

В. И. Зарко, Е. Ф. Воронин,
Г. М. Козуб, Е. М. Пахлов, Р. В. Сушко

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПИРОГЕННЫХ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМОВ

Изучение строения и физико-химических свойств пирогенных титанокремнеземов (ТК) позволило показать, что синтез пирогенным способом смешанной системы SiO_2 — TiO_2 приводит к созданию нового непористого высокодисперсного неорганического материала, обладающего стабильной структурой, специфическими физико-химическими характеристиками и новыми активными центрами поверхности.

Высокодисперсные непористые пирогенные титанокремнеземы (ТК) являются перспективными наполнителями новых композиционных материалов. Синтез пирогенных титанокремнеземов осуществляется путем совместного гидролиза паров SiCl_4 и TiCl_4 в воздушно-водородном пламени при температуре ~1300 К. Соотношение кремний — титан (в пересчете на SiO_2 и TiO_2) в смешанном оксиде регулируется составом смеси паров хлоридов, подаваемых на гидролиз.

В ИК-спектрах ТК наряду с известными для чистого кремнезема полосами 800 и 1110 см^{-1} , характеризующими валентные колебания связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, наблюдается также поглощение с максимумом у 950 — 960 см^{-1} , которое интерпретируется [1 — 3] как спектральное проявление связи кремний — кислород в титаносилоксановом звене $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$. Этот факт позволил в ряде случаев рассматривать титанокремнеземы в качестве неорганических титаносилоксановых полимеров. Однако наряду с титаносилоксановыми звеньями в ТК можно предположить наличие отдельных фаз чистых оксидов кремния и титана.

Изучение структуры пирогенных ТК методом рентгенофазового анализа показало [3, 4], что кристаллическая фаза диоксида титана образуется при содержании TiO_2 выше 5 %. Для кристаллического TiO_2 в ТК характерно образование двух кристаллических форм — анатаза и рутила [3, 4], принадлежащих к тетрагональной системе и устойчивых как при низкой, так и при высокой температурах. Наличие титаносилоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ стабилизирует более низкотемпературную кристаллическую форму (анатаз), линии которой регистрируются даже после отжига ТК при 1523 К (температура фазового перехода анатаз — рутил ≤ 1200 К) [3]. Изучение структуры пирогенного диоксида титана показало [5], что все исследованные образцы TiO_2 двухфазны, т. е. содержат как анатаз, так и рутил, причем ядром отдельной частицы пирогенного диоксида титана является рутил, а оболочкой анатаз. Аналогичное строение имеет и TiO_2 , входящий в пирогенный ТК. Изменения параметров элементарной ячейки анатаза и рутила в ТК (по сравнению с чистым анатазом и рутилом) объяснены внедрением ионов кремния в решетку TiO_2 [4].

Исследование характера распределения кремния и титана в пирогенных ТК методом ИК-спектроскопии по интегральной интенсивности полос поглощения с максимумами у 960 см^{-1} (S_{960}) и 1110 см^{-1} (S_{1110}), характеризующих концентрации вещества в титанокремнеземах, показало [6], что с повышением содержания титана в смешанном оксиде в ИК спектрах ТК происходит одновременное увеличение интенсивности полосы S_{960} и уменьшение поглощения у S_{1110} , т. е. вместо части силоксановых звеньев образуются фрагменты $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$. Зависимость соотношения площадей под контуром полос поглощения S_{960} и S_{1110} от состава ТК для образцов титанокремнеземов с разным содержанием TiO_2 приведена на рис. 1. Удельная поверхность по мере увеличения содержания TiO_2 уменьшается и для образцов 1 — 5 составляет соответственно 215, 137, 70, 60 и 90 $\text{м}^2/\text{г}$. Поскольку коэффициент экстинкции полосы поглощения S_{960} неизвестен, то представленная на рис. 1 зависимость носит качественный характер и показывает,

© В. И. Зарко, Е. Ф. Воронин, Г. М. Козуб, Е. М. Пахлов, Р. В. Сушко, 1993

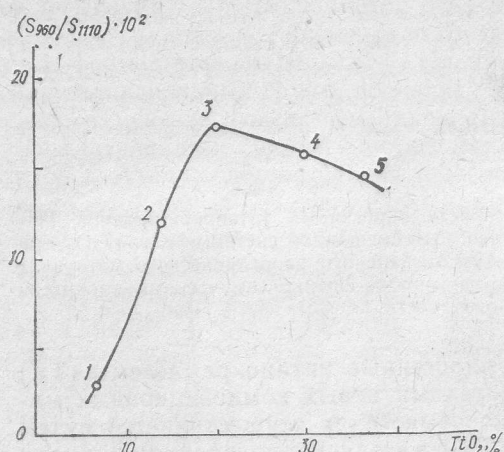


Рис. 1. Соотношение интенсивностей полос поглощения 960 и 1110 см^{-1} в ИК-спектрах пирогенных титанокремнеземов с различным содержанием диоксида титана:

1 — 7 %; 2 — 14 %; 3 — 20 %; 4 — 30 %; 5 — 37 %

силокси)титана валентные колебания связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ проявляются в виде одной полосы поглощения, например 959 см^{-1} в ИК-спектре молекулы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$ [8]. Присутствие в ИК-спектрах только одной полосы с максимумом у 960 см^{-1} позволяет сделать вывод, что титаносилоксановые связи состоят из отдельных звеньев $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$, образующихся на границе раздела фаз SiO_2 и TiO_2 . Такие звенья $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ являются частью структурного мотива ТК, в котором кремнекислородный тетраэдр и титанокислородный октаэдр имеют один общий атом кислорода

что содержанию диоксида титана в ТК $\sim 20\%$ соответствует максимум отношения S_{960}/S_{1110} . Такой характер зависимости обусловлен, по-видимому тем, что образование титаносилоксановых фрагментов происходит только на границе раздела фаз SiO_2 и TiO_2 . В пользу этого предположения может свидетельствовать следующее. В работах [7, 8] отмечается, что симметричный титаносилоксановый фрагмент $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ молекул тетракис(триметилсилокси)титана $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ti}$ характеризуется в ИК-спектре двумя полосами поглощения с максимумами у 915—920 и 950—985 см^{-1} . В то же время в случае несимметричных производных тетракис-(триметил-

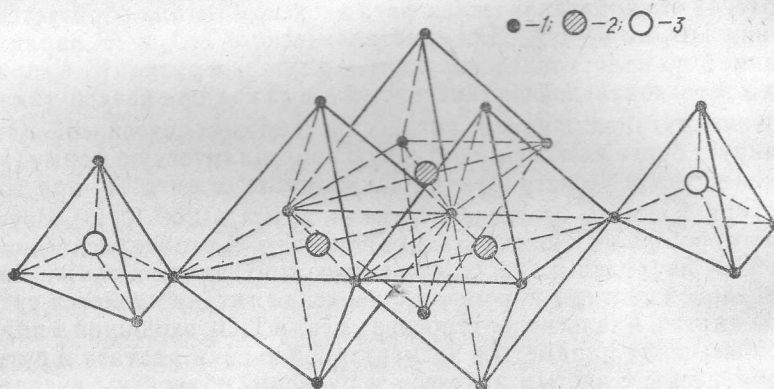


Рис. 2. Схематическое изображение образования титаносилоксановой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ в пирогенном титанокремнеземе в результате сочетания основных структурных мотивов диоксидов кремния и титана: тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и октаэдра $[\text{TiO}_6]^{8-}$:

1 — O; 2 — Ti; 3 — Si

(рис. 2). В том случае, если бы титанокислородный октаэдр был связан с большим числом тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, следовало бы ожидать в ИК-спектрах ТК расщепления полосы поглощения S_{960} на две.

Октаэдрическое окружение иона титана в пирогенном ТК подтверждается данными, полученными с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии [9, 10]. Из соотношения интенсивностей линий $2p\text{ Si}$ и $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}\text{ Ti}$ для образца пирогенного ТК, содержащего 37 % диоксида титана, следует, что отношение содержания кремния и титана в поверхностном слое толщиной до 3 нм равно 6 : 1, а не 3 : 2, чего следовало ожидать исходя из фазового состава образца. Спектр $1s$ -состояния кислорода для этого образца представляет собой суперпозицию двух полос с отношением интенсивностей

4:1. Тот факт, что соотношение атомов кислорода, принадлежащих к окружению атомов кремния и титана в поверхностном слое, меньше, чем соотношение атомов кремния и титана, указывает на то, что координационное число (КЧ) атомов титана выше, чем атомов кремния, т. е. больше четырех. Если бы КЧ для титана равнялось 5, то тогда в ИК-спектрах наблюдалась бы характерная для титанильной связи $=\text{Ti}=\text{O}$ полоса поглощения в области $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [11], которая в ИК-спектрах пирогенных ТК не регистрировалась. Следовательно, более вероятным следует считать образование титаносилоксановой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ только в результате сочетаний основных структурных мотивов диоксидов кремния и титана, а именно тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и октаэдров $[\text{TiO}_6]^{8-}$.

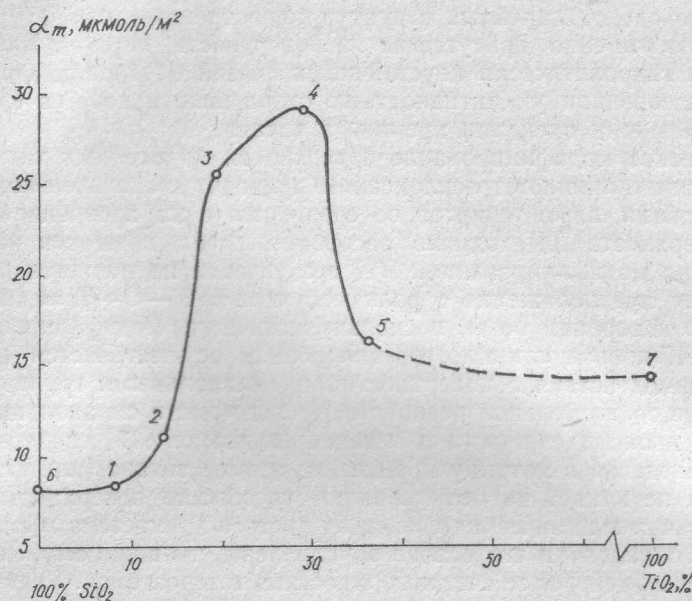


Рис. 3. Изменение концентрации воды в монослое в пирогенных SiO_2 (6), TiO_2 (7) и ТК, содержащих различное количество TiO_2 . Номера точек на кривой соответствуют номерам обратной ТК на рис. 1

Однако в этом случае октаэдрическая координация иона титана (если она реализуется как на поверхности, так и в объеме ТК) должна вызывать значительные локальные возмущения ближайшего кремнийкислородного окружения, а следовательно, обуславливать появление новых активных центров, которые будут оказывать влияние на адсорбционные процессы на поверхности пирогенных титанокремнеземов. Действительно, исследование адсорбции паров воды и некоторых спиртов на поверхности титанокремнеземов [12, 13] показало, что наблюдаются существенные отличия в процессах сорбции на поверхности пирогенных SiO_2 , TiO_2 и ТК. Так, в случае адсорбции паров H_2O на поверхности пирогенных ТК (образцы 1—5) в работе [12] наблюдался синергический эффект, который проявлялся в виде значительного увеличения концентрации молекул воды α_m в монослое (рис. 3). При этом зависимость сорбционной активности ТК от химического состава носит экстремальный характер с максимумом, соответствующим содержанию 29% TiO_2 [12]. Возникает вопрос о природе центров адсорбции, обуславливающих это влияние. Очевидно, что такие центры должны появляться только на поверхности смешанных оксидов и отсутствовать в случае индивидуальных оксидов кремния и титана. Как отмечалось выше, такими центрами являются титаносилоксановые мостики $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$, соединяющие индивидуальные фазы SiO_2 и TiO_2 , причем количество титаносилоксановых связей возрастает только до определенного содержания TiO_2 (рис. 1). Сопоставление данных, приведенных на рис. 1 и 3, указывает на то, что именно эти мостики обуславливают синергический эффект на поверхности ТК.

Относительно температурной устойчивости $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ мостиков в ТК существуют различные мнения [2, 3, 9, 10, 12, 14, 15]. Исследования, проведенные в работах [2, 12, 14], указывают на гидролитическую неустойчивость линейных связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ на поверхности SiO_2 , которые гидролизуются уже при комнатной температуре [12]. В то же время полоса поглощения с максимумом у 950 см^{-1} регистрируется в ИК-спектрах пиро-генных ТК даже после прокаливании на воздухе при температурах $>1000\text{ К}$ [3]. По-видимому, процесс гидролиза титаносилоксановых связей в ТК ограничивается лишь приповерхностным слоем, поскольку титанокремнезе-мы, несмотря на то что содержат гидролитически неустойчивые фрагменты, являются вполне стабильными в воде. Этот факт хорошо согласуется с общей тенденцией резкого возрастания гидролитической стойкости гетеросилокса-нов при переходе от линейных структур к пространственным [16]. По на-шему мнению, именно присутствие на поверхности пирогенных титано-кремнезёмов гидролитически неустойчивых связей обуславливает их по-вышенную адсорбционную активность по отношению к воде по сравнению с индивидуальными оксидами кремния и титана.

Химическое модифицирование поверхности пирогенных титанокрем-незёмов полиметилциклотетрасилоксаном приводит к значительному пони-жению адсорбции паров спиртов по сравнению с их адсорбцией на ис-ходной поверхности ТК, однако адсорбция паров воды как на исход-ном, так и на модифицированном ТК практически не меняется [13]. Это подтверждает предположение о роли мостиков $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ как актив-ных центров адсорбции воды, поскольку химическое модифицирование по-верхности ТК полиметилциклотетрасилоксаном осуществляется посредст-вом его взаимодействия с поверхностными силанольными группами.

Изучение сравнительной реакционной способности силанольных групп пирогенных диоксида кремния и титанокремнезёмов [17] свидетельствует о том, что введение в матрицу кремнезёма атомов титана (или алюминия) практически не влияет на реакционную способность поверхностных ОН-групп. Различия в химических свойствах чистого кремнезёма и смешанных пирогенных оксидов на его основе обусловлены, по-видимому, созданием новых активных центров за счёт поверхностных гетероатомов. Учет парамет-ра неоднородности поверхности (γ) в уравнении, описывающем кинетику модельной реакции триметилхлорсилана с активными центрами поверхности пирогенных SiO_2 и ТК, показывает, что атомы титана распределены на по-верхности ТК не равномерно, а образуют локальные титаноксидные участки [17]. О распределении атомов титана в объеме пирогенных титанокремнезе-мов можно судить по изменению физико-химических характеристик [4, 9, 10]. Из сопоставления десорбционных кривых для температурной зави-симости тока молекулярных ионов H_2O^+ (18 а. е. м.) для ТК, содержащего 28 % TiO_2 [9], и пирогенного SiO_2 [18] следует, что в пирогенном титано-кремнезёме резко уменьшается количество прочно удерживаемой воды структурными гексагональными ультрапорами поверхностного слоя, ха-рактерными для грани (111) β -кristобалита. Это указывает на существен-ную перестройку кремнийкислородной матрицы, входящей в смешанный оксид, т. е. фаза аморфного SiO_2 в пирогенном ТК и пирогенный SiO_2 , полу-чаемые по аналогичной технологии, существенно разнятся по физико-хими-ческим свойствам кремнезёмной матрицы.

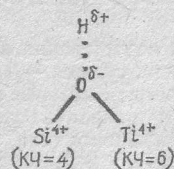
Этот вывод подтверждается данными по измерению зависимостей ди-электрической проницаемости ϵ' титанокремнезёмов от содержания TiO_2 [4] и проводимости пирогенного ТК [4, 10]. Величина ϵ' для титанокремнезе-мов, полученных методом низкотемпературного гидролиза, увеличивается по мере роста содержания TiO_2 в ТК [4]. Такое изменение диэлектрической проницаемости двухфазной системы типично как для механической смеси двух оксидов, так и для системы, в которой происходит образование одной фазы (TiO_2) на поверхности другой (SiO_2). Однако если пирогенные титано-кремнезёмы представляют собой смешанные системы, состоящие из аморфной (SiO_2) и кристаллической (TiO_2) фаз, соединённых между собой титаносило-ксановыми связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ только по границам этих фаз, то анало-

гичное изменение ϵ' должно было бы наблюдаться и для пироженных ТК. Но для них величина диэлектрической проницаемости не изменяется по сравнению с ϵ' пироженного SiO_2 вплоть до содержания 37 % TiO_2 [4], что указывает на образование стабильной титаносилоксановой структуры, которая ведет себя в электрическом поле подобно диоксиду кремния. Этот результат позволяет предположить, что при образовании пироженного ТК в структуру TiO_2 происходит «вкрапление» тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в результате чего изменяются электрофизические свойства пироженных ТК вследствие нарушения дальнотействующих сил в фрагментах диоксида титана. Следовательно, данные масс-спектрометрических [9, 18] и электрофизических [4] исследований пироженных титанокремнеземов позволяют рассматривать их как неорганические титаносилоксановые полимеры, в которых хотя и присутствуют отдельные фазы чистых оксидов (SiO_2 и TiO_2), однако физико-химические свойства этих фаз отличаются от свойств чистых пироженных SiO_2 и TiO_2 .

Электропроводность пироженных ТК на постоянном токе ниже проводимости пироженного TiO_2 и не зависит от содержания TiO_2 в титанокремнеземе [4]. Проводимость на переменном токе носит ярко выраженный частотный характер и при содержании TiO_2 в ТК 23 % не зависит от количества диоксида титана; электронная компонента проводимости в пироженных ТК растет по мере увеличения содержания TiO_2 [10].

Ионам титана и кремния, связанным титаносилоксановой связью $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$, свойственно различное координационное окружение (см. рис. 2). Следовательно, наиболее активные центры, образованные в ТК с участием титаносилоксановой связи, отличаются по структуре и кислотности от активных центров индивидуальных оксидов. Действительно, сравнительная оценка адсорбционных свойств пироженных SiO_2 , TiO_2 и титанокремнеземов (с использованием в качестве адсорбатов циклогексана и бензола) и расчет энтальпии, энтропии и свободной энергии адсорбции паров бензола и циклогексана, проведенный в работе [19], показывают, что максимальное значение теплоты и энтропии адсорбции наблюдается для ТК, содержащего наименьшее количество фазы TiO_2 — 5 %. Именно в этом пироженном ТК оба компонента — SiO_2 и TiO_2 — аморфны [10], что обуславливает максимальную величину удельной поверхности. Из данных, приведенных в работе [19], также следует, что кислотные центры на поверхности SiO_2 и TiO_2 энергетически довольно близки, но отличны от кислотных центров на поверхности пироженных титанокремнеземов.

Изучение кислотных свойств пироженных титанокремнеземов с использованием в качестве индикатора Гаммета 4-диметиламиноазобензола (ДМААБ, $\text{pK}_a = 3,3$) показало [10], что введение в ТК уже 5 % TiO_2 приводит к появлению на его поверхности кислотных центров, наличие которых на поверхности пироженного SiO_2 не отмечалось. При увеличении количества содержащегося в пироженном ТК диоксида титана до 20 и 37 % кислотные центры на поверхности сохраняются. Анализ экспериментальных и литературных данных, выполненный в работе [10], приводит к заключению, что кислотные центры на поверхности пироженных ТК имеют вид



Появление таких кислотных центров на поверхности пироженных ТК обусловлено различной координацией ионов кремния и титана одинаковой валентности и характерно для ТК, содержащих любое количество фазы диоксида титана (от 5 до 37 %). Для ТК, содержащего 5 % TiO_2 , наблюдались также близкорасположенные кислотные центры [10], обусловленные титаносилоксановой связью $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$. Такие центры могут, по-видимому, возникать вследствие «вкрапления» в кремнеземную матрицу малых (до

5 нм) частиц диоксида титана, что подтверждается присутствием в таком ТК фазы TiO_2 в аморфном состоянии.

Таким образом, синтез пирогенных титанокремнеземов позволил получить новый непористый высокодисперсный неорганический материал, обладающий стабильной в широком температурном интервале структурой, специфическими физико-химическими характеристиками и активными центрами поверхности.

1. Сушко Р. В., Воронин Е. Ф., Чуйко А. А. // Журн. физ. химии. — 1979. — 53, № 9. — С. 2395—2396.
2. Чуйко А. А., Воронин Е. Ф., Тертых В. А. и др. // Адсорбция и адсорбенты. — 1983. — Вып. 11. — С. 22—29.
3. Сушко Р. В., Гетте А. В., Миронюк И. Ф., Чуйко А. А. // Журн. прикл. химии. — 1989. — 57, № 6. — С. 1230—1234.
4. Зарко В. И., Гетте А. В., Козуб Г. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1983. — 19, № 2. — С. 239—241.
5. Гетте А. В., Зарко В. И., Козуб Г. М., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 6. — С. 653—655.
6. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Сушко Р. В. // Журн. прикл. спектроскопии. — 1987. — 47, № 2. — С. 311—313.
7. Kriegsmann H., Zicht K. // Zs. Electrochem. — 1958. — 62, N 10. — S. 1163—1174.
8. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганических. — Л.: Химия. — 1966. — 641 с.
9. Зарко В. И., Горлов Ю. И., Брей В. В. и др. Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 2. — С. 240—243.
10. Зарко В. И., Козуб Г. М., Сизалов В. Г. и др. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 11. — С. 1144—1147.
11. Варшал В. Г., Бобров А. В., Маврин Б. Н. и др. // Докл. АН СССР. — 1974. — 216, № 2. — С. 374—377.
12. Воронин Е. Ф., Пахлов Е. М., Турутина Н. В., Сушко Р. В. // Журн. прикл. химии. — 1989. — 51, № 2. — С. 399—401.
13. Юрченко Г. Р., Морев А. В., Пахлов Е. М. и др. // Укр. хим. журн. — 1988. — 54, № 5. — С. 476—479.
14. Чуйко А. А., Тертых В. А., Козаков К. П. и др. // Адсорбция и адсорбенты. — 1980. — Вып. 8. — С. 39—42.
15. Алексковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. — Л.: Наука, 1976. — 140 с.
16. Воронков М. Г., Малетина Е. А., Роман В. К. Гетеросилоксаны. — Новосибирск: Наука. — 1984. — 280 с.
17. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Богилло В. И., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1989. — № 8. — С. 50—52.
18. Гаврилюк К. В., Горлов Ю. И., Назаренко В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 1983. — 19, № 3. — С. 364—367.
19. Лысюк Л. С., Зарко В. И., Огенько В. М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1988. — № 5. — С. 55—58.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 24.07.90

УДК 541.183

Л. И. Бондаренко, Г. П. Сафро, А. А. Чуйко

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДА СУРЬМЫ

Проведен аналитический обзор данных исследования кристаллической структуры ионитов на основе гидратированного пентоксида сурьмы — полисурьмяной кислоты. Показано, что эти материалы представляют собой метастабильные фазы типа $Fd3m$, структура которых определяется условиями их получения и хранения, вследствие чего необходимо определять строение ячеек конкретных препаратов данного типа, а не основываться на единой модели каркаса полисурьмяной кислоты.

Интерес исследователей к строению оксидов пентавалентной сурьмы [1—4], которые представляют собой кристаллические тела, принадлежащие к наиболее высокосимметричному классу $Fd3m$, обусловлен их ионообменными и каталитическими свойствами. Анализ литературных данных [1, 5] показывает, что наиболее изученным веществом такого типа является гидра-

© Л. И. Бондаренко, Г. П. Сафро, А. А. Чуйко, 1993