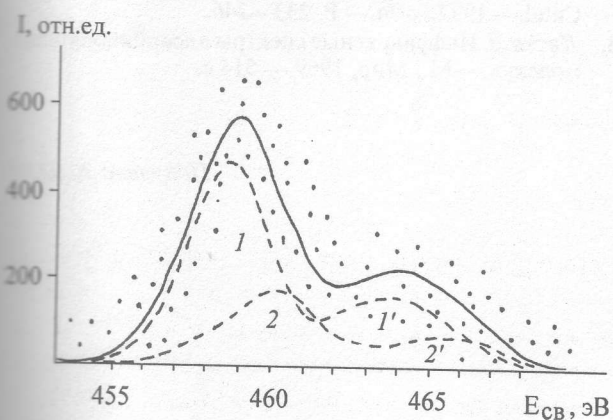


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр титанаэросила ТАС-7 в области энергий связи Ti 2p-электронов: 1 и 1' — дублеты Ti2p_{3/2} и Ti2p_{1/2}, аппроксимирующие ход экспериментальной кривой; сплошная линия — их сумма; точки — эксперимент; прерывистая линия — разность между экспериментом и суммой моделированных дублетов.

В электронных спектрах диффузного отражения дегидратированного при 150 °С образца ТАС-1,4 наблюдается полоса при 47 000 см⁻¹ (рис. 3). Именно в этой области спектра наблюдается поглощение, характерное для титана в тетраэдрическом координационном окружении в матрице титансиликалита [2].

Как известно, каталитическая активность титансодержащих цеолитов обусловлена электроноакцепторными свойствами ионов Ti⁴⁺, изоморфно замещающих в решетке кремний. Указанные ионы являются слабыми кислотными центрами Льюиса (L-центрами) и увеличивают свое координационное число при комплексообразовании с основаниями типа

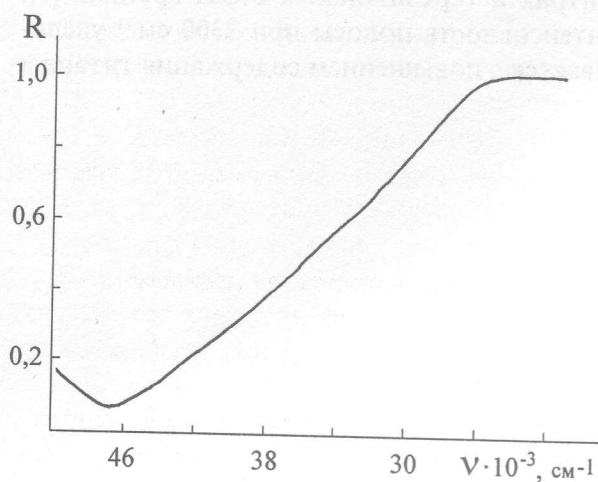


Рис. 3. Электронный спектр диффузного отражения титанаэросила ТАС-1,4, термовакuumированного при 150 °С.

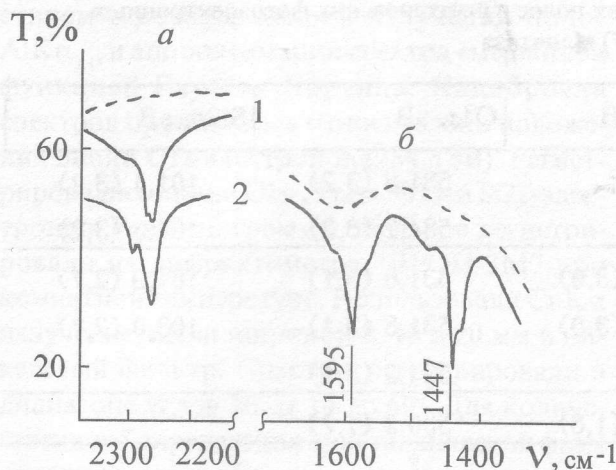


Рис. 4. ИК спектры титанаэросилов ТАС-1,4 (1) и ТАС-7 (2) до (штриховые линии) и после (сплошные линии) адсорбции дейтероацетонитрила (а); ТАС-7 после адсорбции пиридина (б).

пиридина и ацетонитрила [1]. На рис. 4 приведены ИК-спектры титанаэросилов после адсорбции пиридина и дейтероацетонитрила. Об образовании комплексов пиридина с L-центрами свидетельствует полоса 1447 см^{-1} и полоса при 1490 см^{-1} [8]. Вместе с тем, не наблюдается полоса ионов пиридиния при 1545 см^{-1} [8], что свидетельствует об отсутствии сильных бренстедовских кислотных центров на поверхности исследуемых титанаэросилов. В случае адсорбции дейтероацетонитрила наблюдаются полосы поглощения при 2300 см^{-1} и 2273 см^{-1} (рис. 4), которые относятся к связыванию CD_3CN соответственно на слабых L-центрах и терминальных SiOH группах [1]. Интенсивность полосы при 2300 см^{-1} увеличивается с повышением содержания титана в

образце ТАС-7. Это связано с тем, что для диоксида титана, который присутствует в ТАС-7 в виде отдельной фазы, также характерно наличие слабых L-центров [1].

На основании полученных данных можно утверждать, что для пирогенного титаносодержащего кремнезема с содержанием TiO_2 1,4 % масс. происходит замещение ионов кремния ионами титана в кислородных тетраэдрах матрицы SiO_2 . При концентрации TiO_2 выше 2 % масс. образуются фазы анатаза и рутила. Этот результат согласуется с данными, полученными для титаносодержащих цеолитов [1]. Поверхность титанаэросилов характеризуется наличием слабых L-центров.

Авторы признательны доктору Е. Стоху (Институт катализа и химии поверхности, Краков) за предоставленную возможность получения фотоэлектронных спектров и их обсуждение.

Литература

1. Deo G., Turek A.M., Warchs I.E. et al. // *Zeolites*. 1993.— 13, N 3.— P. 365—373.
2. Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.*— 1989.— 48, P. 133—144.
3. Blasco T., Cambor M.A., Corma A., Perez-Pariante J. // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1993.— 115, N25.— P. 11806—11813.
4. Odenbrand C.U.I., Andersson S.L.T., Andersson L.A.H. et al. // *J. Catal.*— 1990.— 125.— P. 541—553.
5. Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa T. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jap.*— 1973.— 46.— P. 2985.
6. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М. и др. // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. N 10. С. 2082—2084.
7. Trong On D., Bonneviot L., Bittar A. et al. // *J. Molec. Catal.*— 1992.— 74.— P. 233—246.
8. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.— М.: Мир, 1969.— 514 с.

Получено 20.02.97

**Вивчення координаційного стану іонів титану
в матриці високодисперсного титанвмісного кремнезему**

В. В. Брей, В. В. Миколайчук, Т. В. Чернявська

Вивчено координаційний стан іонів титану в зразках високодисперсного титанвмісного кремнезему з різною концентрацією TiO_2 . Методами рентгеноструктурного аналізу, ЕСХА, ЕСДО та ІЧ-спектроскопії показано, що іони Ti заміщують кремній в кисневих тетраедрах матриці титанаеросилу з вмістом TiO_2 менше 2 % мас. Вище цієї концентрації спостерігається утворення фази анатазу і рутилу. Знайдено, що поверхня титанаеросилу характеризується наявністю слабких L -центрів.

**Researches into the coordination state of titanium ions
in the matrix of highly dispersed titanium-containing silica**

V. V. Brei, V. V. Mikolaychuk, T. V. Chernyavskaya

A study has been made of the coordination state of titanium ions in samples of highly dispersed titanium-containing silica with different concentrations of TiO_2 . By methods of the X-ray diffraction analysis, ESCA, DRS, and IR spectroscopy it has been shown that titanium ions are substituted for silicon in oxygen tetrahedra of the titanoaerosil matrix with a TiO_2 content of less than 2 % wt. At higher concentrations one can observe the formation of the anatase and rutile phase. It has been established that the titanoaerosil surface is characterized by the presence of weak L -sites.