

**Т.С. Минакова
И.А. Екимова**

**ФТОРИДЫ И ОКСИДЫ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ
СВОЙСТВА**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Т.С. МИНАКОВА, И.А. ЕКИМОВА

**ФТОРИДЫ И ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА**

ТОМСК 2014

УДК 544.723.2: 546.46: 546.161

ББК 24.5

М61

Минакова Т. С., Екимова И.А.

Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства: Монография / Т. С. Минакова, И. А. Екимова. – Томск: Издательство Томского государственного университета, 2014. – 152 с.

В монографии представлены результаты исследования физико-химических свойств поверхности фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и магния, приведены общие сведения о фторидах и оксидах ЩЗМ, показаны особенности структурных характеристик этих веществ. Основное внимание уделено описанию природы поверхности фторидов и оксидов ЩЗМ и магния, строению гидратного покрова, кислотно-основным и адсорбционным свойствам этих соединений. Рассмотрена взаимосвязь между кислотностью поверхности порошкообразного фторида магния и оптическими характеристиками готового продукта – оптической керамики из MgF_2 . Достаточное внимание уделено обсуждению результатов изучения фотосорбционных процессов, протекающих на поверхности образцов MgO и MgF_2 . Проведена сравнительная оценка поверхностных свойств оксидов и фторидов ЩЗМ и магния. Представлены результаты синтеза систем $MgO - MgF_2$ методом фторирования и показана возможность использования их в качестве влагозащитных покрытий для ZnS – люминофоров.

Для широкого круга специалистов, научных работников, аспирантов и студентов в области науки о поверхности, фотоиндуцированных процессов, фторидных технологий, а также для всех, интересующихся затронутыми в монографии вопросами.

Рецензенты:

докт. хим. наук, профессор ТГУ Г.М. Мокроусов;

докт техн. наук, профессор ТПУ А.Н. Дьяченко

© Томский государственный университет, 2014

© Т. С. Минакова, И. А. Екимова, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фториды и оксиды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) находят все большее применение в разных отраслях науки и техники. Значительный интерес к оксидам и фторидам ЩЗМ в последние десятилетия вызван их многофункциональностью.

Наиболее важной и обширной областью применения *фторидов* магния, кальция, стронция и бария является оптическая промышленность. Сочетание низких показателей преломления с высоким коэффициентом дисперсии, прозрачность в широком диапазоне, благоприятные механические и теплофизические характеристики делают их уникальным материалом при конструировании оптических приборов [1, 2], где они используются в виде оптической керамики, монокристаллов и тонких пленок. Интерес с целью использования фторидов в качестве катализатора или подложки обусловлен их физико-химическими и механическими свойствами: хорошая термическая стабильность, относительно высокая твердость, термохимическая устойчивость [3]. Фториды ЩЗМ и магния успешно применяются для изготовления активных и пассивных элементов фотоники, при конструировании технических устройств [2]. Разностороннее изучение свойств фторидов металлов важно и с позиций развивающихся фторидных технологий.

Оксиды щелочноземельных металлов и магния применяются в качестве составной части катализаторов, носителей активной фазы и самостоятельной каталитической системы, наибольшее распространение они получили как удобные модельные матрицы для химического модифицирования [3].

Для понимания природы и механизма процессов, протекающих на поверхности твердого тела, необходимо иметь комплекс экспериментальных данных, характеризующих группы родственных соединений с различных, но взаимосвязанных сторон, позволяющих проводить сравнительный анализ поверхностных свойств соединений в зависимости от входящих в их состав металлов или неметаллов, и использовать полученные выводы при решении практических задач. В данной монографии представлены результаты такого рода исследований, проведенных на фторидах и оксидах щелочноземельных металлов и магния.

Анализ литературных данных показывает, что наличие во *фторидах* кислородсодержащих примесей приводит к изменению их химических и физических свойств, отражается на технических характеристиках готовой продукции (например, оптической керамики). В связи с этим необходимо иметь информацию о свойствах *оксидов*, чтобы определить их воз-

можное влияние на поверхностные свойства фторидов металлов. На примере оксидов и фторидов ЦЗМ в монографии прослежено изменение поверхностных свойств в зависимости от природы неметалла ($\text{MeO} \rightarrow \text{MeF}_2$).

Большинство исследований физико-химических свойств поверхности, имеющих в литературе, относятся к индивидуальным оксидам или фторидам ЦЗМ и магния. Данных о сравнительном изучении поверхностных свойств этих соединений в литературе недостаточно, что не позволяет выявить связь между структурой и свойствами поверхности, между природой дефектов и их ролью при протекании поверхностных реакций в ряду оксидов и фторидов металлов. Сведений о протекании адсорбционных процессов под действием облучения для фторидов ЦЗМ до последних двух десятилетий практически не было. Между тем вероятность стимулированных облучением процессов достаточно велика, поскольку известна тенденция к увеличению фотосорбционной и фотокаталитической активности материалов с увеличением ширины запрещенной зоны. В связи с этим целью исследований, начатых на кафедре физической и коллоидной химии ТГУ в конце 90-ых годов прошлого столетия под руководством к.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии Минаковой Т.С., явилось систематическое изучение кислотно-основных, адсорбционных и фотосорбционных свойств поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния и систем $\text{MgO} - \text{MgF}_2$, выяснение влияния природы металлов и неметаллов, входящих в состав исследуемых соединений, условий синтеза и дефектообразования на поверхностные свойства образцов. Результаты этих исследований представлены в монографии.

В соответствии с замыслом книги материал в ней расположен следующим образом: в главе 1 даются общие представления об изучаемых объектах – фторидах и оксидах магния, кальция, бария и стронция.

В главе 2 настоящей монографии обобщается материал по изучению структурных характеристик фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и магния и их особенностях, влиянию термовакuumной обработки на изменение удельной поверхности, дисперсности и пористости образцов.

Основное внимание в книге, глава 3, уделено исследованию состояния поверхности фторидов и оксидов ЦЗМ и магния, адсорбционной способности их по отношению к парам воды и бензола, гидроксильно-гидратному покрову, кислотно-основным свойствам поверхности, составлению представлений о донорно-акцепторной модели поверхности с дифференциацией областей центров Льюиса и Бренстеда; содержится

материал, включающий исследование кислотности поверхности промышленных партий фторида магния, позволивший выявить взаимосвязь между кислотно-основными параметрами поверхности порошкообразного фторида магния и оптическими характеристиками готового продукта – оптической керамики, изготовленной из MgF_2 .

В главе 4 помещены результаты исследования фотостимулированных процессов, протекающих на фторидах и оксидах ЦЗМ и магния.

В пятой главе рассматриваются вопросы, связанные с синтезом систем $MgO - MgF_2$ и изучением их поверхностных свойств. Показано, что формирование защитных покрытий (MgO и $MgO - MgF_2$) на поверхности электролюминофоров на основе сульфида цинка приводит к улучшению влагостойкости кристаллофосфоров.

В разделе «Заключение» показаны взаимосвязь структурных, кислотно-основных, адсорбционных свойств фторидов и оксидов ЦЗМ и магния и фотоиндуцированных процессов, протекающих на их поверхности, выявленные физико-химические закономерности.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность кандидатам химических наук Мещерякову Е.П., Рудаковой А.В., Иконниковой Л.Ф. и научному сотруднику Огневой Т.П. за проделанные исследования и совместную работу. Доцентам кафедры физической и коллоидной химии ТГУ Александровой С.Я. и Шиляевой Л.П. за участие в исследованиях. Докторам физико-математических наук, профессору Санкт-Петербургского государственного университета Рябчуку В.К. и Емелину А.П. за предоставленную возможность изучить фото-процессы на фторидах и оксидах металлов, помощь в обсуждении результатов и доброжелательное отношение к работе.

Авторы будут признательны за замечания и пожелания по содержанию монографии.

Т.С. Минакова
И.А. Екимова

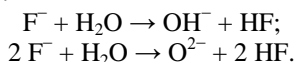
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФТОРИДАХ И ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Основными направлениями использования оксидов и фторидов ЩЗМ и магния являются электроника и микроэлектроника, наноматериалы и нанотехнологии, материаловедение (композиционные системы, тонкопленочные структуры, защитные покрытия), катализ, фотокатализ, адсорбция, фотосорбция, медицина, огнеупорные, оптические, строительные материалы. К настоящему времени в литературе имеется довольно много работ, касающихся использования фторидов щелочноземельных металлов при изготовлении оптических и контрольно-измерительных приборов, квантово-механических устройств и оптической керамики. Оптическая промышленность наиболее важная и обширная область потребления фторидов щелочноземельных элементов. Кристаллы MeF_2 обладают высоким пропусканием в широком интервале длин волн и малой дисперсией света. Границы пропускания металлов при переходе от MgF_2 к BaF_2 сдвигаются как в коротковолновой, так и в длинноволновой области в сторону больших длин волн. Кристаллы достигают максимума пропускания в коротковолновой области в порядке следования катиона в таблице Менделеева. Так, CaF_2 достигает 90 % пропускания при длине волны около 200 мкм, SrF_2 при 280 мкм и BaF_2 при 350 мкм. Явление фотопереноса, обнаруженное в кристаллах фторидов щелочноземельных элементов, активированных ионами щелочных или редкоземельных металлов [4], позволяет использовать их для создания объемных бесструктурных сред, обеспечивающих консервацию топографических изображений [5]. Многие обзорные работы, патентная литература [6–10] посвящены способам получения и очистки от примесей MeF_2 – сырьевого материала для оптической промышленности, их физическим, химическим и оптическим свойствам [11]. На основе кристаллов двойных фторидов $\text{CaF}_2 - \text{LaF}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CeF}_3$, а также тройных систем $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{YF}_3$, $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{CeF}_3$ [12] создаются среды с плавно меняющимся показателем преломления. Фториды щелочноземельных элементов применяют также для изготовления твердотельных лазеров [13]. Интересной особенностью активированных редкоземельными ионами кристаллов фторидов щелочноземельных элементов [12, 13] является преобразование ИК-излучения в видимое.

Оптические материалы являются одними из важнейших объектов различных отраслей производства. Прозрачные кристаллы и стекла широко

используются для целей оптики. Следует отметить, что во многих лабораториях мира предпринимаются попытки ввести в круг оптических материалов так называемую оптическую керамику – это поликристаллические прозрачные материалы, полученные путем спекания порошков соответствующих веществ под давлением (метод горячего прессования). При применении данного метода расширяется круг оптических материалов за счет композиций, которые невозможно (или трудно) получить в виде монокристаллов или стекол. Также появляется свобода в выборе формы и размера оптических деталей; достигается существенное повышение механической прочности материалов. Известно [14], что оптические материалы являются хрупкими, кристаллы химически чище и структурно совершеннее, но более подвержены растрескиванию по плоскостям спайности. Оптическая керамика в этом отношении свободна от этих недостатков. В работах [15, 16] получены оптические керамики различного состава: оксидные, фторидные, халькогенидные. В настоящее время в связи с постоянно возрастающими требованиями к качеству оптических материалов и проблемами в области химии фторидных порошков происходит совершенствование методов и условий синтеза оптических поликристаллических материалов.

Химия неорганических фторидов значительно отличается от химии простых и сложных оксидных соединений, которые в основном, используются в настоящее время как основа для создания оптической керамики. Одно из основных отличий состоит в том, что фториды проявляют склонность к пирогидролизу [14]. Для этого процесса достаточно даже следов адсорбированной влаги, имеющихся практически в любом порошкообразном образце. Конечным продуктом взаимодействия являются соответствующие оксиды:



Образующиеся в результате пирогидролиза оксиды не изоморфны фторидам и, накапливаясь в исходном материале, образуют вторую фазу в виде мелкодисперсных включений. В результате оптическая однородность материала оказывается необратимо испорченной. Отсюда вытекает необходимость на всех стадиях технологического процесса принимать меры, предотвращающие гидролиз. Так как полностью гидролиз исключить невозможно, приходится прибегать к использованию активных фторирующих атмосфер с целью перевода образовавшихся оксидов во фториды и освобождения от примесей оксидов. Но при этом отмечаются длительность технологических операций и отсутствие предварительной

«отбраковки», получение некачественного конечного продукта, что требует огромных экономических затрат.

Подверженность фторидов пирогидролизу и необходимость использования на различных стадиях технологического процесса фторирующих агентов свидетельствует о необходимости усовершенствования технологии, а именно включения процессов самоорганизации исходных порошков и контроль их качества на предмет наличия кислородных примесей к моменту применения их на последних стадиях процесса. Решение этих задач позволит получать высокопрозрачную, прочную керамику, расширить круг оптических керамических материалов, значительно уменьшить экономические потери.

В связи с этим, одной из целей монографии является рассмотрение, наряду с фторидами ЩЗМ и магния, оксидов этих металлов; проведение сравнения их поверхностных свойств и определение влияния оксидных соединений на свойства фторидных материалов. Хотя, следует отметить, что оксидные соединения рассматриваемых металлов находят еще более широкое применение, чем фторидные, и представленный по оксидам материал может иметь самостоятельное значение.

1.1 Физические и химические свойства фторидов и оксидов ЩЗМ и магния

Оксиды щелочноземельных металлов представляют собой кристаллические вещества с ионной решеткой типа NaCl [17]. Это широко известный тип структуры, в которой каждый из образующих ее ионов имеет октаэдрическую координацию (рис. 1.1).

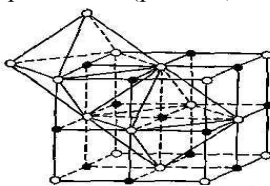


Рис. 1.1 – Решетка типа NaCl (○ – Me^{2+} ; ● – O^{2-})

Степень ионности составляет для MgO – 84 %, CaO – 86 %, SrO – 86 %, BaO – 88 % [18]. Изучаемые оксиды – диамагнитны, это типичные диэлектрики, их удельное сопротивление лежит выше 10^{10} Ом·см [19]. В таблице 1.1 приведены некоторые физические характеристики оксидов ЩЗМ и магния [19, 20].

Таблица 1.1

Физические характеристики оксидов ЦЗМ и магния

Свойство	MgO	CaO	SrO	BaO
Молекулярная масса, г/моль	40,311	56,079	103,619	153,339
Кристаллическая структура	кубическая, типа NaCl	кубическая, типа NaCl	кубическая, типа NaCl	кубическая, типа NaCl
Плотность, кг/м ³	3,58	3,37	4,70	5,72
ΔH_{298}° , кДж/моль	-601,24	-635,10	-589,80	-566,60
ΔG_{298}° , кДж/моль	-556,08	-603,60	-580,20	527,90
ΔS_{298}° , Дж/(К*моль)	26,94	39,70	54,34	70,30
T _{пл} , °C	2850	2614	2430	1923
T _{кип} , °C	3600	2850	-	~2000
Энергия разрыва химических связей, кДж/моль	418,680	485,669	472,690	564,799
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	3935,592	3570,340	3257,330	3081,485
Электропроводность, С/м (1573 К)	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
Магнитная восприимчивость, м/кг	$0,25 \cdot 10^9$	$0,27 \cdot 10^9$	$0,06 \cdot 10^9$	$0,13 \cdot 10^9$
Работа выхода, Дж	$4,98-7,05 \cdot 10^{-19}$	$2,56 \cdot 10^{-19}$	$4,0 \cdot 10^{-19}$	$1,58-2,56 \cdot 10^{-19}$
Ширина запрещенной зоны, эВ	11,63	8,95	3,20	6,40-6,90
Диэлектрическая проницаемость (298 К)	0,20-3,20 8,00-10,50	3,00-0,10	3,10-0,20	4,00-0,10
Показатель преломления, n	1,74	1,84	1,87	1,98
Сечение поглощения	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,182	0,250	0,353
R _k /R _a	0,59	0,8	0,96	1,08

Изменение свойств оксидов ЩЗМ и магния закономерно [21]. Обусловлено это последовательным увеличением радиусов ионов Me^{2+} при сохранении ими однотипной электронной структуры (инертного газа). В ряду оксидов от магния к барию наблюдается уменьшение энергии решетки соединения, увеличивается плотность и растворимость (табл. 1.2), уменьшаются температуры кипения и плавления.

Таблица 1.2

Данные по растворимости оксидов щелочноземельных металлов и магния в воде

Оксид	Растворимость, в г/100 г воды (вверху указана температура)
MgO	0,00062 ⁹ , 0,0086 ³⁰
CaO	0,13 ⁹ , 0,66 ³⁰
SrO	Реагирует с водой
BaO	Реакция с водой

Оксид бария имеет более низкую температуру плавления, чем оксиды кальция и стронция, и после охлаждения застывает в кристаллическую массу [19]. Заметное испарение оксидов ЩЗМ наступает лишь при очень высоких температурах. По ряду Ca – Sr – Ba летучесть оксидов возрастает, причем испарение сопровождается диссоциацией молекул на атомы.

Все оксиды ЩЗМ и магния – устойчивые соединения, имеют одинаковую стехиометрию MeO . Химическая активность увеличивается при переходе от оксида магния к оксиду бария. Оксид магния относительно инертен (особенно при прокаливании при высокой температуре), другие оксиды реагируют с водой с выделением теплоты и образуют гидроксиды. Оксиды магния и ЩЗМ довольно легко поглощают диоксид углерода и влагу из воздуха, растворимы в большинстве минеральных кислот. При введении этих оксидов в шихту для твердофазных реакций, они относительно мало реакционноспособны, поэтому реакции с их участием требуют высоких температур.

Оксиды щелочноземельных металлов – твердые, тугоплавкие соединения; обладают высокой прочностью. Проведенный информационный поиск свидетельствует о том, что наличие выше указанных свойств у оксидов ЩЗМ и магния дает возможность использовать их в технологии тугоплавких соединений и защитных покрытий [22–26].

Фториды ЩЗМ и магния – твердые кристаллические вещества белого цвета.

Кристаллические структуры фторидов ЩЗМ и магния различаются. Для *фторидов кальция, стронция и бария* характерна довольно широко распространенная структура минерала флюорита CaF_2 (рис. 1.2) [27].

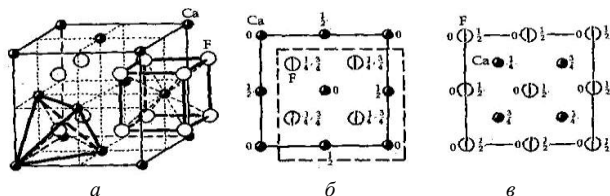


Рис. 1.2 – Кристаллическая структура флюорита CaF_2 . Общий вид структуры (а) с выделенными координационными полиэдрами вокруг атомов Ca и F и план структуры с началом координат в атоме Ca (б) и в атоме F (в)

В кристаллической структуре флюорита (ионный кристалл) межатомные расстояния $\text{Me}-\text{F}$ практически одинаковы. Количество ближайших соседей (координационное число) у атома металла равно 8, а у фтора – 4. Очевидно, что описанная структура флюорита достаточно рыхлая, содержит пустоты, например, в центре кубической ячейки или в середине ребра, то есть может включать в себя избыточные (внедренные) атомы. Во флюорите могут быть дефекты и другого типа – незаполненные регулярные позиции (вакансии).

При комнатной температуре основным типом дефектов в кристаллах с таким типом структуры являются антифренкелевские дефекты [28], представляющие собой вакансии галоида и ион галоида в междоузлии [29]. О доминирующем характере антифренкелевской разупорядоченности свидетельствует значительно более низкая энергия образования антифренкелевских дефектов по сравнению с дефектами Френкеля и Шоттки (таблица 1.3) [30, 31]. Описанные точечные дефекты и их более сложные сочетания способствуют высокой подвижности ионов фтора. Вещества со структурой флюорита легко переходят в состояние, характеризующееся суперионной проводимостью, которую можно увеличить, регулируя концентрацию дефектов структуры [32, 33].

Элементарная ячейка этого типа состоит из тетрагональной призмы, углы и центры которой заняты ионами одного сорта, на-

пример ионами Mg^{2+} , в то время как ионы другого сорта (F^-), лежат на расстоянии d от углов и соответственно центра.

Таблица 1.3
Энергия образования дефектов Шоттки (W_s), Френкеля (W_f) и антифренкелевских дефектов (W_{af}) в ионных кристаллах (в эВ), $W_{экс}$ - экспериментально полученные значения

Кристалл	W_s	W_f	W_{af}	$W_{экс}$
MgF_2	7,4	17,5	3,5	3,2 – 4,0
CaF_2	7,0 – 8,6	6,0	2,6 – 2,7	2,2 – 3,1
SrF_2	6,9 – 8,1	-	2,2 – 2,4	1,7 – 2,3
BaF_2	6,3 – 6,9	-	1,6 – 2,0	1,6 – 1,9

Фторид магния имеет структуру рутила (рис. 1.3) [27].

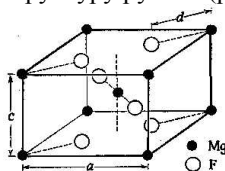


Рис. 1.3 – Кристаллическая решетка типа рутила

Параметры элементарных ячеек и значения плотности фторидов представлены в таблице 1.4 [34].

Таблица 1.4
Параметры кристаллической решетки фторидов ЩЗМ

Фторид	Параметры элементарной ячейки, Å		Плотность, г/см ³
	a	c	
MgF_2	4,64	3,06	3,14
CaF_2	5,45	–	3,20
SrF_2	5,78–5,86	–	4,33–4,15
BaF_2	6,19	–	4,91

Среди многообразия неорганических фторидов можно найти примеры соединений с различными типами химической связи [1]. Наиболее значительную группу неорганических фторидов составляют фториды металлов с преобладанием ионного характера связи, к которым относятся фториды щелочноземельных металлов и магния. Они относятся к классу диэлектриков и обладают проводимостью ионного типа [34]. Влияние химической связи на свойства соединений интересно прослеживается в ряду фторидов бария, строн-

ция, кальция, магния: увеличивается ковалентный вклад и уменьшается ионная составляющая в химическую связь [35].

Ионные фториды ЩЗМ и магния характеризуются высокими значениями энергии кристаллической решетки, они малолетучи, имеют высокие температуры плавления и кипения, трудно растворимы в воде.

Основные характеристики фторидов ЩЗМ и магния представлены в таблицах 1.5 и 1.6.

Таблица 1.5

Некоторые физические характеристики фторидов ЩЗМ и магния

Параметр	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Молекулярный вес	62,3	78,0	125,6	175,3
E _{реш.} , кДж/моль	2914,6	2613,3	2462,7	2316,2
T _{пл.} , °С	1396	1418	1400	1353
T _{кип.} , °С	2239	2500	2450	2200–2260
ρ, г/см ³	2,9–3,2	3,18	4,24	4,83
R _v /R _a	–	0,8	0,95	1,03
Ионность связи, %	81	85	85	86
Ширина запрещенной зоны, эВ	12,3	11,5–12,5	10,8–11,5	10,3–10,6
Теплота испарения, ккал/моль	69,8	80,3	78,2	69,8
Стандартная энтропия, при 298,16 К, кал/моль·град	13,68±0,07	16,46±0,8		23,0±0,1

Таблица 1.6

Растворимость и произведение растворимости фторидов щелочноземельных металлов и магния

Параметр	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	
Растворимость, г/л	при 18 °С	0,0874	0,0163	0,1173	1,605
	при 25 °С	0,13	0,04	0,39	1,21
Произведение растворимости	при 18 °С	7,1·10 ⁻⁹	3,4·10 ⁻¹¹	–	1,7·10 ⁻⁶
	при 26 °С	6,4·10 ⁻⁹	3,95·10 ⁻¹¹	3,4·10 ⁻⁹	1,73·10 ⁻⁶
	при комн. темп.	5,5·10 ⁻¹⁰	4,1·10 ⁻¹¹	3,7·10 ⁻⁹	–
	при 25 °С	–	4,9·10 ⁻¹¹	3,56·10 ⁻⁹	3,15·10 ⁻⁶

Как следует из таблиц 1.6, 1.3 и 1.5, наблюдается закономерное изменение свойств фторидов кальция, стронция и бария, имеющих одинаковый тип решетки, с изменением величины энергии решет-

ки. Так, при уменьшении энергии решетки соединения снижается его химическая активность, увеличивается плотность, уменьшаются температуры плавления и кипения. Высокая энергия решеток фторидов является причиной их малой растворимости, которая объясняется и теоретическими выводами Капустинского и Яцимирского [34].

Свойства фторида магния не укладываются в описанную закономерность. Это подтверждает положение, что энергия кристаллической решетки является характеристикой, определяющей изменение свойств только в ряду соединений с одинаковым строением и типом решетки.

Фториды щелочноземельных элементов обособленно стоят в ряду других галоидных соединений щелочноземельных элементов, так как практически нерастворимы не только в воде, но и в разбавленных кислотах. Это делает перспективным использование этих материалов в химически агрессивных средах.

В отличие от прочих галогенидов фториды ЩЗМ не образуют кристаллогидраты. Малый радиус аниона фтора и связанная с этим высокая энергия решетки препятствует координированию воды у катиона. По этой же причине CaF_2 не образует аммиакатов. Теоретические расчеты Яцимирского [34] указали на невозможность устойчивого существования кристаллогидратов фторидов магния и кальция.

Фториды указанных металлов обладают высокой химической устойчивостью по сравнению с другими галоидными соединениями этих же элементов. Это объясняется чрезвычайной химической активностью фтора, обусловленной, в свою очередь, его высокой электроотрицательностью (4 эВ) и небольшим радиусом (1,38 Å). Здесь следует особо отметить, что на химию соединений фтора оказывают влияние малый размер атома и иона, самая высокая электроотрицательность, большая величина сродства к электрону (по сравнению с кислородом), очень высокое значение энергии ионизации.

Химическая инертность фторидов ЩЗМ и магния при низких температурах на воздухе сменяется увеличением активности при повышении температуры. При нагревании на воздухе CaF_2 наблюдается диффузия O_2 в решетку. Расчет термодинамических характеристик для этих реакций



показал [34], что наиболее вероятны реакции пирогидролита. Анион O^{2-} диффундирует вглубь кристалла с поверхности. Склонность к пирогидролиту в ряду $MgF_2 - CaF_2 - SrF_2 - BaF_2$ падает.

Наиболее часто фториды ШЗМ и магния содержат примеси кислорода, что меняет их химические и физические свойства, например, понижается температура плавления. Иногда даже возникают ошибки при поиске новых фаз. Другой проблемой является неразличимость ионов F^- и O^{2-} (или OH^-) в твердых фазах. Возможность частичного замещения фтора на кислород связана с близостью ионных радиусов, электронных конфигураций, электроотрицательностей атомов фтора и кислорода. Примесь кислорода оказывает большое отрицательное влияние на оптические характеристики фторидных поликристаллических оптических материалов: снижается пропускание как в УФ-, так и в ИК- области спектра. Одним из источников этой примеси является атмосферная влага, сорбируемая мелкодисперсной исходной шихтой и приводящая при высоких температурах к частичному пирогидролиту фторидов ШЗМ и магния (о чем говорилось выше) [14].

Монокристаллы фторидов ШЗМ и магния имеют равномерное пропускание в широком диапазоне длин волн и малую дисперсию в видимую область спектра, что обусловлено большой шириной запрещенной зоны (порядка 11–13 эВ). Области пропускания указанных фторидов несколько сдвинуты одна относительно другой, что соответствует расположению этих элементов в Периодической системе. Обладая такими свойствами, фториды ШЗМ и магния находят применение для изготовления оптической керамики, стекол различного значения, например, в качестве минералов для световодов. Наиболее перспективной группой фторидных стекол являются фторцирконатные стекла, представляющие собой многокомпонентную систему, содержащую, кроме ZrF_4 , фториды щелочных и щелочноземельных металлов.

Представленная характеристика оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния позволяет выявить следующие сходства и различия между этими соединениями:

1. Оксиды и фториды ШЗМ и магния представляют собой ионные соединения, имеющие различные кристаллические структуры. Оксиды имеют кристаллическую решетку типа каменной соли. Кристаллическую структуру типа $NaCl$ можно рассматривать как плотнейшую укладку отрицательно заряженных ионов O^{2-} , все октаэдрические пустоты в которой заняты более мелкими положитель-

ными ионами Me^{2+} . Тетраэдрические пустоты остаются свободными. Для *фторидов* кальция, стронция и бария характерна структура минерала флюорита CaF_2 . Кристаллы MgF_2 построены по типу рутила. Следует обратить внимание, что структуры типа $NaCl$ и флюорита CaF_2 имеют одинаковый тип решетки – гранцентрированный куб, но их структуры совершенно разные.

2. Из сравнения величин энергии кристаллической решетки, представленных в таблицах 1.1 и 1.5, следует, что *фториды* щелочноземельных металлов и магния являются более устойчивыми соединениями по сравнению с оксидами. При уменьшении энергии кристаллической решетки в ряду фторидов со структурой флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) увеличивается растворимость, также увеличивается плотность соединения. Свойства MgF_2 , имеющего тип решетки рутила, не укладываются в описанную закономерность. Величина энергии кристаллической решетки ($E_{реш.}$) коррелирует с величинами $T_{пл}$ оксидов ЦЗМ. Хотя плотность MeO в ряду $MgO - CaO - SrO - BaO$ увеличивается, твердость их падает.

3. Все оксиды ЦЗМ и магния имеют высокие значения энтальпии образования, примерно равные друг другу. Именно высокие значения энтальпии образования оксидов, а также их тугоплавкость делают металлы главной подгруппы второй группы ценными раскислителями в металлургических процессах. Закономерное понижение $T_{пл}$ от MgO к BaO можно объяснить ослаблением Кулоновских взаимодействий $Me^{2+} - O^{2-}$ в этом ряду вследствие роста размера катиона [36]. *Фториды* менее тугоплавки, чем оксиды.

4. Оксиды и фториды щелочноземельных и металлов и магния обладают разной растворимостью по отношению к воде, причем у MeO растворимость в воде больше, чем у MeF_2 . Отмечается, что оксиды стронция и бария вступают в реакцию с водой с образованием гидроксидов. При переходе в рядах оксидов и фторидов от Mg^{2+} к Ba^{2+} растворимость увеличивается.

5. В отношении химической активности оксиды и фториды ЦЗМ и магния ведут себя по-разному. *Фториды* являются более инертными соединениями по сравнению с оксидами. Это объясняется, как указывалось ранее, чрезвычайной химической активностью фтора, обусловленной его высокой электроотрицательностью и небольшим радиусом иона. *Фториды* ЦЗМ и магния лишь частично растворимы в разбавленных минеральных кислотах и разлагаются сильными кислотами. Химическая активность оксидов ЦЗМ и магния увеличивается при переходе от MgO к BaO . Оксид магния легко реагиру-

ет с кислотами, оксид кальция бурно взаимодействует с кислотами, оксид бария еще более реакционноспособен [21].

Представленные данные показывают, что замена кислорода на фтор дает соединения с различающимися физическими и химическими свойствами, которые должны проявиться и в различии поверхностных свойств данных веществ.

1.2 Способы получения фторидов и оксидов ЩЗМ и магния

Существует большое количество лабораторных и промышленных способов получения оксидов и фторидов магния и ЩЗМ [37–47]. Например, синтез *оксидов* магния, кальция, стронция и бария может быть осуществлен:

- взаимодействием гидридов ЩЗМ и магния с водяным паром;
- обезвоживанием гидроксидов ЩЗМ и магния;
- разложением солей и других соединений ЩЗМ и магния.

Как отмечается в работе [42], наиболее высокой активностью обладает оксид магния, полученный разложением химических соединений этого металла: гидроксида, карбоната и оксалата магния; кристаллогидратов сульфата, хлорида и нитрата магния. Природа активности, по-видимому, определяется наличием дефектов структуры, появление которых связано с неравновесными условиями образования продуктов реакции. Для MgO, полученного путем термического разложения указанных выше химических соединений магния, характерна весьма мелкодисперсная субструктура и высокая плотность дислокаций. При этом существенными факторами, определяющими параметры субструктуры и соответственно активность оксида магния, являются температура, при которой осуществлялась реакция разложения, и наличие или отсутствие кристаллизационной воды в исходном соединении. Максимальный уровень искажений кристаллической решетки достигается в случае использования в качестве исходного материала безводных солей магния, разлагающихся при относительно низких температурах.

В работе [19] для оксидов ЩЗМ и магния обнаружена, напротив, очень незначительная степень дефектности; особенно мало отклонение от стехиометрии для MgO, на монокристаллах которого проведено значительное количество исследований. На поверхности MgO, полученного термическим разложением гидроксида магния, находится значительно большее количество кислорода в состоянии

низкой координации, чем на поверхности образца оксида магния, полученного сжиганием ленты Mg [19]. Образцы MgO с большой степенью разупорядоченности структуры можно получить при относительно низкотемпературной (≥ 573 K) обработке гидроксида магния, причем количество низко координированных ионов уменьшается с ростом температуры термообработки (> 773 K).

В работе [43] приведены данные по получению оксида магния с высокими адсорбционными свойствами сульфатно-аммиачным и сульфатно-карбонатным методами, рассматривается влияние условий синтеза гидроксида и оксида магния на их адсорбционную активность. Показано, что поверхностные и адсорбционные свойства синтезированного MgO существенно зависят как от исходных продуктов, так и от метода его получения. Условия синтеза (температура, концентрация исходного раствора, количество щелочного реагента и продолжительность процесса) оказывают существенное влияние на величину удельной поверхности оксида магния. При переходе от магния к более тяжелым металлам количество дефектов в оксидах при росте больших монокристаллов возрастает [19], например, для монокристаллов BaO размером ~ 1 см x 2 мм, выращенных в вакууме, характерно темно-красное окрашивание вследствие содержания $\sim 0,1$ % избытка металла.

В последние годы в литературе можно найти результаты экспериментальных исследований, указывающих на новые методы получения оксидов. Так, в диссертационной работе [48] разработаны физико-химические основы переработки нетрадиционного сырья (доломитов и доломитизированных магнезитов) на чистый оксид и другие соединения магния.

Способ получения *фторидов* ШЗМ и магния зависит от области их применения. Синтез этих соединений может быть осуществлен [40, 41, 44–47]:

- взаимодействием плавиковой кислоты (или раствора щелочно-фторида) с любой растворимой солью ШЗМ;
- взаимодействием плавиковой кислоты или раствора фторида (бифторида) аммония с водными суспензиями оксида, карбоната и некоторых основных солей металлов;
- сплавлением солей щелочноземельных металлов с фторидами металлов I-ой группы;
- карботермическим способом – сплавлением оксида металла с углеродом и FeF_2 ;

– прямым фторированием (действием электролитически полученного фтора на MgO);

– действием раствора плавиковой кислоты на оксид магния.

Последние два способа были использованы в нашей работе [49] при получении систем $MgO - MgF_2$.

Химические способы получения, в частности карбонатный, дают образцы с высоким содержанием влаги и CO_2 и требуют дополнительной обработки во фторирующей атмосфере [50]. Таким образом, уже непосредственно при синтезе появляется вероятность загрязнения фторидов примесями, как основного, так и кислотного характера, образования различного рода дефектов структуры [28]. Во время синтеза фторидов появление примеси кислорода связано, в основном, с присутствием атмосферной влаги. Влага, сорбированная исходной шихтой (как уже указывалось), приводит при высоких температурах к пиролизу фторидов ШЦМ и магния, что ведет к образованию кислородных примесей, ухудшению оптических характеристик материалов, полученных из фторидов.

При синтезе MgF_2 иногда пользуются действием концентрированной HF на оксид магния и сушкой при $400\text{ }^\circ C$ [51]. Оксиды других щелочноземельных металлов реагируют с HF слишком бурно. При необходимости кристаллизацию фторидов ШЦМ и сплавление следует проводить в вакууме или в атмосфере сухого газа с целью исключения их взаимодействия при высокой температуре с водяным паром. Известно введение нескольких процентов PbF_2 как минерализатора [34]. Очень чистый фтористый кальций встречается в природе в форме «оптического» флюорита.

1.3 Краткая характеристика объектов исследования и их идентификация

В монографии представлены результаты исследований поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния, проведенных на серии образцов разного способа синтеза, а также механических смесей с различным содержанием MgO и MgF_2 и системах $MgO - MgF_2$, полученных путем фторирования оксида магния. Ниже даны обозначения, используемые в работе, объектов исследования.

(1) – *фторид магния* промышленного способа получения из сульфата магния (ГОСТ 7204-77, марка “хч”); (2) – *фторид кальция* промышленного способа получения из хлорида кальция (ТУ 6-09-

5335-88, марка “хч”); (3) – *фторид стронция* промышленного способа получения из карбоната стронция (ТУ 6-09-1434-77, марка “осч”); (4) – *фторид бария* промышленного способа получения из сульфата бария (ГОСТ 7168-80, марка “хч”);

(5) – *оксид магния* промышленного способа получения из карбоната магния (ТУ 6-09-01-245-84, марка “чда.”); (6) – *оксид магния* лабораторного способа получения из $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ с м. о. $(\text{MgCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2)=3,89$; (7) – *оксид магния* лабораторного способа получения из $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ с м. о. $(\text{MgCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2)=1,74$; (8) – *оксид магния* промышленного способа получения из сульфата магния (ГОСТ 4526-75, марка “хч”); (9) – *оксид кальция* промышленного способа получения из карбоната кальция (ГОСТ 8677-76, марка “хч”); (10) – *оксид бария* промышленного способа получения из карбоната бария (ГОСТ 10203-78, марка “хч”);

(11)–(14) – *системы MgO-MgF₂*, полученные методом прямого фторирования из MgO(8) во фторном электролизере; (15), (16) – *системы MgO-MgF₂*, полученные при взаимодействии MgO (8) с 40 %-ой плавиковой кислотой;

(17)–(25) – *механические смеси с разным соотношением MgO(8) и MgF₂(1)*. Кратко сведения об исследованных образцах представлены в таблице 1.7.

Для идентификации образцов оксидов и фторидов ШЗМ и магния использовали рентгенофазовый и термографический анализы. Исследование фазового состава образцов проводилось на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

По известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностям определяли фазовый состав объектов исследования. Данные рентгенографического исследования представлены в таблице 1.8. Из таблицы видно, что все исследуемые образцы фторидов ШЗМ соответствуют структуре MeF_2 , содержат фазы соответствующих фторидов. В образце оксида кальция кроме фазы CaO обнаружены дополнительно фазы CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а в образце оксида бария – фаза $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В оксиде магния, помимо основной фазы MgO , присутствуют следовые количества карбоната и гидроксида магния. В таблице представлены также параметры кристаллических решеток, их типы и напряженность.

Таблица 1.7

Сведения об объектах исследования и способах их получения

№ п/п	Образцы MeO, MeF ₂ , систем и смесей MgO – MgF ₂	Квалификация	ГОСТ или ТУ	S _{уд.} , м ² /г						
1	MgF ₂ (1)	ХЧ	ГОСТ 7204-77	18						
2	CaF ₂ (2)	ХЧ	ТУ 6-09-5335-88	6						
3	SrF ₂ (3)	ОСЧ	ТУ 6-09-1434-77	11						
4	BaF ₂ (4)	ХЧ	ГОСТ 7168-80	3						
5	MgO (5) из MgCO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-01-245-84	58						
6	MgO (6) синтезир. из (MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. (MgCO ₃ / Mg(OH) ₂) = 3,89			155						
7	MgO (7) синтезир. из (MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. (MgCO ₃ / Mg(OH) ₂) = 1,74			137						
8	MgO (8) из MgSO ₄	ХЧ	ГОСТ 4526-75	52						
9	CaO (9)	ХЧ	ГОСТ 8677-76	24						
10	BaO (10)	ХЧ	ГОСТ 10203-78	15						
11				-						
12	Системы MgO – MgF ₂ (12), (13), (14), полученные методом прямого фторирования из оксида магния (8) во фторном электролизере при температурах 473÷623К			-						
13				-						
14				9						
15				Системы MgO – MgF ₂ (15), (16), полученные при взаимодействии MgO (8) с 40 %-ой плавиковой кислотой при температуре 293 К			35			
16	12									
17 – 25	Механические смеси с разным соотношением образцов MgO (8) и MgF ₂ (1)									
	Состав	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
	W(MgO (8)), %	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	W(MgF ₂ (1)), %	90	80	70	60	50	40	30	20	10

Таблица 1.8

Данные рентгенофазового анализа для фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и магния

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, нм	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
MgF ₂ (1)	MgF ₂ SG 136 tetragonal	100	a=4.623 c=3.049	30±10	0.9
CaF ₂ (2)	CaF ₂ SG 225 cubic	100	a=5.465	50±10	0.7
SrF ₂ (3)	SrF ₂ SG 225cubic	100	a=5.797	300	>0.1
BaF ₂ (4)	BaF ₂ SG 225cubic	100	a=4.489	70±10	0.8
MgO(8)	MgO 225cubic	95	a=4.212	89,6	5,7
	Mg(OH) ₂	2	a=3.146; c=4.752	-	-
	MgCO ₃	3	a=4.398; c=12.614	-	-
CaO(9)	CaO 225cubic	69	a=4.824	275	5,8
	Ca(OH) ₂	26	a=3.600; c=4.917	36	2,6·10 ⁻³
	CaCO ₃	5	a=5.028; c=16.970	65,6	6,7·10 ⁻⁴
BaO(10)	BaO 225cubic	93	a=5.539	46	8,4
	Ba(OH) ₂ ·H ₂ O	7	a=3.895; b=6.367; c=6.956	92,2	4,3

Проведенные исследования по идентификации синтезированных образцов оксида магния (6 и 7) из основного карбоната показали, что данные образцы содержат в основном хорошо сформированную кристаллическую фазу MgO. Однако в образцах оксида магния (6, 7) имеется также примесь аморфной фазы. Это указывает на то, что используемые условия синтеза ($T_{\text{разл.}}=773\text{K}$, $\tau_{\text{разл.}}=2$ часа) недостаточны для формирования идеальной кристаллической структуры. Образцы оксида магния, синтезированные в лаборатории, имеют большую по величине $S_{\text{уд}}$ поверхность по сравнению с промышленными образцами, различный характер пористости: промышленные образцы оксида магния (5, 8) являются мелкопористыми, а MgO (6 и 7), наоборот, – крупнопористые. Наличие аморфной фазы должно отразиться на физико-химических свойствах поверхности.

На рис. 1.4 представлены структуры, соответствующие фазам, найденным в образцах по данным РФА: оксиды магния, кальция, бария – структура типа NaCl; фторид магния – структура типа рутила; фториды кальция, стронция и бария – структура типа флюорита. Обнаруженная фаза Ca(OH)₂ имеет структуру типа брусита.

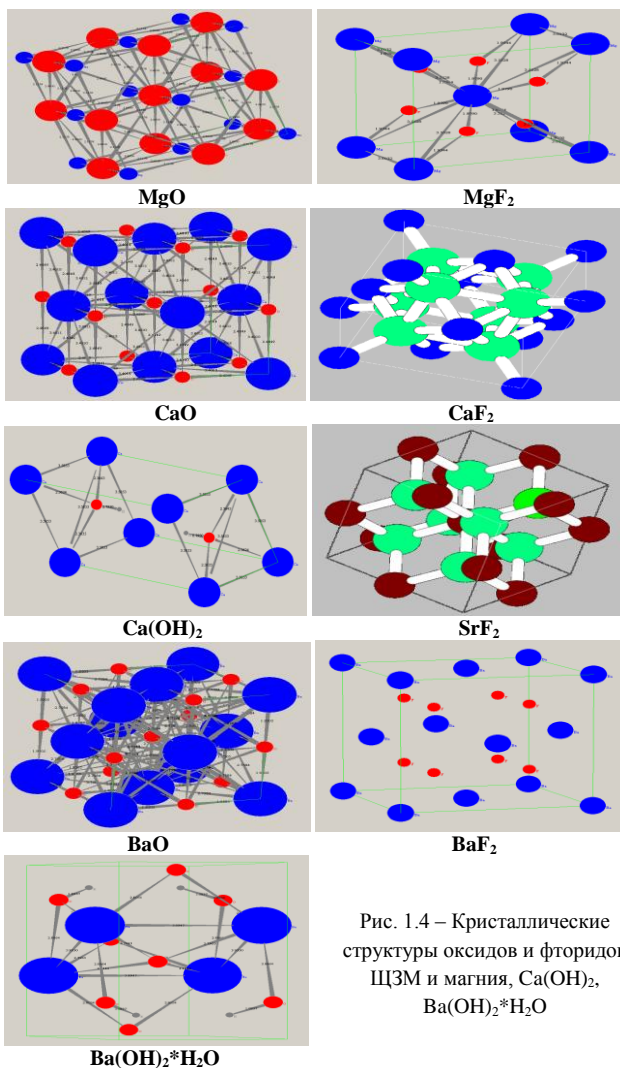


Рис. 1.4 – Кристаллические структуры оксидов и фторидов ЦЗМ и магния, Ca(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рисунке также представлено строение обнаруженной фазы $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Видно, что структуры MeF_2 более рыхлые по сравнению со структурами MeO , могут содержать кислородсодержащие примеси в пустотах решетки. С другой стороны, как отмечалось ранее, возможно за-

мещение фтора на кислород в узлах решетки в связи с близостью ионных радиусов, электронных конфигураций, электроотрицательности атомов этих элементов. Обнаруженные примеси гидроксида кальция в CaO и $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ВаО являются достаточно сильными основаниями. Все это должно отразиться на поведении объектов исследования в адсорбционных процессах и при изучении кислотно-основных свойств их поверхности.

Для установления химической природы примесей и изменения состава образцов оксидов ЩЗМ при нагревании был проведён термографический анализ методом синхронного термоанализа на приборе фирмы NETZSCH STA 449 C Jupiter. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, температура изменялась от комнатной до 900 °С. Измерения проводили в атмосфере аргона. Термограммы представлены на рис. 1.5.

Судя по термограммам, оксид магния (8) не стабилен, изменение массы происходит во всем интервале температур от 298 до 900 °С. Идентифицированы пики, соответствующие отщеплению воды от $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 125,3 °С, разложению соединений Mg(OH)_2 и MgCO_3 при $T = 265,9$ °С и 400,2 °С, соответственно. Природа пиков при $T = 664$ °С и 756 °С требует дополнительных исследований, но вероятнее всего они связаны с процессами структурирования, происходящими в образце. Для оксида кальция наблюдается убыль массы при температуре 486,1 °С – идет разложение Ca(OH)_2 , а при температуре 739,1 °С разлагается CaCO_3 . Для оксида бария пик при температуре 153,6 °С связан с отщеплением воды от $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, за пики при температурах 256,9 °С и 380,8 °С ответственны твердофазные реакции, идущие без изменения массы; при температуре 839,7 °С отщепляется вода от $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Кроме сведений о возможных экзо- и эндозффектах при нагревании MeO , данные термографического исследования мы использовали для определения возможных температур вакуумной обработки. Судя по термограммам, термовакуумная тренировка при изучении адсорбционных процессов может быть проведена для оксидов Mg, Ba при температуре 300 °С, а в случае CaO при температуре 500 °С без существенного изменения состава образца.

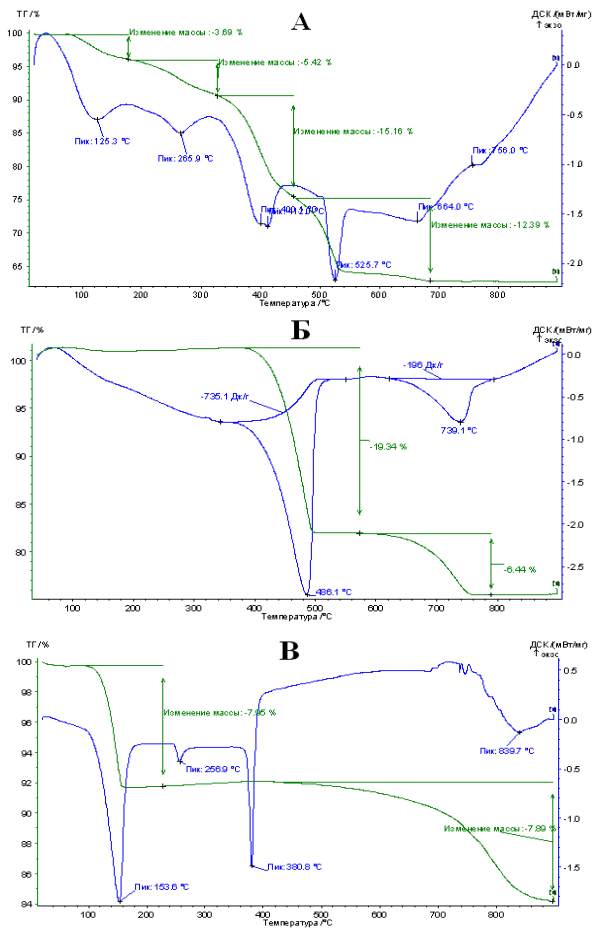


Рис. 1.5 – Термограммы образцов: А – MgO (8) навеска образца 0,0098 г, общая потеря массы 0,0036г; Б – CaO (9) навеска образца 0,0216 г, общая потеря массы 0,00557 г; В – BaO (10) навеска 0,0333г, общая потеря массы 0,00527 г. Скорость нагрева 10 град/мин

Термографические исследования образцов фторидов металлов не удалось провести в связи с агрессивностью атмосферы, имеющей место при нагревании фторидов и отрицательно влияющей на работу используемого прибора фирмы NETZSCH STA 449 С Jupiter.

Чистота образцов, наличие в них примесей определялось эмиссионным спектральным анализом. Метод основан на определении каче-

ственного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул, поскольку каждый элемент обладает специфичным спектром излучения с характерными линиями определенной длины волны. Регистрацию спектров излучения проводили на спектрографе ИСП-30, сжижая исследуемое вещество при высоких температурах в дуге переменного тока. В качестве источника возбуждения служил генератор дуги переменного тока ДГ-2, сила тока составляла 5–8 А, дуговой промежуток 2–2,5 мм, время экспозиции 45 секунд. Полученные спектрограммы расшифровывали на спектропроекторе с помощью атласов. Отсутствие линий определенного элемента в спектре означает, что содержание элемента ниже предела обнаружения ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ %). При этом атлас дает возможность проводить не только качественную, но и грубую количественную оценку содержания элемента в образце.

Сведения о примесях, присутствующих в оксидах и фторидах ЩЗМ и магнезия с концентрацией 10^{-3} – 10^{-4} %, представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9

Примесный состав объектов исследования по данным эмиссионного спектрального анализа

Образец	Примеси
MgF ₂ (1)	Ca, Al, Zn, Si, Fe, Pb
CaF ₂ (2)	Si, Fe, Pb, Na, Mn
SrF ₂ (3)	Si, Al, Fe, Na, Mg, Ba
BaF ₂ (4)	Cu, Si, Al, Mn, Fe, Pb, Mg
MgO (8)	Ba, Si, Al, Mn, Ca, Fe
CaO (9)	Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ba, Cu
BaO (10)	Cu, Si, Al, Mn, Ca, Fe

Полученные сведения о фазовом составе, структуре исследуемых материалов, их чистоте являются важными и необходимыми при изучении адсорбционных, кислотно-основных и фотосорбционных свойств объектов исследования.

2 ТЕКСТУРА ОБРАЗЦОВ ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

2.1 Удельная поверхность и дисперсность исследуемых образцов

Используемые в работе оксиды и фториды щелочноземельных металлов и магния представляли собой порошкообразные порошки. При оценке свойств адсорбентов важную роль играют их текстурные характеристики: величина удельной поверхности, объем пор, распределение пор по размерам, а также дисперсность.

Определение удельной поверхности образцов проведено методом БЭТ с использованием хроматографической и автоматизированной (TriStar 3020) сорбционных установок [49]. В качестве газов-адсорбатов были выбраны аргон и азот, сорбционные опыты проводились при температуре жидкого азота. Результаты представлены в таблицах 1.7 и 2.1.

Из таблиц видно, что образцы оксидов ЩЗМ по сравнению с фторидами имеют более развитую поверхность (большую величину $S_{уд}$). Особенно это относится к образцам оксида магния лабораторного способа получения $MgO(6)$ и $MgO(7)$, синтез которых проводился при $T = 773$ К и $\tau = 2$ часа в отличие от более жестких промышленных условий получения данных веществ.

Дисперсность порошкообразных материалов существенно влияет на их физико-химические свойства, такие, как окраска, реакционная способность, структурообразование и др. Существует большое количество методов определения размеров частиц. Например, с помощью рентгеновской дифракции, электронного микроскопа и др. В практике физико-химических исследований широко применяется способ определения размеров частиц, основанный на изучении рассеяния ими света. Интенсивность рассеянного света зависит от соотношения размеров частиц d и длины волны падающего света λ , а также от его поляризации.

При изучении дисперсности образцов оксидов и фторидов ЩЗМ и магния был использован лазерный экспресс-анализ распределения размеров твердых частиц с помощью универсального лазерного экспресс анализатора LA-950. Принцип его работы основан на рассеивании и детектировании отраженного/преломленного лазерного света, красного и синего спектров (650 и 405 нм). При определении размеров частиц использовался монохроматический лазерный луч, который рассеивался на определенный угол при параллельной и перпендикулярной

поляризации. Измерение интенсивностей рассеяния давало возможность определить размер частиц, их концентрацию и показатель преломления.

В таблице 2.1 и на рис. 2.1 и 2.2 приведены результаты измерения распределения размеров частиц в исследуемых порошках. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что у фторида магния (1) диапазон размеров частиц составляет примерно от 3 до 200 мкм с преобладанием частиц с диаметром 20 мкм. В случае фторида кальция (2) в порошке преобладают частицы с размером ≈ 100 мкм, а для фторида стронция (3) – ≈ 40 мкм. У фторида бария (4) преобладают частицы двух размеров (≈ 10 и 150 мкм).

Таблица 2.1

Распределение частиц по размерам в исследуемых порошках MeO, MeF₂ и значения их удельной поверхности

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Общий диапазон размеров частиц, мкм	Преобладающий размер частиц (max 1), мкм	Преобладающий размер частиц (max 2), мкм
MgF ₂ (1)	18	3 – 200	20	-
CaF ₂ (2)	6	3 – 300	100	-
SrF ₂ (3)	11	3 – 150	40	-
BaF ₂ (4)	3	2,5 – 350	10	150
MgO (8)	52	2,5 – 270	15	70
CaO (9)	24	2,5 – 250	15	70
BaO (10)	15	1 – 300	7	-

При переходе к оксидам ЦЗМ и магния наблюдается другая картина: преобладающий размер частиц порошков оксида магния (8) и оксида кальция (9) оказался соизмеримым (это примерно 15 и 70 мкм). Оксид бария (10) имеет преобладающий размер частиц ≈ 7 мкм, но содержит также некоторое количество частиц с размером от 10 до 300 мкм.

Таким образом, для порошков фторидов магния, кальция и стронция на кривых распределения размеров частиц (рис. 2.1 и 2.2) наблюдается один ярко выраженный максимум. Исследованные порошки оксидов характеризуются двумя максимумами, относящимися к двум типам преобладающих по размеру частицам [49].

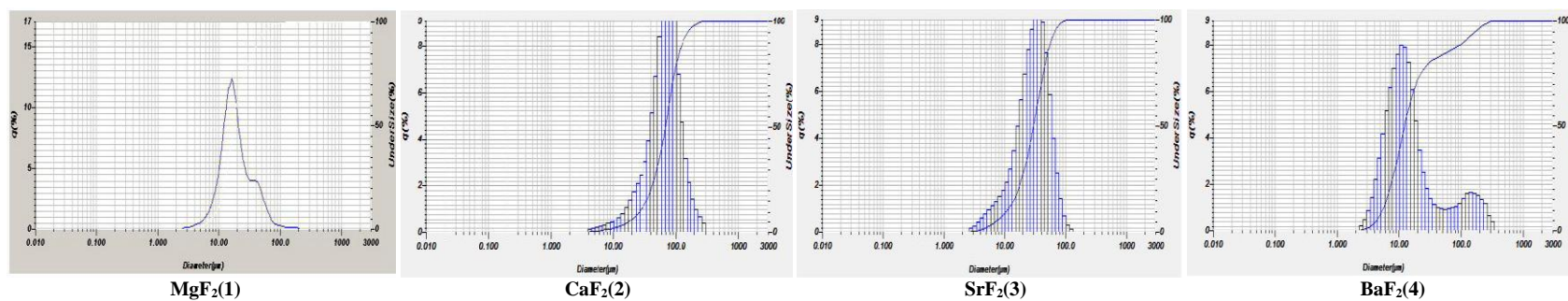


Рис. 2.1 – Распределение частиц по размерам для образцов фторидов ЦЗМ и магния при освещении лазерным лучом. q(%) – доля частиц, Under Size(%) – пропускание света

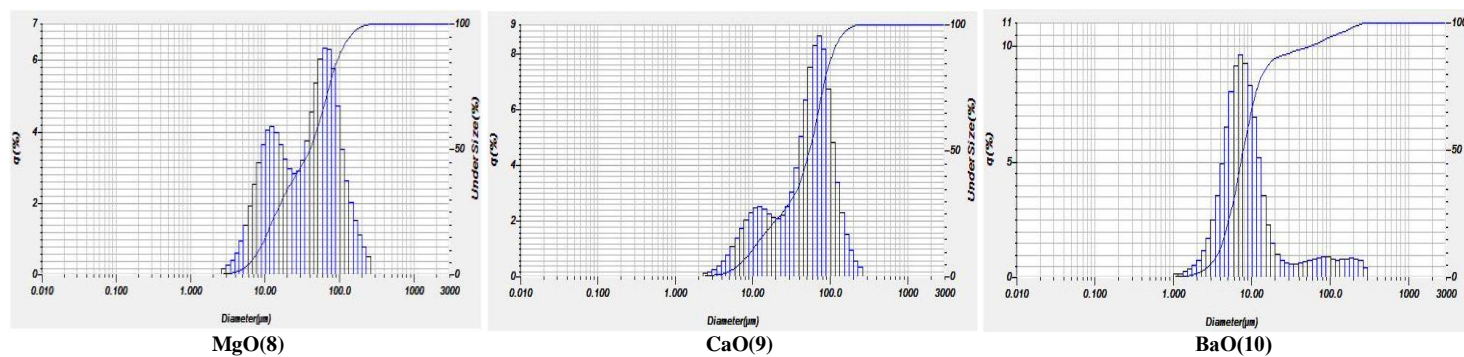


Рис. 2.2 – Распределение частиц по размерам для образцов оксидов ЦЗМ и магния при освещении лазерным лучом. q(%) – доля частиц, Under Size(%) – пропускание света

Многие природные и синтезированные, технически важные материалы представляют собой поликристаллические вещества. Процессы, в которых они участвуют (катализ, адсорбция, горение), а также прочностные, электрические и другие характеристики твердых тел зависят не только от их химической природы, но и от размера частиц, морфологии и развитости поверхности, структуры пор.

В нашей работе электронно-микроскопические исследования образцов проводились методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (Philips SEM 515) [49]. На рис. 2.3 представлены РЭМ изображения поверхности образцов MeO и MeF_2 .

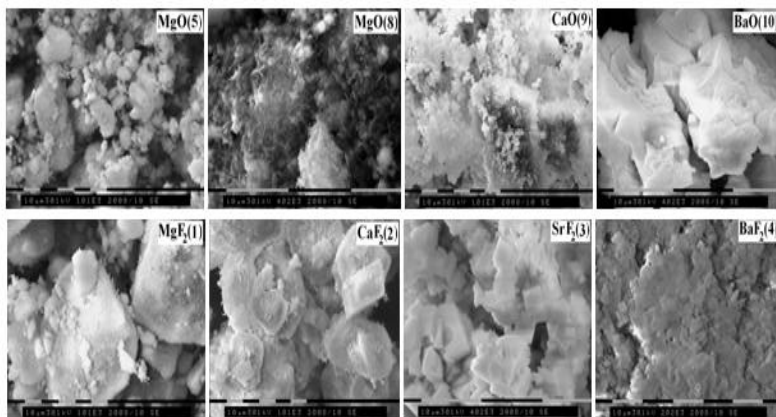


Рис. 2.3 – РЭМ изображения поверхности образцов оксидов и фторидов ЦЗМ и магния

Из рисунка видно, что морфология промышленных образцов оксида магния (5 и 8) менее четко выражена: имеются как кристаллы определенной формы, так и незакономерные сростки кристаллов (зерна, хлопья, чешуйки). Облик же фторида магния (1) имеет более уплощенный вид (таблитчатый, чешуйчатый), хотя имеются и участки с хлопьевидными кристаллами.

Различны по морфологии и поверхности образцов оксида и фторида кальция (образцы (9) и (2) соответственно): оксид кальция имеет рыхлую губчатую структуру; а в случае фторида кальция имеются четко выраженные кристаллы уплощенного вида, хотя содержатся участки с хлопьевидными кристаллами.

При сравнении оксида бария (10) и фторида бария (4) видно наличие у BaO четкой наслаивающейся уплощенной структуры, у BaF_2 наблюдается рыхлая губчатая структура.

Образец фторида стронция (3) в отношении морфологии поверхности имеет наиболее четкую структуру по сравнению с описанными ранее образцами: наблюдается наличие кристаллов уплощенного таблитчатого типа.

Размеры и форма кристаллов исследуемых порошков разнообразны, что является следствием различия в химической природе, кристаллического строения и технологий синтеза образцов.

2.2 Пористая структура MeO и MeF_2

Дисперсные материалы характеризуются не только определенными размерами частиц, но также формой и размерами пор. Из таблицы 2.1 видно, что наиболее вероятный размер частиц образцов MgF_2 , SrF_2 , CaO и BaO различен, в то время как величины удельной поверхности лежат в одних пределах. С другой стороны, оксиды магния и кальция имеют сходное распределение частиц по размерам, однако характеризуются различными величинами удельной поверхности. Известно, что удельная поверхность определяется не только размером частиц, но и их пористостью.

Для изучения пористой структуры MeO и MeF_2 применялся адсорбционный метод, основанный на использовании уравнения Кельвина (Томсона) [52]. В качестве адсорбатов были выбраны пары воды и бензола.

2.2.1 Методика адсорбционных измерений

Для измерения количества адсорбированного пара (воды или бензола) на образцах оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния, образцах систем $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ использовали весовой (гравиметрический) метод [52]. Определение величин адсорбции проводили путем измерения и непрерывной записи массы адсорбента во время протекания процесса с использованием микровесов с кварцевой пружиной, коэффициент чувствительности $f=(1-3) \cdot 10^{-4}$ г/мм.

Схема адсорбционной вакуумной установки представлена на рис. 2.4.

Вакуумная установка состоит из следующих частей: измерительной; реакционной; систем для получения вакуума, для получения и хранения газов (паров) адсората, системы кранов. Измерительная часть включает два манометра: U – образный и манометр Мак–Леода. Реакционная часть состоит из реакционной колбы, в которую

загружают исследуемый образец, ловушки, предназначенной для вымораживания примесных газов и паров.

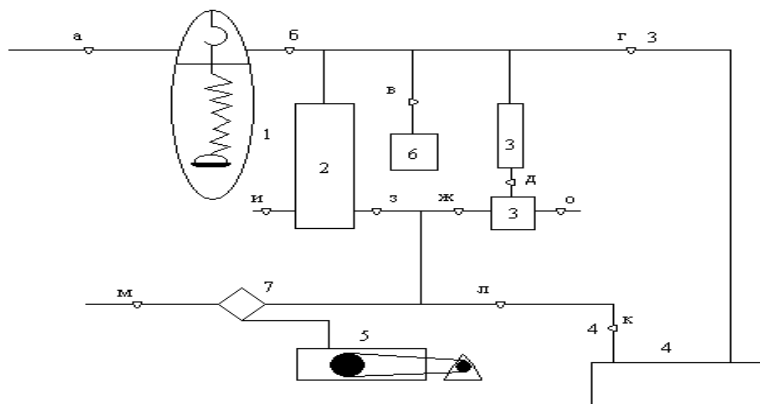


Рис. 2.4 – Схема адсорбционно-вакуумной установки:
 1 – сорбционная ячейка, 2 – манометр Мак-Леода, 3 – U – образный манометр,
 4 – диффузионный масляный насос, 5 – форвакуумный насос, 6 – колба с адсорбатом
 (H_2O , C_6H_6), 7 – ловушка, а–м – вакуумные краны

Между 3 и 4 кранами (рис. 2.4) расположен масляный диффузионный насос. При помощи форвакуумного насоса 5 и масляного диффузионного насоса 4 в системе создавалось разрежение не хуже 10^{-4} Па. Измерение давления в установке производилось с помощью ртутного U-образного манометра, позволяющего определить давление с точностью до 0,5 мм рт. ст. Для измерения давления ниже 2–3 мм рт. ст. использовали манометр Мак-Леода.

О величине адсорбции паров судили по увеличению веса образца, которое приводило к растяжению спирали весов Мак-Бена-Бакра. Растяжение спирали фиксировалось с помощью катетометра В-630. Десорбционные измерения проводили путем откачивания паров из реакционной части отдельными порциями. Величину адсорбции (десорбции) рассчитывали в моль/г и моль/м² по формулам:

$$A = f(N - N_0)Mg, \quad (2.1)$$

$$a = f(N - N_0)/gSM = f\Delta N/gSM, \quad (2.2)$$

где f – чувствительность спирали, г/мм; ΔN – разность между показанием катетометра, соответствующему нулевому положению спирали, N_0 и показанием катетометра N при определенном равновесном давлении, мм; g – навеска образца, г; S – удельная поверхность, м²/г; M – молекулярная масса воды (бензола).

В процессе адсорбции на стенках пор, пронизывающих адсорбент, образуются полимолекулярные слои адсорбированного вещества,

свойства которого близки к свойствам жидкости. В порах возникает искривленная поверхность раздела жидкость – пар, происходит капиллярная конденсация. Причиной капиллярной конденсации является образование вогнутых менисков адсорбированной фазы, равновесное давление P над которыми определяется уравнением Кельвина (Томсона)

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}. \quad (2.3)$$

Это уравнение связывает давление насыщенного пара P над выпуклым (знак «плюс») или вогнутым (знак «минус») сферическим мениском радиуса r с давлением насыщенного пара P_s над плоской поверхностью жидкости, имеющей молярный объем V_m и поверхностное натяжение σ . T – абсолютная температура, R – газовая постоянная. Уравнение может быть записано в форме

$$\frac{P}{P_s} = e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}. \quad (2.4)$$

Для вогнутой поверхности $P < P_s$ имеем

$$\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}}. \quad (2.5)$$

Величина эффективного диаметра пор рассчитывалась из десорбционной ветви гистерезиса по уравнению Томсона-Кельвина

$$d = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln(P_s/P)}, \quad (2.6)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, пар которой адсорбируется, V_m – ее молярный объем.

По полученным результатам строили структурную кривую – зависимость объема пор от диаметра. Производя ее графическое дифференцирование, получали кривую распределения объема пор по их диаметрам [52], из которой можно видеть характер распределения пор по размерам и возможность определить диаметр пор, соответствующий максимуму. Полученные значения диаметров d увеличивали на величину 2τ , где τ – толщина слоя молекул, адсорбированного при давлении пара, соответствующему началу капиллярной конденсации.

Общий объем пор адсорбента V_s рассчитывался по формуле

$$V_s = a_s \cdot V_m, \quad (2.7)$$

где a_s – количество вещества, адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости.

2.2.2 Исследование пористой структуры образцов оксидов и фторидов ЩЗМ адсорбционным методом

В результате проведенных адсорбционных исследований показано, что в случае предварительной вакуумной тренировки адсорбентов при 573 К в течение 4 часов изотермы адсорбции-десорбции характеризуются наличием петли гистерезиса (рис. 2.5, 3.14, 3.15), простирающейся вплоть до относительного давления $0,05 \div 0,2$. Наличие петель гистерезиса указывает на пористый характер образцов.

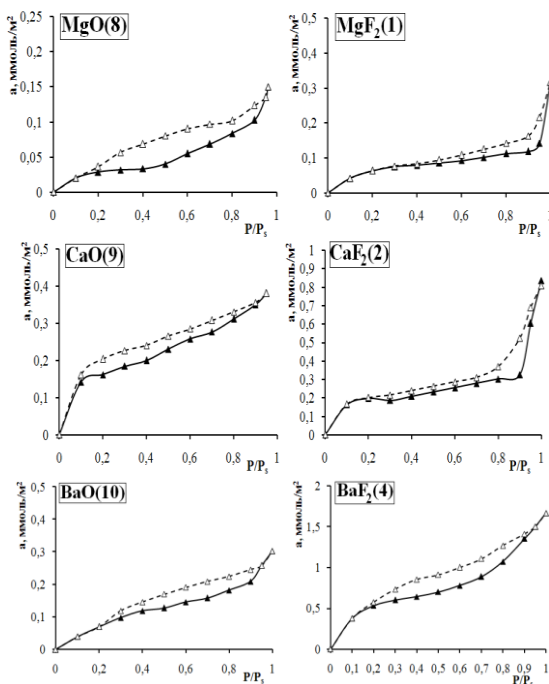


Рис. 2.5 – Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния, предварительно термовакуумированных при 573 К. Сплошная линия – адсорбция, пунктирная линия – десорбция

Оксиды и фториды ЩЗМ и магния по виду их изотерм (классификация А.В. Киселева [53]) принадлежат к смешанно-пористому типу сорбентов. Петли гистерезиса для MeO и MeF₂, термовакуумированных при 573 К, охватывают интервал значений P/P_s от (0,05–0,2) до (0,8–1). Это позволяет сделать вывод о наличии мезопористой структуры с широким спектром размеров пор для данных адсорбентов.

С помощью уравнения Томсона-Кельвина для исследованных оксидов и фторидов ЩЗМ и магния были рассчитаны размеры пор, и для характеристики вклада пор каждого размера в общую пористость построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их диаметрам. Наличие узких (< 2 нм) и крупных (> 50 нм) пор этот метод определить не позволяет. На рис. 2.6–2.10 для всех образцов, термовакуумированных при 573 К, представлены дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров.

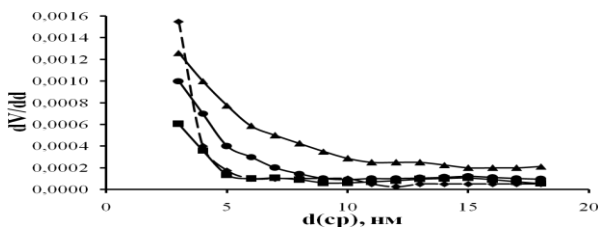


Рис. 2.6 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 573 К (адсорбция паров воды): \blacklozenge – MgO (5), \blacksquare – MgO (6), \blacktriangle – MgO (7), \bullet – MgO (8)

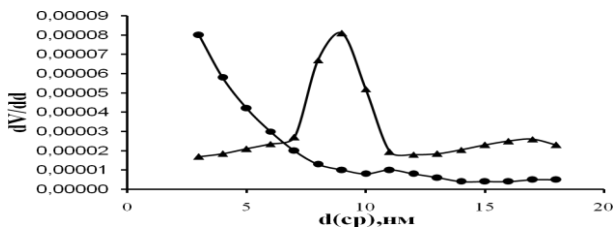


Рис. 2.7 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 573 К (адсорбция паров воды): \bullet – CaO (9), \blacktriangle – BaO (10)

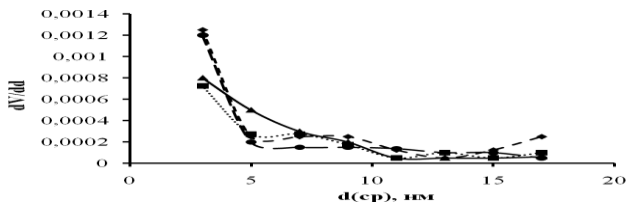


Рис. 2.8 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 573 К (адсорбция паров воды): \blacklozenge – MgF₂ (1), \blacksquare – CaF₂ (2), \cdots – SrF₂ (3), \blacktriangle – BaF₂ (4)

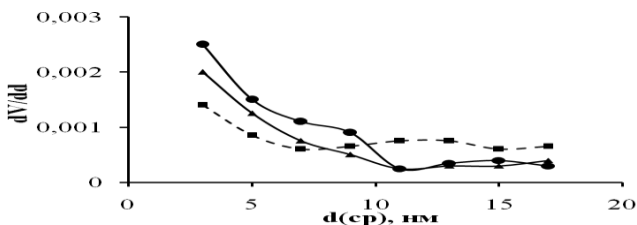


Рис. 2.9 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 573 К (адсорбция паров бензола): ▲ – MgO (8), ■ – CaO (9), ● – BaO (10)

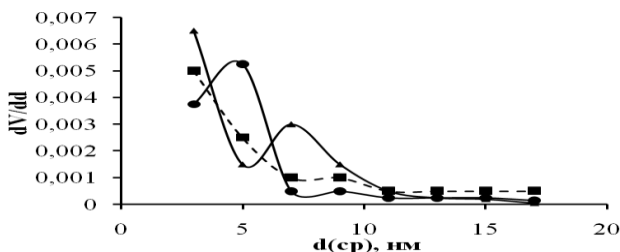


Рис. 2.10 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для адсорбентов, термовакуумированных при 573 К (адсорбция паров бензола): ▲ – MgF₂ (1), ■ – CaF₂ (2), ● – BaF₂ (4)

Анализ дифференциальных кривых распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров (при использовании в качестве адсорбата H₂O) показывает преобладание для всех оксидов магния и кальция мелких мезопор с 3–5 нм, причем для CaO функция распределения на несколько порядков по величине меньше по сравнению с этой характеристикой для образцов MgO. В случае оксида бария наблюдается другая картина – дифференциальная кривая распределения объема пор имеет максимум в области средних мезопор (7–12 нм). Для всех фторидов ЦЗМ и магния характерно преобладание мелких мезопор с 3–5 нм. В отношении паров воды для всех образцов были определены значения общего объема пор $V_{\text{общ}}$ (таблица 2.2). Из таблицы видно, что общий объем пор находится в пределах величины от 0,12 см³/г для фторида стронция до 0,22 см³/г для оксида кальция.

Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров (при использовании в качестве адсорбата C₆H₆) подтверждают выводы, сделанные по результатам адсорбции паров воды, и свидетельствуют о преобладании мелких мезопор в структуре MeF₂ (рис. 2.9 и 2.10).

Таблица 2.2

Значения общего объема пор для образцов оксидов и фторидов ШЗМ и магнезия

MeF ₂	MgF ₂ (1) пром.		CaF ₂ (2) пром.		SrF ₂ (3) пром.		BaF ₂ (4) пром.	
V _{общ.} , см ³ /г	0,15		0,13		0,12		0,14	
MeO	MgO (5) пром.	MgO (6) лаб.	MgO (7) лаб.	MgO (8) пром.	CaO (9) пром.	BaO (10) пром.		
V _{общ.} , см ³ /г	0,17	0,19	0,19	0,20	0,22	0,15		

Для всех образцов оксидов и фторидов ШЗМ и магнезия, вакуумированных при комнатной температуре и термовакуумированных при 573 К, были построены изотермы адсорбции в относительных координатах $(a/a(\max) - P/P_s)$, где a – величина адсорбции при давлении адсорбата P , $a(\max)$ – предельная емкость поглощения при $P/P_s = 1$ (рис. 2.11–2.14). По представлениям В.С. Комарова [53] расположение изотерм адсорбции ниже диагональной прямой АВ позволяет судить о преобладании в структуре крупных пор, а лежащие выше линии АВ соответствуют адсорбции на мелкопористых сорбентах.

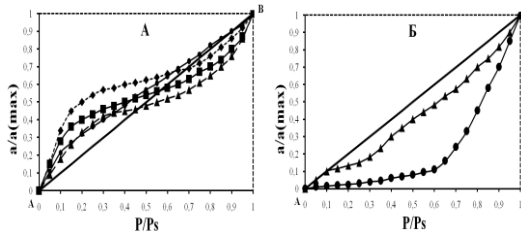


Рис. 2.11 – Изотермы адсорбции паров воды в относительных координатах на поверхности оксидов ШЗМ, предварительно вакуумированных при 298 К:
 ◆ – MgO (5), ■ – MgO (6), ▲ – MgO (7), ● – MgO (8) (рис. 2.6, А);
 ▲ – CaO (9), ● – BaO (10) (рис. 2.6, Б)

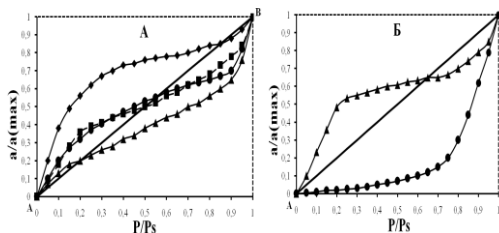


Рис. 2.12 – Изотермы адсорбции паров воды в относительных координатах на поверхности оксидов ШЗМ, предварительно термовакуумированных при 573 К:
 ◆ – MgO(5), ■ – MgO (6), ▲ – MgO (7), ● – MgO (8) (рис. 2.7, А);
 ▲ – CaO (9), ● – BaO (10) (рис. 2.7, Б)

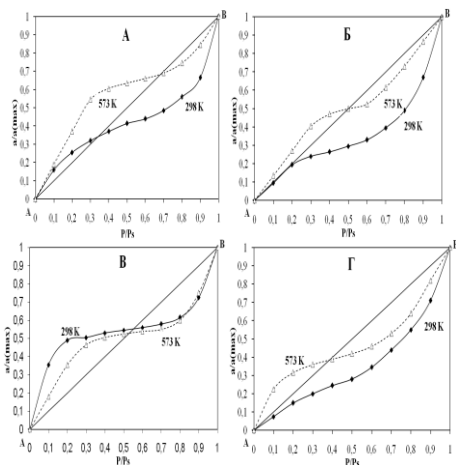


Рис. 2.13 – Изотермы адсорбции паров воды в относительных координатах на поверхности фторидов ЩЗМ, предварительно вакуумированных при 298 К и термовакуумированных при 573 К: А – MgF_2 (1), Б – CaF_2 (2), В – SrF_2 (3), Г – BaF_2 (4)

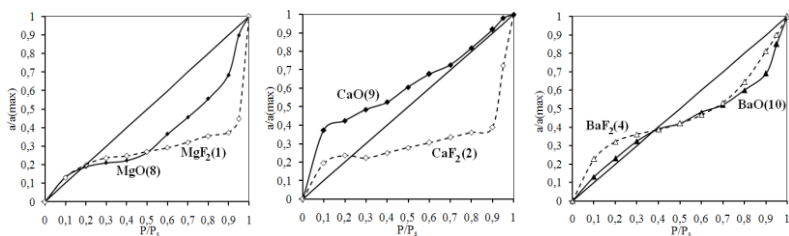


Рис. 2.14 – Изотермы адсорбции паров бензола в относительных координатах на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния, предварительно термовакуумированных при 573 К

В случае предварительного вакуумирования при $T_{\text{комн}}$ (рис. 2.11 и 2.13) крупные поры характерны для оксидов и фторидов кальция и бария; мелкие поры имеет промышленный образец оксида магния (8). Для остальных оксидов магния, фторидов магния и стронция наблюдается S-образная форма изотерм с положительным отклонением от прямой АВ в области низких значений P/P_s и отрицательным – при высоких относительных давлениях, что свидетельствует о наличие переходных пор в структуре данных веществ.

Термовакуумирование при 573 К несколько изменяет пористый характер MeO и MeF_2 в отношении паров воды (рис. 2.2 и 2.13): для BaO наблюдается увеличение количества крупных пор; в случае остальных объектов исследования остается или появляется S-образная форма изо-

термы с разным соотношением крупных и мелких пор в их структуре. Например, у оксидов магния (6) и (7) увеличивается количество крупных пор; в случае промышленного MgO (5) происходит увеличение количества мелких пор; оксид магния (8) становится смешанопористым сорбентом; для фторидов, в основном, характерно уменьшение доли крупных пор [54].

На основании анализа вида изотерм адсорбции-десорбции паров воды и паров бензола на поверхности оксидов и фторидов ЦЗМ и магния, построения изотерм в относительных координатах, расчета размеров пор и оценки вклада пор каждого размера в общую пористую структуру нами были сделаны следующие выводы по влиянию термовакуумной обработки на изменение пористости объектов исследования.

В результате прогрева в вакууме образцов оксидов и фторидов ЦЗМ и магния происходит изменение их структуры в сторону уплотнения. Однако для исследованных образцов разных структурных типов это изменение происходило по-разному. В основном наблюдалось уменьшение доли крупных пор и увеличение доли мелких. Процессы уплотнения, происходящие в образцах связаны, с одной стороны, с удалением с поверхности адсорбированных молекул воды и других компонентов воздушной среды, а с другой – с процессами спекания мелких пор.

Необходимо отметить отсутствие корреляции между величинами удельной поверхности для оксидов и фторидов ЦЗМ и магния, определенными по азоту или аргону, и общим объемом пор, рассчитанным из адсорбционных данных по воде. Это связано с парами воды как особого типа адсорбата. Размеры молекул воды достаточно малы ($S_0 = 0,083 \text{ нм}^2$) по сравнению с размерами молекул аргона ($S_0 = 0,18 \text{ нм}^2$) или азота ($S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$), благодаря чему H_2O наиболее легко может проникать в поры (или в ведущие в поры сужения), которые слишком малы для других молекул-адсорбатов.

Известно также, что существует критический радиус кривизны мениска каждого адсорбата, ниже которого жидкость под таким мениском существовать не может, то есть снижение относительного давления за пределы критического приводит к спонтанному опорожнению пор [55]. Это означает, что начало гистерезисной петли в области малых P/P_s определяется не пористой структурой адсорбента, а исключительно свойствами адсорбата. Например, для аргона критическое относительное давление соответствует критическому радиусу кривизны, примерно равному радиусу пор 1,1–1,2 нм, для азота и бензола – 1,5–1,6 нм, для воды около 1,1 нм. На эти значения может оказывать влия-

ние химическая природа адсорбентов в том отношении, что она определяет толщину адсорбционной пленки, входящую в слагаемые при вычислении критического радиуса пор. При определении пористой структуры следует учитывать, что вода – полярный адсорбат, а бензол – неполярный. На первое место в системах $\text{MeO} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MeF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ выходит ориентационная составляющая ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Индукционные силы играют определяющую роль в системах $\text{MeO} - \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{MeF}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$. Поэтому некоторое несоответствие данных по адсорбции паров воды и величинами удельных поверхностей по азоту или аргону оправдано и требует дополнительного изучения [11].

Таким образом, исследуемые порошки представляют собой полидисперсные системы, относятся к мезопористым сорбентам с большим преобладанием мелких мезопор у фторидов. Полученная информация о текстурных характеристиках образцов в дальнейшем была использована нами для объяснения результатов адсорбционных и фотосорбционных процессов.

3 ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

3.1 Кислотно-основные свойства поверхности фторидов и оксидов магния, кальция, бария и стронция

Кислотно-основные параметры в настоящее время часто используются для описания поверхности твёрдого тела, поскольку по их значениям можно судить о присутствии кислотных и основных центрах Льюиса и Бренстеда, принимающих непосредственное участие в поверхностных реакциях. Кислотно-основной параметр является универсальной физико-химической характеристикой поверхности твёрдого тела [56], зависящий от природы вещества, способа его получения, химического состава, природы и количества примесей в объеме и на поверхности и т.д.

В связи с этим мы попытались проследить изменение кислотно-основного состояния поверхности в рядах оксидов и фторидов ЩЗМ и магния и между собой при различных внешних воздействиях с целью выявления общих закономерностей и отличительных признаков в формировании кислотно-основных характеристик их поверхностных центров.

Имеющиеся в настоящее время методы исследования кислотно-основных свойств позволяют определить как тип, так и силу и концентрацию активных центров поверхности.

Все методы определения кислотности и основности можно разделить на три большие группы. Первая группа включает в себя методы, основанные на ионном обмене и адсорбции из водных сред. Вторая группа методов основана на адсорбции на поверхности катализатора слабых оснований или кислот из неводных сред. Третья группа методов – адсорбция кислот и оснований из газовой среды. В данной работе предпочтение было отдано методам, основанным на ионном обмене и адсорбции из водной среды вследствие близости протекающих процессов к естественному процессу гидратации поверхности (методы рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета), и методу адсорбции из газовой среды: ИК-спектроскопия адсорбированного СО.

3.1.1 Методика исследования кислотно-основных свойств поверхности твердых тел

При исследовании общей кислотности поверхности была использована следующая методика рН–метрического изучения порошков оксидов и фторидов ЦЗМ.

1. *рН-метрия* – это контроль за изменением рН среды во времени, начиная с первых секунд контакта твердого тела с растворителем. Измерения рН суспензии с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировали через каждые 5–10 секунд по показаниям иономера ИПЛ-101 и рН-метра (рН 673 М). В качестве электродов использовали стеклянный и стандартный хлоридсеребряный электроды. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН после 5, 10, 15 секунд контакта образца с водой; рН изоионного состояния вещества (рН_{инс}) [52]. рН_{инс} – значение рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела. Этот параметр характеризует относительное содержание кислотных и основных центров на поверхности твердого тела. Величины рН изоионного состояния приближенно определяли из равновесного значения кривой зависимости рН от времени. Для более точного определения рН_{инс} был использован метод потенциометрического титрования.

2. *Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности по изменению величины электродного потенциала в конце титрования. Этот метод является сравнительно простым и надежным методом исследования поверхностной кислотности.

Потенциометрическое титрование порошков оксидов магния проводилось с помощью лабораторной титриметрической установки Т-108, состоящей из универсального иономера ЭВ-74 с парой электродов (стеклянный и хлоридсеребрянный) и автоматической бюретки. Все рабочие растворы готовились на бидистиллированной воде. В качестве фона использовали 0,1 н. КСl, в качестве титрантов – 0,1 н. НСl и 0,1 н. КОН. Величина рН_{инс} определялась как значение рН в точке пересечения кривых титрования испытуемой суспензии и холостого опыта.

3. *Индикаторный метод оценки кислотно-основных свойств поверхности* основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может изменять свою окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности. В качестве кислотно-основных индикаторов используют слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярных и ионных форма которых различается. Сила кислотных центров поверх-

ности твердого тела определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. Если реакция протекает с переносом протона от поверхности к адсорбату, кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета

$$H_0 = -\lg a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}, \quad (3.1) \dots H_0 = pK_a + \lg \left(\frac{[B]}{[BH^+]}, \right) \quad (3.2)$$

где a_{H^+} – активность протона; $[B]$, $[BH^+]$ – концентрация нейтрального основания и сопряженной кислоты соответственно; f_A и f_{AH^+} – соответствующие коэффициенты активности; pK_a – показатель кислотности, характеризующий кислотную силу индикаторов.

В случае реакции с переносом электронной пары от адсорбента к поверхности, H_0 выражается уравнением:

$$H_0 = -\lg a_A \frac{f_B}{f_{AB}} \quad (3.3) \quad \text{или} \quad H_0 = pK_a + \lg \left(\frac{[B]}{[AB]} \right), \quad (3.4)$$

где a_A – активность кислоты Льюиса.

Данная методика позволяет оценить суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду и выразить ее через бренстедовскую кислотность. Исследования проводили фотометрическим методом с использованием спектрофотометра UNICO 2800 в спектральной области 190–1100 нм. Применение набора красителей (таблица 3.1) позволило идентифицировать центры адсорбции в диапазоне кислотно-основной силы от pK_a –0,29 до 16,8.

Для анализа поверхностной кислотности навески образцов a_1 (0,02 или 0,04 г) помещали в мерные пробирки емкостью 5 или 10 мл, приливали нужный объем индикатора с определенным значением pK_a , доводили до метки бидистиллированной водой и выдерживали в течение 2 часов (до установления адсорбционного равновесия). Одновременно проводился «холостой опыт», учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. Для этого навески образцов (0,02 или 0,04 г) заливали нужным объемом бидистиллированной воды. Обе навески перемешивали встряхиванием. По окончании сорбции растворы декантировали. Раствор с навеской a_1 фотометрировали относительно растворителя, получая значение оптической плотности D_1 . В декантант «холостого» опыта добавляли необходимый раствор индикатора, воду до 5 или 10 мл и определяли оптическую плотность D_2 относительно растворителя. Предварительно определяли оптическую плотность исходных растворов индикаторов D_0 .

Таблица 3.1

Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	pK _a	λ _{max} , нм
о – нитроанилин	-0,29	400
крист. фиолетовый	0,8	590
брил. зеленый	1,3	590
фуксин (осн.)	2,1	540
μ – нитроанилин	2,5	364
метил. оранжевый	3,46	440
бромфеноловый синий	4,1	590
метилловый красный	5,06	440
хризоидин	5,5	440
бромкрезоловый пурпурный	6,4	590
п – нитрофенол	7,1	315
бромтимоловый синий	7,3	400
феноловый красный	8,0	440
тимоловый синий	8,8	440
пирокатехин	9,45	354
нильский голубой	10,5	590
тропеолин О	12,0	400
индигокармин	12,8	590
D-маннит	13,13	315
μ – динитробензол	16,8	315

Количество адсорбируемого индикатора (g) рассчитывали по формулам: (3.5) – без учета pH и (3.6) – с учетом pH рабочих растворов при соприкосновении их с образцом.

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \right]; \quad (3.5)$$

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \pm \Delta D_3 \right]; \quad (3.6)$$

$$\pm \Delta D_3 = \frac{(D_0 - D_1) * (\pm \Delta pH_3)}{(pH_0 - pH_2)},$$

$$\Delta pH_3 = \frac{(pH_0 - pH_1)}{a_1} \pm \frac{(pH_{воды} - pH_2)}{a_2},$$

где C_{ind} – концентрация индикатора (моль/л); V_{ind} – объем индикатора (мл); D₀ – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D₁ – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D₂ – оптическая плотность индикатора в «холостом» опыте; ΔD₃ – величина,

учитывающая изменение кислотности рабочих растворов; a_1 и a_2 – навески образца соответственно в «рабочем» и «холостом» опытах (г); $pH_{\text{воды}}$ – показатель кислотности воды до взаимодействия с поверхностью образца; pH_0 – показатель кислотности раствора индикатора до сорбции; pH_1 – показатель кислотности раствора индикатора после сорбции; pH_2 – показатель кислотности раствора индикатора в «холостом» опыте. Знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 > D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 < D_0$. Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

На основании полученных данных были построены кривые распределения активных центров (РЦА) на поверхности исследуемых нами образцов в координатах $g_{pK_a} = f(pK_a)$. Поскольку H_0 поверхности является величиной среднестатистической, ее приближенно определяли из спектров распределения кислотно-основных центров по формуле:

$$H_0 = \frac{\sum (pK_a \cdot q_{pK_a})}{\sum q_{pK_a}}. \quad (3.7)$$

Относительная погрешность результатов определения содержания активных центров не превышала 15 %.

4. Метод ИК-спектроскопии позволяет определять химический состав анализируемого образца за счет процесса поглощения им инфракрасного света такого частотного диапазона, который совпадает с частотами колебаний химических связей.

ИК-спектроскопия использовалась нами для определения кислотных центров поверхности, в качестве зонда выступала молекула СО. Для регистрации ИК-спектров образцы прессовали в тонкие таблетки без связующего «плотностью» 25–35 мг/см². Таблетку помещали в кювету, позволяющую нагревать образец, проводить адсорбцию СО и регистрировать спектры при температуре жидкого азота. Перед адсорбцией образец прогревали в вакууме при 500 °С 1,5 часа. Адсорбцию СО проводили 4 порциями при температуре жидкого азота (–190 °С) в интервале давлений 0,1–10 мм рт. ст.

ИК-спектры регистрировали на Фурье спектрометре Shimadzu 8300 с разрешением 4 см^{–1} и числом накопления спектров 50–100. Спектры представлены после обработки в программном пакете ORIGIN. Для определения интенсивности индивидуальных полос (А) спектры разлагались на гауссовы компоненты. Точность измерений концентрации составляла ± 15 % и обусловлена, главным образом, качеством приго-

товленных таблеток и точностью калибровок. Воспроизводимость результатов параллельных измерений обычно лежит в диапазоне 5–10 %.

Указанные методы позволяют предсказывать поведение исследованных нами оксидов и фторидов ЩЗМ в различных ситуациях: в водных растворах, в вакуумных условиях. По условиям предварительной обработки образцов, наиболее значимы для адсорбционных и фотосорбционных исследований данные ИК-спектроскопии по адсорбции CO.

В то же время проведение исследований в воде позволяет анализировать образцы в условиях предельной гидратации поверхности, которые наилучшим образом отвечают требованиям стандартизации, поскольку являются общими и едиными для самых различных материалов.

3.1.2 Исследования кислотно-основных свойств поверхности фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и магния методами pH-метрии

Известно [57], что при контакте твёрдого тела с жидкостью имеют место диссоциативные и адсорбционно–десорбционные процессы, а также явления смачивания, растворения и гидролиза. Изменение pH среды вследствие протекания этих процессов зависит, в частности, от времени контакта в системе жидкость – твёрдое тело.

Изменение pH растворов при суспендировании в них порошков оксидов и фторидов ЩЗМ представлены на рис. 3.1 в виде кривых изменения pH суспензии от времени. Во всех случаях наблюдалось более или менее резкое изменение pH в начальный период контакта раствора с поверхностью образца (10–30 секунд).

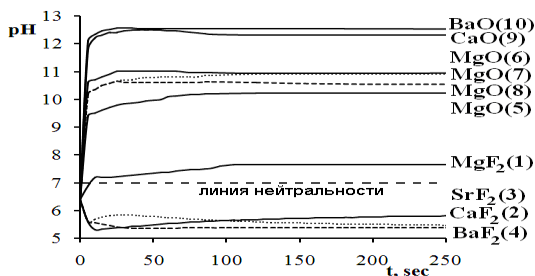


Рис. 3.1 – Изменение pH водных суспензий оксидов и фторидов ЩЗМ и магния во времени

Для образцов оксидов ЩЗМ и магния обращает на себя внимание резкое подщелачивание раствора в начальный момент времени [58]. Можно сделать вывод о присутствии на их поверхности сильных апротонных центров основного типа. Последующий ход кривых характеризовался незначительным изменением кислотности суспензии. Вода производит минимальное изменение в энергетическом состоянии образца в первый момент контакта. Поэтому изменение pH раствора за это время должно в максимальном приближении отразить реальную ситуацию на его исходной поверхности, что является следствием диссоциации поверхностных гидроксильных групп и молекул воды, адсорбированных на апротонных первичных центрах. Изменение хода кинетических кривых свидетельствует об участии в процессе взаимодействия с водой и других по типу центров – вторичных.

Для оксида магния, прослеживается влияние способа получения на кислотно-основные параметры. Так, при общем проявлении сильных основных свойств поверхности образцов MgO разного способа синтеза, судя по величинам $pH_{инс}$, $pH_{5''}$, $10''$, $15''$, H_0 (рис. 3.1 и таблица 3.2), их можно расположить в следующий ряд по увеличению основности поверхности: MgO (5) пром. < MgO (8) пром. < MgO (7) лаб. < MgO (6) лаб. Характерно, что образцы MgO лабораторного способа получения обладают более основной поверхностью по сравнению с менее основной поверхностью образцов MgO промышленного способа синтеза.

Поведение фторидов ЩЗМ, при их суспендировании в воде, отличается от оксидов соответствующих металлов [59]. В случае MgF_2 характерно небольшое увеличение pH раствора в начальный момент времени, что указывает на наличие некоторой доли основных центров поверхности. При суспендировании CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 наблюдалось подкисление pH среды, которое говорит о преимущественном вкладе в функцию кислотности апротонных центров кислотного типа. Однако дальнейший ход кривых показывает, что с увеличением времени контакта образцов с водой начинают играть роль вторичные центры, а также центры Бренстеда кислотного, основного и нейтрального характера, так как происходит незначительное подщелачивание раствора. Кривые изменения pH водных суспензий для фторидов Ca, Sr, Ba лежат ниже уровня нейтральности и только для MgF_2 – несколько выше в отличие от оксидов соответствующих металлов. Различие в кислотно-основном состоянии поверхности образцов отражается и на начальной скорости изменения кислотности.

Таблица 3.2

Кислотно-основные параметры для оксидов и фторидов ЩЗМ и магния

Образец	Данные рН-метрии					Данные потенциометрического титрования		Н ₀
	рН ₀ воды	рН _{5''}	рН _{10''}	рН _{15''}	рН _{инс} (равн.)	рН _{инс} (HCl)	рН _{инс} (KOH)	
MgF ₂ (1)	6,4	6,9	7,2	7,2	7,6	-	-	6,9
CaF ₂ (2)		5,6	5,6	5,5	5,5	-	-	5,6
SrF ₂ (3)		5,6	5,3	5,3	6,0	-	-	6,2
BaF ₂ (4)		5,6	5,7	5,8	5,4	-	-	5,3
MgO (5)		9,4	9,5	9,6	10,2	10,3	10,3	7,4
MgO (6)		10,6	10,7	10,8	10,9	10,8	10,9	7,8
MgO (7)		10,2	10,4	10,5	10,8	10,7	10,6	7,9
MgO (8)		10,2	10,4	10,5	10,5	10,5	10,6	7,5
CaO (9)		11,8	12,2	12,3	12,3	-	-	8,1
BaO (10)		12,1	12,3	12,5	12,5	-	-	8,3

Примечание – рН_{5''}, рН_{10''}, рН_{15''} - значения рН после 5, 10 и 15 секунд соприкосновения образца с водой; рН_{инс} - рН изоионного состояния; Н₀ - функция кислотности Гаммета, определена из спектров РЦА.

Для оксидов ЦЗМ и магния с преобладанием сильных основных центров поверхности начальная скорость изменения рН суспензии намного выше по сравнению с таковой для образцов MeF_2 , которые характеризуются слабокислотными и слабоосновными поверхностными центрами.

Из кривых зависимости рН от времени можно говорить о величине рН изоионного состояния ($\text{pH}_{\text{инс}}$), которую приблизительно определяли из установившегося значения рН этой кривой (таблица 3.2). $\text{pH}_{\text{инс}}$ представляет собой величину, характеризующую относительное содержание кислотных и основных центров на поверхности твердого тела: если $\text{pH}_{\text{инс}}$ больше 7, то на поверхности преобладают основные центры; а если меньше 7, то на поверхности доминируют кислотные центры [52].

Для более точного определения $\text{pH}_{\text{инс}}$, был использован метод потенциометрического титрования. В таблице 3.2 представлены значения $\text{pH}_{\text{инс}}$, установленные из точки пересечения кривых титрования испытуемой суспензии и холодого раствора. Видно, что для образцов оксида магния два метода (рН-метрия и потенциометрия) дают сходные результаты в отношении величин $\text{pH}_{\text{инс}}$.

Вид кривых изменения рН от времени (рис. 3.1) и результирующая кислотность поверхности (значения $\text{pH}_{\text{инс}}$ в таблице 3.2) изменяются от одного образца к другому. Из данных следует, что поверхность оксидов ЦЗМ и магния является сильноосновной и содержит сильные основные центры. Поверхность фторидов ЦЗМ и магния носит в основном слабокислотный (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) или слабоосновный характер (MgF_2).

Довольно большая кислотность фторидов ЦЗМ и магния обусловлена возможностью образования соединений типа $\text{MeF}_2 \cdot x\text{HF}$ (количество присоединяемых молекул HF возрастает с увеличением атомного номера) и (или) наличием остаточных количеств HF , неудаленных в процессе синтеза фторидов. В зависимости от условий получения фторидов их поверхность может приобретать более или менее кислотный характер.

Исследование методом рН-метрии образцов MeF_2 и MeO после выдержки в воде в течение одного часа (рис. 3.2) показало, что для фторидов Ca , Sr и Ba изменение рН суспензии вероятнее всего связано с наличием остаточных молекул HF . Видно (рис. 3.2), что фторид стронция полностью отмывается от молекул HF и его поверхность становится нейтральной в отличие от фторидов кальция и бария, для которых продолжает наблюдаться уменьшение рН в начальный момент времени, но уже меньшее по величине по сравнению с таковыми значениями для исходных образцов. Обработка водой фторида магния приводит к

некоторому уменьшению основности его поверхности за счет удаления сорбированных соединений, скорее всего MgCO_3 ($\text{PP}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$; $\text{PP}_{\text{Mg(OH)}_2} = 7 \cdot 10^{-12}$). В случае оксидов ЩЗМ и магния, выдержка их в воде не приводит к значительному изменению pH водной суспензии: по-прежнему проявляются сильноосновные центры их поверхности.

В воде происходит растворение поверхностных соединений, интервал $\text{pH}_{\text{инс}}$ для MeF_2 значительно сужается: фториды приобретают поверхность близкую к нейтральной, что приближает их к состоянию, характерному для соединений, образованных сильным основанием и сильной кислотой.

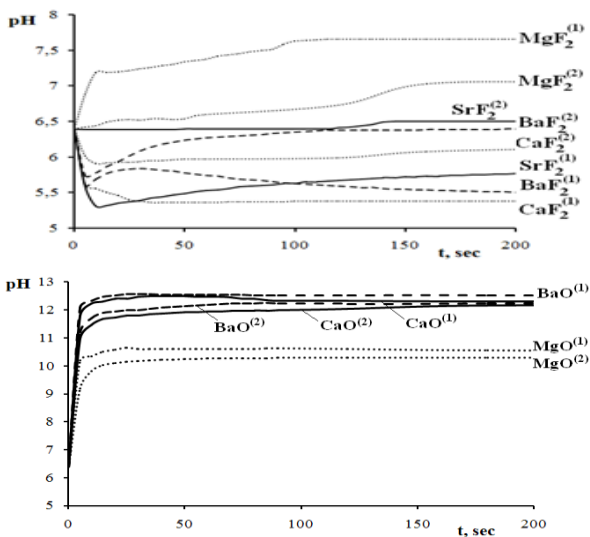


Рис. 3.2 – Экспериментальные данные изменения pH водных суспензий фторидов и оксидов ЩЗМ и магния во времени: 1 – исходные образцы, 2 – образцы, выдержанные в воде ($\tau = 1$ час), и затем высушенные в лабораторной электропечи при 40°C

При проведении исследований по изучению изменения pH суспензии во времени с использованием разбавленных растворов электролитов (HCl или KOH) разной ионной силы ($\text{pH}_0 = 4 \div 9$) были получены зависимости, представленные на рис. 3.3. Из рисунка видно, что для оксидов ЩЗМ и магния все кривые имеют одинаковое конечное значение pH (pH_k) не зависимо от первоначального значения pH_0 , что свидетельствует о значительном преобладании на их поверхности сильных основ-

ных центров. В случае фторидов pH_K имеют разные значения, особенно при низких значениях pH_0 , и говорят о присутствии на их поверхности слабокислотных и слабоосновных центров. На это же указывают и скорости изменения pH суспензий: при уменьшении pH_0 наблюдается резкое увеличение скоростей для оксидов и снижение их – для MeF_2 . Для фторидов наблюдаются более медленные процессы, приводящие к установлению равновесия между средой и поверхностью вещества.

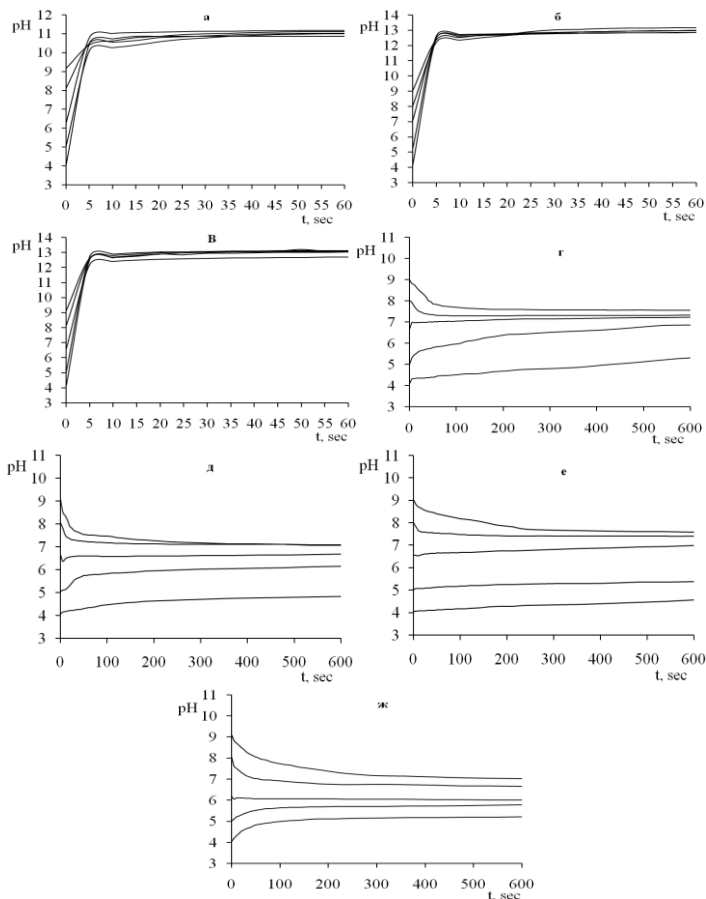


Рис. 3.3 – Экспериментальные данные изменения pH суспензии оксидов и фторидов ЦЗМ и магния во времени при использовании разбавленных электролитов (HCl или KOH) разной ионной силы:
 а – MgO (6), б – CaO (9), в – BaO (10), г – MgF_2 (1), д – CaF_2 (2), е – SrF_2 (3), ж – BaF_2 (4)

Используя полученные экспериментальные данные (рис. 3.3), по разнице значений pH_0 и pH_K были найдены величины $\Delta pH = (pH_0 - pH_K)$ и построен график зависимости ΔpH от pH_0 (рис. 3.4).

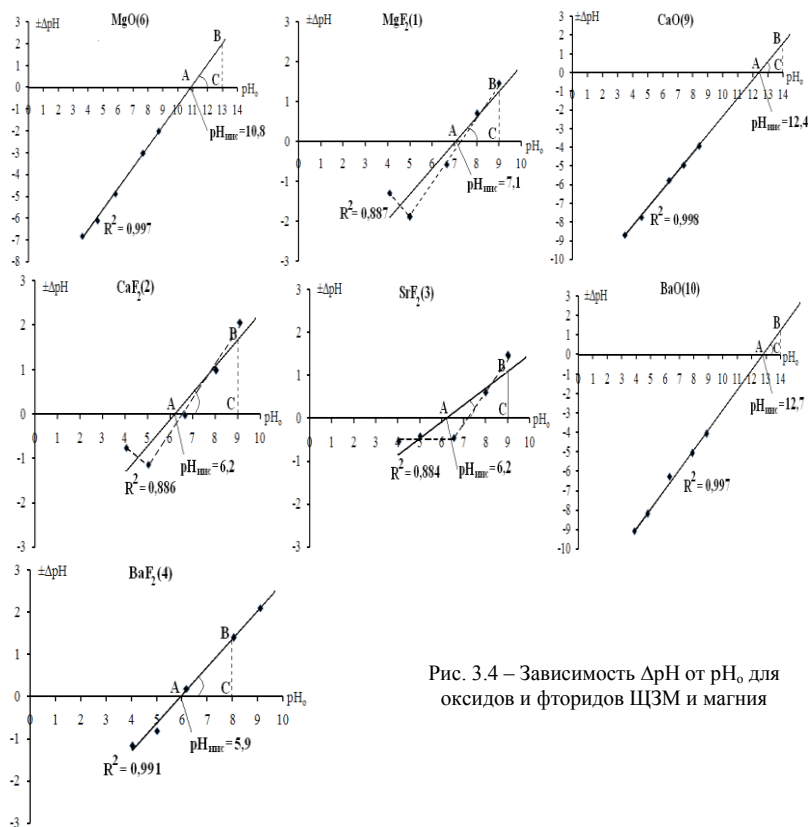


Рис. 3.4 – Зависимость ΔpH от pH_0 для оксидов и фторидов ЦЗМ и магния

Значение $pH_{инс}$ находили графически из точки пересечения прямой с осью абсцисс. Величину обменной способности (ОС) поверхностных групп определяли по тангенсу угла наклона прямой: $tg = BC/AC$. Отмечено, что образцы оксидов ЦЗМ с сильными центрами характеризуются линейным ходом зависимости ΔpH от pH_0 с $ОС \approx 1$. Наличие более слабых центров поверхности у образцов фторидов ЦЗМ приводит к величинам $ОС \approx 0,7-0,8$; к тому же точки на прямую укладываются с коэффициентом корреляции не выше 0,9.

С одной стороны, представленные результаты можно рассматривать как один из методов определения pH изоионного состояния. С

другой стороны, наши данные согласуются с ранее полученными на кафедре результатами исследования кислотно-основных свойств поверхности исходного сырья MgF_2 (для него интервал оптимальных значений кислотно-основных параметров для получения качественной керамики составлял 6,9–7,6 ед. pH). В случае фторидов Ca, Sr, Ba также можно выявить величины pH_K при разных начальных pH_0 (рис. 3.3), имеющие значения в пределах определенного интервала.

Изложенные вариации метода pH-метрического исследования образцов предлагаются нами для первоначального входного контроля при оценке кислотно-основных свойств поверхности любых твердых тел.

Применение комплекса pH-метрических методов указывает на различия кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности MeO и MeF_2 . Для оксидов преобладающими кислотно-основными центрами поверхности могут быть льюисовские и бренстедовские основные центры (MeO^- , O^{2-} , $OH^{\delta-}$), а также льюисовские и бренстедовские кислотные центры (Me^{2+} , $OH^{\delta+}$) в значительно меньшем количестве. На поверхности всех исследуемых оксидов возможны также OH-группы нейтрального характера и карбонатные поверхностные группировки (в соответствии с данными РФА и СТА). Что касается фторидов металлов, то кислотно-основные центры их поверхности могут быть представлены льюисовскими кислотными центрами (Me^{2+}), льюисовскими основными центрами (MeO^- , F^- , O^{2-}), бренстедовскими OH-группами разного характера, остаточными молекулами HF и карбонатными поверхностными группами.

3.1.3 Оценка силы, концентрации и типа кислотно-основных центров поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния индикаторным методом

С целью регистрации и дифференциации кислотно-основных центров поверхности был использован индикаторный метод, сущность которого описана в разделе 3.1.1. В спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) можно выделить ряд полос с максимумами различной интенсивности, что позволяет говорить о присутствии на поверхности образцов оксидов и фторидов ЩЗМ и магния различных энергетических групп центров, которые могут быть охарактеризованы интервальным значением pK_a .

Необходимо отметить, что в большинстве работ, посвященных изучению кислотности поверхности индикаторным методом, расчет концентрации кислотно-основных центров различной силы проводят с

помощью уравнения (3.5), в котором не учитывается изменение рН растворов. В работе [60] с использованием математических методов показано, что определение концентрации кислотно-основных центров на поверхности твердого тела по адсорбции индикаторов требует точного измерения изменения рН растворов до и после адсорбции соответствующего индикатора.

Учитывая это обстоятельство, а также то, что исследуемые нами образцы давали заметное изменение рН при соприкосновении с водой (рис. 3.1), расчет концентрации активных центров производился как с учетом, так и без учета рН рабочих растворов.

Конечные значения q_{pK_a} рассчитывали на основе фотоколориметрических измерений и данных рН-метрии или только с использованием фотоколориметрии. Спектры РЦА представлены на рис. 3.5.

Анализ спектров РЦА показал различия в интенсивности полос, характеризующих определенный тип центра, его силу и концентрацию [61]. Показано, что при учете рН растворов в спектрах РЦА появляются более интенсивные полосы (рис. 3.5), соответствующие количеству адсорбированного красителя с определенным значением pK_a . При необходимости оценить характер распределения центров на поверхности и их примерное количественное соотношение учет рН, а значит и введение в расчетную формулу (3.6) третьего члена (ΔD_3) отпадает. Если же нужно определить количественно концентрацию центров на поверхности, то при проведении индикаторного метода определения кислотно-основных свойств порошкообразных твердых тел необходим контроль за изменением рН растворов. Дальнейшее обсуждение результатов индикаторного метода проводится по экспериментальным спектрам РЦА, полученным с учетом рН рабочих растворов.

По ходу зависимостей рН суспензии от времени для оксидов ЩЗМ и магния, а именно резкое подщелачивание в начальный момент времени в связи с наличием на их поверхности сильных основных центров, нельзя ожидать большого разнообразия центров в спектрах РЦА. У фторидов ЩЗМ менее активные центры и спектры РЦА для них должны быть более выражены и иметь широкий набор кислотно-основных центров поверхности, что наблюдалось в наших экспериментах [62].

Обратимся к экспериментальным спектрам РЦА на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния.

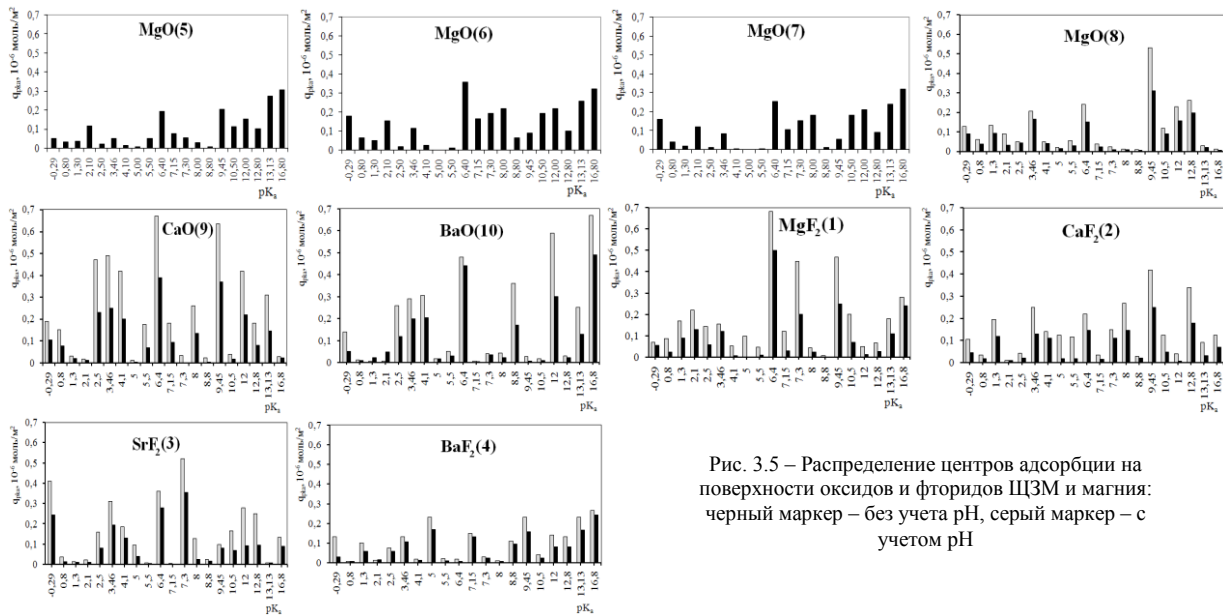


Рис. 3.5 – Распределение центров адсорбции на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния: черный маркер – без учета pH, серый маркер – с учетом pH

Из рис. 3.5 видно, что спектры РЦА для оксидов и фторидов ЩЗМ и магния различны. Для *оксидов* магния разного способа получения преобладают интенсивные полосы, отвечающие сильным группам центров с $pK_a = -0,29; 3,46; 6,4; 9,45$; низкая концентрация активных центров в нейтральной и кислотной областях Бренстеда; наличие размытого максимума в области $pK_a = 10,5 \div 16,8$. В то время как для *фторида* магния наблюдается пять пиков: $-0,29; 3,46; 6,4; 7,3; 9,45$; наличие размытого максимума при $pK_a = 0,8-2,5$ и подъем правой части спектра РЦА при $pK_a > 12,8$. Поверхность оксида кальция характеризуется широким набором центров с $pK_a = -0,29; 0,8; 6,4; 7,15; 8; 9,45; 12$; наблюдается также наличие размытых максимумов в областях кислотных центров Бренстеда ($pK_a = 2,5 \div 5$) и Льюиса ($pK_a = 12,8 \div 16,8$). В случае фторида кальция спектр РЦА схож со спектром для CaO, но сдвинут в сторону кислотных центров.

Поверхность фторида стронция характеризуется набором интенсивных полос в спектре РЦА с $pK_a = -0,29; 6,4; 7,3$; наличием размытых максимумов при $pK_a = 2,5 \div 5$ и $9,45 \div 13,13$ и подъемом правой части спектра (область кислотных центров Льюиса).

В случае оксида бария преобладают интенсивные полосы, отвечающие сильным группам центров с $pK_a = -0,29; 6,4; 8,8; 12$; наблюдается наличие размытого максимума в области с pK_a от 2,1 до 5, а также присутствие кислот Льюиса ($pK_a > 14$). Поверхность фторида бария, по сравнению с поверхностью оксида бария, характеризуется более сложным набором центров: $pK_a = -0,29; 1,3; 5; 7,15; 8,8; 9,45$; наличие максимумов при $pK_a 2,5 \div 4,1$ и $12 \div 16,8$.

Необходимо отметить, что спектры РЦА для оксидов кальция и бария характеризуются наличием более интенсивных полос по сравнению со спектрами для оксидов магния. В свою очередь спектры РЦА для фторидов ЩЗМ и магния по набору кислотно-основных центров на их поверхности разнообразнее, чем спектры для оксидов этих металлов. Это связано с тем, что поверхность MeF_2 более дефектна, в том числе и за счет примесей кислородсодержащих соединений.

Для всех изученных образцов оксидов и фторидов ЩЗМ и магния оказалось характерным наличие в спектрах распределения центров адсорбции полосы с $pK_a = -0,29$. Подъем левой ветви кривых адсорбции в области $pK_a < 0$ может быть связан с присутствием на поверхности основных центров Льюиса, в качестве которых могут выступать поверхностные анионы кислородсодержащих соединений, ионы кислорода и фтора. Бренстедовские центры могут быть представлены тремя типами гидроксильных групп $Me-(OH)^{\delta+}$, $Me-(OH)^{\delta 0}$ и $Me-(OH)^{\delta-}$, отвечающих кислотным, нейтральным и основным центрам, а также в

различной степени протонированными молекулами воды, координационно-связанными с основными и кислотными центрами Льюиса по кислотному и основному механизму в соответствии со значениями pK_a воды – кислоты (-1,7) и воды – основания (15,7). Центры типа $Me-(OH)^{\delta+}$ склонны к отщеплению протона и на основании исследования структурных свойств оксидов им приписывают полосу в спектре РЦА с $pK_a = 2,5$ [52]. Полосу с $pK_a = 10,5-12,8$ относят к появлению центров $Me-(OH)^{\delta-}$, а также к образованию центров, связанных с молекулами $Me(OH)_2$.

Отмечено, что для оксидов ЩЗМ более интенсивными являются полосы, относящиеся к основным центрам [63]. Поверхности образцов MgO разного способа получения обладают тем же набором активных центров, что и оксиды Ca и Ba , но концентрация этих центров значительно меньше. Для синтезированных в лаборатории образцов оксида магния (6 и 7), в отличие от промышленных MgO (5 и 8), наблюдается более разнообразный спектр ОН-групп основного характера, что связано с наличием в этих образцах аморфных фаз. В ряду фторидов ЩЗМ наибольшая брэнстедовская кислотность характерна для BaF_2 .

Установленное из спектров РЦА качественное различие оксидов и фторидов ЩЗМ и магния можно оценить и количественно путем расчета функции кислотности (H_0) поверхности образцов. Поскольку каждый тип центров поверхности должен вносить свой вклад в функцию кислотности можно получить ее среднестатистическую величину, воспользовавшись формулой (3.7).

Полученные значения функции Гаммета представлены в таблице 3.2. Сопоставление значений функции кислотности, данных рН-метрии и потенциометрии позволяет говорить о корреляционной зависимости величин $pH_{инс}$ и H_0 . Причиной отсутствия функциональной зависимости может являться использование ограниченного набора цветных красителей.

На основании проведенных исследований кислотно-основных свойств поверхности можно сделать вывод о наличии на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния набора центров различающихся по типу, силе и концентрации. Вид кислотно-основного спектра и результирующая кислотность поверхности объектов исследования изменяются при переходе от одного образца к другому, что свидетельствует об определяющем влиянии на кислотно-основные свойства биографии образца и природы аниона. По увеличению основности поверхности образцы можно расположить в следующем порядке: $BaF_2 < CaF_2 < SrF_2 < MgF_2 < образцы MgO < CaO < BaO$. Видно, что для оксидов ЩЗМ и магния сила основных центров поверхности возрастает при переходе

от MgO к BaO. В случае фторидов этот порядок нарушается и обусловлен, главным образом, возможностью образования соединений типа $MeF_2 \cdot xHF$, где x может меняться от 1 до 4,5. Например, значение 4,5 в большей степени относится к BaF_2 (рис. 3.2). Довольно высокая основность поверхности оксидов кальция и бария связана с наличием на их поверхности сильных основных центров, а также присутствием в их составе примесей гидроксидов, обнаруженных по данным РФА и термографии (таблица 1.8; рис. 1.5).

Как отмечено ранее, оксиды и фториды ЩЗМ и магния имеют разную химическую природу и кристаллическое строение. Представляется интересным рассмотреть влияние структуры кристаллической решетки на кислотно-основной спектр их поверхности. Для этого необходимо сопоставить спектры РЦА для оксидов различного химического состава, но одинакового кристаллического строения (MgO, CaO, BaO) и фторидов разного химического состава, но одного (CaF₂, SrF₂, BaF₂) или разного (MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂) кристаллического строения.

Исследование *оксидов* Mg, Ca, Ba, кристаллизующихся в кубической сингонии с решеткой типа NaCl, показало подобие их спектров РЦА (рис. 3.5). Спектры *фторидов* Ca, Sr, Ba, имеющих строение флюорита (кубическая сингония), также подобны между собой. Спектр же фторида магния (строение рутила, гексагональная сингония) отличается от спектров фторидов кальция, стронция и бария. Таким образом, структура твердого вещества, отражая электронные взаимодействия в решетке и на поверхности, проявляется в его кислотно-основных характеристиках.

Исследование образцов комплексом методов (рН-метрия и индикаторный метод анализа) позволило дать ответ на вопрос о кислотно-основной природе центров и указать типы этих центров, а также выявить ряд закономерностей.

3.1.4 Адсорбция водорастворимых красителей на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния

Явление адсорбции из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе многих химических и биологических процессов; интерес к нему определяется в основном необходимостью решения чисто практических задач. Отметим, что теория адсорбции из растворов существенно отличается от трактовки адсорбции молекул на поверхности твердых тел из газовой фазы. Задача теоретического рассмотрения адсорбции растворенных веществ оказывается значительно сложнее,

так как приходится анализировать поведение «трехкомпонентной системы» (адсорбент, растворитель, растворенное вещество).

Красители широко используются для характеристики кислотно-основных активных центров поверхности дисперсных веществ в индикаторном методе. Однако в литературе практически отсутствуют данные о характере адсорбции красителей на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния в связи с чем, и были проведены данные исследования.

В качестве индикаторов были выбраны: анионный краситель (тропеолин О) и м-нитроанилин, содержащий в своем составе аминогруппу. pK_a индикаторов составляет 12 для ТрО и 2,5 для м-НА. Подробнее можно остановиться на м-нитроанилине, который Гаммет, вместе с другими представителями серии нитроанилинов, изначально выбрал для экспериментального определения ионизационных отношений этих индикаторов [64]. В водных суспензиях протонирование м-НА кислотными центрами Бренстеда осуществляется по схеме, изображенной на рис. 3.6, с образованием анилинииевого катиона, заряд в котором локализован на атоме азота аминогруппы.

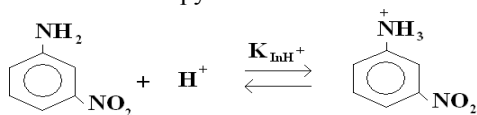


Рис. 3.6 – Схема протонирования м-нитроанилина

Кислотно-основное равновесие для тропеолина О (натриевая соль 2',4'-диоксиазобензол-4-сульфокислоты) в общем виде выглядит как: $A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$. При адсорбции этого индикатора форма АН адсорбируется в области оснований Бренстеда.

Для измерения адсорбции выбранных нами красителей, навески образцов оксидов и фторидов ЩЗМ и магния (40 мг) встряхивали в колбах с 10 мл раствора индикатора в течение 2 часов до установления равновесия. Начальные концентрации растворов индикаторов в бидистиллированной воде составляли $0,15 \cdot 10^{-4}$; $0,25 \cdot 10^{-4}$; $0,35 \cdot 10^{-4}$; $0,5 \cdot 10^{-4}$; $0,75 \cdot 10^{-4}$; $0,9 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Равновесную концентрацию красителя определяли спектрофотометрически после центрифугирования (2000 об/мин) растворов. Изотермы адсорбции красителей строили исходя из данных адсорбции растворов в бидистиллированной воде. Расчет величин адсорбции проводили по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p)V}{a \cdot S_{уд}}, \quad (3.8)$$

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрация раствора красителя (моль/л), V – объем раствора красителя (л), a – масса адсорбента (г), $S_{уд}$ – величина удельной поверхности адсорбента (m^2/g).

Построенные по расчетным данным изотермы адсорбции красителей из водных растворов представлены на рис. 3.7. Отмечено, что менее всего тропеолин О адсорбируется на поверхности *фторида* магния, а м-нитроанилин – на *оксиде* магния. В то же время тропеолин О лучше адсорбируется на оксиде магния по сравнению с м-нитроанилином, а последний лучше адсорбируется на фториде магния по сравнению с тропеолином О. Этого можно было ожидать, так как оксид магния и фторид магния довольно сильно отличаются по кислотно-основным свойствам и поэтому индикаторы с малым значением pK_a предпочитают адсорбироваться на кислотном адсорбенте, а с большим значением pK_a – на основном. На остальных изученных образцах резких различий в величине адсорбции индикаторов не наблюдается.

В общем, изотерма изменения состава раствора, которая при некоторых допущениях считается адекватной изотерме адсорбции, описывается соотношением

$$n^0 \Delta x_2 / m = n_2^s (1 - x_2^1) - n_1^s x_2^1, \quad (3.9)$$

где Δx_2 – уменьшение мольной доли x_2^1 компонента 2 в растворе, обусловленное тем, что n^0 молей исходного раствора контактирует с m граммами адсорбента; n_1^s, n_2^s – число молей компонентов 1 и 2 в расчете на единицу массы (грамм) адсорбента [65].

В уравнение (3.9) входят две неизвестные величины n_1^s, n_2^s которые могут быть найдены при сопоставлении результатов двух методов, из которых один позволяет определить поверхностный избыток одного из компонентов, а другой дает сведения об изменении концентрации раствора. Такое исследование сопряжено с известными экспериментальными трудностями, и поэтому чаще всего при изучении адсорбции прибегают лишь к определению концентрации растворов, в связи с чем, уравнение (3.9) преобразуют при введении некоторых упрощений.

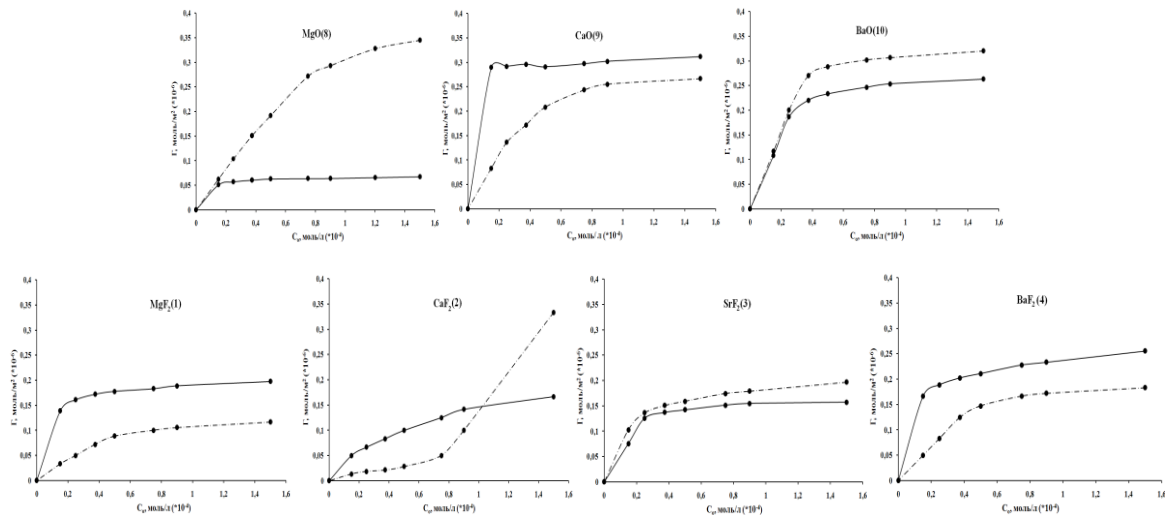


Рис. 3.7 – Изотермы адсорбции м-нитроанилина (сплошная линия) и тропеолина О (пунктирная линия) на поверхности оксидов и фторидов ЦЗМ и магния. Адсорбция из бидистиллированной воды (рН 6,45), объем растворов 10 мл, навеска адсорбента 40 мг, начальные концентрации растворов красителей от $0,15 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Если растворенное вещество имеет низкую истинную растворимость, что характерно для красителей, и растворы можно считать разбавленными, то даже при сравнительно большом значении n_1^s (количестве адсорбированных молей растворителя)

$$n_1^s x_2^1 \ll n^0 x_2^1, \quad (3.10) \quad \text{то} \quad n_2^s(1 - x_2^1) \cong n_2^s, \quad (3.11)$$

При таких допущениях обобщенная изотерма преобразуется в индивидуальную изотерму адсорбции растворенного вещества, несмотря на возможность адсорбции значительного количества растворителя. В том случае, если рассчитанная по изменению концентрации раствора изотерма адсорбции растворенного вещества имеет максимум при равновесной мольной доле, меньшей предела растворимости, можно предполагать, что после насыщения монослоя адсорбция далее не идет и, несмотря на относительно низкие значения мольной доли растворенного вещества, изотерма изменения состава раствора адекватна изотерме адсорбции. Тогда

$$n^0 \Delta x_2^1 / m = n_2^s(1 - x_2^1). \quad (3.12)$$

Аналогичная картина возможна и в том случае, если адсорбция растворителя все же происходит, но после насыщения монослоя его состав остается неизменным [66].

Сложность адсорбционных процессов, отягощенных подчас изменением межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе и в адсорбционном слое, приводит к появлению большого числа разнообразных изотерм адсорбции, которые можно разделить на несколько групп. Такую классификацию предложил Гилльс [65].

На основании анализа формы начального участка полученных нами изотерм (рис. 3.7) можно выделить L-класс изотерм адсорбции. На начальном участке изотермы этого класса выпуклы относительно оси концентраций. Изотермы L-2 характеризуются насыщением адсорбционного слоя при определенной концентрации, выше которой адсорбция достигает предела. Например, такой вид имеют изотермы м-НА и ТО для оксидов магния, кальция и бария; фторидов магния, стронция и бария. В случае изотермы м-НА для CaF_2 также наблюдается L-2 изотерма. Изотерма адсорбции тропеолина О на поверхности фторида кальция соответствует виду L-3.

В области равновесных концентраций адсорбата для оксидов и фторидов ЦЗМ изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра. Рассчитанные по этому уравнению константы (величина адсорбции при мономолекулярном покрытии поверхности адсорбента G_m и адсорбционный коэффициент k) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Характеристики адсорбции красителей из бидистиллированной воды (рН=6,45) на оксидах и фторидах ЩЗМ и магния

Образец	м-нитроанилин (рК _а = 2,5)		тропеолин О (рК _а = 12)	
	Γ_m , моль/м ² ($\cdot 10^{-6}$)	k	Γ_m , моль/м ² ($\cdot 10^{-6}$)	k
MgF ₂ (1)	0,21	7,9	0,13	2,6
CaF ₂ (2)	0,18	4,1	0,43	0,3
SrF ₂ (3)	0,16	6,5	0,22	7,3
BaF ₂ (4)	0,27	8,4	0,19	4,8
MgO (8)	0,08	5,0	0,37	6,1
CaO (9)	0,32	9,1	0,26	6,7
BaO (10)	0,27	7,4	0,33	7,7

Коэффициент уравнения k связан с теплотой адсорбции и характеризует силу взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Судя по величинам Γ_m и k (таблица 3.3) можно заключить, что основным индикатор (м-нитроанилин) более прочно адсорбируется на кислотных образцах фторидов магния, кальция и бария. В свою очередь, кислотный индикатор (тропеолин О) сильнее адсорбируется на основных образцах оксидов магния и бария. Особые случаи представляют процессы адсорбции этих индикаторов на фториде стронция и оксиде кальция. На этих адсорбентах кислотный индикатор адсорбируется более прочно и в большем количестве на кислотной поверхности SrF₂, а основной индикатор – на основной поверхности CaO.

При сравнении результатов по адсорбции красителей из водных растворов (рис. 3.7) с данными индикаторного метода (рис. 3.5) можно сделать вывод о применимости последнего метода для исследования активных центров поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния. Так, наиболее интенсивные полосы в спектрах РЦА объектов исследования характеризуются более выпуклыми кривыми изотерм адсорбции, свидетельствующими о повышенной адсорбционной способности. Напротив, менее интенсивные полосы в спектрах РЦА находятся в соответствии с изотермами адсорбции из растворов, указывающие на малую адсорбционную способность.

Адсорбция красителей м-НА и тропеолина О говорит о наличии на поверхности кислотных и основных гидроксильных групп, концентрация которых различна для каждого конкретного образца. Расчет количества молекул адсорбата на поверхности наших адсорбентов показал, что на оксидах и фторидах ЩЗМ и магния в монослое содержится примерно 10^{18} частиц на 1 м². Согласно представлениям классической физики, эта величина должна быть порядка 10^{19} частиц. Поэтому указанные индикаторы, скорее всего, при адсорбции в монослое покрыв-

вают не всю поверхность и (или) молекула красителя адсорбируется одновременно на нескольких центрах.

Вид изотерм адсорбции м-нитроанилина и тропеолина О из водных растворов для образцов оксидов и фторидов ЦЗМ и магния свидетельствует о насыщении адсорбционного слоя (наличие плато на изотерме адсорбции, рис. 3.7) и концентрация индикаторов ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а также время (2 часа) достаточны для установления квазиадсорбционного равновесия.

Данные об адсорбции различных красителей могут быть использованы для качественной характеристики активных центров поверхности MeO и MeF₂. Показано, что индикаторный метод адекватно описывает состояние поверхности исследованных нами объектов исследования.

3.1.5 Влияние термовакуумной обработки на кислотность поверхности MeO

В связи с тем, что поверхностные свойства твердого тела, и, в частности, кислотно-основные зависят не только от природы вещества, но и от различного рода внешних воздействий в данной работе было оценено влияние некоторых видов термообработки на изменение кислотности поверхности оксидов магния и кальция.

Исследовались два порошка MgO (8) и CaO (9) промышленного способа получения из сульфата магния и карбоната кальция соответственно. Оба оксида представляли собой полидисперсные материалы, различающиеся по величине удельной поверхности (52 и 24 м²/г соответственно), пористости и морфологии частиц, но имеющие примерно одинаковую дисперсность (общий диапазон размеров частиц \approx от 2,5 до 270 мкм). Образцы имели в своем составе наряду с основной фазой MeO по данным СТА и РФА примесные фазы карбонатов и гидроксидов соответствующих металлов.

Сравнительное исследование кислотности исходной поверхности образцов MgO (8) и CaO (9) методом рН-метрии показало, что порошок оксида магния обладает менее основными свойствами по сравнению с образцом оксида кальция. Различные виды обработки, как видно из экспериментальных данных по изменению рН суспензии во времени (рис. 3.8) и таблицы 3.4, изменяют кислотно-основные свойства поверхности образцов по-разному.

Термовакуумная обработка в течение четырех часов при 573 К образцов MgO (8) и CaO (9), судя по величинам $\Delta\text{pH}_{5'', 10'', 15''}$, приводит к уменьшению основности за счет удаления физически (298–473 К) и координационно (473–823 К) связанных молекул воды [67], что обу-

славливает рост содержания кислот Льюиса. Нагревание на воздухе MgO приводит к увеличению основности образца за счет процессов дегидратации, термического разложения гидроксидов и карбонатов.

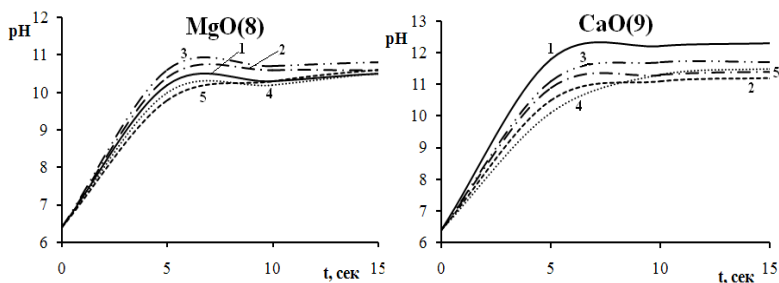


Рис. 3.8 – Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности оксидов магния и кальция при разных видах обработки: 1 – без обработки, 2 – прокалка на воздухе ($\tau = 4$ ч., $T = 473$ К), 3 – прокалка на воздухе ($\tau = 4$ ч., $T = 573$ К), 4 – вакуумирование ($\tau = 24$ ч., $T = 298$ К), 5 – термовакуумирование ($\tau = 4$ ч., $T = 573$ К)

В случае оксида кальция при прокаливании на воздухе наблюдается незначительное уменьшение основности поверхности, связанное, скорее всего, с разрушением примесных фаз гидроксидно-карбонатных соединений. Данные термографического и рентгенофазового анализов находятся в соответствии со сделанными выводами. Кислотно-основные параметры поверхности чувствительны к различного рода внешним воздействиям, что необходимо учитывать при рассмотрении адсорбционных и других процессов.

Таблица 3.4

Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности оксидов магния и кальция при различных видах обработки

Измеряемые величины	MgO (8)					CaO (9)				
	Без обработки	Вакуумирование $\tau = 24$ ч. при $T = 298$ К	Термовакуумирование $\tau = 4$ ч. при $T = 573$ К	Прокалка на воздухе $\tau = 4$ ч.		Без обработки	Вакуумирование $\tau = 24$ ч. при $T = 298$ К	Термовакуумирование $\tau = 4$ ч. при $T = 573$ К	Прокалка на воздухе $\tau = 4$ ч.	
				473 К	573 К				473 К	573 К
$pH_{\text{инс}}$	10,5	10,2	10,4	10,4	10,4	12,3	12,0	12,0	11,9	12,0
$\Delta pH_{5''}$	3,4	3,3	3,1	3,8	3,9	5,2	3,6	3,9	4,5	4,7
$\Delta pH_{10''}$	3,5	3,7	3,6	3,9	4,0	5,8	4,8	4,5	5,0	5,2
$\Delta pH_{15''}$	3,7	4,0	3,9	4,0	4,1	5,9	5,0	4,6	5,1	5,3

3.1.6 Кислотность поверхности промышленных партий фторида магния

Фторид магния является одним из сырьевых материалов, используемых для получения оптической керамики. Прозрачность поликристаллической керамики зависит от многих факторов: химического состава исходного сырья, условий прессования, наличия примесей и пористости керамики, гранулометрического состава и структуры кристаллитов [68]. Существующие технические условия для фторида магния как полупродукта для оптической керамики не всегда позволяют с высокой степенью надежности контролировать пригодность фторида магния для изготовления качественной оптической керамики. Поэтому, кроме учета технологических условий процесса изготовления керамики, необходимо изучение поверхностных свойств исходного сырья, так как известно существенное влияние поверхности на свойства материала. Одним из критериев оценки поверхностных свойств является кислотно-основный параметр функции поверхности.

При изучении поверхностных свойств образцов фторида магния «для оптической керамики», полученных карбонатным способом, обнаружена определенная закономерность в изменении кислотно-основных свойств поверхности разных партий MgF_2 и качеством оптической керамики, изготовленных из тех же партий. Это дает возможность контролировать качество сырьевого материала и определять его пригодность для получения поликристаллических оптических материалов по параметрам, характеризующим кислотно-основные свойства поверхности сырья. В качестве таких параметров использовали:

1) водородный показатель изоионного состояния $pH_{исс}$, определенный двумя способами: из графиков зависимости изменения pH суспензий фторида магния в 0,1 растворах KCl с разными значениями pH_0 (за счет прибавления к нему определенных количеств 0,1 растворов HCl или KOH) от pH_0 ($\Delta pH = f pH_0$) и из кривых изменения pH воды при суспендировании в ней порошка $MgF_2 - pH_{супп} = f(t)$ (более подробно методика описана в 3.1.1);

2) величину адсорбции цветowych индикаторов (методика определения описана в разделе 3.1.1).

В таблице 3.5 представлены данные, показывающие, что синтезированные на заводе партии фторида магния имеют разные значения pH суспензии от 5,9 до 10,7. Полученная из этих партий оптическая керамика различается по качеству, а именно сырьевой материал, имеющий $pH_{супп}$ в области 6,9–7,2, дает качественную керамику, а партии,

имеющие значения $pH_{\text{суп}}$, выходящие за эти пределы – бракованную керамику.

Таблица 3.5
Данные по изучению кинетики изменения pH суспензии MgF_2 различных партий фторида магния

Партия	$pH_{\text{инс}}$	Качество керамики	Партия	$pH_{\text{инс}}$	Качество керамики
1	10,7	брак	15	7,1	качественная
2	5,9	брак	16	7,4	качественная
3	7,1	качественная	17	7,3	качественная
4	7,0	качественная	18	7,2	качественная
5	7,5	качественная	19	7,2	качественная
6	7,2	качественная	20	6,9	качественная
7	7,7	качественная	21	7,3	качественная
8	7,3	качественная	22	8,2	брак
9	7,0	качественная	23	5,9	брак
10	7,3	качественная	24	7,4	качественная
11	7,4	качественная	25	7,4	качественная
12	8,6	брак	26	7,2	качественная
13	7,2	качественная	27	7,9	брак
14	7,4	качественная	28	7,8	брак

Аналогичные результаты получены для разных партий MgF_2 при исследовании кислотных свойств их поверхности при использовании серии растворов с различными значениями pH_0 (таблица 3.6)

Таблица 3.6
Данные по изучению кислотно-основных свойств поверхности различных партий фторида магния

Партия	$pH_{\text{инс}}$	ОС	Качество керамики	Партия	$pH_{\text{инс}}$	ОС	Качество керамики
29	9,4	1.16	брак	36	7,0	0.73	качественная
30	8,1	0.90	брак	37	7,1	0.74	качественная
31	8,4	0.46	брак	38	7,05	0.51	качественная
32	10,7	1.00	брак	39	7,14	0.54	качественная
33	6,0	0.46	брак	40	7,2	0.70	качественная
34	6,2	0.44	брак	41	6,9	0.74	качественная
35	6,4	0.56	брак	42	6,95	0.77	качественная

Прозрачность оптической керамики является одной из основных ее характеристик. Селективные полосы поглощения в оптических керамиках часто являются следствием наличия примесей легких элементов и отвечают частотам их валентных колебаний. Наиболее часто встречаются полосы, связанные с содержанием в керамике ОН-групп, воды.

Основными факторами, влияющими на прозрачность оптической керамики, являются: структуры, многофазность материала, взаимное расположение монокристаллов и их размер, наличие стекловидной и газовой фазы.

Многофазности материала способствуют различные примеси. Наличие примесей приводит к образованию попутных кристаллических фаз с отличным от основной фазы коэффициентами преломления и тем самым снижает прозрачность керамики. Практические данные и научные исследования показывают, что общее содержание примесей более 0,01 % влечет за собой уменьшение прозрачности оптической керамики [69, 70].

Особенно жесткие требования предъявляются к содержанию в MgF_2 кислородных соединений, поскольку присутствие даже небольших количеств кислородных соединений вызывает появление селективных полос поглощения, что значительно повышает светорассеяние фторида магния.

Влияние примесей на кислотно-основные свойства фторида магния проанализировано на основе партии MgF_2 , из которой получена керамика хорошего качества, и поверхность которой характеризуется как нейтральная ($pH_{инс}=7,1$). Были приготовлены смеси этой партии с добавками исходного сырья – основного карбоната магния, оксида и гидроксида магния. Показано, что добавки $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, MgO , $Mg(OH)_2$ в количестве от 0,01 % и более существенно сдвигают значение $pH_{инс}$ в щелочную область (таблица 3.7). Как видно из таблицы, добавление к порошку фторида магния оксидных соединений, обладающих основными свойствами и имеющих значения $pH_{инс}$ в пределах (10,3–10,55) увеличивают $pH_{инс}$ смесей по сравнению с исходным образцом фторида магния.

Таблица 3.7

Влияние примесей ($(MgOH)_2CO_3$, MgO и $Mg(OH)_2$ в MgF_2 на $pH_{инс}$

	MgF_2 п.1	Содержание $(MgOH)_2CO_3$ в MgF_2 %				$(MgOH)_2CO_3$ м.с. = 1,3
		0,001	0,01	0,1	1	
$pH_{инс}$	7,05	7,00	7,41	8,15	9,75	10,55
ОС	0,55	0,41	0,51	1,02	1,09	1,00

	MgF_2 п.2	содержание MgO в MgF_2 %				MgO
		0,001	0,01	0,1	1	
$pH_{инс}$	7,25	7,09	7,69	9,40	10,52	10,50
ОС	0,46	0,76	0,87	1,03	0,99	0,99

Продолжение табл. 3.7

Влияние примеси $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в MgF_2 на $\text{pH}_{\text{нис}}$

	MgF_2 п.3	Содержание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в MgF_2 %				$\text{Mg}(\text{OH})_2$
		0,001	0,01	0,1	1	
$\text{pH}_{\text{нис}}$	7,25	8,07	8,65	9,24	9,19	10,30
ОС	0,46	0,32	0,43	0,76	1,13	1,00

Присутствие оксидных, гидроксидных и карбонатных соединений pH -метрический метод чувствует безошибочно по возрастанию величин $\text{pH}_{\text{нис}}$ и ОС по сравнению с их первоначальными значениями, а при содержании примесей в количестве 0,1 % и выше – по значительному возрастанию обеих величин вплоть до значений 10 для $\text{pH}_{\text{нис}}$ и 1 – для ОС [71].

Данные исследования показали возможность использования метода гидролитической адсорбции (определения параметра $\text{pH}_{\text{нис}}$) для выявления примесей в сырье оксидного, гидроксидного и карбонатного характера. Этот вывод подтвержден ИК-спектроскопическими исследованиями различных партий фторида магния.

Индикаторным методом установлено, что поверхность фторида магния по кислотно-основным свойствам близка к нейтральной. При этом на кривой распределения кислотно-основных центров по силе проявляются два максимума, соответствующие двум типам центров: слабокислые с $\text{pK}_a=3,8$ и слабоосновные с $\text{pK}_a=8,0$. Наличие других максимумов на кривых распределения свидетельствует об изменении состояния поверхности фторида магния и загрязнении его основными (например, оксидными соединениями) или кислотными (например, HF).

На основе планирования эксперимента получено адекватное математическое описание, показывающее, что параметры, характеризующие прозрачность оптической керамики, полученной из MgF_2 линейно зависят от $\text{pH}_{\text{нис}}$ и ОС, причем влияние этих факторов соизмеримо, но противоположно: снижение $\text{pH}_{\text{нис}}$ приводит к увеличению, а снижение обменной способности к снижению прозрачности керамики [71,72].

3.2 Исследование строения гидратного покрова фторидов и оксидов ЦЗМ и магния

Многообразию одновременно присутствующих на поверхности разных по природе центров создает предмет их отдельного изучения. Данные pH -метрии характеризуют общее кислотно-основное состояние поверхности; индикаторный метод анализа позволяет дифферен-

цировать активные центры поверхности, но в силу ограниченного набора цветных красителей не дает полной информации о типе, силе и концентрации всех имеющихся на поверхности центров адсорбции. И тогда обращаются к инфракрасной спектроскопии, которая успешно применяется для идентификации льюисовских, бренstedовских кислотных и основных центров [73], и в комплексе с перечисленными выше методами, позволяет наиболее эффективно характеризовать кислотно-основное состояние поверхности твердого тела.

3.2.1 ИК-фурье спектры образцов фторидов ЩЗМ и магния

С целью изучения соединений, которые возникают на поверхности фторидов ЩЗМ и магния при контакте с атмосферой, использовали метод ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения. ИК-фурье-спектры получали с помощью спектрометра Nicolet 6700, снабженного специальной приставкой диффузного отражения. Исследуемые образцы фторидов наносились тонким слоем на специальные подложки, после чего они помещались в держатель приставки. Спектры снимались при разрешении 4 см^{-1} при комнатной температуре.

ИК-фурье-спектры образцов фторидов ЩЗМ и магния (рис. 3.9) характеризуются наличием полос поглощения с максимумами при 3450 и 1640 см^{-1} , относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей О-Н в молекулах воды, адсорбированных на поверхности в процессе синтеза и хранения образцов.

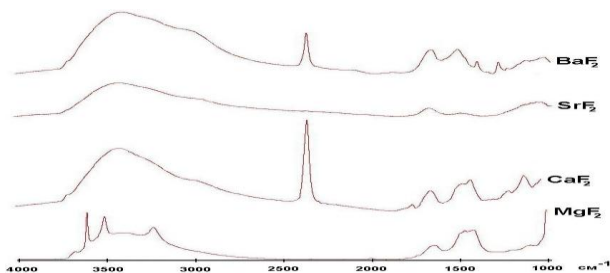


Рис. 3.9 – ИК-фурье-спектры исходных образцов фторидов ЩЗМ и магния

Кроме того, в спектрах фторида магния наблюдаются три полосы поглощения в диапазоне $3700\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ и широкая полоса поглощения в районе $1600\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей О-Н в гидроксиде магния, а в спектрах CaF_2 и BaF_2 полосы поглощения $1550\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к основным карбонатам каждого из металлов. Данные результаты находятся в хо-

рошем соответствии с результатами рН-метрии и индикаторного метода анализа. Содержание различных групп на поверхности фторидов ЦЗМ и магния подтверждается и предложенной ранее донорно-акцепторной моделью поверхности данных веществ Рудаковой А.В. [11].

Таким образом, на поверхности исследованных нами фторидов присутствует гидроксидно-карбонатный слой.

3.2.2 ИК-спектроскопическое исследование кислотности поверхности фторида магния по адсорбции СО

Данные по изучению кислотно-основного состояния поверхности оксидов и фторидов ЦЗМ (рН-метрия, индикаторный метод) не требуют предварительной обработки образцов. В связи с тем, что одни методы исследования проводятся без обработки поверхности вещества, а другие требуют определенных воздействий на нее, кислотность изучалась при разных исходных состояниях поверхности. Полученные далее сведения о состоянии поверхности объектов исследования методом ИК-спектроскопии наиболее значимы для адсорбционных исследований, проведение которых невозможно без предварительной термовакуумной обработки.

Кислотные свойства промышленного образца фторида магния (1) были изучены методом ИК-спектроскопии по адсорбции СО. Основная специфика двухатомной молекулы СО состоит в том, что ее ИК-спектр характеризуется наличием только одной полосы поглощения. Поэтому число наблюдаемых в спектре полос отвечает числу типов адсорбционных центров. Молекула СО образует комплексы с льюисовскими и брэнстедовскими кислотными центрами. Повышение частоты $\nu(\text{CO})$ адсорбированного оксида углерода относительно значения для газообразной молекулы (2143 см^{-1}) обусловлено образованием комплексов с ЛКЦ (льюисовскими кислотными центрами). Величина смещения полосы $\nu(\text{CO})$ в область высоких частот характеризует силу ЛКЦ, так как связана с теплотой образования комплексов $[\text{кДж/моль}]$ по формуле $Q_{[\text{CO}]} = 10,5 + 0,5(\nu_{\text{CO}} - 2143)$. Концентрация льюисовских центров измерялась по интегральной интенсивности полос адсорбированного СО:

$$N[\mu\text{mol/g}] = A/A_0, \quad (3.13)$$

где A – интегральная интенсивность полосы адсорбированного СО, а A_0 – коэффициент интегрального поглощения взятый из работы [73]. Значения коэффициента A_0 варьировались в пределах $0,6\text{--}0,9 \text{ г}\cdot\text{мкмоль}^{-1}$.

ИК-спектры адсорбированного СО позволяют также измерять характеристики БКЦ (бренстедовских кислотных центров). Этот тип центров идентифицируется по появлению полос адсорбированного СО в области 2150–2175 см⁻¹ при одновременном уменьшении интенсивности ОН-групп и появлении широких полос водородно-связанных с СО ОН-групп в области 3200–3650 см⁻¹. Сила центров в этом методе измеряется по величине смещения ОН групп ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$) с использованием формулы:

$$PA[\text{кДж/моль}] = 1390 - 442 \cdot \log(90/\Delta\nu_{\text{ОН}}). \quad (3.14)$$

Концентрация центров измеряется из интенсивности полосы адсорбированного СО в области 2150 см⁻¹ с использованием коэффициента поглощения $A_0 = 2,6$.

Далее на всех рисунках представлены спектры нормированные на «плотность» таблетки, измеренную в мг/см².

На рис. 3.10 показаны ИК-спектры поверхности фторида магния после тренировки ($T = 773 \text{ K}$, $\tau = 1,5$ часа). На образце практически отсутствуют карбонатно-карбоксилатные структуры, типичные для оксида магния, полосы поглощения которых проявляются в области 1400–1700 см⁻¹ [73]. Можно видеть только слабую узкую полосу при 1666 см⁻¹, которая может быть отнесена к карбонатному фрагменту, связанному с ионом магния через один атом кислорода, а также дублет 1411+1503 см⁻¹, относящийся к бидентатно-связанному с поверхностью СО₃ фрагменту.

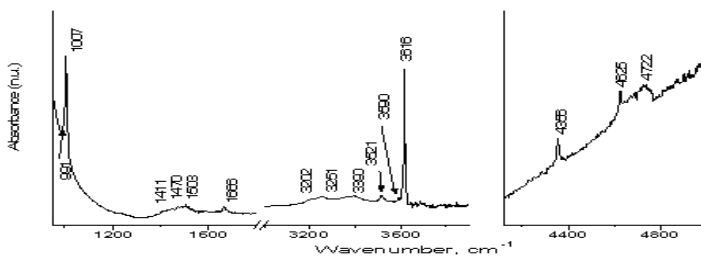


Рис. 3.10 – ИК-спектры образца фторида магния (8), вакуумированного при температуре 773 К

Спектры в области ОН-групп, также существенно отличаются от спектров ОН-групп на оксиде магния. Видна очень интенсивная полоса 3616 см⁻¹, относящаяся к MgОН-изолированным группам. Кроме этого наблюдаются слабые полосы 3590, 3521, 3390, 3251 и 3202 см⁻¹. В области составных колебаний ОН-групп наблюдаются полосы поглощения 4326, 4625 и 4722 см⁻¹. Полоса 4625 см⁻¹ является составным

колебанием валентного колебания 3616 и деформационного колебания 1007 см^{-1} ($1007 + 3616 = 4623$). Полоса 4326, вероятно, относится к составному колебанию для ОН-группы, наблюдающейся при 3390 см^{-1} ($991 + 3390 = 4381$), происхождение широкой полосы при 4722 неясно.

Дальнейший анализ природы ОН-групп сделан на основании спектров, приведенных на рис. 3.12, полученных после адсорбции СО.

При адсорбции СО при давлении 0,1 торр (рис. 3.11) в спектрах появляется полоса 2193 см^{-1} , которая относится к комплексам СО с координационно-ненасыщенным катионам магния (в дальнейшем ЛКЦ). При повышении давления эта полоса исчезает и вместо нее появляется полоса поглощения в области 2185–2188 см^{-1} . При более высоком давлении появляется еще одна полоса поглощения в диапазоне 2183 см^{-1} , которая при росте давления смещается до 2176 см^{-1} . Для спектра, измеренного при давлении 0,9 торр, также наблюдается появление полосы 2162 см^{-1} , которая с ростом давления только возрастает по интенсивности. При давлении 10 торр в спектрах наблюдается полоса 2140, относящаяся к физически адсорбированному СО, и полоса 2150 см^{-1} , которая может быть отнесена к комплексам СО с ОН-группами кислотного характера. Этот вывод подтверждается данными по смещению ОН-групп при адсорбции СО, показанными на рис. 3.12 серыми стрелками.

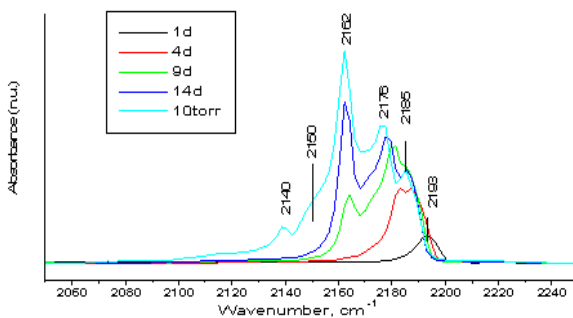
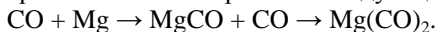


Рис. 3.11 – Спектры СО, снятые после адсорбции при разных давлениях (1d = 0,1торр, 4d = 0,4торр, 9d = 0,9торр, 14d = 1.4торр и 10торр = 10 торр) при температуре жидкого азота

Появление и дальнейшее исчезновение полосы 2193 с одновременным возникновением полосы 2185–2188 см^{-1} доказывает возможность осуществления образования на поверхности следующих комплексов:



Эти комплексы могут образовываться на катионах магния находящихся на ребрах и вершинах кристаллитов фторида магния.

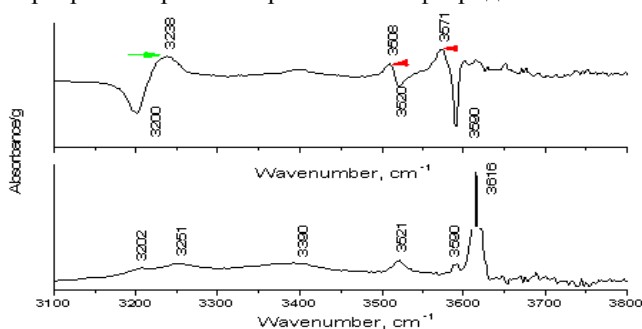


Рис. 3.12 – ИК-спектры ОН-групп изученного образца до и после адсорбции СО при давлении 10 торр (Внизу спектры до адсорбции СО, вверху спектры, полученные вычитанием из спектра, наблюдающегося после адсорбции СО и спектра исходных ОН-групп.)

Измеренные концентрации трех типов ЛКЦ показаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Характеристика кислотных центров на поверхности фторида магния (1)

Льюисовские кислотные центры				Бренстедовские кислотные центры	
Частота, см ⁻¹	2194→2188	2183–2176	2173–2162	3590	3521
Сила, кДж/моль*	36	29	25,5	1690	1780
Число, мкмоль/г	27	60	120	17	
* Примечание – в шкале теплоты адсорбции СО для ЛКЦ и в шкале сродства к протону (РА) для БКЦ					

Из таблицы видно, что число наиболее сильных ЛКЦ, которые способны образовывать дикарбонилы, наименьшее. Второй тип центров льюисовского типа, характеризуется смещением полосы поглощения адсорбированного СО от 2183 до 2176 см⁻¹. Этот эффект называется «латеральным эффектом» и обусловлен влиянием друг на друга соседних молекул СО, адсорбированных на близко расположенных центрах. Такие центры обычно находятся на плоских гранях кристаллитов, в нашем случае на кристаллитах фторида магния. Последний тип центров, полоса СО = 2162 см⁻¹, находится, вероятно, на «островках» (возможно отдельных атомах) магния в кислородном окружении, так как не реагирует на изменение заполнения поверхности, и по час-

тоте близок к самым сильным ЛКЦ на чистом оксиде магния (полоса 2162 см⁻¹).

Из спектра, представленного на рис. 3.12, следует, что при адсорбции СО ОН-группы 3616 см⁻¹ не взаимодействуют с СО. ОН-группы 3521 и 3590 см⁻¹ смещаются в область низких частот на 12 и 19 см⁻¹, соответственно, то есть они обладают некоторой кислотностью. Из смещений были вычислены значения РА, из которых видно, что кислотность этих ОН-групп существенно ниже кислотности SiОН-групп силикагелей (РА = 1390 кДж/моль).

Полоса в области 3390 при адсорбции СО по положению не изменяется, но возможно увеличивается по интенсивности. Этот факт объяснить не удастся. Увеличение интенсивности может быть следствием перераспределения электронной плотности на поверхности и в объеме фторида магния. Последнее может быть увидено из высокочастотного сдвига полосы 3200 при адсорбции СО. Возможно, что все эти ОН-группы (ниже 3400 см⁻¹), локализованы внутри кристаллитов фторида магния и недоступны для прямого контакта с молекулами СО. Однако повышение электронной плотности во фториде из-за передачи электронных пар с СО на ЛКЦ влияет на поляризацию ОН-групп и, следовательно, на интенсивность полос поглощения и их положение.

В таблице 3.9 для сравнения приведены положения полос в спектрах ОН-групп MgO, для которых найдены значения РА и характеристики льюисовских центров. Данные получены из анализа спектров адсорбированного СО.

Таблица 3.9

Характеристика кислотных центров на поверхности оксида магния

Льюисовские кислотные центры		Бренстедовские кислотные центры
Частота, см ⁻¹	2158–2165	3750
Сила, кДж/моль	22	1560
Число, мкмоль/г	310	

Для оксида магния одновременно были зафиксированы два типа льюисовских центров (рис. 3.13). Причем, центры меньшей силы имели более высокую концентрацию.

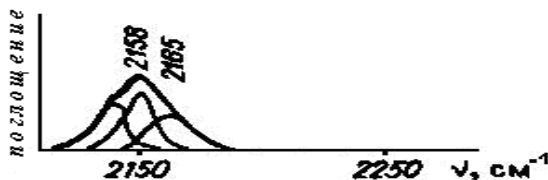


Рис. 3.13 – ИК-спектры CO, адсорбированного на оксиде магния [73]

При сравнении данных ИК-спектроскопии видно, что на поверхности фторида магния имеются кислотные центры, сила которых выше по сравнению с таковыми на поверхности оксида магния. Вместе с тем, концентрация кислотных центров на MgO несколько выше. Свойства основных центров с помощью адсорбции CO определить нельзя.

Информация, полученная при изучении кислотных свойств поверхности оксида и фторида магния при адсорбции CO методом ИК-спектроскопии, подтверждает и детализирует выводы, сделанные по результатам рН-метрии, потенциометрии и индикаторного метода анализа.

Таким образом, на основании результатов исследования кислотности поверхности оксидов и фторидов ЦЗМ разными методами составлены общие представления и отличительные особенности кислотно-основного состояния поверхности MeO и MeF₂. Наличие на поверхности указанных соединений как кислотных, так и основных центров придает ей характер бифункциональности, который должен проявиться в процессах адсорбции, катализа и фотоиндуцированных явлениях.

3.3 Адсорбция паров воды фторидами и оксидами ЦЗМ и магния

Отдельные образцы и партии оксидов и фторидов ЦЗМ хранятся и работают в качестве адсорбентов и катализаторов в атмосфере с различной влажностью. В связи с этим необходимы сведения об их сорбционной способности по отношению к парам воды при разных условиях. Пары воды реагируют на кислородсодержащие функциональные группы, а также способны к сильным специфическим взаимодействиям, включая водородные и донорно-акцепторные.

3.3.1 Адсорбция паров воды на поверхности оксидов ЦЗМ и магния

Весовым адсорбционным методом изучали адсорбцию паров воды на образцах оксидов ЦЗМ и магния, предварительно вакуумирован-

ных ($P \approx 10^{-4}$ Па) при комнатной температуре в течение 24 часов. После проведения опыта образец откачивался в вакууме при $T_{\text{комн}}$ в течение 4 часов, затем он подвергался термовакуумированию при 573 К в течение 4 часов ($P \sim 10^{-4}$ Па). После этого вновь проводился эксперимент с адсорбатором. На рис. 3.14 представлены изотермы адсорбции паров воды на поверхности образцов оксидов магния, кальция и бария, предварительно вакуумированных при $T_{\text{комн}}$ и термовакуумированных при 573 К.

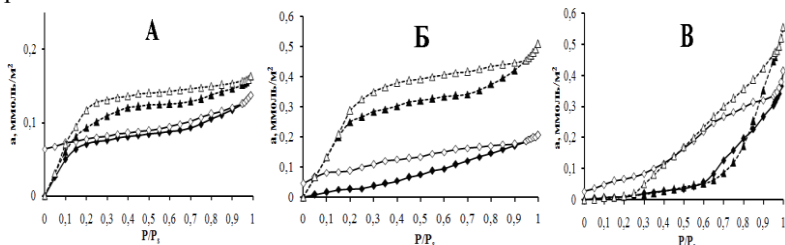


Рис. 3.14 – Изотермы адсорбции паров воды на поверхности оксидов магния, кальция и бария: А – MgO (5), Б – CaO (9), В – BaO (10). Сплошная линия – предварительная обработка при $T = 298$ К, пунктирная линия – обработка при $T = 573$ К.

—◆— и —▲— – адсорбция; —◇— и —△— – десорбция

Изотермы адсорбции для всех образцов оксидов магния и оксида кальция относятся формально к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра [55]. В интервале относительных давлений 0,05–0,35 изотермы адсорбции описываются уравнением БЭТ. Полученные значения константы уравнения БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) и величины ёмкости монослоя a_m приведены в таблице 3.10. Изотермы адсорбции паров воды для оксида бария (рис. 3.14) имеют вид изотерм V типа.

В таблице 3.10 представлены расчетные данные, полученные из изотерм адсорбции паров воды на поверхности оксидов ШЗМ и магния. Из таблицы видно, что количество адсорбированного вещества при заполнении монослоя увеличивается с повышением температуры предварительной обработки. Подобную зависимость наблюдали в работе [75], где было показано влияние на величину a_m условий обезгаживания оксидов металлов. Обезгаживание их поверхности при прогрессивно повышающихся температурах приводило к потере лигандов H_2O и OH -групп. В результате целостность поверхностного слоя нарушалась, и поверхность переставала быть атомногладкой. Таким образом, предварительная термообработка в вакууме может приводить к образованию активных мест на поверхности или появлению пор различной природы, что не всегда достижимо при вакуумировании при

комнатной температуре. Эти процессы и приводят к увеличению величины мономолекулярного покрытия поверхности.

Таблица 3.10

Некоторые параметры, рассчитанные из изотерм адсорбции паров воды на оксидах ШЗМ и магния

MeO		MgO (5) пром.	MgO (6) лаб.	MgO (7) лаб.	MgO (8) пром.	CaO (9) пром.	BaO (10) пром.
$S_{уд}, M^2/Г$		58	155	137	52	24	15
$a_m,$	298 К	0,06	0,03	0,01	0,05	0,04	-
$ммоль/М^2$	573 К	0,11	0,04	0,02	0,09	0,30	-
$C_{БЭТ}$	573 К	16,2	11,0	11,7	14,5	21,0	-
K_r	573 К	1,4	0,8	1,0	1,2	1,7	0,03
K	573 К	2,8	1,8	1,9	2,1	3,0	0,1
Примечание – $S_{уд}$ - удельная поверхность, определённая методом тепловой десорбции аргона; a_m - ёмкость монослоя при разных температурах вакуумирования, рассчитанная на 1 м ² адсорбента по уравнению БЭТ; $C_{БЭТ}$ - константа уравнения БЭТ; K_r - константа уравнения Генри; K - константа изотерм адсорбции в относительных координатах; 298, 573 К - температуры вакуумной обработки образцов							

По уравнению Генри была рассчитана константа K_r , зависящая от температуры и характеризующая энергию взаимодействия адсорбат – адсорбент. Значения констант уравнения Генри приведены в таблице 3.10. Из данных таблицы и вида изотерм адсорбции (рис. 3.14) видно, что, чем более выпукла кривая изотермы адсорбции, тем больше $C_{БЭТ}$ и K_r и, следовательно, тем более сильное взаимодействие будет наблюдаться между адсорбированными молекулами и поверхностью адсорбента.

Если энергия взаимодействия мала, то адсорбция описывается V типом изотермы, кривые которых имеют вогнутую форму при небольших значениях относительных давлений; в нашем случае это изотерма адсорбции паров воды на поверхности оксида бария (рис. 3.14, B).

Малая адсорбционная способность оксида бария по отношению к парам воды связана с низкой температурой его тренировки. По данным термографического анализа (рис. 1.5, B) дегидратация поверхности оксида бария происходит только при $T = 839,7$ °С (разложение $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) и поэтому освободится от фазы гидроксида бария не удастся, что приводит к слабому адсорбционному взаимодействию в системе BaO – пары воды.

Из изотерм адсорбции, построенных в относительных координатах (рис. 2.11 и 2.12), может быть рассчитан коэффициент $K = (a/a(max))/(P/P_s)$ при $P \rightarrow 0$, свидетельствующий о характере структуры

изучаемого адсорбента и энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью пористого тела. Как видно из рис. 2.11 и 2.12, наибольшее взаимодействие молекул воды с поверхностью изучаемых сорбентов, судя по выпуклости начальной части кривых изотерм и величинам K (таблица 3.10), наблюдается для CaO (9) и MgO (5); меньшее для MgO (6), (7), (8); еще меньше – для BaO (10).

Значения констант K находятся в соответствии с константами уравнений БЭТ и Генри ($S_{\text{БЭТ}}$ и $K_{\text{Г}}$). Указанные адсорбционные константы характеризуют степень взаимодействия адсорбат – адсорбент и имеют разные значения, но характер их изменения от одного образца к другому один и тот же.

На всех образцах оксидов магния, кальция и бария, предварительно вакуумированных при 298 К (рис. 3.14) изотермы адсорбции и десорбции не совпадают во всём интервале относительных давлений. Однако при прогреве образцов при 333 К в течение 0,5 часа десорбционная ветвь возвращается в нулевое положение. Для выяснения механизма адсорбции паров воды на оксидах ЦЗМ и магния была изучена зависимость теплот адсорбции от степени покрытия. Расчет дифференциальных теплот адсорбции производили по уравнению Беринга-Серпинского [76]. Показано [77], что теплоты адсорбции падают с ростом степени заполнения до величин порядка теплот конденсации ($Q_L = 44,13$ кДж/моль) [78], в соответствии с ожидаемым завершением образования монослоя и началом образования последующих слоёв адсорбата. Максимальное значение дифференциальных теплот адсорбции при $\theta < 0,05 \div 0,1$ составляет 60 кДж/моль. Можно полагать, что при малых степенях покрытия взаимодействие паров воды с поверхностью возможно по типу координационной связи. Последующие порции воды адсорбируются за счет образования водородной связи, на что указывают значения теплот адсорбции, приближающиеся к теплоте конденсации воды.

Рассчитанные дифференциальные теплоты адсорбции для образцов MgO разного способа получения различаются незначительно. Наблюдается некоторое увеличение теплот адсорбции в ряду оксидов магния: MgO (7), MgO (6), MgO (5), MgO (8).

Анализ полученных результатов по адсорбции паров воды на поверхности оксидов ЦЗМ и магния, позволяет говорить о следующей модели этого процесса. В случае идеального ионного кристалла MeO поверхность представляет собой сетку, в узлах которой расположены катионы металла и анионы кислорода. Сила, с которой полярная молекула H_2O взаимодействует с оксидом, зависит от локализации и ориентации ее относительно поверхности. Так как распределение электрон-

ной плотности в молекуле воды сдвинуто к атому кислорода [79], следует ожидать предпочтительного закрепления этого атома на катионах. Электрическое поле катиона приводит к дополнительному смещению электронной плотности и ослаблению связи $\text{MeOH}-\text{H}^+$. Слабосвязанному протону H^+ энергетически выгодно локализоваться на одном из соседних анионов кислорода. Но поверхность даже идеального твердого тела неоднородна относительно взаимодействия с находящимися на ней молекулами [55]. Поверхность реального кристалла характеризуется нарушениями периодической структуры из-за присутствия ступенек, атомов (ионов), выбитых из узлов решетки, вакансий (пустых узлов), атомов (ионов) примесей и т.д. Локализация молекулы у дефектов часто оказывается энергетически более выгодной, чем у ионов регулярной решетки [80, 81], так что обычно именно дефекты являются центрами адсорбции.

В связи с тем, что на поверхности оксидов ЩЗМ и магния одновременно присутствуют центры адсорбции протонодонорного и протоноакцепторного характера (данные индикаторного метода и ИК-спектроскопии), адсорбция молекул воды на этих центрах приводит к образованию адсорбционных комплексов, образованных по основному или кислотному типам.

3.3.2 Адсорбция паров воды на поверхности фторидов ЩЗМ и магния

Фторсодержащие материалы, такие как фториды ЩЗМ и магния, получили широкое и разнообразное применение в технике и других отраслях промышленности. При синтезе этих соединений из водных растворов наблюдается ряд интересных химических эффектов, связанных с наличием на поверхности твердой фазы атомов (ионов) фтора, обладающих высокой электроотрицательностью и склонностью к образованию водородных связей [82]. Эти эффекты, к числу которых можно отнести, в частности, повышенную сорбцию молекул воды, наиболее ярко проявляются при синтезе этих материалов в дисперсном состоянии. При использовании фторидов для получения оптических материалов, остаточная вода оказывает отрицательное влияние на качество целевых материалов. Поэтому вопрос о величине сорбции воды поверхностью фторидов, ее природе и условиях удаления представляет значительный интерес.

Весовым адсорбционным методом изучена адсорбция паров воды на образцах фторидов ЩЗМ и магния при условиях предварительной обработки, идентичных оксидам металлов. На рис. 3.15 представлены

изотермы адсорбции паров воды на поверхности образцов фторидов магния, стронция и бария.

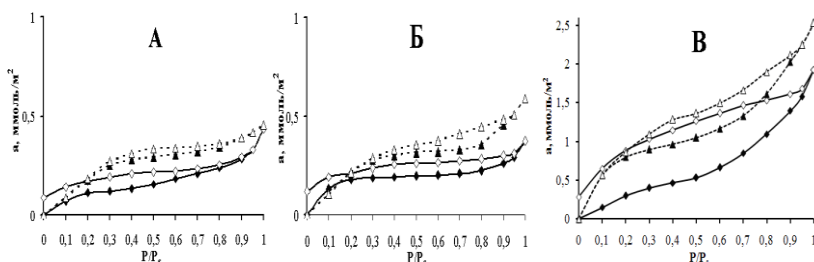


Рис. 3.15 – Изотермы адсорбции паров воды на поверхности фторидов ЩЗМ и магния: А – MgF_2 (1), Б – SrF_2 (3), В – BaF_2 (4). Сплошная линия – предварительная обработка при $T = 298$ К, пунктирная линия – предварительная обработка при $T = 573$ К.

◆ и ▲ – адсорбция; ◇ и △ – десорбция

Изотермы адсорбции для всех образцов фторидов ЩЗМ и магния формально относятся к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра. В интервале относительных давлений 0,05–0,35 изотермы описываются уравнением БЭТ. Полученные значения константы уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$) и величины ёмкости монослоя a_m приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Некоторые параметры, рассчитанные из изотерм адсорбции паров воды на фторидах ЩЗМ и магния

MeF_2		MgF_2 (1)	CaF_2 (2)	SrF_2 (3)	BaF_2 (4)
$S_{уд}$, m^2/g		18	6	11	3
a_m , $mmol/m^2$	298 К	0,13	0,45	0,15	0,50
	573 К	0,28	0,59	0,31	0,86
$C_{БЭТ}$	573 К	9,0	3,5	5,1	24,7
K_H	573 К	0,6	0,5	0,5	0,7
K	573 К	1,9	1,4	1,7	2,4

Примечание – $S_{уд}$ - удельная поверхность, определённая методом низкотемпературной адсорбции азота; a_m - ёмкость монослоя при разных температурах вакуумирования, рассчитанная на $1 m^2$ адсорбента по уравнению БЭТ; $C_{БЭТ}$ - константа уравнения БЭТ; K_H - константа уравнения Генри; K - константа из изотерм адсорбции в относительных координатах; 298 К и 573 К - температуры вакуумной обработки образцов

Из таблицы 3.11, в которой представлены некоторые расчетные адсорбционные параметры, видно, что количество адсорбированного вещества при заполнении монослоя, как и в случае оксидов ЩЗМ и

магния, увеличивается с повышением температуры предварительной обработки [83, 84]. Это свидетельствует об удалении с поверхности ранее адсорбированных газов и паров, что приводит к увеличению гидроксидирования.

При малых заполнениях поверхности фторидов ЩЗМ и магния была рассчитана константа уравнения Генри (K_G в таблице 3.11).

Подчинение изотерм адсорбции уравнению БЭТ, а также отнесение их ко IV типу для фторидов ЩЗМ и магния свидетельствует о полимолекулярной адсорбции (рис. 3.15). В начальной части кривые изотерм имеют выпуклую форму, т.е. взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно сильное (значения $S_{БЭТ}$ в таблице 3.11). Однако по сравнению с оксидами ЩЗМ и магния константы БЭТ имеют несколько меньшие значения.

Из изотерм адсорбции в относительных координатах (рис. 2.13) были рассчитаны коэффициенты K , свидетельствующие о характере структуры изучаемых адсорбентов и энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью пористого тела. Как видно из рис. 2.13, наибольшее взаимодействие молекул воды с поверхностью изучаемых сорбентов, судя по выпуклости начальной части кривых изотерм и величинам K (таблица 3.11), наблюдается для BaF_2 (4) и уменьшается в ряду MgF_2 (1) – SrF_2 (3) – CaF_2 (2).

На всех образцах фторидов ЩЗМ и магния, предварительно вакуумированных при 298 К (рис. 3.15) изотермы адсорбции и десорбции не совпадают во всём интервале относительных давлений. Как и в случае оксидов металлов при нагревании образцов фторидов вакууме при 323 К в течение 0,5 часа достигается возвращение изотермы в начальное положение.

Рассчитанные дифференциальные теплоты адсорбции для образцов фторидов ЩЗМ и магния различаются незначительно. Наблюдается некоторое увеличение теплот адсорбции в ряду фторидов CaF_2 (2) → BaF_2 (4) → SrF_2 (3) → MgF_2 (1). Наиболее сильное взаимодействие паров воды с поверхностью фторида магния обусловлено присутствием сильных кислотных центров Льюиса (данные ИК-спектроскопии по адсорбции CO).

По аналогии с рассмотрением взаимодействия паров воды с оксидами ЩЗМ и магния, можно представить MeF_2 как ионную систему с тремя типами анионов: F^- , O^{2-} , OH^- . Поэтому в случае адсорбции паров воды на поверхности фторидов ЩЗМ и магния возможны различные типы взаимодействия и существенное отличие поведения фторидов ЩЗМ и магния от оксидов связано с разнообразным составом адсорбированных молекул на их поверхности.

Термодинамический анализ, проведенный нами для MeO и MeF_2 [49], позволяет выявить, что более устойчивыми, по сравнению с оксидами, являются фториды ЩЗМ и магния (прил. 2). Вместе с тем, образование фтористого водорода по сравнению с образованием фторидов рассматриваемых металлов, менее предпочтительно [85]. На поверхности MeF_2 вместе с катионами соответствующих металлов и примесного кислорода находятся ионы фтора, которые, обладая высокой электроотрицательностью, адсорбируют молекулы воды за счет образования водородных связей. В итоге, при адсорбции паров воды на поверхности фторидов с одной стороны Me^{2+} выступают в роли центров адсорбции для H_2O , с другой стороны ионы фтора также способны к закреплению молекул воды на поверхности MeF_2 .

В случае, когда предпочтительно происходит закрепление воды на катионах, то связь $\text{MeOH}\cdots\text{H}^+$ ослабляется и протону H^+ выгодно локализоваться на соседних анионах фтора или примесного кислорода. В качестве центров адсорбции выступают также молекулы воды и гидроксильные группы поверхности, с которыми молекулы адсорбата (H_2O) взаимодействуют за счет образования водородных связей и электростатически.

3.3.3 Особенности адсорбции паров воды оксидами и фторидами ЩЗМ и магния

На основании проведенных исследований и расчетов показано, что сила взаимодействия адсорбат – адсорбент (судя по виду начального участка изотерм адсорбции паров воды (рис. 3.14 и 3.15); значениям адсорбционных констант Генри, БЭТ, из изотерм в относительных координатах (таблицы 3.10 и 3.11)) выше для оксидов щелочноземельных металлов по сравнению с фторидами.

Значения дифференциальных теплот адсорбции при малых степенях заполнения максимальны для оксидов ЩЗМ и магния, что также указывает на значительное взаимодействие паров воды с поверхностью MeO . Значения q_{ist} для фторидов ЩЗМ и магния по величине несколько ниже по сравнению с теплотами адсорбции для оксидов. При малых степенях заполнения адсорбция паров воды на поверхности MeO и MeF_2 возможна за счет образования донорно-акцепторных связей при условии проведенной дегидратации поверхности.

Учитывая высокую ионность связи MeO и несколько меньшую ионность связи для MeF_2 , вероятно, следует ожидать образования прочной водородной связи между адсорбированной молекулой воды и близлежащим поверхностным ионом кислорода или фтора. Причем

сила взаимодействия адсорбат – адсорбент для оксидов больше, а энергия взаимодействия протон от молекулы воды – анион выше в случае фторид-иона. Рост радиуса катиона при переходе от Mg^{2+} к Ba^{2+} приводит к возрастанию расстояний между центром этого иона и соседним ионом кислорода или фтора и уменьшению электростатической связи между ними. Увеличение эффективного отрицательного заряда аниона должно способствовать увеличению прочности водородной связи и большей энергии взаимодействия молекул воды с поверхностью MeO или MeF_2 , имеющих одинаковый тип решетки, что наблюдалось в наших экспериментах.

Снижение теплот адсорбции до величин близких к теплоте конденсации при росте величины адсорбции свидетельствует о том, что в дальнейшем адсорбция паров воды протекает на менее активных центрах. Этими центрами могут быть адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы поверхности, с которыми пары воды взаимодействуют за счет образования водородных связей.

Отличительной особенностью адсорбции паров воды на оксидах и фторидах ЩЗМ и магния является наиболее разнообразные формы адсорбированной воды на поверхности *фторидов* металлов и образование более прочных связей при адсорбции паров воды на *оксидах* металлов. Необходимо отметить, что для фторидов ЩЗМ и магния возможны варианты адсорбции паров воды с участием примесного иона O^{2-} аналогично как в системе пары $H_2O - MeO$, но вклад таких взаимодействий в общий невелик. Все это проявляется в различии механизмов адсорбции паров воды на поверхностях оксидов и фторидов ЩЗМ и магния, которые схематически изображены на рис. 3.16.

Согласно предложенным моделям на поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния первые порции воды адсорбируются за счет координационной связи молекул H_2O с ионами Me^{2+} и водородной связи с ионами O^{2-} , F^- . Также возможны связи OH -групп воды с OH -группами поверхности MeO и MeF_2 в форме $OH... (OH)_{пов}$. Молекулы воды и соседние с ними ионы F^- и (или) O^{2-} могут представлять собой центры адсорбции последующих порций воды за счет водородных связей. Затем адсорбция паров воды может происходить в результате водородного связывания только с ионом фтора (в случае фторидов) или с ионами кислорода и (или) металла (в случае оксидов). Причем для фторидов ЩЗМ и магния характерно, что на начальной стадии адсорбции пары воды адсорбируются преимущественно на парных центрах F^- ; на конечной стадии многослойной физической адсорбции устанавливается адсорбция одной молекулы воды на вершине одиночного иона F^- [86]. При больших степенях заполне-

ния теплоты адсорбции приближаются к теплоте конденсации воды, и имеет место полимолекулярная адсорбция [87].

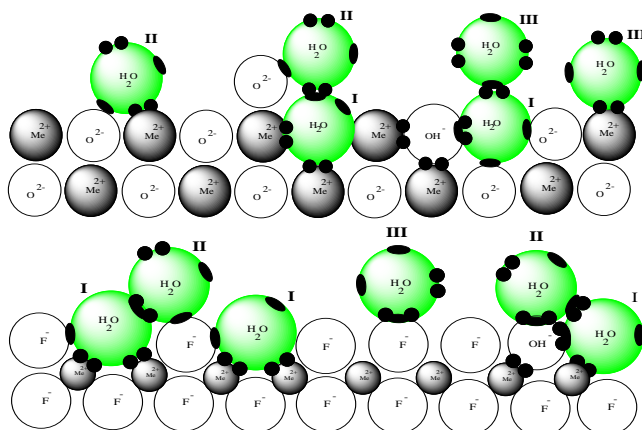


Рис. 3.16 – Адсорбционная модель воды на частично дегидратированных поверхностях MeO и MeF₂ (вид сбоку): I – тип прочно-адсорбированной воды, II и III – два типа водородно-связанных молекул воды. (Примечание. На схеме не отражены пропорции реальных размеров ионов.)

Водородно-связанный механизм требует, чтобы поверхности MeF₂, содержащие ионы фтора, были определенными. Например, в случае фторида бария это плоскости (400) и (110). Плоскость (400) состоит сплошь из ионов фтора и это дает возможность локализации с помощью “двойного водородного связывания” (рис. 3.17).

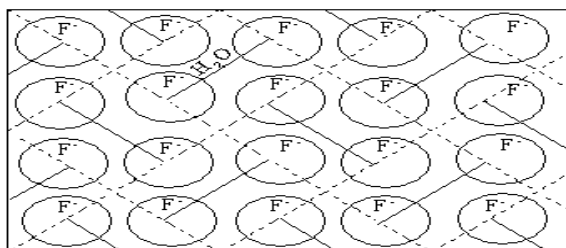


Рис. 3.17 – Адсорбционная модель воды на (400) поверхности BaF₂

Молекула воды с ее полярной осью, перпендикулярной к поверхности, и атомами водорода, смежными с поверхностью, может очень легко соединить мостиком два иона фтора через диагональ квадрата площади решетки. Альтернативное этому окружению является одиночное

водородно-связанное взаимодействие. При этом молекула воды адсорбируется над центром каждого квадрата решетки. Такая конфигурация приводит, в сущности, к одной молекуле воды на ион фтора и возможна также на плоскости (110), которая состоит из ионов бария и фтора.

Молекулярная адсорбция воды может иметь место на плоскости (100) фторидов. Например, для SrF_2 молекула H_2O может располагаться на вакансии иона F^- и водороде, связанном с соседним ионом фтора. По данным работы [88] молекулы воды при этом адсорбируются на специальном центре поверхности фторида стронция. Также не стоит забывать о присутствии связи $\text{OH}\dots\text{F}$, которая включает в себя сильное связывание. Первоначально, конфигурация иона F^- в плоскости кристалла представляет из себя двухмерную тетрагональную упаковку в объеме фторида стронция. Но электронейтральная плоскость поверхности (100) SrF_2 получается путем удаления половины количества ионов фтора с плоскости, заполненной этими ионами. Хотя радиус молекулы воды (1,5 Å) несколько больше, чем радиус иона фтора (1,31 Å), вакантный центр иона F^- может быть плотно упакован с молекулой H_2O . Если молекула воды адсорбируется таким образом, что электронные пары атома кислорода прикрепляются к поверхностному иону Sr^{2+} и один из двух гидроксидов H_2O объединяется с соседним ионом фтора через водородную связь, то должна произойти химическая адсорбция молекулы воды и эта адсорбированная форма воды будет высвобождать другой гидроксил (рис. 3.18). Однако по нашим данным, диссоциативного характера протекания адсорбции паров воды не происходит. Вместе с тем, величины адсорбционных констант для фторида стронция указывают на более сложный механизм адсорбции паров воды, чем простая физическая адсорбция, связанный с сильным электростатическим взаимодействием.

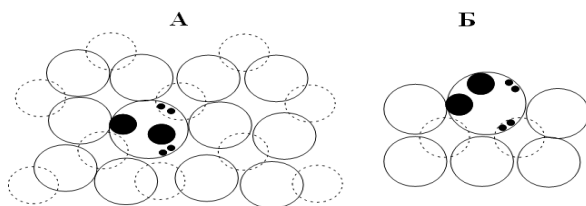
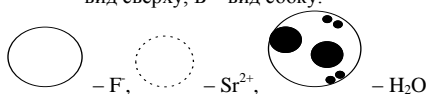


Рис. 3.18 – Адсорбционная модель воды на (100) поверхности фторида стронция: А – вид сверху, Б – вид сбоку.



Таким образом, на основании проведенных исследований и расчетов, а также имеющихся литературных данных на примере частично дегидратированной поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов предложены обобщенные модели адсорбции паров воды. Представления по этим моделям предполагают существование как первичных адсорбционных центров (Me^{2+} , O^{2-} для оксидов металлов или Me^{2+} , O^{2-} , F^- для фторидов), так и вторичных центров, которыми являются адсорбированные на MeO и MeF_2 молекулы воды и (или) ионы гидроксила. Для фторидов металлов на нескольких кристаллических плоскостях были рассмотрены конфигурации водородно-связанных взаимодействий с поверхностным ионом фтора и показана возможность F^- участвовать в связывании молекул воды через мостики. Молекулярная адсорбция H_2O возможна также на плоскости (100) фторидов ЩЗМ и магния, причем молекула воды располагается на вакансии иона фтора и водороде, связанном с соседнем ионом F^- . Сделаны выводы о более гидрофильной природе поверхности оксидов ЩЗМ и магния по сравнению с фторидами соответствующих металлов. Установлено, что для ВаО характерна малая адсорбционная способность по отношению к парам воды вследствие содержания $\sim 7\%$ фазы $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4 ФОТОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

4.1 Фотостимулированные молекулярные процессы на поверхности твердого тела

Интерес к изучению фотостимулированных гетерогенных процессов, которые давно привлекают внимание исследователей, в настоящее время существенно возрос в связи с необходимостью решения таких проблем, как преобразование и запасание солнечной энергии в фотоэлектрохимических системах, гетерогенный фотокатализ и его применение в области защиты окружающей среды, искусственный фотосинтез, создание защитных самоочищающихся покрытий и др. [89, 90].

При этом возникает необходимость проведения фундаментальных исследований, раскрывающих механизм фотостимулированных процессов, протекающих на поверхности полупроводников и диэлектриков [28, 49, 49, 89, 90]. Последнее, среди прочего, обусловлено возможностью обратимо регулировать облучением изменение электронного равновесия в поверхностном слое твердого тела.

Круг объектов для изучения фотостимулированных процессов не ограничен.

В связи с тем, что наша книга посвящена изучению поверхностных свойств оксидов и фторидов ЩЗМ, а также сравнению этих свойств в ряду указанных соединений, в данном разделе представлены результаты исследования фотосорбционных свойств оксидов магния разного способа синтеза и проведено сравнение фотосорбционной активности по отношению к кислороду и водороду образцов оксида и фторида магния. Исследования фотосорбционных свойств фторидов щелочноземельных металлов и магния были проведены ранее и обобщены в диссертационных работах Мещерякова Е.П. [28] и Рудаковой А.В. [11]. К тому времени (1998–2000 гг) был накоплен значительный экспериментальный материал по изучению фотосорбционных процессов на поверхности оксидных систем, но значительно менее изученными оказались фториды щелочноземельных металлов и магния. В диссертационных работах Мещерякова Е.П. и Рудаковой (научные руководители Т.С. Минакова, В.К. Рябчук) были проведены систематические исследования поверхностных свойств фторидов магния, кальция, стронция и бария, обнаружены фотосорбция и ретгенсорбция кислорода, водорода, реакции темногоокисления водорода, фотоокисления водорода, оксида

углерода, фотолиза CO_2 , предложены механизмы реакций взаимодействия оксида углерода с предварительно фотосорбированным кислородом и с кислородом газовой фазы на поверхности MgF_2 под действием УФ-излучения. В продолжение этих исследований в данном разделе представлены результаты изучения фотосорбции водорода и кислорода на образцах оксида магния.

Прежде, чем перейти к обсуждению полученных результатов кратко рассмотрим терминологию, использующуюся при изучении фотопроцессов и представленную в работах [89–92].

4.1.1 Классификация фотостимулированных процессов. Терминология

Согласно условной классификации, предложенной В.К. Рябчуком, А.В. Емелиным в [91], фотостимулированные реакции на поверхности твердого тела делятся на:

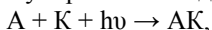
- 1) фотосорбцию (фотоадсорбцию),
- 2) фотодесорбцию,
- 3) фотокатализ,
- 4) гетерогенные фотохимические реакции.

Данная классификация действительно является условной. Так, фотоадсорбция (1) и фотодесорбция (2), являются стадиями фотокаталитических реакций (3), а окислительно-восстановительная фотокаталитическая реакция (3) в ряде случаев сводится к реакциям окисления и восстановления твердого тела, каждая из которых в отдельности может рассматриваться как фотоадсорбция (1) или как фотохимическая реакция (4). Однако многие используют эту классификацию в силу ее простоты и удобства.

Фотоадсорбция (фотостимулированная адсорбция, фотосорбция) – это адсорбция (хемосорбция) молекул (ионов) адсорбата на поверхности твердого тела, стимулированная поглощением света гетерогенной системой.

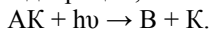
Фотоадсорбция часто является первой стадией более сложных фотохимических или фотокаталитических процессов. Но даже эта простейшая фотохимическая реакция сложна сама по себе, так как состоит, по меньшей мере, из двух стадий: возбуждения твердого тела – создания активных центров на поверхности и последующего взаимодействия молекул газа с этими центрами. При этом особый интерес в исследовании фотоадсорбции представляет процесс поглощения света, являющегося начальной стадией всего процесса.

Если обозначим адсорбированное вещество А, адсорбент К, $h\nu$ – фотоны, тогда для фотостимулированной адсорбции можно записать:



где А – молекулы адсорбата, а АК – фотоадсорбированные молекулы (фотоадсорбционные формы).

Процессом, обратным фотоадсорбции, считается фотодесорбция:



Фотодесорбция – это десорбция, вызванная ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным светом, который поглощается адсорбентом или адсорбатом.

Фотодесорбция – уменьшение концентрации молекул на поверхности твердого тела (на межфазной границе в гетерогенной системе).

Следует различать фотодесорбцию адсорбата и выделение продуктов фотохимической реакции с поверхности твердого тела.

Экспериментально фотоадсорбция наблюдается как убыль количества молекул (ионов) вещества в жидкой или газовой фазе над поверхностью твердого тела при облучении гетерогенной системы без выделения с поверхности каких либо продуктов фотохимического процесса. Феноменологическая фотоадсорбция не должна приводить к изменению химического состава адсорбированных частиц вещества. Например, фотоадсорбция кислорода приводит к снижению парциального давления кислорода в газовой фазе и появлению на поверхности твердого тела адсорбированных форм кислорода, который при определенном воздействии на твердое тело может быть снова десорбирован в газовую фазу (например, при термодесорбции). Вместе с тем, фотоадсорбция может являться первой стадией более сложных поверхностных фотохимических процессов. Поэтому не всегда процесс экспериментально наблюдаемый, как фотоадсорбция, является таковым в чистом виде. Так, например, фотоадсорбция водорода в результате взаимодействия адсорбированного водорода с анионами кислорода на поверхности оксидов металлов приводит к образованию поверхностных OH^- -групп, а при термодесорбции выделяется вода [91].

Согласно современным представлениям фотоадсорбция молекул на поверхности твердого тела происходит в результате образования активных поверхностных центров адсорбции при **фотовозбуждении** твердого тела.

Фотовозбуждение – это образование возбужденных состояний системы в результате поглощения света.

Фотоадсорбционная форма (фотоадсорбционный комплекс) – молекула (атом, ион), связанная с поверхностью твердого тела (обычно

– с *центром фотосорбции*) в результате *фотовозбуждения* гетерогенной системы.

Центр фотоадсорбции – это место на регулярной поверхности или поверхностный дефект, способный (в *активном* состоянии, возникающем в результате *фотовозбуждения*) к химическому взаимодействию с молекулами (ионами, атомами) адсорбата с образованием фотоадсорбционной формы.

Под «местом на регулярной поверхности» подразумевается ненарушенная область поверхности частицы с размерами порядка постоянной решетки, а под дефектом – любое нарушение регулярной поверхности, обычно относящееся к точечным дефектам.

Центр фотоадсорбции реагирует с адсорбатом только в *активном состоянии*.

Активное состояние центра фотоадсорбции (активный центр фотоадсорбции) – это центр фотосорбции в электронно-возбужденном состоянии или в состоянии с захваченным фотоносителем, способный к химическому взаимодействию на межфазной границе с адсорбатом с образованием фотоадсорбционной формы.

Обычно, активное состояние центра фотосорбции – это поверхностный дефект с захваченным носителем. Электронно-возбужденные состояния центра фотосорбции могут возникать при поглощении света дефектом, при его взаимодействии с экситонами, а также – в процессе рекомбинации фотоносителей при последовательном захвате центром электрона, затем дырки или наоборот.

Активное состояние центра фотосорбции является метастабильным и характеризуется *временем жизни*, которое определяется доминирующим в данных условиях процессом его дезактивации, то есть возвращением в неактивное состояние [91, 92].

Фотосорбционная активность определяется как «начальная» (максимальная) скорость фотоадсорбции, измеренная в данных условиях эксперимента (давление газа над образцом, мощность и спектральный состав источника света, температура, размеры освещаемого окна реактора и т.д.). Фотосорбционная активность чаще всего измеряется как скорость изменения давления в замкнутом реакторе.

За фотосорбционную активность принимают также изменение давления в реакторе, вызванное фотосорбцией, за фиксированное время. Фотосорбционная активность – самая грубая количественная оценка эффективности фотосорбции. Она меняется при изменении любого из перечисленных выше условий, в которых она измеряется.

Более точной характеристикой фотосорбционной активности является ее начальная (максимальная) скорость, измеренная при воздейст-

вии света в узком спектральном интервале, то есть при воздействии монохроматического света.

Если начальную скорость фотосорбции, измеренную при облучении монохроматическим светом нормировать (разделить) на число фотонов, падающих на образец в единицу времени, то получим более определенную величину, которую рекомендовано называть «*фотонной эффективностью*» фотоадсорбции.

Зависимость этой величины от длины волны возбуждающего света является *спектром действия* фотосорбции. При его построении следует учесть, что спектр действия будет корректным, только в том случае, когда скорость фотоадсорбции для всех длин волн действующего света, является линейной функцией интенсивности света (светового потока). Линейность зависимости скорости фотоадсорбции от интенсивности светового потока следует проверять на опыте при получении данных для построения спектров действия.

Наиболее точной (базовой) характеристикой фотосорбционной (и фотокаталитической) активности является *квантовый выход* фотоадсорбции (фотокаталитической) реакции.

Квантовый выход фотоадсорбции – это безразмерная величина, определенная как отношение скорости фотосорбции, выраженной числом молекул, адсорбирующихся в единицу времени, к скорости *поглощения* фотонов гетерогенной системой (обычно, твердым телом). Зная спектральную зависимость квантового выхода фотоадсорбции (спектр действия, в котором по оси ординат отложены значения квантового выхода, измеренные на данной длине волны возбуждающего света) можно, по крайней мере, в принципе, получить любую из перечисленных выше количественных характеристик фотоадсорбции (или другой фотореакции).

В литературе можно встретить термин «эффективный квантовый выход». В данном случае речь идет о фотонной эффективности того или иного процесса [91].

4.1.2 Кинетические механизмы гетерогенных фотореакций

В данном параграфе дается краткое рассмотрение связи фотофизических процессов в твердом теле с химическими стадиями фотореакций на примере фотоадсорбции.

Для многих систем газ–адсорбент установлена эмпирическая зависимость начальной (квазистационарной) скорости фотоадсорбции от давления газа (при постоянной интенсивности падающего света) вида

$$dP/dt = V(P) = k \frac{K_{LH} \cdot P}{K_{LH} \cdot P + 1}, \quad (4.1)$$

где k и K_{LH} – константы. Аналогичная зависимость для скорости фотокаталитической реакции от концентрации реагентов в работах по фотокатализу получила название «кинетика Ленгмюра–Хиншельвуда» [91, 92].

Существует два подхода к интерпретации зависимостей $V(P)$: проявление механизма фотостимулированной реакции Ленгмюра–Хиншельвуда (Langmuir–Hinshelwood) и механизма Или–Ридила (Pey–Rideal). Реакции с участием двух адсорбированных молекул относятся к типу реакций Ленгмюра–Хиншельвуда, а реакции, в которых только одна из двух взаимодействующих частиц адсорбирована – к типу Или–Ридила.

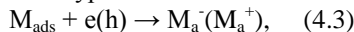
Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда предполагает адсорбционно-десорбционное равновесие, при котором покрытие поверхности Θ адсорбированными молекулами описывается уравнением изотермы Ленгмюра

$$\Theta = \frac{K_L P}{K_L P + 1}, \quad (4.2)$$

где константа адсорбционно-десорбционного равновесия $K_L = k_a/k_{des}$ – отношение бимолекулярной константы адсорбции k_a к мономолекулярной константе десорбции k_{des} ; P – давление газа (или концентрация молекул в растворе C).

В соответствии с моделью адсорбции Ленгмюра принято, что покрытие Θ пропорционально концентрации адсорбированных молекул M_a .

Равновесие для систем газ – твердое тело можно связать с равновесной физической адсорбцией на регулярной поверхности ($M_a \leftrightarrow M_{gas}$), а также с равновесной адсорбцией молекул на специфических центрах. При этом фотосорбция молекул с образованием фотоадсорбционных форм для механизма Ленгмюра – Хиншельвуда можно представить квазихимическим уравнением



где M_a^- и M_a^+ – фотоадсорбционные формы.

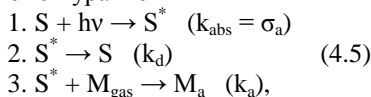
Реакция (4.3) кинетически близка к фотокаталитической реакции. Скорость фотосорбции для (4.3) выражается уравнением

$$dP/dt = dM_{ads}/dt = k[n][M_a], \quad (4.4)$$

где n – концентрация фотоносителей на поверхности, k – бимолекулярная константа реакции (4.3).

Если время установления адсорбционного равновесия мало в сравнении с характеристическим временем фотосорбции (например, временем за которое адсорбируется половина из предельно возможного числа молекул) концентрация адсорбированных молекул (покрытие Θ для M_a) пропорционально давлению, то изменение покрытия за счет превращения молекул M_a в фотоадсорбционные формы (M_a^- , M_a^+) совершается медленно. В этом случае приходим к уравнению (4.1), где K_L – истинная константа адсорбционного равновесия Ленгмюра. В этой модели зависимость скорости фотоадсорбции от интенсивности возбуждающего света определяется зависимостью квазистационарной концентрации носителей от интенсивности света. Квазистационарная концентрация фотоносителей входит сомножителем в константу $k \sim [n_e][n_h]$ в (4.1). Отметим, что зависимость скорости фотосорбции (или фотокаталитической реакции) от интенсивности света определяется только зависимостью концентрации фотоносителей от интенсивности света $k(I^m)$. Если время жизни фотоносителей не зависит от интенсивности света, то скорость фотосорбции пропорциональна интенсивности ($k \sim I$ в 4.1). В случае, когда преобладающим каналом гибели фотоэлектронов и фотодырок полагают их бимолекулярную межзонную рекомбинацию, $k \sim I^{1/2}$.

Альтернативный подход к объяснению эмпирических зависимостей 4.1 для фотоадсорбции, не связанный с предположением о преадсорбции и захвате фотоносителей адсорбированными молекулами, был предложен В.Л. Рапопортом (1969 г.). В этом подходе химическая стадия фотосорбции рассматривается, как бимолекулярная реакция центра фотосорбции в активном состоянии с налетающей из газовой фазы молекулой M . Соответствующая кинетика фотосорбции может быть отнесена к «*кинетике Или–Ридила*», а механизм описан следующей системой уравнений



где генерация активного состояния центра фотосорбции S^* (стадия 1) представлена упрощенно. Это прямое фотовозбуждение центра S с константой k_{abs} , имеющей смысл сечения поглощения (показатель поглощения $\alpha = k_{abs}S$). Стадия 2 – дезактивация активного состояния центра, записана как спонтанный процесс с константой скорости k_d первого порядка, а стадия 3 представляет собственно адсорбцию молекулы (M_{gas}) с образованием адсорбированной частицы M_a с константой скорости второго порядка k_a . Для механизма (4.5) в квазистационарном приближении ($dS^*/dt = 0$) начальная скорость фотосорбции V_0 или фо-

тосорбционная активность A , выражается через концентрацию $[M_{\text{gas}}]$ или начальное давление газа P_0 , начальную концентрацию центров фотосорбции S_0 и интенсивность возбуждающего света I как:

$$A(I, P) = V_0 = dP/dt \Big|_{t=0} = \frac{k_{\text{ads}} I S_0 k_d P_0}{k_d + k_a P_0} \quad (4.6)$$

Применяя правила химической кинетики, основанные на законе действующих масс, к системе квазихимических уравнений (4.5) можно составить систему дифференциальных уравнений (4.7).

$$\frac{dM(t)_{\text{gas}}}{dt} = -k_a S^*(t) M_{\text{gas}}(t). \quad (4.7a)$$

Далее

$$\frac{dS^*(t)}{dt} = k_{\text{ads}} I S(t) - k_d S^*(t) - k_a S^*(t) M_{\text{gas}}(t). \quad (4.7b)$$

В уравнении (4.7б) первый член, описывающий скорость образования активных состояний центров S^* , представлен в виде произведения бимолекулярной константы k_{ads} , концентраций центров S , и «концентрации фотонов» I . Поскольку I – интенсивность потока фотонов выражается в единицах [фотон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$], а количества всех остальных частиц выражены объемными концентрациями в единицах [см^{-3}], размерность константы k_{ads} – [см^2]. Она имеет смысл сечения поглощения σ_a . Таким образом, первый член в (4.7б) можно представить как функцию генерации $g = \sigma_a S I = \alpha I$ (активных состояний S^*), везде одинаковую в некотором объеме, при слабом поглощении ($\alpha^{-1} \gg d$) [91].

Дополним дифференциальные уравнения 4.7а и 4.7б уравнением материального баланса

$$\Delta M_{\text{gas}} = M_0 - M(t) = S_0 - S(t) = M_a. \quad (4.7в)$$

(Изменение числа молекул в газовой фазе замкнутого реактора, отсчитанное от начального их числа в любой момент времени равно числу адсорбированных форм). Если решить систему уравнений (4.7а – 4.7в) можно получить зависимости концентраций всех частиц от времени, в том числе и зависимость давления в реакторе от времени $P(t) \propto M_{\text{gas}}(t)$ для различных начальных условий.

Рассмотрим стадии 1 и 2 в (4.5). Без стадии (3) в реакции (4.5) с характеристическим временем $\tau(S^*) = (\sigma_a S I + k_d)^{-1}$ устанавливается стационарная концентрация промежуточных частиц S^* . (Промежуточные продукты реакций не обнаруживаются по ее окончании, в отличие от конечных продуктов – в нашем случае S^* и $[S + M] = M_a$ соответственно). Если стадия (3) в (4.5) медленная, то в каждый малый промежуток времени Δt , концентрацию промежуточных частиц можно считать

«квазистационарной». Тогда, полагая $dS^*/dt = 0$ в 4.7б, можно найти величину S^* , а затем и квазистационарную скорость реакции, выраженную через скорость убыли реагента

$$V(t) = -\frac{dM_{gas}}{dt}(t) \propto \frac{dP}{dt}(t) = -\frac{k_{ads}IS(t)k_aP(t)}{k_d + k_aP(t)}. \quad (4.8)$$

Используя уравнение материального баланса (4.7) и (4.8) сводят к одной переменной, например, $P(t)$. Решая (4.8) для выбранных начальных условий (P_0, S_0), находят зависимости $P(t)$ ($M_a(t), S(t)$), которые можно сравнить с экспериментальными, и таким образом убедиться в соответствии (или несоответствии) следствий, предполагаемого механизма реакции с реальностью.

Другой способ проверить справедливость предполагаемого механизма, – это исследовать зависимости скорости реакции от концентраций участвующих в ней продуктов для фиксированного момента времени, путем изменения концентрации какого-либо одного реагента с фиксированными значениями концентраций всех остальных. Если предполагается построить зависимость скорости фотоадсорбции от давления газа P по 10 точкам, следует провести 10 измерений скорости изменения давления, каждый раз – при одинаковых S_0 и I . Это часто возможно в эксперименте, если в качестве фиксированного момента времени выбирать начальный момент времени $t = 0$. Начальная скорость любой фотореакции всегда равна нулю. Максимальная скорость фотореакции (в начальный момент – «включение света») в модельных механизмах реализуется только в квазистационарном приближении, а в реальности – при условии, если квазистационарная концентрация промежуточных частиц (в нашем случае S^*), устанавливается за время, много меньшее, чем постоянная времени системы измерения давления (концентраций и т.д.). Заметим, что, как правило, удается найти условия регенерации состояния образца [91] после каждого цикла измерений тех или иных параметров реакций. В нашем случае – фиксировать S_0 и константы реакции (4.5). При этом измеряемая начальная скорость фотосорбции, действительно, чаще всего максимальна.

Сделав небольшой экскурс в мир основных понятий и определений фотосорбционных явлений, перейдем к рассмотрению процессов, происходящих под действием УФ-облучения на поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния.

4.1.3 Методика исследования фотосорбционных процессов

При изучении фотостимулированных процессов на образцах оксида магния и фторидов ЩЗМ использовалась экспериментальная высоко-

вакуумная установка [91, 92], позволяющая проводить манометрические, масс-спектрометрические, термодесорбционные и оптические измерения. Установка (рис. 4.1) включает следующие основные узлы: реакционный объём, систему откачки, систему напуска газов, систему измерения давления, осветитель, нагреватель.

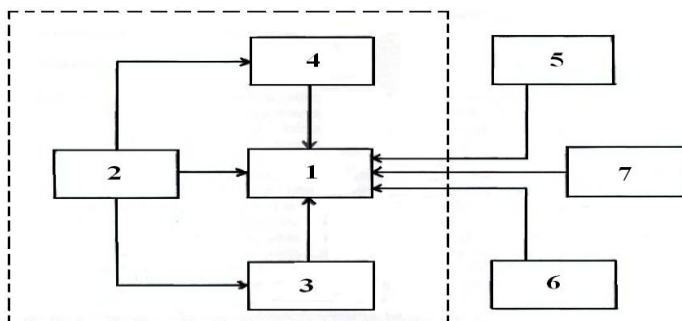


Рис. 4.1 – Обобщенная блок-схема экспериментальной установки для исследования фотостимулированных процессов в гетерогенных системах газ – твердое тело: 1 – реактор, 2 – вакуумная система, 3 – система хранения и очистки газов, 4 – система измерения и анализа газовой фазы, 5 – система нагрева и регенерации образцов, 6 – система освещения образцов, 7 – другие системы контроля

Реакционный объём, система откачки, система напуска газов составляют вакуумную часть установки, к которой подключены датчики системы измерения давления. Вакуумная часть установки закреплена на жесткой массивной металлической раме. Осветитель и нагреватель не связаны жестко с установкой. Такая конструкция установки позволяет периодически тренировать в условиях высокого вакуума и при температурах около 400–450 °С не только кювету, но и всю установку в целом.

Система откачки предназначена для создания необходимого уровня разрежения над поверхностью образца, очистки его поверхности от биографических загрязнений и создания контролируемой газовой среды над поверхностью образца. Система должна обладать достаточной скоростью откачки, чтобы поддерживать необходимый уровень вакуума (не хуже 10^{-4} Па) при интенсивном газоотделении, сопровождающим прогрев исходных неочищенных образцов. Кроме того, требуется обеспечить отсутствие загрязнения поверхности образца парами рабочих жидкостей и смазок. Этим требованиям вполне удовлетворяет безмаслянная сорбционная система откачки.

Вакуумная установка, используемая в работе, включала реакционный объём, систему откачки, систему напуска газов, датчики системы измерения давления (рис. 4.2).

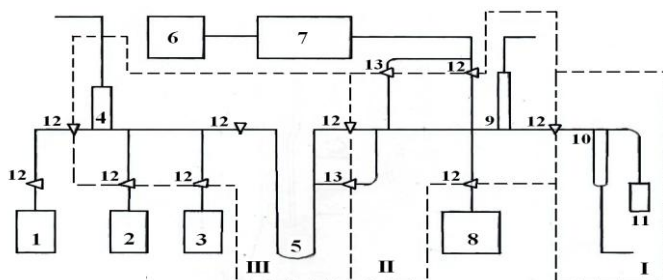


Рис. 4.2 – Схема фотосорбционно-вакуумной установки: 1 – цеолитовый адсорбционный насос, 2 – баллон с гидридом титана, 3 – баллон с $KmpO_4$, 4 – датчик ионизационно-термопарного вакуумметра, 5 – U-образная вымораживаемая ловушка, 6 – магниторазрядный насос НОРД-100, 7 – масс-спектрометр АПДМ-1, 8 – магниторазрядный насос НОРД-10, 9 – датчик манометра Пирани рабочего объема, 10 – датчик манометра Пирани кюветы, 11 – кварцевая кювета, 12 – высоковакуумные металлические вентили, 13 – высоковакуумные металлические вентили-натекатели; I – кювета, II – рабочий объем, III – объем подготовки газов

Реакционный объём состоял из кюветы для образцов (11), блока запорных вентилей и тонкостенного отростка для конденсационного анализа. Для измерения давления в реакционном объёме к нему был присоединён датчик манометра сопротивления типа Пирани (10). Реакционный объём – цельнопаяный из молибденового стекла, плоская кювета (рис. 4.3) из оптического кварца присоединялась к реакционному объёму через переход кварц-стекло. В установке были использованы высоковакуумные запорные вентили Д4-6М-сильфонового типа с фторопластовым уплотнением. Стеклоанная часть реактора присоединялась к блоку вентилей через металло-стеклянный переход.

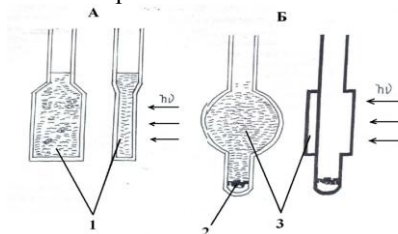


Рис. 4.3 – Реакторы (кюветы) для исследования дисперсных фотосорбентов: А – кювета для насыпных образцов, Б – кювета для нанесенных из водной суспензии или напыленных в вакууме слоев адсорбента; 1 – дисперсный образец (порошок), 2 – отросток с расплавленным кристаллом, 3 – сублимированный в вакууме слой

Система откачки, состоящая из адсорбционного цеолитового насоса (1), охлаждаемого жидким азотом, магниторазрядного насоса НОРД-10 (8) и вентиля обеспечивала получение и поддержание высокого вакуума в рабочем объеме (II), системе напуска газа (III) и кювете (I), не загрязняя установку парами масла и ртути. Насос первой ступени (1) создавал разрежение 10^{-1} Па, высокий вакуум (до 10^{-6} Па) обеспечивается ионно-сорбционным насосом (6) диодного типа НОРД-10.

Система напуска газов представляла собой отдельный отсек вакуумной установки с присоединенными к нему через запорные вентили сосудами для получения газов непосредственно в установке (2), (3). Охлаждаемая жидким азотом ловушка (5) служила для осушки газов и очистки их от конденсирующихся примесей перед напуском в реакционный объем. Для дозированного напуска (натекания) газов в рабочий объем служил металлический вентиль (13). При помощи аналогичного вентиля осуществлялась, в случае необходимости, подача малых количеств газа из рабочего объема в масс-спектрометр для контроля состава газа над образцом в ходе опытов.

Регистрация и измерение давления газа. Система измерения давления предназначена для контроля за уровнем вакуума в различных частях установки, напуска заданных количеств газа в реакционный объем и наблюдения (по изменению давления в реакционном объеме) за ходом фотохимических реакций с участием образца. Уровень вакуума оценивался по величине разрядного тока ионно-сорбционного насоса. Давление впускаемых газов контролировалось абсолютным манометром ВДГ (вакуумметр деформационный газоразрядный) в интервале 10^{-1} –1 Па.

Для наблюдения фотопроцессов в реакционном объеме использован тепловой манометр типа Пирани с рабочим диапазоном 10^{-4} – $3 \cdot 10^{-1}$ Па. Принцип действия его заключается в измерении сопротивления тонкой нагретой нити, которое определяется зависящей от давления теплопроводностью газа (тепло переносится от нагретой нити к термостатированным стенкам датчика манометра). Датчик манометра включён в одно из плеч регулируемого моста Уитстона, питаемого от высокостабильного источника питания (стабильность напряжения примерно 10^{-3} %). Мост балансируется в высоком вакууме, и напряжение его разбаланса при впуске газа служит мерой давления. В виду исчезающе малого влияния датчика манометра на состояние газа в исследуемой системе, относительно высокой чувствительности и возможности непрерывной регистрации данный тип манометра является практически наиболее удобным при изучении процессов в замкнутом объеме.

Для повышения температурной стабильности работы схемы манометра сопротивление, входящее в измерительный мост, намотано из манганита, имеющего малый температурный коэффициент сопротивления и малую термо-ЭДС. Датчик манометра помещен в сосуд Дьюара, наполненный дистиллированной водой для термостатирования. Всё это позволяет уверенно регистрировать давления газов, начиная с $7,5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Сигнал с датчика поступает на цифровой вольтметр Ф-30 и самописец ЛКД-4. Для грубого измерения давления в системе напуска газов использовался ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-1, датчик которого расположен внутри вакуумной части.

Термодесорбционные измерения. Для анализа состава адсорбированной фазы, форм адсорбции, оценки теплоты адсорбции на поверхности полупроводников и диэлектриков широко применяется метод термодесорбции. Однако для некоторых конкретных количественных измерений на порошкообразных адсорбентах этот метод встречает серьёзные трудности. Основными из них являются: 1) Из-за низкой теплопроводности адсорбентов при нагреве кюветы с образцом в условиях высокого вакуума температура неоднородна по объёму образца. По этой причине скорость нагрева образца в ходе термодесорбции должна быть малой настолько, в какой степени это позволяет сделать чувствительность регистрирующей аппаратуры. В наших экспериментах была выбрана скорость линейного нагрева $\beta \approx 0,3$ К/с. 2) Необходимо учитывать процессы диффузии молекул десорбирующегося газа в порах и между порошинками адсорбента. В связи с этим нами были использованы не порошкообразные, а нанесенные из водных суспензий слои адсорбента (рис. 4.3, Б).

ТД-измерения проводились в интервале температур от 298 К до 673 К. Нагрев производился специально изготовленной печью с малыми тепловыми потерями и кварцевым окном. Температура образца T повышалась по линейному закону: $T = T_0 + \beta t$, где t - время, сек, $T_0 = 293$ К, $\beta \approx 0,3$ К/с. Для этой цели печь снабжена нагревателем по заданной программе. Температура образца измерялась термопарой хромель-капель, укрепленной непосредственно на кювете.

Нагреватель. Осветитель. Термовакuumная тренировка образцов осуществлялась при использовании печки лабораторного изготовления. Измерение температуры проводилось термопарой хромель-капель. Источником света служила лампа ДРТ-230 мощностью 230 ватт, которая питалась переменным током и обдувалась потоком воздуха, в результате чего был выделен жесткий УФ и уменьшена видимая область спектра.

В качестве источника рентгеновского излучения применяли трубки БС-1 с медным анодом в комплекте с переносным рентгеновским аппаратом РЕИС-И. Максимальная энергия рентгеновских квантов составляла 40–45 кэВ.

Предварительная тренировка образца с развитой поверхностью давала возможность исследовать поверхностные эффекты, не связанные с фотохимическими и фотокаталитическими реакциями с присутствующими на поверхности молекулами. Подробное обоснование условий тренировки приводится в [93].

Тренировка образцов оксида магния проводилась в последовательности, ставшей традиционной при работе с оксидными адсорбентами [94]. После просушки и прогрева (450 °С) в потоке кислорода при атмосферном давлении делались многочасовые прогревы в кислороде при небольших давлениях (10 Па, 450 °С), которые чередовались с кратковременной откачкой. Так как исследуемое явление носит необратимый характер, приходилось многократно делать регенерацию образца, цель которой – вернуть образец в исходное состояние, приписываемое незасвеченному образцу. Для этой цели делался прогрев в кислороде (10 Па, 450 °С) с последующей откачкой при 300 °С.

Предварительная подготовка фторидов включала в себя прогрев образцов в вакуумном шкафу при 350 К и в нагретой до 370 К незапалянной кювете. Тренировка фторидов в вакуумной системе заключалась в обезгаживании образца сначала при комнатной температуре, далее температуру постепенно в течение десятков часов поднимали, но не более чем до 670 К. Обработку в кислороде при 500 К проводили в течении часа два-три раза на протяжении всей очистки образца. Влияние кислородной тренировки на состояние поверхности фторидов показано далее при обсуждении результатов исследований.

Кислород, необходимый для проведения опытов, получался непосредственно в установке разложением вакуумтренированного при температуре начала разложения перманганата калия с последующей дополнительной очисткой газа с помощью ловушки, охлаждаемой жидким азотом. Водород получали с использованием специального устройства: в стеклянном баллоне с впаянными тоководами был смонтирован источник водорода от промышленного газонаполненного тиратрона – гидрид титана в никелевом стаканчике с нагревателем. Подачей постоянного напряжения 9 В осуществляли нагрев гидрида и выделение водорода; после прекращения нагрева водород полностью поглощался гидридом титана.

4.2 Фотосорбция кислорода и водорода на различных образцах оксида магния и фторидах ЦЗМ

Для изучения фотосорбции простых газов (кислорода и водорода)* были взяты образцы оксида магния (5–8), отличающиеся способом получения и, как следствие, величиной удельной поверхности (52–155 м²/г), кислотно-основными свойствами и адсорбционной способностью по отношению к парам воды. Фотосорбционные исследования проводились на выше описанной вакуумной установке. Исходные образцы MgO подвергались предварительной обработке по схеме: просушка и прогрев (450 °С) в потоке кислорода при атмосферном давлении; затем многочасовые прогревы в O₂ при небольших давлениях (10 Па, 450 °С), которые чередовались с кратковременной откачкой. Промежуточная регенерация фотосорбентов между опытами осуществлялась часовым прогревом в вакууме. Такая обработка способствовала удалению большей части адсорбированных примесей, разложению углеродсодержащих соединений и не приводит к спеканию образца. После установления темного адсорбционного равновесия кювета с образцом освещалась светом определенной длины волны ($\lambda=254$ нм) и по изменению давления газов в системе фиксировалось явление фотосорбции [95].

Как показали проведенные исследования, для фотосорбции кислорода и водорода на всех образцах оксида магния активно излучение с $\lambda \approx 254$ нм. Это находится в согласии с данными, представленными в [92], где указано, что на оксиде магния фотосорбция кислорода, водорода, метана и других газов, а также фотодиссоциация закиси азота наблюдалась в области длин волн короче 260 нм.

На рис. 4.4 приведены типичные барограммы фотосорбции O₂ и H₂ на образцах оксида магния [96]. Напоминаем, что образцы MgO (5, 8) были получены в промышленных условиях, а MgO (6, 7) синтезированы в лаборатории. В момент включения освещения давление в кювете с освещаемым образцом начинало падать; максимальная начальная скорость фотоадсорбции по мере хода процесса убывала. При выключении света наблюдался дополнительный эффект, который, однако, довольно слаб по сравнению с основным.

Как видно из рис. 4.4 фотоадсорбция кислорода протекает на всех образцах приблизительно одинаково. Вместе с тем фотоадсорбция водорода на MgO (5) отличается от фотоадсорбции H₂ на MgO (6) и MgO

* Фотосорбционные исследования выполнены в отделе фотоники НИИ Физики им. В.А. Фока при СПбГУ под руководством д.ф.-м.н., профессора В.К. Рябчука

(8). Время установления фотоадсорбционного равновесия возрастает до 30 минут для водорода по сравнению с 30 секундами для кислорода. Начальная скорость процесса фотоадсорбции O_2 и H_2 на всех образцах оказалась максимальной, с увеличением экспозиции скорость постепенно уменьшается. Можно отметить повышенную активность MgO по отношению к фотоадсорбции кислорода.

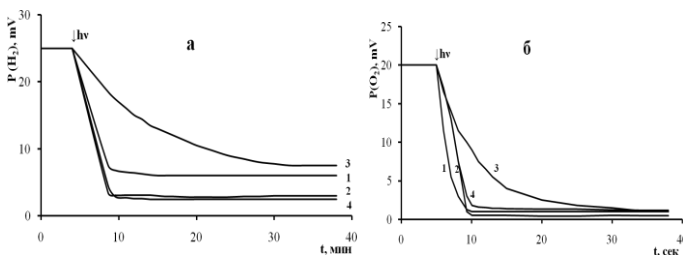


Рис. 4.4 – Барограммы фотосорбции водорода (а) и кислорода (б) на образцах оксида магния: 1 – MgO (5), 2 – MgO (6), 3 – MgO (7), 4 – MgO (8)

При проведении дополнительных экспериментов (манометрические и термодесорбционные измерения) показано, что фотосорбция носит необратимый характер при комнатной температуре; обратимость появляется при 373 К и достигает 100 % при 573 К. В этом же интервале температур происходит выделение фотоадсорбированного кислорода и частично водорода. Для всех исследованных образцов оксида магния в отношении фотоадсорбции O_2 и H_2 наблюдали эффект «памяти» к предварительному (до впуска газа) освещению при комнатной температуре. По мере повышения температуры, при которой производится освещение, этот эффект уменьшался и исчезал выше 333 К.

Что касается фторидов ЩЗМ, то результаты фотосорбционных исследований, проведенные ранее и представленные в диссертационной работе Мещерякова Е.П. [28] показали, что освещение MeF_2 полным светом ртутной лампы приводит к фотоадсорбции как акцепторного (O_2) так и донорного (H_2) газов. При этом начальная скорость процесса фотоадсорбции кислорода и водорода на фторидах ЩЗМ была максимальной. Отмечена повышенная активность фторидов более тяжелых металлов (SrF_2 , BaF_2) по отношению к фотоадсорбции кислорода [28].

Наиболее активно на MeF_2 идет фотоадсорбция кислорода. Эффективность фотоадсорбции H_2 составляла 0,02–0,3 от соответствующей величины для фотоадсорбции O_2 . Фотоадсорбированные на MeF_2 газы выделялись при термодесорбции в температурной области 320–800 К.

Детально были рассмотрены фотосорбционные процессы, протекающие в системе $O_2 - MeF_2$ [28]. Красные границы фотоадсорбции кислорода на всех фторидах лежат в области длин волн 250 нм. При комнатной температуре этот эффект необратим. При последующем прогреве образцов фторидов до 800 К в газовую фазу выделялось 70–90 % фотоадсорбированного кислорода. Характерен для фторидов и эффект постсорбции кислорода, то есть адсорбции на предварительно активированных до напуска газа центрах. Можно отметить, что фотоадсорбция кислорода на MgF_2 протекает достаточно медленно. Так, судя по барограммам, полученным нами для MgO (рис. 4.4) и авторами для MgF_2 [28] за 24 мин. на фториде магния фотоадсорбируется примерно 20 % молекул кислорода, в то время как на оксиде магния процесс фотоадсорбции O_2 идет наиболее активно (примерно за 40 сек. фотоадсорбируется более 50 % молекул адсорбата). В отношении фотоадсорбции водорода также наблюдается повышенная активность MgO : за 10 мин. на оксиде магния фотоадсорбируется более 50 % молекул H_2 в сравнении с менее 10 % их для фторидов за аналогичный промежуток времени. Исследованные нами образцы MgO оказались наиболее фотосорбционно активными по отношению к O_2 и H_2 по сравнению с фторидом магния.

На основании барограмм фотосорбции строились зависимости начальной скорости фотосорбции от давления, рассчитывались количественные характеристики (максимальная скорость фотосорбции, время жизни активного центра, фотосорбционная емкость), выяснялся возможный механизм.

На основе барограмм фотосорбции водорода и кислорода на образцах оксида магния были рассчитаны значения максимальной скорости фотосорбции при различных исходных давлениях этих газов ($P_0 = 0 \div 2$ Па) и построены зависимости начальной скорости фотосорбции от давления (рис. 4.5).

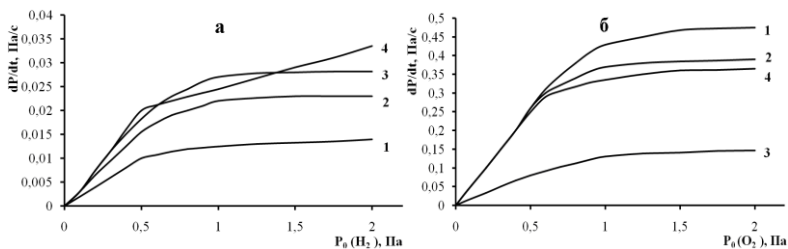


Рис. 4.5 – Зависимость начальной скорости фотосорбции от начального давления H_2 (а) и O_2 (б) на образцах оксида магния: 1 – MgO (5), 2 – MgO (6), 3 – MgO (7), 4 – MgO (8)

Анализ полученных экспериментальных зависимостей с учетом описанных ранее возможных механизмов фотореакций показывает, что наблюдаемая зависимость скорости фотосорбции от давления кислорода или водорода (рис. 4.5) может быть описана аналитически на основе простой модели фотосорбции, механизм которой укладывается в следующую систему уравнений:



где Z – количество потенциальных центров фотосорбции; Z^* – количество центров фотосорбции образовавшихся под действием света; $\underline{O_2 (H_2)}$ – количество фотосорбированных молекул кислорода (водорода).

Этой системе химических уравнений соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$dZ^*/dt = k_1 I_0 Z - k_2 Z^* - k_3 Z^* P_{O_2(H_2)}, \quad (4.10)$$

$$dP_{O_2(H_2)}/dt = k_3 Z^* P_{O_2(H_2)}. \quad (4.11)$$

Считая, что $Z^* = \text{const}$, то в квазиравновесном приближении из уравнения (4.10) можно выразить Z^* : $Z^* = (k_1 I_0 Z) / (k_2 + k_3 P_{O_2(H_2)})$ (4.12)

Подставляя это значение в (4.11) имеем:

$$V_{\text{адс.}} = dP_{O_2(H_2)}/dt = (k_1 k_3 I_0 Z P_{O_2(H_2)}) / (k_2 + k_3 P_{O_2(H_2)}) \quad (4.13)$$

Представление уравнения (4.11) в виде:

$$1/V_{\text{адс.}} = k_2 / (k_1 k_3 I_0 Z) \cdot 1/P_{O_2(H_2)} + 1 / (k_1 I_0 Z) \quad (4.14)$$

дает возможность определить значения постоянных прямой

$1/V_{\text{адс.}} = A \cdot 1/P_{O_2(H_2)} + B$: $A = k_2 / (k_1 k_3 I_0 Z)$ и $B = 1 / (k_1 I_0 Z)$. Соотношение этих параметров определяется как: $A = k_2 / k_3 \cdot B$.

Зная из результатов расчета значения A и B можно оценить минимальное время жизни центра адсорбции τ ($1/k_2$) исходя из следующих соображений. При некотором значении давления $P_{1/2}$, при котором скорость адсорбции равна половине предельной, собственное время жизни центра адсорбции равно среднему времени жизни между столкновениями молекул $O_2 (H_2)$ с центром адсорбции. Частота столкновений молекул $O_2 (H_2)$ с центром адсорбции при данном давлении P и температуре T равна: $\nu = ((nV)/4) \cdot \sigma$, где $n = P/(KT)$ – концентрация молекул при давлении P и температуре T ; σ – сечение центра адсорбции. Величину $P_{1/2}$ графически интерпретируемую как величину обратную абсциссе пересечения графика $1/V_{\text{адс.}} = A \cdot 1/P_{O_2(H_2)} + B$ с осью «X», можно определить, зная значения параметров A и B ; и принимая $\sigma = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $V = 5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ (для O_2) и $V = 1,8 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$ (для H_2) можно найти $\tau = 1/\nu$. Именно таким образом производился расчет времени жизни активных центров в данной работе. Полученная оценка является минимальной, поскольку при её получении предполагалось, что каж-

дое столкновение молекулы O_2 (H_2) с центром адсорбции приводит к закреплению молекулы на центре адсорбции.

Максимальная скорость фотосорбции, рассчитанная из экспериментальных данных представлена в таблице 4.1. Кроме того, в таблице приведены количественные характеристики фотосорбции: время жизни активных центров и фотосорбционная ёмкость.

Таблица 4.1

Параметры, характеризующие фотосорбционную способность образцов оксида магния, полученных разными способами

Оксид	MgO (5) (MgCO ₃)	MgO (6) ((MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. MgCO ₃ /Mg(OH) ₂ = 3,89)	MgO (7) ((MgOH) ₂ CO ₃ с м. о. MgCO ₃ /Mg(OH) ₂ = 1,74)	MgO (8) (MgSO ₄)
τ , сек (O_2)	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
τ , сек (H_2)	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$
V_{max} , Па/сек (P=1Па O_2)	0,124	0,034	-	0,074
V_{max} , Па/сек (P=1Па H_2)	0,002	0,006	-	0,004
$\Delta P_{\infty}(O_2)$, Па	7	5	-	6
$\Delta P_{\infty}(H_2)$, Па	2	3	-	3
Θ , шт/см ² (O_2)	$2,0 \cdot 10^{12}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	-	$1,3 \cdot 10^{12}$
Θ , шт/см ² (H_2)	$2,7 \cdot 10^{11}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	-	$6,4 \cdot 10^{11}$
Примечание – $S_{уд}$ - удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ; τ - время жизни активных центров; V_{max} - максимальная скорость фотосорбции; ΔP_{∞} , Θ - фотосорбционные ёмкости				

Анализ полученных экспериментальных и расчетных данных показал различия фотосорбции акцепторного (кислород) и донорного (водород) газов у оксидов магния разного способа получения. Фотосорбционная способность (величины V_{max} и ΔP_{∞} , Θ в таблице 4.1) уменьшается при переходе MgO (5), MgO (8), MgO (6) для O_2 и возрастает для H_2 .

Промышленные образцы, приготовленные из карбоната и сульфата магния, проявляют большую фотосорбционную активность по отношению к кислороду и меньшую – к водороду по сравнению с MgO, полученным из основного карбоната магния. Меньшая фотосорбционная активность MgO (6) к O_2 , полученного из (MgOH)₂CO₃, обусловлена, скорее всего, наличием аморфной фазы (по данным РФА) в его структуре. Способ получения оксида магния влияет на величину ми-

нимального времени жизни активных центров. Наблюдаются примерно одинаковые по времени жизни типы центров (величины τ в таблице 4.1) по O_2 и H_2 для образцов MgO , полученных из исходного сырья с преобладанием карбоната магния (образцы (5) и (6)), с одной стороны; а также для образцов оксида магния, синтезированных из основного карбоната магния с меньшим содержанием $MgCO_3$ и из сульфата магния (образцы (7), (8)), с другой стороны.

На основании барограмм фотосорбции кислорода на оксиде магния и разных интенсивностях возбуждающегося света были получены зависимости, которые приведены на рис. 4.6. Из рисунка видно, что начальная скорость фотосорбции увеличивается с ростом интенсивности света. Данный эффект связан, скорее всего, с изменением концентрации генерируемых фотоэлектронов и фотодырок в частицах оксида и (или) увеличением температуры образца с ростом интенсивности света [92].

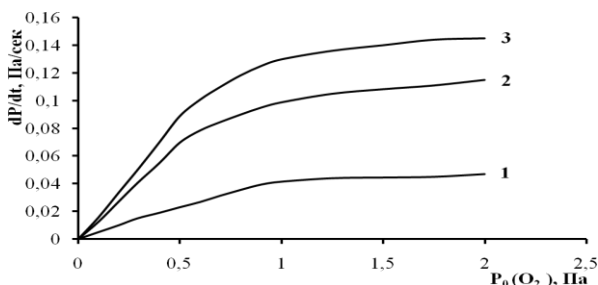


Рис. 4.6 – Зависимость начальной скорости фотосорбции от давления O_2 на дисперсном образце оксида магния (7) при различных интенсивностях ($I_1 < I_2 < I_3$)

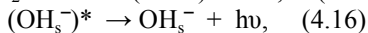
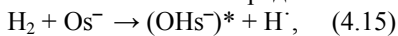
Изучение зависимости начальной скорости фотосорбции V_{max} от давления O_2 для фторидов ШЗМ и магния [28] показало, что скорость быстро растет на начальном участке ($P_{O_2} < 0,05$ Па), а затем увеличивается более медленно, становясь независимой от давления в области $P > 2$ Па. Построенные в обратных координатах ($1/P - 1/V_{max}$) зависимости начальной скорости от величины давления кислорода для MeF_2 представляли собой прямые, что не противоречит элементарному механизму фотосорбции O_2 , как и в случае образцов оксида магния, по типу Или-Ридила (система уравнений 4.9): возбуждение потенциальных центров Z , ответственных за поглощение света с образованием центра фотосорбции (Z^*); далее дезактивация активных центров и (или) фотосорбция кислорода.

Сравнение количественных характеристик фотосорбции (величины максимальной скорости фотосорбции и фотосорбционной емкости) для MeF_2 [28] и MgO (таблица 4.1) указывают на большую фотосорбционную активность по отношению к O_2 и H_2 образцов оксида магния. Например, фотосорбционная емкость для MeF_2 находилась в пределах $0,4 \div 1,5 \cdot 10^{12}$ шт/см² для кислорода и $3 \div 23 \cdot 10^{10}$ шт/см² для водорода, максимальная скорость фотосорбции составляла $\approx 10^{-4}$ Па/сек по O_2 и $\approx 10^{-5}$ Па/сек по H_2 . Вместе с тем, минимальное время жизни центров фотосорбции кислорода на MeF_2 оказалось на порядок выше по сравнению с $\tau(\text{O}_2)$ для оксида магния (таблица 4.1) и составляло от $5,4 \cdot 10^{-3}$ сек (для SrF_2) до $46 \cdot 10^{-3}$ сек (для MgF_2). К фотосорбции простых газов (H_2 и O_2) на MgO и MeF_2 под действием света приводит возбуждение примесей и собственных дефектов, либо поверхностных состояний, индуцированных темновой адсорбцией газов. Наличие примесей кислорода в структуре MeF_2 приводит к возникновению центров поглощения в УФ-области спектра [11]. Даже при содержании незначительных количеств оксидных примесей во фторидах ЦЗМ кислород, замещающая ионы фтора, входит в решетку в виде гидроксильной группы (OH^-), либо в виде ионов O_2^- , при этом возникает дополнительное число анионных вакансий. В отличие от MgO , адсорбция доноров электронов не характерна для MeF_2 и при фотосорбции H_2 на фторидах происходит взаимодействие примесных ионов O_2^- с водородом [11].

4.3 Фотоиндуцированная адсорболоминесценция на MgO

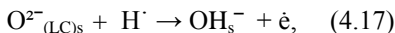
В ходе проведенных фотосорбционных исследований на образцах оксида магния визуально наблюдался эффект вспышки люминесценции, характерный для твердого тела, при постсорбции водорода на предварительно УФ-облученных образцах. Впервые это явление было зарегистрировано Андреевым и Котельниковым на оксиде алюминия [97] и получило название фотоиндуцированной адсорболоминесценции (ФИАЛ). На фторидах ЦЗМ такого эффекта не наблюдается.

Для объяснения ФИАЛ на MgO нами предложено несколько механизмов. По первому – водород адсорбируется на возбужденных светом центрах O^- , образуя гидроксилы в возбужденном состоянии. Энергия возбуждения либо высвечивается непосредственно:

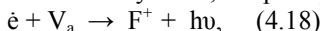


либо передается твердому телу, вызывая его люминесценцию.

По второму механизму на первой стадии происходит диссоциативная хемосорбция водорода на активных поверхностных центрах O_s^- (4.15). Следует отметить, что процесс (4.15) активационный, с понижением температуры вероятность его протекания падает, и при температуре жидкого азота ФИАЛ практически не наблюдается. Образовавшийся радикал $H\cdot$ взаимодействует с координационноненасыщенным поверхностным кислородом $O_{(LC)s}^{2-}$ с образованием свободного электрона



который затем захватывается ловушкой, например:

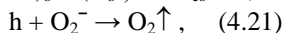
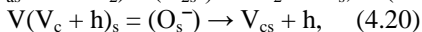
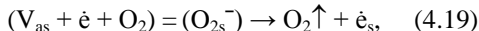


где V_a – анионная вакансия.

Для выяснения механизма ФИАЛ были проведены ТД-измерения. На рис. 4.7 представлены спектры термодесорбции фотосорбированного O_2 и фотосорбированного кислорода после выпуска H_2 .

При сопоставлении спектров термодесорбции между собой оказалось, что все они имеют одинаковые формы, а изменяются лишь площади под кривыми.

Процесс термодесорбции характеризуется следующими уравнениями [91]:

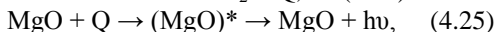
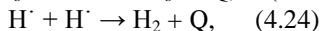
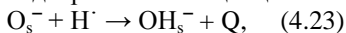


здесь O_{2s}^- – кислород, адсорбированный на центре с захваченным электроном; e_s – электрон, локализованный на поверхности; V – v-центр; V_c – катионная вакансия; h – дырка.

Можно предположить, что атом водорода рекомбинирует с поверхностным центром O_{2s}^- по реакции



и эта рекомбинация приводит к уменьшению количества десорбируемого кислорода. Или стадия (4.15) превращает O_s^- центр в OH_s^- . При увеличении температуры во время процесса термодесорбции не образуются дырки (как в стадии 4.20), соответственно нет десорбируемого кислорода, и наблюдается уменьшение площади под термодесорбционными кривыми. Учитывая это, наиболее вероятным является следующий механизм протекания фотоиндуцированной адсорболоминесценции на оксиде магния:



где Q – энергия, достаточная для возбуждения твердого тела.

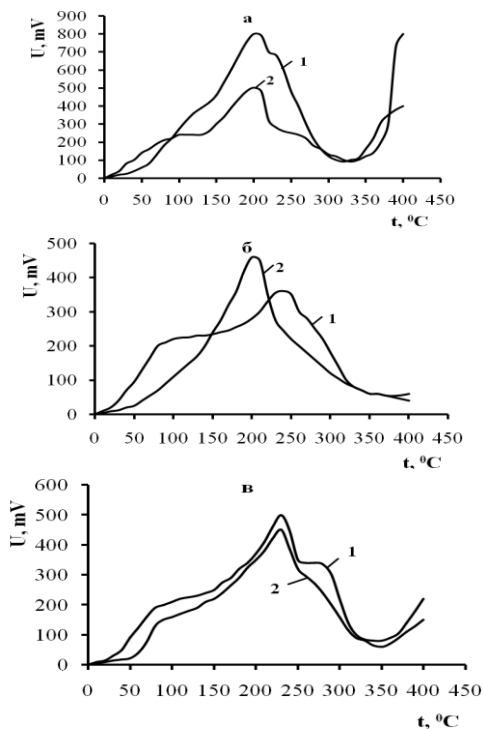


Рис. 4.7 – ТПД-спектр фотосорбированного кислорода (кривая 1) и фотосорбированного кислорода после выпуска водорода (кривая 2) на образцах оксида магния: а – MgO (5), б – MgO (6), в – MgO (8)

Таким образом, зафиксированный в наших исследованиях эффект фотоиндуцированной адсорболоминесценции (ФИАЛ), сопровождающий диссоциативную адсорбцию молекул водорода на фотоиндуцированных дырочных активных центрах типа O_s^- является проявлением взаимосвязи между поверхностными фотопроцессами и процессами, происходящими в твердом теле. По своей природе данный эффект может быть сопоставим с хемиадсорболоминесценцией или радикало-рекомбинационной люминесценции [98, 99]. Но отличительной чертой ФИАЛ является то, что этот тип люминесценции наблюдается только при адсорбции молекул водорода и только на предварительно фотоактивированной поверхности оксида магния.

5 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ MgO – MgF₂. ПРИМЕНЕНИЕ

5.1 Термодинамический анализ взаимодействия в системах с участием MeO и MeF₂

Применение фторидов ЦЗМ и магния в качестве материалов для изготовления оптической керамики, предъявляет высокие требования к чистоте MeF₂, так как от этого во многом зависят основные показатели качества оптической керамики – ее прочность и прозрачность. При проведении процесса горячего прессования – наиболее распространенного способа получения оптической керамики, высокие температуры воздействуют на исходный материал, способствуя протеканию различных реакций с остаточными газами, продукты которых значительно снижают качество получающейся при этом оптической керамики. Помимо вносимых с исходным сырьем примесей, последние могут являться следствием гидролиза, окисления и других реакций взаимодействия.

Сравнительную оценку вероятности протекания различных реакций при синтезе или хранения соединений можно осуществить расчетным путем, не прибегая к трудоемким и не всегда доступным экспериментальным исследованиям химических реакций. Исходя из этого, были проведены термодинамические расчеты для возможных реакций взаимодействия в системах с участием фторидов и оксидов магния, кальция, стронция и бария и газообразных компонентов воздуха (с кислородом, водой, диоксидом углерода, серным ангидридом и их смесями; оксидов – с фтором, плавиковой кислотой, водой, CO₂ и SO₂). Были получены зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG) и констант равновесия ($\lg K_p$) от температуры, рассчитанные по методу Темкина-Шварцмана [100] в интервале температур 298 – 2000 К [101]. Результаты расчетов термодинамических параметров, представленные в таблицах 1–4 (Прил. 2), показали, что практически для всех реакций с участием фторидов ЦЗМ и магния, за исключением реакций взаимодействия MeF₂ со смесью SO₃ и H₂O, значение параметра ΔG положительны, т.е. фториды устойчивы к действию O₂, CO₂. Реакции гидролиза MeF₂, учитывая характер изменения ΔG с повышением температуры, могут протекать при более высоких температурах. Наиболее вероятно, что продукты реакций с сернистым ангидридом и водой, их смесь вносят наибольший вклад, в образование кислородсодержащих примесей в MeF₂. Из всего, выше изложенного, можно сделать вывод о том, что во избежание взаимодействия MeF₂ с этими компонентами во

время синтеза, необходимо поддерживать температуру в системе до 500 К.

Во фторидах ЦЗМ и магнезия постоянно обнаруживаются примеси сульфатов в достаточно большом количестве (массовая доля 10^{-2} – 10^{-3} %) [102]. Причиной такого явления может служить процесс взаимодействия фторидов с серным ангидридом или его смеси с водой. Результаты расчетов показали, что реакция взаимодействия MgF_2 с SO_3 термодинамически не осуществима, поскольку значения ΔG положительны во всем исследуемом температурном интервале. При введении в эту систему воды характер взаимодействия резко изменяется. Отрицательные значения ΔG позволяют говорить о самопроизвольном протекании процесса. Таким образом, и проведенные термодинамические расчеты и анализ фторидов ЦЗМ [11, 28, 49] подтверждают факт загрязнения фторидов кислородсодержащими примесями. В то же время результаты рентгенофазового анализа (таблица 5.1) показывают отсутствие фазы оксида магнезия в промышленном образце $\text{MgF}_2(1)$. Однако в этой же таблице представлена информация о том, что методом РЭМ зафиксировано присутствие кислорода в этом же образце $\text{MgF}_2(1)$. Это свидетельствует о вероятности нахождения кислорода, кислородных примесей в пустотах решетки фторидов [49].

Таблица 5.1

Процентное содержание фаз и элементов кислорода, фтора и магнезия в образцах оксида и фторида магнезия

Метод исследования	Данные	$\text{MgF}_2(1)$	$\text{MgO}(8)$
РФА	Содержание MgO , об. %	–	95
	Содержание MgF_2 , об. %	100	–
	Содержание $\text{Mg}(\text{OH})_2$, об. %	–	2
	Содержание MgCO_3 , об. %	–	3
РЭМ	Wt(O), %	2,66	38,28
	Wt(F), %	52,82	–
	Wt(Mg), %	44,52	61,72

Что касается оксидов ЦЗМ и магнезия, то термодинамический анализ показал, что оксиды являются химически активными соединениями и взаимодействуют с основными компонентами воздуха.

Проведенные нами термодинамические расчеты для реакций взаимодействия оксида магнезия с газообразным фтором или плавиковой кислотой свидетельствуют о большей вероятности самопроизвольного протекания данных процессов при температурах ниже 500 К.

В связи с этим в работе были поставлены эксперименты по получению систем MgO-MgF_2 путем прямого фторирования оксида

магния и при действии на оксид магния фтористоводородной кислотой (так называемый «кислый способ»)**.

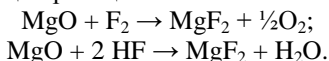
5.2 Синтез систем MgO – MgF₂ и их идентификация

Процесс фторирования MgO (8) проводили следующим образом:

1-ый способ – прямое фторирование, основанное на действии электролитически полученного F₂(г) на оксид магния. Для выяснения температурных условий были проведены опыты при различных температурах (473÷623 К) и продолжительности реакции (2÷5 часов) и показано, что состав получающегося продукта мало зависит от температуры опыта.

2-ой – «кислый способ». Для получения MgF₂ по этому методу к навеске MgO прибавлялся раствор 40 %-ный раствор HF (опыты проводились при 293 К), после чего масса размешивалась в течение 0,5÷1 часа, затем следовали процессы фильтрования, упаривания и прокалки.

Данные по фторированию оксида магния приведены в таблице 5.2. Значения степени реагирования, представленные в таблице, рассчитаны на основе следующих реакций:



Для идентификации синтезированных систем MgO-MgF₂ был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре XRD-6000 (таблица 5.3). Показано, что используемые способы фторирования не приводят к образованию твердых растворов или каких-либо сложных соединений. Синтезированные системы состоят из фаз MgO и MgF₂ в разных соотношениях. В случае 2-го способа фторирования до 2 % наблюдалось образование Mg₅O(OH)₈. Присутствие оксигидрооксида магния связано с возможностью гидратации поверхности образцов при взаимодействии с раствором HF, а также парами воды при проведении реакции.

** Получение систем MgO-MgF₂ проводилось в лаборатории современных методов фторирования и фторидов галогенов ООО «Фторидные технологии», НИ ТПУ

Таблица 5.2

Сводные итоговые данные по фторированию оксида магния (8), промышленного способа получения из сульфата магния

Образец	Использованная технология	Параметры процесса	Масса образца, г			Степень реагирования, %
			m (исх.)	m (конеч.)	Δm	
MgO – MgF ₂ (11)	Прямое фторирование MgO фтором, прошедшим очистку от фтористого водорода	Изменение температуры от 25 до 250 °С, время фторирования 300 минут	0,1137	0,1154	0,0017	2,72
MgO – MgF ₂ (12)		Изменение температуры от 195 до 250 °С, время фторирования 130 минут	0,2042	0,2484	0,0442	39,36
MgO – MgF ₂ (13)	Прямое фторирование MgO фтором, содержащим примеси фтористого водорода	Температура 200 °С, время фторирования 150 минут	0,1557	0,1658	0,0101	15,89
MgO-MgF ₂ (14)		Изменение температуры от 200 до 350 °С, время фторирования 215 минут	0,2300	0,2350	0,0050	3,95
MgO – MgF ₂ (15)	Фторирование MgO плавиковой кислотой (40 %)	Температура 20 °С, время фторирования 1 час, 2,5 часа – процесс упаривания и укладки	1,0120	1,5799	0,5679	100
MgO – MgF ₂ (16)		Температура 20 °С, время фторирования 0,5 часа, 2,5 часа – процесс упаривания и прокалики	0,8806	1,2335	0,3529	72,87

Таблица 5.3

Данные рентгенофазового анализа для синтезированных систем MgO – MgF₂

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз в поверхностном слое, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
MgO – MgF ₂ (11)	MgO_cubic225	96	a=4,211	80-100	0,5
	MgF ₂ _136	4	a=4,465 c=3,113	13	2,1
MgO – MgF ₂ (12)	MgO_cubic225	96	a=4,211	120	0,8
	MgF ₂ _136	4	a=4,521 c=3,106	13,3	2,1
MgO – MgF ₂ (13)	MgO_cubic225	90	a=4,212	100-120	
	MgF ₂ _136	10	a=4,459 c=3,113	11	3,9
MgO – MgF ₂ (14)	MgO_cubic225	92	a=4,211	100	
	MgF ₂ _136	8	a=4,569 c=3,092	17,1	2,5
MgO – MgF ₂ (15)	MgO_cubic225	7	a=4,205	>500	
	Mg ₅ O(OH) ₈	2	a=3,133 c=22,872	15	0,02
	MgF ₂ _136	91	a=4,644 c=3,045	18	8,4
MgO – MgF ₂ (16)	MgO_cubic225	14,5	a=4,208	90	0,5
	Mg ₅ O(OH) ₈	1,5	a=3,043 c=22,672	10	8,8
	MgF ₂ _136	84	a=4,649 c=3,043	26	7,9

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии.

Ранее было отмечено, что морфология образца оксида магния (8) представляется в виде кристаллов, как определенной формы, так и в форме их сростков (зерна, хлопья). Фторид магния (1) состоит из образований уплощенного вида (таблитчатого, чешуйчатого) и участков с хлопьевидными кристаллами. Фторирование оксида магния приводит к изменению морфологии поверхности полученного материала (рис. 5.1): видно наличие двух фаз в структуре системы MgO – MgF₂ (14) как более крупных, характерных для MgF₂; так и мелких, выявленных для MgO (возможно не подвергшихся фторированию). Можно указать, что при фторировании оксид магния покрывается фторидом магния, реакция протекает на границе раздела фаз. Это подтверждают и данные РФА: в случае систем, полученных методом прямого фторирования содержание MgF₂ намного меньше по сравнению с содержанием фазы MgO (таблица 5.3).

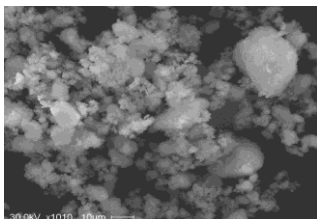


Рис. 5.1 – РЭМ изображение поверхности системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (14), полученной прямым фторированием оксида магния (8)

При взаимодействии MgO с 40 %-ой плавиковой кислотой идет обменная реакция и образуется фторид магния. По данным РФА в образующихся системах $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (15, 16) содержание MgO не превышает 15 %.

При фторировании обоих типов происходит замещение кислорода на фтор. Полученные результаты могут быть рекомендованы при разработке способа удаления примеси кислорода из фторида магния для улучшения качества исходного сырья и конечного продукта при получении оптической керамики.

5.3 Кислотно-основные свойства поверхности систем $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ и механических с разным содержанием оксида и фторида магния

Разные механизмы фторирования должны по-разному проявиться в кислотно-основных свойствах поверхности и адсорбционной способности указанных систем.

О том, что при фторировании оксида магния образуются системы, а не просто смеси показывают данные рН-метрии (рис. 5.2) [103]. Кривые 1 и 2 относятся к образцам оксида и фторида магния. Кривые 3–6, соответствующие системам $\text{MgO} - \text{MgF}_2$, полученным путем прямого фторирования, по характеру изменения рН близки к кривой 2 для фторида магния.

Для синтезированных систем $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (15, 16) «кислым» способом характерно значительное уменьшение рН в начальный момент времени (рис. 5.2, кривые 7 и 8), связанное с преобладающим вкладом в функцию кислотности сильных апротонных центров кислотного типа. В целом, поверхность таких систем характеризуется как кислая и является результатом образования значительного количества фазы фторида магния (до 90 % по данным РФА, таблица 5.3) и, вероятно, присутствием остаточных количеств HF .

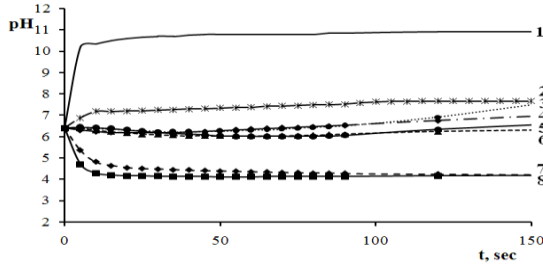


Рис. 5.2 – Зависимости изменения pH суспензии от времени для оксида и фторида магния, синтезированных систем MgO – MgF₂:
1 – MgO (8); **2** – MgF₂ (1); **3** – MgO – MgF₂ (11): 96 % MgO – 4 % MgF₂; **4** – MgO – MgF₂ (12): 96 % MgO – 4 % MgF₂; **5** – MgO – MgF₂ (13): 90 % MgO – 10 % MgF₂; **6** – MgO – MgF₂ (14): 92 % MgO – 8 % MgF₂; **7** – MgO – MgF₂ (15): 7 % MgO – 2 % Mg₅O(OH)₈ – 91 % MgF₂; **8** – MgO – MgF₂ (16): 14,5 % MgO – 1,5 % Mg₅O(OH)₈ – 84 % MgF₂

Для подтверждения предполагаемого механизма фторирования были приготовлены и исследованы порошки механических смесей MgO – MgF₂ на основе промышленных образцов оксида магния (8) и фторида магния (1) в соотношениях MgO : MgF₂, указанных в таблице 1.7. Как видно из (рис. 5.3), по кислотности они напоминают оксид магния, хотя кривые зависимости pH(t) идут менее круто и имеют величины pH_{нис} несколько меньшие, чем для MgO. Из зависимостей изменения pH суспензии от времени были определены значения pH изоионного состояния (таблица 5.4).

Экспериментальные данные по pH_{нис} таблицы 5.4 представлены в виде диаграммы свойство (pH_{нис}) – состав (MgO – MgF₂) на рис. 5.4.

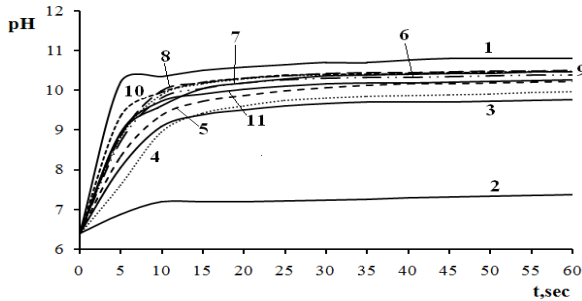


Рис. 5.3 – Зависимости изменения pH водной суспензии от времени для оксида и фторида магния, механических смесей MgO – MgF₂:
1 – MgO (8); **2** – MgF₂ (1); **3** – смесь (17): 10 % MgO – 90 % MgF₂; **4** – смесь (18): 20 % MgO – 80 % MgF₂; **5** – смесь (19): 30 % MgO – 70 % MgF₂; **6** – смесь (20): 40 % MgO – 60 % MgF₂; **7** – смесь (21): 50 % MgO – 50 % MgF₂; **8** – смесь (22): 60 % MgO – 40 % MgF₂; **9** – смесь (23): 70 % MgO – 30 % MgF₂; **10** – смесь (24): 80 % MgO – 20 % MgF₂; **11** – смесь (25): 90 % MgO – 10 % MgF₂

Таблица 5.4

Кислотно-основные параметры образцов оксида и фторида магния, механических смесей на их основе и синтезированных систем MgO-MgF₂

Образец	pH ₀	pH _{5''}	pH _{10''}	pH _{15''}	pH _{инс}
MgO (8)		9,8	9,9	10,1	10,5
MgF ₂ (1)		6,9	7,2	7,3	7,6
Система (11)		6,5	6,4	6,3	9,9
Система (12)		6,3	6,2	6,2	9,6
Система (13)		6,5	6,4	6,4	8,2
Система (14)		6,4	6,3	6,2	9,0
Система (15)		4,7	4,3	4,2	6,4
Система (16)		5,4	4,8	4,7	6,4
Смесь (17)	6,4	8,1	9,1	9,4	10,1
Смесь (18)		7,6	9,0	9,4	10,2
Смесь (19)		8,3	9,4	9,7	10,4
Смесь (20)		8,7	9,8	10,1	10,4
Смесь (21)		8,9	9,6	10,1	10,4
Смесь (22)		8,9	10,0	10,2	10,5
Смесь (23)		8,8	9,9	10,2	10,4
Смесь (24)		9,3	9,9	10,2	10,35
Смесь (25)		8,9	9,7	9,9	10,3

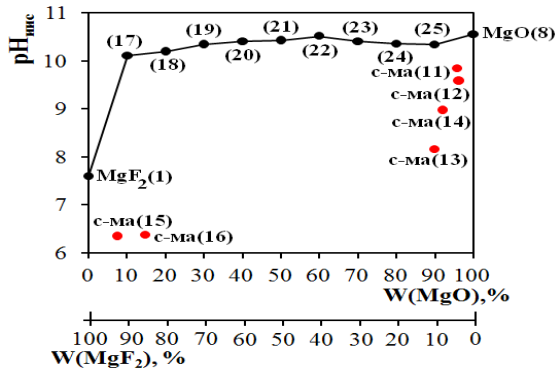


Рис. 5.4 – Диаграмма свойство (pH_{инс}) – состав (MgO – MgF₂) для оксида и фторида магния, систем и смесей MgO – MgF₂. Черные точки – экспериментальные данные по pH_{инс} для исходных MgO и MgF₂, механических смесей. Серые точки – экспериментальные данные по pH_{инс} для синтезированных систем MgO – MgF₂

Эти данные говорят о том, что образование MgF₂ начинается на поверхности кристаллов оксида магния и в процессе фторирования распространяется вглубь частиц: уже небольшие количества образовавшегося MgF₂ приводят к значительному уменьшению pH_{инс} для систем MgO – MgF₂, указывая на его поверхностное расположение.

Метод рН-метрии оказался чувствительным к содержанию оксидных и фторидных соединений различного состава; способен разграничить получение систем (композитов) или механических смесей, а также проследить механизм их образования. Этот метод является наиболее простым и быстрым методом исследования кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ. Его использование дает возможность по ходу кинетических кривых и величине рН изоионной точки ($pH_{инс}$) судить о кислотно-основном состоянии поверхности.

Кислотно-основное состояние поверхности синтезированных систем $MgO - MgF_2$ (15, 16) было изучено индикаторным методом анализа. Кривые РЦА представлены на рис. 5.5.

Сравнение полученных спектров РЦА со спектрами для оксида и фторида магния (рис. 3.5) показало, что с увеличением степени фторирования возрастает концентрация сильно кислотных центров и уменьшается доля основных центров. Данный вывод согласуется с результатами рН-метрии.

Для фторированных образцов оксида магния характерно появление сильных протонных центров ($pK_a = 13,3$), относящихся, скорее всего, к основным ОН-группам оксигидроксида магния. Такая полоса в спектре РЦА наблюдалась и для промышленного образца фторида магния (рис. 3.5), которая была отнесена нами к центрам типа $Mg(OH)_2$. Увеличение содержания фторида магния в случае систем (15 и 16) приводит к смещению пиков из области нейтральных и основных центров Бренстеда в область кислот Бренстеда, причем для системы (15) концентрация кислотных типов центров примерно в два раза больше.

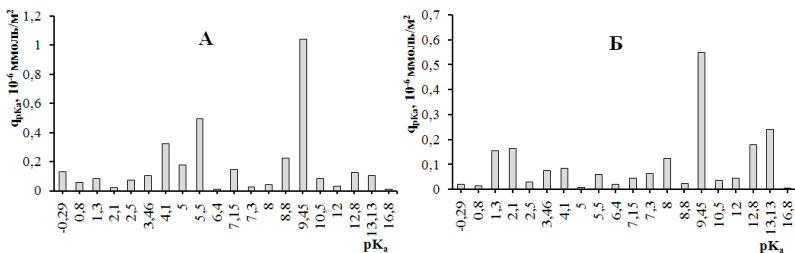


Рис. 5.5 – Распределение центров адсорбции на поверхности систем $MgO - MgF_2$:

А – система $MgO - MgF_2$ (15) состава 7 % $MgO - 2$ % $Mg_5O(OH)_8 - 91$ % MgF_2 ;

Б – система $MgO - MgF_2$ (16) состава 14,5 % $MgO - 1,5$ % $Mg_5O(OH)_8 - 84$ % MgF_2

На основании результатов исследования кислотности поверхности можно сделать вывод, что системы $MgO - MgF_2$, образующиеся при фторировании первым и вторым способами, значительно отличаются по поверхностным свойствам: с увеличением степени фторирования в

образцах уменьшается концентрация основных центров и возрастает доля кислотных центров, что фиксируется методом рН-метрии и индикаторным методом. Показано, что кислотно-основные параметры (скорость изменения рН суспензии, $pH_{исс}$, $pH_{5''}$, $10''$, $15''$) чувствительны к структурным и химическим изменениям поверхности и могут быть использованы для выяснения типов процессов, протекающих на границе раздела фаз при фторировании. Выявленные особенности при изучении кислотности поверхности синтезированных систем должны проявиться и при исследовании адсорбционных процессов с парами воды.

5.4 Адсорбция паров воды на поверхности системы MgO – MgF₂

Адсорбцию паров воды изучали на образце системы MgO – MgF₂ (12), состоящей по данным РФА из 96 % MgO и 4 % MgF₂. Использовались следующие виды обработки: вакуумирование при комнатной температуре в течение 24 часов; термовакуумирование при 473 К и 573 К. Все эксперименты проводились при комнатной температуре, изотермы адсорбции-десорбции паров воды на поверхности системы MgO – MgF₂ (12) представлены на рис. 5.6.

Изотермы адсорбции паров воды для системы MgO – MgF₂ (12) формально имеют вид изотерм адсорбции II типа по классификации Брунауэра. В интервале относительных давлений 0,05–0,3 изотермы описываются уравнением БЭТ. Полученные значения констант уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$), Генри (K_G), из изотерм в относительных координатах (K) и величины ёмкости монослоя a_m представлены в таблице 5.5.

В случае предварительного вакуумирования системы MgO – MgF₂ (12) при 298 К наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции во всём интервале относительных давлений (рис. 5.6, А); при последующем термовакуумировании образца при $T = 323$ К и $P \approx 10^{-4}$ Па изотерма десорбции при малых относительных давлениях совпадает с изотермой адсорбции. Это свидетельствует о физическом характере протекания адсорбции. Предварительное термовакуумирование при температурах 473 К и 573 К приводило к появлению изотерм адсорбции-десорбции с наличием петли гистерезиса (рис. 5.6, Б и В), что указывает на пористый характер системы.

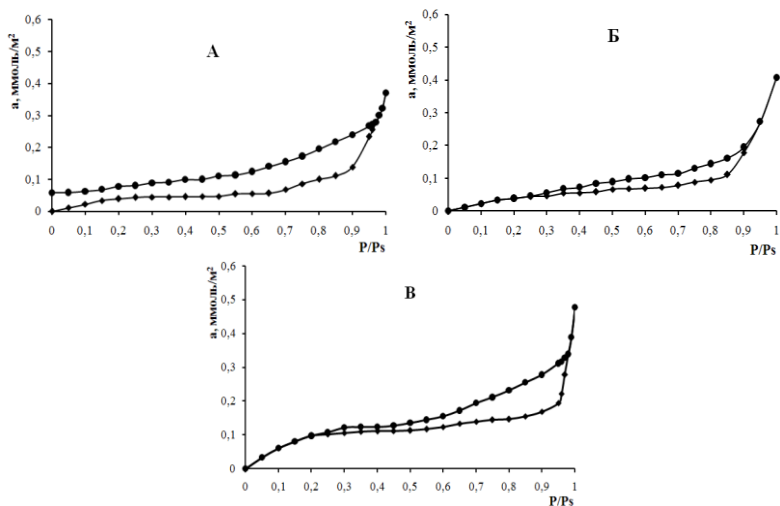


Рис. 5.6 – Изотермы адсорбции-десорбции паров воды на поверхности системы MgO – MgF₂ (12).

Предварительная обработка: А – 298 К, Б – 473 К, В – 573 К.

◆ – адсорбция, ● – десорбция

Таблица 5.5

Результаты исследования адсорбции паров воды на поверхности системы MgO – MgF₂(12)

Образец		S _{уд} , м ² /г	a _м , ммоль/м ²	C _{БЭТ}	K _Г	K
MgO – MgF ₂ (12)	T = 298 K	9	0,4	5,4	0,4	1,6
	T = 473 K	8	0,6	4,8	0,3	1,5
	T = 573 K	8	1,1	6,4	0,5	1,7

Примечание – S_{уд} - удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота; a_м – ёмкость монослоя, рассчитанная по уравнению БЭТ из экспериментальных данных по адсорбции паров воды; C_{БЭТ} - константа уравнения БЭТ; K_Г – константа уравнения Генри; K – константа из изотерм в относительных координатах

Система MgO – MgF₂ (12) по виду изотерм (классификация А.В. Киселева [53]) принадлежит к смешанно-пористому типу сорбентов (рис. 5.6). Для исследованной системы петли гистерезиса охватывают интервал значений P/P_s: 1) от 0,15 до 0,95 (термовакuumирование при 473 К); 2) от 0,15 до 0,98 (термовакuumирование при 573 К). Это позволяет сделать вывод о наличии мезопористой структуры с широким спектром размеров пор для данного адсорбента. По уравнению Томсона-Кельвина для системы MgO – MgF₂ (12) были рассчитаны размеры пор и построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их размерам (рис. 5.7).

Дифференциальные кривые распределения объема пор по диаметрам для образцов оксида, фторида магния (рис. 2.6 и 2.8) и для системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12) (рис. 5.7) указывают на наличие мезопор в структуре синтезированной системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12), причем количественно их меньше, чем для образцов MgO и MgF_2 .

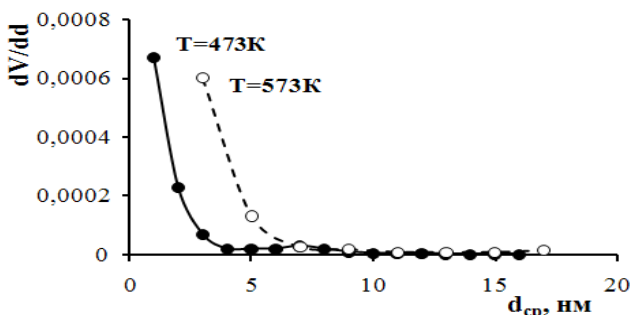


Рис. 5.7 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для системы MgO-MgF_2 (12)

Построение изотерм адсорбции в относительных координатах (рис. 5.8) указывает на крупнопористый характер системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12). Лишь при термовакuumировании при 573 К при малых значениях P/P_s появляется некоторая доля мелких пор. Это согласуется с более высокими значениями адсорбционных констант в таблице 5.5 для данного вида предварительной обработки, что указывает на усиление взаимодействия адсорбат – адсорбент.

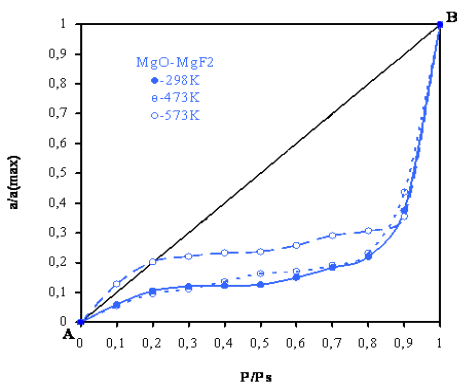


Рис. 5.8 – Изотермы адсорбции паров воды в относительных координатах на поверхности системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12)

Для выяснения механизма адсорбции паров воды на поверхности системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12) были рассчитаны теплоты адсорбции по уравнению Беринга-Серпинского. Показано, что теплоты адсорбции падают с ростом степени заполнения до величин порядка теплот конденсации, в соответствии с ожидаемым завершением образования монослоя и началом образования последующих слоёв адсорбата. Максимальное значение дифференциальных теплот адсорбции при $\theta < 0,05 \div 0,1$ в случае системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12) составляет 55 кДж/моль, что несколько ниже по сравнению с $q_{\text{ист}}$ для оксида и фторида магния.

Менее крутой подъем изотерм адсорбции паров воды на поверхности системы (рис. 5.6), крупнопористый характер ее структуры (рис. 5.8), невысокие значения адсорбционных констант (таблица 5.5) свидетельствуют о менее прочном взаимодействии между парами воды и поверхностью $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ (12). При малых степенях покрытия взаимодействие паров воды с поверхностью возможно по типу координационной связи. Последующие порции воды адсорбируются за счет образования водородной связи, на что указывают значения теплот адсорбции, приближающиеся к теплоте конденсации.

По аналогии с рассмотрением взаимодействия паров воды с поверхностью оксидов и фторидов ШЗМ и магния, систему $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ можно представить как «ионный комплекс», содержащий по меньшей мере три типа анионов (F^- , O^{2-} , OH^-). В результате чего адсорбция паров воды на поверхности такой системы протекает с образованием более разнообразных форм адсорбированной воды по сравнению с таковыми для оксида и фторида магния. Все возможные при этом варианты закрепления молекул воды представлены на рис. 3.16.

5.5 Формирование защитных покрытий (MgO и $\text{MgO} - \text{MgF}_2$) на поверхности люминофоров на основе сульфида цинка

Обнаруженный и представленный в подразделе 5.4 факт, что системы $\text{MgO} - \text{MgF}_2$ мало активны по отношению к парам воды, позволило предположить возможность их использования в качестве влагозащитных покрытий для ZnS-люминофоров.

В последние годы ведущими компаниями-производителями значительное внимание уделяется повышению качества и увеличению срока службы электролюминесцентных источников света (ЭЛИС) на основе порошковых электролюминофоров переменного тока. ЭЛИС применяются для подсветки жидкокристаллических дисплеев в различных электронных приборах: мобильных телефонах, карманных

персональных компьютерах [104]. Необходимо отметить, что среди электролюминофоров (ЭЛФ), выпускаемых российской и зарубежной промышленностью, наиболее высокой яркостью и стабильностью обладают цинк-сульфидные люминофоры зеленого цвета свечения. В настоящее время повышению их качества и увеличению срока службы уделяется большое внимание. Так, электролюминофоры покрывают различными оксидными пленками, производят обработку в плазме азота и т.д. [105–108].

Нанесение покрытий MgO и $MgO - MgF_2$ было произведено на следующих люминофорах: **1** – люминофор $ZnS:Cu$, шихта прокалена в обычных условиях при $400^\circ C$ в течение 1,5 ч., отмытая; **2** – люминофор $ZnS:Cu$, шихта прокалена в обычных условиях при $600^\circ C$ в течение 1,5 ч., отмытая; **3** – люминофор $ZnS:Cu$, шихта прокалена в обычных условиях при $800^\circ C$ в течение 1,5 ч., отмытая; **4** – электролюминофор «Э-455-115(220)» (промышленный), состав $ZnS:Cu,Cl$ ($Cu \approx 0,22\%$); **5** – электролюминофор **4**, обработанный в плазме азота 120 сек.; **6** – электролюминофор **4**, капсулированный оксидной пленкой TiO_2 (нанесена в плазме, в течение 3 мин.); **7** – электролюминофор «Э-515-115(220)» (промышленный), состав $ZnS:Cu,Al$ ($Cu \approx 0,3\%$, $Al \approx 0,02\%$); **8** – электролюминофор **7**, обработанный в плазме азота 120 сек.

При получении покрытий использовали водно-спиртовой пленкообразующий раствор, содержащий нитрат магния, который при соответствующей обработке приводил к образованию оксидной пленки на поверхности люминофоров. Концентрация раствора составляла 0,3 моль/л. Для получения покрытия $MgO - MgF_2$ пленкообразующий раствор (0,3 моль/л) готовили с добавлением HF . pH спиртового раствора для нанесения покрытия MgO составлял 6,4 ед. pH; $MgO - MgF_2$ – 1,4 ед. pH. Изготовленные растворы наносились пульверизацией на поверхность порошкообразного слоя, состоящего из люминофоров 1–8 типов, описанных выше. После сушки при комнатной температуре, а затем при $60^\circ C$ образцы подвергались термообработке в лабораторной электропечи при $500-560^\circ C$ в течение 45 мин.

После нанесения покрытий MgO и $MgO - MgF_2$ на поверхности электролюминофоров были сняты спектры фотолуминесценции на спектрофлуориметре СМ 2203 (рис. 5.9). Во всех случаях наблюдается уменьшение относительной интенсивности люминесценции. В среднем интенсивность люминесценции уменьшалась для образцов люминофоров 3'–8' на 5–12% (с покрытием из $MgO - MgF_2$) и 11–22% (с покрытием из MgO). Нанесение покрытий на образцы

люминофоров 1', 2' приводило к более значительному уменьшению интенсивности фотолюминесценции.

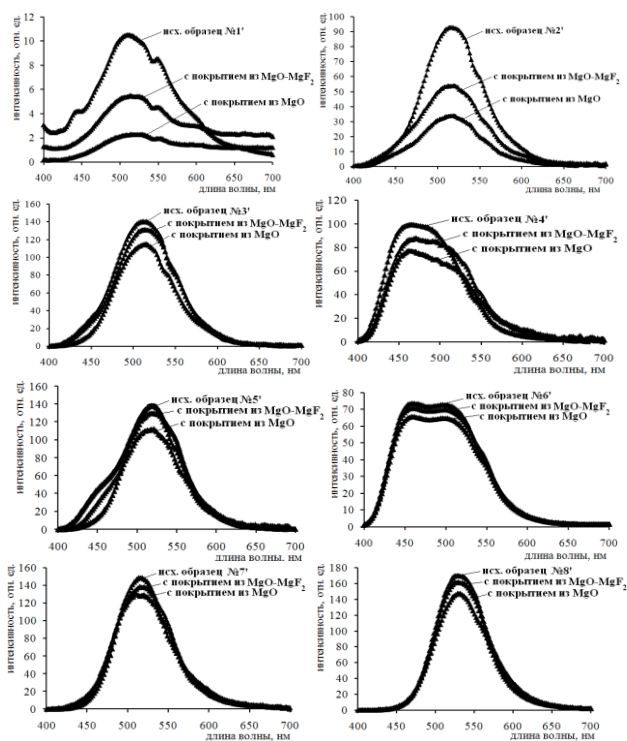


Рис. 5.9 – Спектры фотолюминесценции образцов люминофоров на основе сульфида цинка:

1' – люминофор ZnS:Cu, шихта прокалена в обычных условиях при 400 °С в течение 1,5 ч., отмытая; 2' – люминофор ZnS:Cu, шихта прокалена в обычных условиях при 600 °С в течение 1,5 ч., отмытая; 3' – люминофор ZnS:Cu, шихта прокалена в обычных условиях при 800 °С в течение 1,5 ч., отмытая; 4' – электролюминофор «Э-455-115(220)» (промышленный), состав ZnS:Cu,Cl (Cu ≈ 0,22 %); 5' – электролюминофор 4', обработанный в плазме азота 120 сек.; 6' – электролюминофор 4', капсулированный оксидной пленкой TiO₂ (нанесена в плазме, в течение 3 мин.); 7' – электролюминофор «Э-515-115(220)» (промышленный), состав ZnS:Cu,Al (Cu ≈ 0,3 %, Al ≈ 0,02 %); 8' – электролюминофор 7', обработанный в плазме азота 120 сек.

В отношении люминесценции нанесение покрытия из MgO – MgF₂ оказалось более эффективным по сравнению с MgO-покрытием. Довольно значительное уменьшение люминесценции в случае образцов 1' и 2' вызвано невысокой температурой (400 и 600 °С) и (или) недостаточным временем прокаливания шихт люминофоров, что,

скорее всего, способствовало образованию более дефектной их поверхности. Ведь именно температура отжига играет немаловажную роль при получении качественных люминофоров и оптимальной считается $t > 800$ °С. Поэтому нанесение на такие поверхности люминофоров 1' и 2' покрытий не только не улучшало интенсивность свечения, но и приводило к ухудшению однородности их структуры (образцы теряли сыпучесть и визуально представляли собой слипшиеся, «агрегированные» массы).

Далее перед нами была поставлена задача – изучить стабильность при хранении исходных промышленных образцов люминофоров ZnS-вида и их модифицированных форм (модифицирование осуществлялось с помощью нанесения MgO и MgO – MgF₂ покрытий).

Известен тот факт, что одним из показателей, оказывающих влияние на особенности технологического процесса и условия хранения таких веществ как люминофоры и готовых материалов на их основе, является влагопоглощение. В связи с этим целесообразно было провести исследование влагосорбционной способности различных образцов ZnS- люминофоров.

Изучение влагосорбционной способности люминофоров проводили следующим образом:

- в бюксы одинакового диаметра помещали равное количество люминофора (30 мг);
- бюксы с образцами помещали в четыре эксикатора, содержащих воду (относительная влажность составляла 100 %);
- эксикаторы термостатировали при температуре 15 ± 2 °С;
- количество поглощенной влаги рассчитывали путем взвешивания бюксов через определенное время в течение 7 дней;
- параллельно проводили холостой опыт (без образца), результаты которого затем учитывались при определении величины $m_{\text{конеч.}}$.

Величину влагопоглощения В (%) рассчитывали по формуле:

$$B = ((m_{\text{конеч.}} - m_0) / m_0) \cdot 100, \quad (5.1)$$

где $m_{\text{конеч.}}$ – масса образца через определенные промежутки времени, г; m_0 – начальная масса образца, г. Результаты исследований представлены на рис. 5.10–5.12.

Согласно полученным данным исходные образцы люминофоров 1', 4' и 5', содержащиеся в эксикаторах поглощали максимально 13,6; 7,4; 4,4 % влаги соответственно. Модифицирование этих образцов покрытиями MgO и MgO – MgF₂ во всех случаях приводило к уменьшению ими влагопоглощения. Так, например, количество поглощенной влаги (по истечении 7 суток) в случае образцов 4' и 5' с покрытием MgO-MgF₂ составляло 4,6 и 2,2 % соответственно. Эти же

образцы, но с покрытием MgO, имели влагопоглощение несколько большее (5,4 и 2,9 %). Необходимо также отметить, что до конца исследований внешний вид образцов не изменился; образцы 4' и 5' не потеряли свойства сыпучести.

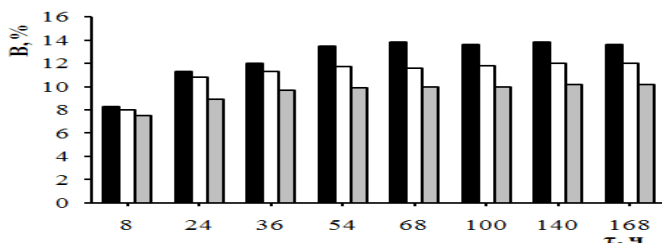


Рис. 5.10 – Влагопоглощение шихты ZnS:Cu, прокаленной в обычных условиях при 400 °С в течение 1,5 ч., отмытая (образец 1'): черный маркер – исходный образец, белый маркер – с покрытием MgO, серый маркер – с покрытием MgO – MgF₂

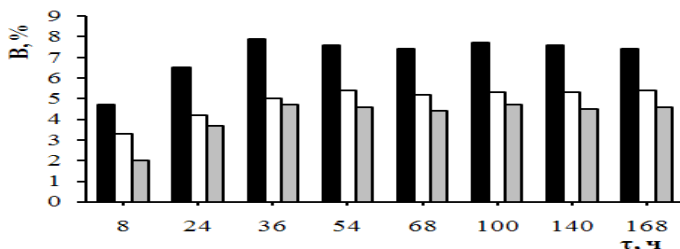


Рис. 5.11 – Влагопоглощение электролюминофора «Э-455-115(220)» состава ZnS:Cu,Cl (Cu ≈ 0.22 %) (образец 4'): черный маркер – исходный образец, белый маркер – с покрытием MgO, серый маркер – с покрытием MgO – MgF₂

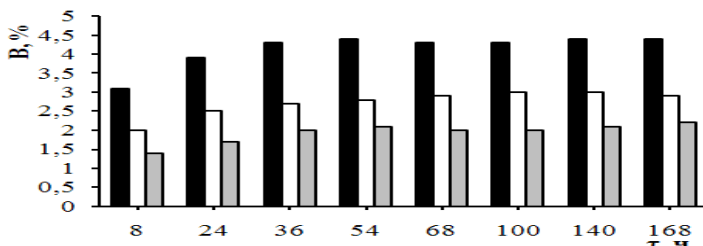


Рис. 5.12 – Влагопоглощение электролюминофора «Э-455-115(220)» состава ZnS:Cu,Cl (Cu ≈ 0.22 %), обработанного в плазме азота 120 сек. (образец 5'): черный маркер – исходный образец, белый маркер – с покрытием MgO, серый маркер – с покрытием MgO – MgF₂

При сопоставлении данных по влагопоглощению исходного 4' и обработанного в плазме азота 5' электролюминофоров (рис. 5.11 и 5.12) оказалось, что обработка в плазме N₂ приводит к значительному

уменьшению количества поглощенной влаги.

В результате проведенных исследований установлено, что исходные образцы люминофоров обладают повышенной влагосорбционной способностью. Нанесение на их поверхность покрытий MgO и $MgO - MgF_2$ приводит к уменьшению влагопоглощения. Наибольший эффект (примерно в 2 раза) достигается в случае $MgO - MgF_2$ покрытий. Технологическая операция обработки электрولیуминофоров в плазме азота также благоприятно сказывается на поведении объектов исследования и в целом приводит к уменьшению (примерно в 1,7 раза) влагопоглощения.

Таким образом, при некотором снижении яркости фотолюминесценции нанесение покрытий приводит к повышению влагостойкости электрولیуминофоров. Эффект от оксидно-фторидных покрытий выше, чем от оксидных. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологического процесса синтеза люминофоров с повышенной влагостойкостью и определении условий хранения.

Изучение морфологии покрытий проведено с использованием сканирующей (растровой) электронной микроскопии (Philips SEM 515). РЭМ изображения (рис. 5.13) указывают, что при использовании MgO -пленкообразующих растворов на поверхности люминофоров 1', 3' и 6' после термообработки можно диагностировать формирование покрытия.

В случае электрولیуминофора «Э-455-115(220)» состава $ZnS:Cu,Cl$ ($Cu \approx 0.22\%$), капсулированного оксидной пленкой TiO_2 (образец 6') видно, что частицы MgO обволакивают кристаллы люминофора (рис. 5.13, В). При формировании MgO -покрытий на поверхности образцов 1' и 3' прослеживается изменение морфологии их поверхности в сторону уплотнения структуры и образования более четко выраженных наслаивающихся кристаллов. Скорее всего, именно эти структуры, образующиеся на поверхности люминофоров, отвечают за повышение их влагозащитных свойств.

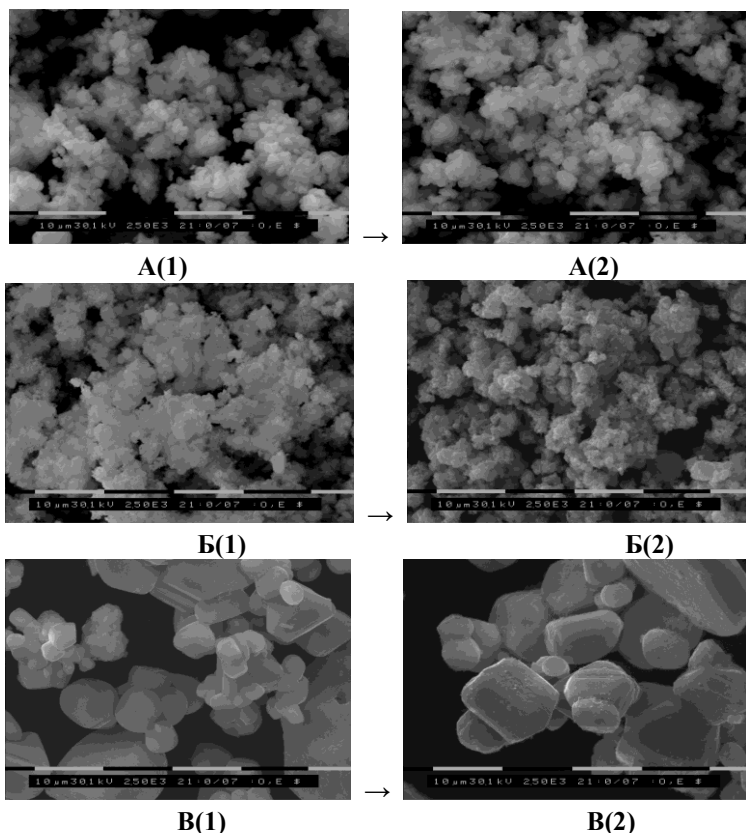


Рис. 5.13 – РЭМ изображения поверхности ZnS-люминофоров: **A(1)** – исходный люминофор 1', **A(2)** – люминофор 1' с MgO-покрытием; **B(1)** – исходный люминофор 3', **B(2)** – люминофор 3' с MgO-покрытием; **V(1)** – исходный электролюминофор 6', **V(2)** – электролюминофор 6' с MgO-покрытием

Изучение кислотности поверхности исходных образцов 1' – 8' и их модифицированных форм с покрытиями MgO и MgO – MgF₂ осуществлялось с помощью метода pH-метрии. Полученные данные представлены в таблице 5.6 и на рис. 5.14.

Из таблицы 5.6 следует, что исходные образцы люминофоров имеют слабокислотную и нейтральную ($pH_{\text{исс}} = 6,5-6,9$) или слабоосновную ($pH_{\text{исс}} = 7,5; 7,6$) поверхность. Вместе с тем, модифицирование MgO-покрытиями приводит к значительному увеличению $pH_{\text{исс}}$ по сравнению с исходными значениями и составляет для разных образцов от 9,8 до 10,3 ед. pH. Модифицирование MgO-

покрытием поверхности электролюминофора 6', характеризуется незначительным повышением $pH_{\text{инс}} = 7,2$, что свидетельствует об устойчивости TiO_2 -пленки к формированию MgO -покрытия.

Таблица 5.6

Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов исходных люминофоров и модифицированных покрытиями MgO и $MgO - MgF_2$; а также оксида и фторида магния

Образец	$pH_{5'}$	$pH_{10'}$	$pH_{15'}$	$pH_{\text{инс}}$
1'	6,4	6,3	6,4	6,5
2'	6,4	6,5	6,5	7,6
3'	6,8	6,9	7	7,5
3' с покрытием MgO	6,5	6,9	7,2	10,3
4'	6,2	6,1	6,1	6,5
4' с покрытием $MgO - MgF_2$	5,9	6,1	6,2	7,4
5'	6,3	6,2	6,2	6,8
5' с покрытием MgO	6,5	6,9	7,4	9,8
5' с покрытием $MgO - MgF_2$	6,3	6,5	6,7	9,3
6'	6,4	6,3	6,3	6,9
6' с покрытием MgO	6,5	6,6	6,8	7,2
7'	6,4	6,4	6,4	6,7
7' с покрытием MgO	6,4	6,7	6,9	10,0
8'	6,4	6,4	6,4	6,8
8' с покрытием MgO	6,4	6,5	6,7	10,3
MgO (8)	9,8	9,9	10,1	10,5
MgF_2 (1)	6,9	7,2	7,3	7,6

При нанесении $MgO - MgF_2$ покрытия на поверхность исследуемых образцов наблюдалось уменьшение pH в начальный момент времени (5 – 15 сек) и последующее его увеличение (рис. 5.14). В целом, образцы с покрытием $MgO - MgF_2$ имели слабоосновный и основной характер поверхности.

Сравнение полученных результатов по кислотности поверхности для различных форм люминофоров с кислотно-основными параметрами для образцов MgO и MgF_2 (таблица 3.1), а также систем $MgO - MgF_2$ (таблица 5.4) свидетельствует о поверхностном протекании процесса формирования покрытий. Например, уменьшение pH водной суспензии в начальный момент времени (5–10 сек) в случае смешанного покрытия связано с проявлением кислотных центров фторида магния, а дальнейшее увеличение pH и основной характер поверхности люминофоров, обязаны присутствию сильных основных центров оксида магния.

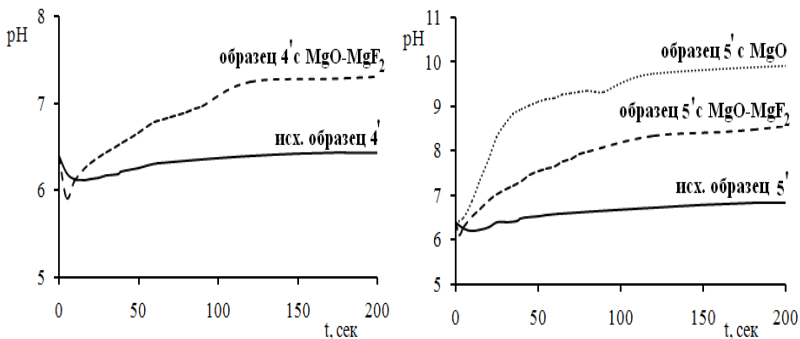


Рис. 5.14 – Изменение pH водных суспензий во времени ZnS-люминофоров исходных и модифицированных покрытиями MgO и MgO – MgF₂

Таким образом, для покрытий MgO и MgO – MgF₂ на поверхности люминофоров метод pH-метрии оказался чувствительным и позволил диагностировать кислотно-основное изменение многокомпонентной поверхности люминофора. Данный метод достаточно простой в оформлении и обладает экспрессностью. Его можно использовать в технологических процессах для установления наличия покрытий на дисперсных порошках, а также при характеристике кислотно-основного состояния поверхности люминофоров, модифицированных различными покрытиями. Синтез и исследование систем MgO – MgF₂, проведенные в нашей работе, привели нас к возможности использования данных составов в качестве защитных покрытий для люминофоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии впервые проведено сравнительное систематическое исследование кислотно-основных, адсорбционных и фотосорбционных свойств поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния. Исследуемые образцы оксидов и фторидов металлов представляли собой полидисперсные мезопористые порошки. Оксиды ЦЗМ обладали более развитой поверхностью, были более крупнодисперсными по сравнению с фторидами металлов, содержали гидроксиды и карбонаты металлов в качестве примесных фаз. Фториды металлов обладали высокой кристалличностью, не содержали примесных фаз (по результатам РФА), однако методом РЭМ зафиксировано присутствие в их составе кислорода.

Использование методов рН-метрии, индикаторного метода и ИК-спектроскопии дало возможность охарактеризовать кислотно-основное состояние оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния от общего представления о кислотности поверхности указанных веществ до конкретного выявления типов, концентрации и силы кислотных центров, присутствующих на поверхности фторида и оксида магния. Показано, что при переходе от оксидов к фторидам преобладающий сильноосновный характер поверхности оксидов металлов меняется на слабокислотный (или слабоосновный) для фторидов. При этом на фторидах металлов наблюдается более широкий спектр брэнстедовских центров, а сила и число типов кислотных льюисовских центров, обнаруженных и детализированных методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, количественно превышают эти характеристики для оксидов металлов. Увеличение основности поверхности оксидов в ряду от MgO к BaO и увеличение кислотности поверхности фторидов в ряду от MgF₂ к BaF₂ является следствием влияния природы катиона металлов. Особое положение катиона магния обуславливает некоторые особенности кислотно-основных свойств поверхности MgO и MgF₂. Указанная закономерность проявляется и при адсорбции паров воды. При переходе от фторидов к оксидам увеличивается прочность связи адсорбированных молекул воды с поверхностью образцов и уменьшается разнообразие форм адсорбированной воды, обусловленные, главным образом, наличием сильных основных центров на поверхности оксидов, с одной стороны, и частичным внедрением кислорода в кристаллическую решетку фторидов металлов, с другой. Следует отметить, что различие в поверхностных свойствах оксидов и фторидов ЦЗМ наряду с влиянием природы аниона (в большей степени) и катиона, определяется кристаллической

структурой исследованных образцов, методами синтеза, дефектностью и наличием примесей.

Методом прямого фторирования (действием электролитически полученного фтора на оксид магния) были получены системы $MgO - MgF_2$. Проведенные рН-метрические исследования показали, что эти системы по характеру изменения рН близки к фториду магния. Это говорит о том, что образование MgF_2 начинается на поверхности кристаллов оксида магния и в процессе фторирования распространяется вглубь частиц: уже небольшие количества образовавшегося MgF_2 приводят к значительному уменьшению $pH_{инс}$ для систем $MgO - MgF_2$, указывая на его поверхностное расположение. Также метод рН-метрии оказался чувствительным к содержанию оксидных и фторидных соединений различного состава; способен разграничить получение систем (композитивов) или механических смесей, а также проследить механизм их образования. Выявлено, что синтезированные системы мало активны по отношению к парам воды. На основании этого был предложен метод синтеза магниевых оксидных и оксид-фторидных покрытий из водно-спиртовых пленкообразующих растворов и показана возможность их использования в качестве влагозащитных покрытий для ZnS-электролюминофоров.

Применение метода рН-метрии к изучению кислотности поверхности промышленных партий фторида магния показало возможность осуществлять контроль качества оптической керамики по кислотно-основным параметрам сырьевого материала.

На основании результатов проведенных исследований даны рекомендации возможного использования кислотно-основных параметров ($pH_{инс}$, $pH_{5''}$, $pH_{10''}$, $pH_{15''}$):

- для оценки общего кислотно-основного состояния поверхности образцов фторидов и оксидов металлов и предположения о КОЦ разной природы и силы;

- для построения диаграмм свойство–состав ($pH_{инс} - MgO - MgF_2$), показывающих различие в кислотности–основности поверхности механических смесей с разным содержанием оксида и фторида магния и систем на их основе;

- для первоначального входного контроля при оценке кислотно-основных свойств поверхности любых твердых тел.

Выявлены основные закономерности фотосорбции кислорода и водорода на образцах оксида магния: необратимость при комнатной температуре, эффект памяти к предварительному (до впуска газа) освещению, увеличение начальной скорости фотосорбции с ростом интенсивности падающего света. Показано, что фотосорбционная активность по

отношению к кислороду и водороду для оксида магния много выше, чем для фторида магния.

Для оксида магния установлен новый эффект – фотоиндуцированная адсорболоуминесценция (ФИАЛ), который проявляется в виде вспышки люминесценции при постсорбции водорода на предварительно УФ–облученных образцах ($\lambda \approx 254$ нм). Предложен вероятный механизм этого явления. Рекомендовано обнаруженный эффект ФИАЛ на MgO учитывать, например, при проведении люминесцентной дефектоскопии и при изготовлении оптических сенсоров, включающих оксид магния, и эксплуатирующихся в условиях УФ облучения в контакте с водородсодержащей газовой средой.

ОСНОВНАЯ ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ардашникова Е.И.* Неорганические фториды // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 8. С. 54–60.
2. *Щеулин А.С.* Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски / А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин. – СПб. : ИТМО, 2009. 127 с.
3. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М. : Физматлит, 2003. 592 с.
4. *Пологрудов В.В., Калиновский Г.И.* Фотоперенос электрона в $\text{CaF}_2 - \text{Eu}$ // Физика твердого тела, 1992. Т. 34. Вып. 10. С. 2988–2993.
5. *Щеулин А.С., Рыскин А.И.* Новая фотохромная среда для записи оптической информации на основе кристалла флюорита // Оптика и спектроскопия, 1995. Т. 79. Вып. 1. С. 101–104.
6. *Синицын Б.В., Уваров Т.В.* Фториды щелочноземельных элементов: литер. обзор. – М. : Цветинформация, 1973. 52 с.
7. *Дарда Л.В., Кондрашева Л.Н., Микулина О.Г.* Высококачественные фториды – сырье для оптических волноводов. – М. : НИИТЭХим, 1989. 36 с.
8. Сборник тезисов докладов VII Всесоюзного совещания “Кристаллические материалы”. – Л., 1989. С. 197–288.
9. *Песина Э.Л., Бабицкая Р.А., Колтакова А.А.* Материалы для оптической керамики (Фториды щелочноземельных металлов) / Обзор инф. Сер. “Прикл. химия”. – М. : НИИТЭХим, 1987. 42 с.
10. *Завадовская Е.К., Тимошенко Н.М.* Физико-химические свойства фторидов щелочноземельных металлов // Известия Том. политех. ин-та. – Томск : ТГУ, 1968. Т. 169. С. 3–10.
11. *Рудакова А.В.* Физико-химия поверхности фторидов щелочноземельных металлов и магния и фотостимулированные процессы, протекающие на них : дис. ... канд. хим. наук / А.В. Рудакова. – Томск, 1999. 142 с.
12. *Феофилов П.П.* Оптико-механическая промышленность. 1969. № 12. С. 62–68.
13. *Герлих П.* Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. – М. : Наука, 1966. 137 с.
14. *Басиев Т.Т.* Фторидная оптическая нанокерамика / Т.Т. Басиев [и др.] // Изв. Рос. акад. наук. Сер. хим. 2008. № 5. С. 863–872.
15. *Вольнец Ф.К.* Способы изготовления, структура и физико-химические свойства оптической керамики / Ф.К. Вольнец // Оптико-механическая промышленность. 1973. № 9. С. 48–61.

16. *Вольнец Ф.К.* Оптические свойства и области применения оптической керамики / Ф. К. Вольнец // *Оптико-механическая промышленность*. 1973. № 10. С. 47–57.
17. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М. : Химия, 1987. 696 с.
18. *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь / С.С. Бацанов. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние. 1962. 196 с.
19. *Лазарев В.Б.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев., В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М. : Наука, 1983. 239 с.
20. *Лидин Р.А.* Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – М. : КолосС, 2008. 350 с.
21. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М. : Химия, 1972. Т. 1. 656 с. ; 1973. Т. 2. 688 с.
22. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. И.Я. Гузмана. – М. : Стройматериалы, 2005. 336 с.
23. *Мозговой А.Н.* Пирамида из главных оксидов и углерода, образующих огнеупоры // *Новые огнеупоры*. 2008. № 6. С. 58–60.
24. Адсорбция молекул оксида азота на поверхности наноразмерных кластеров никеля, сформированных на пленке оксида магния со структурой поверхности (111) / Д.Ф. Ремер [и др.] // *Изв. высш. учеб. заведений. Физика*. 2010. Т. 53. № 5. С. 40–45.
25. *Мальшев В.Н.* Формирование керамических покрытий методом микродугового оксидирования в электролитах – суспензиях / В.Н. Мальшев, К.М. Зорин // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2006. № 11. С. 34–40.
26. *Дукельский К.В.* Формирование наноразмерных MgO-покрытий на поверхности стекла / К.В. Дукельский, С.К. Евстропьев // *Оптический журнал*. 2010. Т. 77. № 1. С. 58–64.
27. *Партэ Э.* Некоторые главы структурной неорганической химии / Э. Партэ ; пер. с англ. А.В. Аракчеевой ; под ред. Д.Ю. Пушаровского. – М. : Мир, 1993. 144 с.
28. *Мещеряков Е.П.* Сорбционные, фото- и рентгеностимулированные процессы на фторидах щелочно-земельных металлов и магния : дис. ... канд. хим. наук. / Е.П. Мещеряков – Томск, 1995. 155 с.
29. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физико-химия поверхности полупроводников. – М. : Наука, 1973. 399 с.
30. *Снитко О.В., Примаченко В.Е., Мацан Е.П. и др.* // *Электронные процессы на поверхности полупроводников*. – Новосибирск : Наука, 1967. С. 129.

31. *Ржанов А.В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. – М. : Наука, 1975. С. 144.
32. *Сорокин Н.И.* Особенности суперионного транспорта во фторидных твердых растворах со структурой типа флюорита // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 7. С. 828–844.
33. *Трновцова В.* Фторидные твердые электролиты / В. Трновцова., П.П. Федоров, И. Фурач // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 6. С. 668–678.
34. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – М. : Госхимиздат, 1966. 718 с.
35. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия : в 3 т. : пер. с англ. / А. Уэллс. – М. : Мир, 1987. Т. 1. 408 с.
36. Анораникум : в 2 т. / Г. Блументаль [и др.]. – М.: Мир, 1984. Т. 1. 668 с.
37. *Хуснутдинов В.А.* Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магниезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния : автореф. дис. ...д-ра. хим. наук / В.А. Хуснутдинов. – Казань: КГТУ, 2000. 36 с.
38. Anhui gongcheng keji xueyuan xuebao. Ziran kexue ban / Hu Zhang-wen [et.al.] // *J. Anhui Univ. Technol. and Sci. Natur. Sci.* 2004. Vol. 19. № 4. P. 18–21.
39. *Блиничев В.Н.* Перспективная энергосберегающая технология получения тонкодисперсной окиси кальция из отходов известняка / В.Н. Блиничев, И.В. Постникова, С.Б. Афонин // *Перспективные химические технологии и материаловедения : междунар. науч.-техн. конф. : тез. докл.* – Пермь, 1997. С. 85.
40. *Лидин Р.А.* Неорганическая химия в реакциях: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева ; под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2007. 637 с.
41. Руководство по неорганическому синтезу : в 6 т. / под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. Т. 3. 392 с.
42. Рентгенографическое исследование субструктуры MgO, полученной разложением различных соединений магния. / Е.Е. Бадин [и др.] // *Неорганические материалы*. 1975. –Т. 11. № 11. С. 455–460.
43. *Треушченко В.А.* Получение оксида магния с высокими адсорбционными свойствами // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77. Вып. 9. С. 1442–1445.
44. Малоотходная технология получения фторидов бария, лития и кальция для термомлюминесцентных детекторов и высокоплотных сцинтилляторов М.Б. Серегин [и др.] // *Оборон. комплекс – научно-техническому прогрессу России*. 1999. №3. С. 75.

45. Синтез сорбента на основе фторида кальция / И.И. Жерин [и др.] // Технология и автоматизация атомной энергетики : отраслевая научно-техническая конференция : сб. статей. – Северск, 2003. С. 6–9.
46. Получение гранулированного фторида кальция / В.Ю. Кольцов [и др.] // Хим. технол. 2005. № 12. С. 3–5.
47. *Фиськов А.А.* Получение сорбционных материалов на основе фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов для разделения азеотропной смеси $UF_6 - HF$ / А.А. Фисько, А.Ю. Макасева // Атомная энергия. 2010. Т. 109. № 3. С. 158–161.
48. *Хуснутдинов В.А.* Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магнезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния : дис. ... д-ра хим. наук / В.А. Хуснутдинов. – Казань: КГТУ, 2000. 432 с.
49. *Екимова И.А.* Физико-химические свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и систем на их основе : дис. ... канд. хим. наук. / И.А. Екимова – Томск, 2011. 169 с.
50. Влияние термообработки в атмосфере HF на оптические и электрофизические свойства керамики BaF_2 / Н.И. Сорокин [и др.] // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1265–1270.
51. *Naylor B.P.* Heat contents at high temperatures of magnesium and calcium fluorides // J. Amer. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. № 1. P. 150–152.
52. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
53. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства / В.С. Комаров. – Минск : Наука и техника, 1977. 432 с.
54. *Екимова И.А.* Пористость образцов оксида магния // Химия : материалы ХLI Междунар. науч. студ. конф. “Студент и научно-технический прогресс”. – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2003. С. 117–118.
55. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука, Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
56. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. / К. Танабе. – М. : Мир, 1973. 184 с.
57. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1988. 488 с.
58. *Дайбова Е.Б.* Кислотно-основное состояние поверхности оксидов кальция и магния / Е.Б. Дайбова, Т.С. Минакова, И.А. Екимова // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии : сб. статей. – Томск, 2008. Т. 1. С. 175–177.

59. *Екимова И.А.* Поверхностные свойства порошкообразных оксидов и фторидов магния, кальция, стронция и бария / И.А. Екимова, Т.С. Минакова // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии : сборник статей. – Томск, 2008. Т. 2. С. 274–277.

60. *Рязанов М.А.* Об индикаторном методе изучения кислотно-основных свойств частиц суспензий // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1999–2000.

61. *Екимова И.А., Минакова Т.С.* Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // Ползуновский вестник. – 2013. № 1. С. 67–71.

62. *Екимова И.А.* Адсорбция паров воды и кислотно-основное состояние поверхности оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния / И.А. Екимова, А.Г. Царёва, Т.С. Минакова // Физика и химия высокоэнергетических систем : сб. материалов IV Всерос. конф. молодых ученых. – Томск : ТМЛ-Пресс, 2008. С. 389–392.

63. *Екимова И.А.* Адсорбционные и кислотно-основные свойства поверхности оксидов щелочно-земельных металлов и магния / И.А. Екимова, Т.С. Минакова // Полифункциональные химические материалы и технологии : сб. статей. – Томск, 2007. Т. 1. С. 83–85.

64. *Островский В.А.* За нижней границей шкалы pH // Соровский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 58–64.

65. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / пер. с англ. Б.Н. Тарасевича ; под ред. В.И. Лыгина. – М. : Мир, 1986. 488 с.

66. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский [и др.]. – Л. : Химия, 1990. 256 с.

67. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов : дис. ... д-ра хим. наук. / А.П. Нечипоренко. – СПб., 1995. 508 с.

68. *Нестеренко Ю.А., Миткевич Е.Э., Дидаш И.Н.* Термодинамика образования некоторых кислородсодержащих примесей в кристаллических фторидах щелочноземельных металлов // Сб. науч. тр. Харьков : ВНИИ монокристаллов. 1985. № 14. С. 148–152.

69. Разработка физико-химических принципов формирования границы раздела фаз (термодинамика, адсорбция, синтез): Отчет НИР (заключит.) / Том. гос. ун-т; Руководители Минакова Т.С., Мокроусов Г.М. - N ГР 01.9.10045676; Томск, 1990. 119с.

70. *Апинов А.* Исследование процессов образования кислородсодержащих примесей и их влияние на оптическую прозрачность кристаллов фторидов щелочноземельных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Душанбе, 1984. 15с.

71. А.с. № 1536973. Способ контроля качества сырья для оптической керамики / Томский государственный университет, Авт изобр. Т.С. Минакова, Л.П. Шилиева, Т.П. Огнева, Л.Ф. Иконникова, Н.Н. Гунченко, Т.В. Орлова, Е.П. Смирная – Заявл. 15.06.88. №4440648; опубл. В БИ 15.09.89, № 20.

72. Минакова Т.С., Иконникова Л.Ф., Огнева Т.П., Шилиева Л.П., Александрова С.Я. О Взаимосвязи поверхностных свойств фторида магния «для оптической керамики» с качеством поликристаллического оптического материала // Сб. тезисов докладов VII Всесоюзного совещания «Кристаллические оптические материалы». Ленинград, 1989. С. 1976.

73. Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном основном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск : Наука, 1992. 256 с.

74. Adsorption microcalorimetric study of rutile and silica-coated rutile / D. N. Furlong [et.al.] // Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. Vol. 75. is.I. P. 68–73.

75. Екимова И.А. Особенности адсорбции паров воды на поверхности оксида магния / И.А. Екимова, Т.С. Минакова, Е.В. Аверина // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2005. С. 98–100.

76. Майдановская Л.Г. Теплоты адсорбции газов на полупроводниках типа цинковой обманки / Л. Г. Майдановская, И. А. Кировская // Журнал физической химии. 1966. Т. 40. № 3. С. 609–613.

77. Екимова И.А. Теплоты адсорбции паров воды на образцах оксида магния / И.А. Екимова, Т.С. Минакова // Всероссийский семинар “Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции”: труды семинара. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2003. С. 57.

78. Гостев Б.В. Калориметрическое и сорбционное изучение поглощения воды перфторированными мембранными материалами / Б.В. Гостев, В.Е. Островский // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1255–1261.

79. Кузнецов А.М. Адсорбция паров воды на металлических поверхностях // Соровский образовательный журнал. 2000. № 5. С. 45–51.

80. Water monolayers on MgO(100): structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations / D. Ferry [et.al.] // Surf. Sci. 1998. Vol. 409, № 1. L. 101–116.

81. Delle Site L. The structure and spectroscopy of monolayers of water on MgO: An ab initio study / L. Delle Site, A. Alav, R. M. Lynden-Bell // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 3344–3350.

82. Особенности синтеза некоторых дисперсных фторсодержащих материалов / С. И. Войтенко [и др.] // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии : VI Междунар. конф. – Кисловодск ; Ставрополь, 2006. С. 134.

83. *Екимова И.А.* Изучение оксидов и фторидов ЦЗМ и магния адсорбционно-структурным методом / И.А. Екимова, Е.А. Ляпина, Т.С. Минакова // Молодежная научная конференция Томского государственного университета, 2009. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010. Вып. 2 : Проблемы естествознания. С. 47–49. (Труды Томского государственного университета ; т. 273 : Серия общенаучная).

84. *Екимова И.А.* Адсорбция паров воды на оксидах и фторидах магния, кальция, стронция, бария / И.А. Екимова, Т.С. Минакова, Е.А. Ляпина // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. – Москва ; Клязьма, 2010. С. 191.

85. *Кожухарь В.Я.* Взаимодействие водяного пара и водородсодержащих газов со шлаками / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, А.С. Абеленцева // Труды Одесского политехнического университета. 2004. Вып. 2. № 22. С. 1–3.

86. *Kuroda Y.* Effect of chemisorbet Water on the two-dimensional Condensation of Water and argon on CaF_2 // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. Vol. 81. № 3. P. 757–768.

87. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. 306 с.

88. *Kuroda Y.* Interaction of Water with the surface of SrF_2 . II. Strongly adsorber water on SrF_2 / Y. Kuroda, T. Morimoto // Langmuir. 1988. Vol. 4. № 2. P. 430–432.

89. *Рябчук В.К.* Фотостимулированное дефектообразование и молекулярные процессы на поверхности широкощелевых галогенидов и оксидов металлов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.К. Рябчук. – Санкт-Петербург, 2008. – 343 с.

90. *Емелин А.В.* Спектральные и кинетические проявления фото-процессов на поверхности дисперсных оксидов металлов в газах и растворах : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.В. Емелин. – Санкт-Петербург, 2009. – 294 с.

91. *Рябчук В.К.* Нанопотоника гетерогенных систем / В.К. Рябчук, А.В. Емелин. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 2007. 326 с.

92. *Артемьев Ю.М.* Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 1999. 304 с.

93. *Солоницин Ю.П.* Исследование процессов в системе кислород-окись цинка : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ю.П. Солоницин. – Л., 1965. 143 с.

94. *Басов Л.Л.* Фотосорбционные и фотокаталитические процессы на поверхности оксида цинка и двуокиси титана : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Л.Л. Басов. – Л., 1972. 195 с.

95. *Екимова И.А.* Влияние освещения на адсорбционную способность оксида магния / И.А. Екимова, Т.С. Минакова, В.К. Рябчук // Изв. высш. учеб. заведений. Физика. 2008. Т.51. № 8/2. С. 159–162.

96. *Екимова И.А.* Фотосорбционные свойства оксида магния / И.А. Екимова, В.К. Рябчук, Т.С. Минакова // Полифункциональные материалы : сб. статей. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2001. С. 100–103.

97. *Андреев Н.С.* Фотоиндуцированная адсорболоминесценция на окиси алюминия / Н.С. Андреев, В.А. Котельников // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1612–1613.

98. *Волькенштейн Ф.Ф.* Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников / Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов. – М. : Наука, 1976. 278 с.

99. *Стыров В.В.* Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин. – М. : Энергоатомиздат, 2003. 507 с.

100. *Нестеренко Ю.А., Миткевич Е.Э., Дидаш И.Н.* Термодинамика образования некоторых кислородсодержащих примесей в кристаллических фторидах ЩЗМ. // Сб. научных трудов ВНИИ монокристаллов, Харьков. 1985, № 14, С. 148-152.

101. *Песина Э.Л.* Материалы для оптической керамики (фториды щелочно-земельных металлов) / Э.Л. Песина, Р.А. Бабицкая, А.А. Колпакова. – М. : НИИТЭХим, 1987. 42 с. (Обзорная информация. Сер. “Прикладная химия”).

102. *Нестеренко Ю.А.* Взаимодействие кристаллического фтористого кальция с кислородсодержащими компонентами воздуха с позиции термодинамики / Ю.А. Нестеренко, Е.Э. Миткевич // Оптические и сцинтил. материалы. – Харьков, 1982. Т. 9. С. 119–123.

103. Исследование поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов / И.А. Екимова, Т.С. Минакова, В.В. Козик, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 256–258.

104. *Бахметьев В.В.* Синтез и направленное регулирование электрооптических свойств электролюминофоров на основе сульфида цинка : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.В. Бахметьев. – СПб., 2009. 32 с.

105. Бахметьев В.В. Сычев М.М., Корсаков В.Г. / Ж. прикл. Химии. 2010. Т.83, №11. С. 1770-1777.

106. Оптимизация электрооптических свойств люминофоров для электролюминесцентных панелей / В.В. Бахметьев [и др.] // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 7. С. 74–77.

107. Влияние электронно-лучевой обработки на свойства электролюминофоров с различным содержанием активатора / В.В. Бахметьев [и др.] // Новые исследования в материаловедении и экологии : сб. науч. трудов. – СПб., 2003. Вып. 3. С. 12–20.

108. Влияние легирования, электронно-лучевой и термической обработки на свойства цинк-сульфидных электролюминофоров / О.В. Соловьева [и др.] // IV Междунар. конгресс химических технологий. НПК “Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы” : тез. докл. – СПб., 2003. С. 27–28.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ЩЗМ – щелочноземельные металлы;
ФИАЛ – фотоиндуцированная адсорболоминесценция;
КОП – кислотно-основной параметр;
КОЦ – кислотно-основные центры;
БКЦ – бренстедовский кислотный центр;
ЛКЦ – льюисовский кислотный центр;
РЦА – распределение центров адсорбции;
 $pH_{ис}$ – pH изоионного состояния вещества;
 $pH_{5''}, 10'', 15''$ – значения pH суспензии через 5, 10, 15 секунд с момента контакта образца с водой;
 g_{pk_a} – количество активных центров данной силы, эквивалентное количеству адсорбированного красителя, моль/м²;
 H_o – функция кислотности Гаммета, определена из спектров РЦА;
п.п. – полосы поглощения;
 $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г;
 a_m – ёмкость монослоя, рассчитанная по уравнению БЭТ, ммоль/м²;
 $C_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ;
 K_r – константа уравнения Генри;
 K – константа из изотерм адсорбции в относительных координатах;
 τ – время жизни активных центров, сек;
 V_{max} – максимальная скорость фотосорбции, Па/сек;
 ΔP_∞ – фотосорбционная ёмкость, Па.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия MgF_2 и MgO с некоторыми соединениями при температурах 298–1200 К

№ реакции	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{400} , кДж/моль	ΔG^0_{500} , кДж/моль	ΔG^0_{600} , кДж/моль	ΔG^0_{700} , кДж/моль	ΔG^0_{800} , кДж/моль	ΔG^0_{900} , кДж/моль	ΔG^0_{1000} , кДж/моль	ΔG^0_{1100} , кДж/моль	ΔG^0_{1200} , кДж/моль
1	502,17	495,16	488,49	481,99	475,64	469,42	463,31	457,31	451,39	445,58
2	189,96	165,22	141,97	119,48	98,04	77,58	58,09	39,58	22,10	5,62
3	181,34	168,39	155,87	143,69	131,61	119,67	107,85	96,17	84,54	73,02
4	162,34	141,45	122,71	105,18	89,23	74,68	61,50	49,64	39,15	29,98
5	145,29	148,06	150,86	154,02	156,85	159,41	161,64	163,52	164,80	165,63
6	710,47	712,67	715,08	717,96	720,80	723,63	726,41	729,11	731,57	733,88
7	132,39	137,38	142,45	147,92	153,29	158,62	163,85	168,97	173,82	178,49
8	141,01	134,21	128,55	123,71	119,73	116,53	114,09	112,38	111,38	111,09
9	759,42	743,68	728,51	713,74	699,11	684,68	670,41	656,31	642,28	628,41
10	896,59	890,03	883,87	878,04	872,24	866,46	860,64	854,79	848,77	842,65
11	365,69	368,81	372,03	375,62	379,16	382,69	386,18	389,63	392,88	396,03
12	64,24	70,92	77,53	84,49	91,32	98,11	104,81	111,43	117,82	124,09
13	-17,41	-22,49	-26,57	-29,88	-32,37	-34,06	-34,99	-35,16	-34,57	-33,24
14	-502,17	-495,16	-488,50	-481,99	-475,64	-469,42	-463,31	-457,31	-451,40	-445,58
15	-189,96	-165,22	-141,97	-119,48	-98,04	-77,58	-58,09	-39,58	-22,10	-5,62
16	-27,63	-23,77	-19,26	-14,31	-8,82	-2,90	3,40	10,06	17,06	24,36
17	-36,26	-20,60	-5,30	9,92	24,78	39,24	53,24	66,75	79,64	91,97
18	-48,95	-31,01	-13,42	4,23	21,69	38,96	56,00	72,81	89,28	105,47
19	-207,50	-187,87	-168,74	-149,61	-130,69	-111,96	-93,44	-75,14	-57,11	-39,33

Примечание. **1** - $MgF_2 + 1/2 O_2 = MgO + F_2$, **2** - $MgF_2 + H_2O_{ж} = MgO + 2HF$, **3** - $MgF_2 + H_2O_r = MgO + 2HF$, **4** - $MgF_2 + 2 H_2O_{ж} = Mg(OH)_2 + 2HF$, **5** - $MgF_2 + 2 H_2O_r = Mg(OH)_2 + 2HF$, **6** - $MgF_2 + 2CO_2 = MgCO_3 + CO + F_2$, **7** - $MgF_2 + CO_2 + H_2O_r = MgCO_3 + 2HF$, **8** - $MgF_2 + CO_2 + H_2O_{ж} = MgCO_3 + 2HF$, **9** - $MgF_2 + CO_2 = MgO + CO + F_2$, **10** - $MgF_2 + CO_2 = MgO + C + 1/2 O_2 + F_2$, **11** - $MgF_2 + 2 SO_3 = MgSO_4 + SO_2 + F_2$, **12** - $MgF_2 + SO_3 + H_2O_r = MgSO_4 + 2HF$, **13** - $MgF_2 + SO_3 + H_2O_{ж} = MgSO_4 + 2HF$, **14** - $MgO + F_2 = MgF_2 + 1/2 O_2$, **15** - $MgO + 2HF = MgF_2 + H_2O$, **16** - $MgO + H_2O_{ж} = Mg(OH)_2$, **17** - $MgO + H_2O_r = Mg(OH)_2$, **18** - $MgO + CO_2 = MgCO_3$, **19** - $MgO + SO_3 = MgSO_4$

Таблица 2

Изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия CaF_2 и CaO с некоторыми соединениями при температурах 298–1200 К

№ реакции	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{400} , кДж/моль	ΔG^0_{500} , кДж/моль	ΔG^0_{600} , кДж/моль	ΔG^0_{700} , кДж/моль	ΔG^0_{800} , кДж/моль	ΔG^0_{900} , кДж/моль	ΔG^0_{1000} , кДж/моль	ΔG^0_{1100} , кДж/моль	ΔG^0_{1200} , кДж/моль
1	573,46	566,16	558,80	551,31	543,87	536,54	529,35	522,33	515,59	509,08
2	261,25	236,22	212,27	188,80	166,27	144,70	124,13	104,60	86,29	69,11
3	252,63	239,39	226,17	213,01	199,84	186,78	173,89	161,19	148,73	136,52
4	203,47	180,99	159,92	139,29	120,24	102,67	86,70	72,35	60,00	49,44
5	186,22	187,34	187,72	187,71	187,37	186,85	186,22	185,53	184,88	184,25
6	698,26	698,33	698,04	697,64	697,12	696,59	696,09	695,66	695,33	695,12
7	120,18	123,04	125,40	127,60	129,62	131,58	133,54	135,52	137,58	139,74
8	128,81	119,87	111,50	103,39	96,05	89,49	83,78	78,93	75,15	72,33
9	830,71	814,68	798,81	783,05	767,34	751,80	736,45	721,33	706,47	691,90
10	967,88	961,03	954,17	947,36	940,47	933,57	926,68	919,82	912,96	906,15
11	297,39	300,13	302,87	306,18	309,31	312,42	315,46	318,46	321,17	323,79
12	-94,46	-88,16	-82,03	-75,36	-68,93	-62,57	-56,31	-50,14	-44,28	-38,55
13	-85,83	-91,33	-95,93	-99,57	-102,49	-104,65	-106,07	-106,73	-106,72	-105,96
14	-57,78	-55,23	-52,35	-49,51	-46,04	-42,02	-37,43	-32,25	-26,29	-19,67
15	-66,41	-52,06	-38,45	-25,30	-12,47	0,07	12,33	24,34	36,15	47,73
16	-132,45	-116,36	-100,77	-85,41	-70,22	-55,20	-40,35	-25,67	-11,14	3,22
17	-347,09	-327,56	-308,20	-288,37	-268,77	-249,35	-230,20	-211,33	-193,01	-175,07

Примечание. **1** - $\text{CaF}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CaO} + \text{F}_2$, **2** - $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaO} + 2\text{HF}$, **3** - $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{CaO} + 2\text{HF}$, **4** - $\text{CaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **5** - $\text{CaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **6** - $\text{CaF}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} + \text{F}_2$, **7** - $\text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{CaCO}_3 + 2\text{HF}$, **8** - $\text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaCO}_3 + 2\text{HF}$, **9** - $\text{CaF}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaO} + \text{CO} + \text{F}_2$, **10** - $\text{CaF}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaO} + \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{F}_2$, **11** - $\text{CaF}_2 + 2 \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{F}_2$, **12** - $\text{CaF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$, **13** - $\text{CaF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$, **14** - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, **15** - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, **16** - $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, **17** - $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия SrF_2 с некоторыми соединениями при температурах 298–1200 К

№ реакции	ΔG^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{400} , кДж/моль	ΔG^0_{500} , кДж/моль	ΔG^0_{600} , кДж/моль	ΔG^0_{700} , кДж/моль	ΔG^0_{800} , кДж/моль	ΔG^0_{900} , кДж/моль	ΔG^0_{1000} , кДж/моль	ΔG^0_{1100} , кДж/моль	ΔG^0_{1200} , кДж/моль
1	602,34	594,55	586,74	578,43	570,26	562,15	554,17	546,30	538,78	531,46
2	290,13	264,61	240,20	215,91	192,65	170,30	148,93	128,55	109,45	91,45
3	307,83	292,43	276,91	260,80	244,64	228,41	212,17	195,94	179,92	164,00
4	207,72	185,58	165,33	145,55	127,33	110,37	94,67	80,19	67,20	55,46
5	190,47	191,92	193,12	193,97	194,46	194,54	194,19	193,37	192,07	190,27
6	661,31	662,42	663,42	664,26	665,15	666,09	667,11	668,21	669,48	670,87
7	83,22	87,13	90,78	94,21	97,64	101,08	104,55	108,07	111,73	115,48
8	91,85	83,96	76,88	70,00	64,08	58,99	54,80	51,48	49,30	48,08
9	859,59	843,07	826,74	810,16	793,72	777,40	761,25	745,28	729,64	714,24
10	996,76	989,42	982,10	974,47	966,85	959,18	951,49	943,77	936,13	928,49
11	266,20	269,04	271,86	274,89	277,95	281,10	284,34	287,70	291,11	294,64
12	-125,66	-119,25	-113,04	-106,65	-100,29	-93,89	-87,43	-80,90	-74,34	-67,69
13	-117,03	-122,41	-126,94	-130,86	-133,86	-135,98	-137,19	-137,49	-136,78	-135,10

Примечание. **1** - $\text{SrF}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SrO} + \text{F}_2$, **2** - $\text{SrF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{SrO} + 2\text{HF}$, **3** - $\text{SrF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{SrO} + 2\text{HF}$, **4** - $\text{SrF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **5** - $\text{SrF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **6** - $\text{SrF}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + \text{CO} + \text{F}_2$, **7** - $\text{SrF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{SrCO}_3 + 2\text{HF}$, **8** - $\text{SrF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{SrCO}_3 + 2\text{HF}$, **9** - $\text{SrF}_2 + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{CO} + \text{F}_2$, **10** - $\text{SrF}_2 + \text{CO}_2 = \text{SrO} + \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{F}_2$, **11** - $\text{SrF}_2 + 2 \text{SO}_3 = \text{SrSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{F}_2$, **12** - $\text{SrF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{SrSO}_4 + 2\text{HF}$, **13** - $\text{SrF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{SrSO}_4 + 2\text{HF}$

Таблица 4

Изменение энергии Гиббса реакций взаимодействия BaF_2 и BaO с некоторыми соединениями при температурах 298–1200 К

№ реакции	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{400}^0 , кДж/моль	ΔG_{500}^0 , кДж/моль	ΔG_{600}^0 , кДж/моль	ΔG_{700}^0 , кДж/моль	ΔG_{800}^0 , кДж/моль	ΔG_{900}^0 , кДж/моль	ΔG_{1000}^0 , кДж/моль	ΔG_{1100}^0 , кДж/моль	ΔG_{1200}^0 , кДж/моль
1	584,32	555,59	527,28	498,46	469,85	441,37	413,09	385,02	357,40	330,07
2	332,55	306,77	282,14	257,62	234,20	211,76	190,38	170,07	151,15	133,42
3	323,92	309,94	296,04	281,83	267,77	253,85	240,14	226,66	213,59	200,83
4	230,61	208,22	186,97	165,48	145,54	126,92	109,78	94,11	80,53	68,64
5	213,35	214,56	214,77	213,90	212,67	211,10	209,29	207,29	205,40	203,45
6	697,50	698,48	699,11	699,82	700,38	700,94	701,53	702,21	702,94	703,80
7	119,41	123,19	126,47	129,78	132,88	135,93	138,97	142,07	145,19	148,41
8	128,04	120,02	112,57	105,57	99,31	93,84	89,22	85,48	82,76	81,00
9	902,00	885,23	868,67	851,87	835,27	818,86	802,70	786,80	771,33	756,21
10	1039,18	1031,58	1024,03	1016,18	1008,40	1000,64	992,93	985,29	977,82	970,46
11	245,09	247,36	249,16	250,26	251,45	252,67	254,02	255,52	257,46	259,66
12	-146,76	-140,93	-135,74	-131,27	-126,79	-122,32	-117,75	-113,08	-107,99	-102,68
13	-138,14	-144,10	-149,64	-155,48	-160,35	-164,40	-167,51	-169,67	-170,43	-170,08
14	-101,94	-98,55	-95,17	-92,13	-88,66	-84,84	-80,60	-75,96	-70,62	-64,78
15	-110,57	-95,38	-81,27	-67,92	-55,09	-42,75	-30,85	-19,37	-8,19	2,62
16	-204,51	-186,75	-169,56	-152,05	-134,89	-117,92	-101,17	-84,59	-68,39	-52,42
17	-470,68	-450,94	-432,04	-413,70	-395,62	-377,83	-360,29	-342,99	-325,83	-308,88

Примечание. **1** - $\text{BaF}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{BaO} + \text{F}_2$, **2** - $\text{BaF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{BaO} + 2\text{HF}$, **3** - $\text{BaF}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{BaO} + 2\text{HF}$, **4** - $\text{BaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **5** - $\text{BaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$, **6** - $\text{BaF}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{CO} + \text{F}_2$, **7** - $\text{BaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{BaCO}_3 + 2\text{HF}$, **8** - $\text{BaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{BaCO}_3 + 2\text{HF}$, **9** - $\text{BaF}_2 + \text{CO}_2 = \text{BaO} + \text{CO} + \text{F}_2$, **10** - $\text{BaF}_2 + \text{CO}_2 = \text{BaO} + \text{C} + 1/2 \text{O}_2 + \text{F}_2$, **11** - $\text{BaF}_2 + 2 \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{F}_2$, **12** - $\text{BaF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{BaSO}_4 + 2\text{HF}$, **13** - $\text{BaF}_2 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{BaSO}_4 + 2\text{HF}$, **14** - $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ba}(\text{OH})_2$, **15** - $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = \text{Ba}(\text{OH})_2$, **16** - $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$, **17** - $\text{BaO} + \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4$

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФТОРИДАХ И ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ	6
1.1 Физические и химические свойства фторидов и оксидов ЩЗМ и магния	8
1.2 Способы получения фторидов и оксидов ЩЗМ и магния	17
1.3 Краткая характеристика объектов исследования и их идентификация	19
2 ТЕКСТУРА ОБРАЗЦОВ ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ	27
2.1 Удельная поверхность и дисперсность исследуемых образцов	27
2.2 Пористая структура MeO и MeF ₂	31
2.2.1 Методика адсорбционных измерений	31
2.2.2 Исследование пористой структуры образцов оксидов и фторидов ЩЗМ адсорбционным методом	34
3 ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ	41
3.1 Кислотно-основные свойства поверхности фторидов и оксидов магния, кальция, бария и стронция	41
3.1.1 Методика исследования кислотно-основных свойств поверхности твердых тел	42
3.1.2 Исследования кислотно-основных свойств поверхности фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и магния методами pH-метрии	46
3.1.3 Оценка силы, концентрации и типа кислотно-основных центров поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния индикаторным методом	53
3.1.4 Адсорбция водорастворимых красителей на поверхности оксидов и фторидов ЩЗМ и магния	58
3.1.5 Влияние термовакuumной обработки на кислотность поверхности MeO	64
3.1.6 Кислотность поверхности промышленных партий фторида магния	67
3.2 Исследование строения гидратного покрова фторидов и оксидов ЩЗМ и магния	70
3.2.1 ИК-фурье спектры образцов фторидов ЩЗМ и магния	71
3.2.2 ИК-спектроскопическое исследование кислотности	

поверхности фторида магния по адсорбции СО	72
3.3 Адсорбция паров воды фторидами и оксидами ЩЗМ и магния	77
3.3.1 Адсорбция паров воды на поверхности оксидов ЩЗМ и магния	77
3.3.2 Адсорбция паров воды на поверхности фторидов ЩЗМ и магния	81
3.3.3 Особенности адсорбции паров воды оксидами и фторидами ЩЗМ и магния	84
4 ФОТОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ	89
4.1 Фотостимулированные молекулярные процессы на поверхности твердого тела	89
4.1.1 Классификация фотостимулированных процессов. Терминология	90
4.1.2 Кинетические механизмы гетерогенных фотореакций	93
4.1.3 Методика исследования фотосорбционных процессов	97
4.2 Фотосорбция кислорода и водорода на различных образцах оксида магния и фторидах ЩЗМ	103
4.3 Фотоиндуцированная адсорболоминесценция на MgO	109
5 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ MgO – MgF ₂ . ПРИМЕНЕНИЕ.	112
5.1 Термодинамический анализ взаимодействия в системах с участием MeO и MeF ₂	112
5.2 Синтез систем MgO – MgF ₂ и их идентификация	114
5.3 Кислотно-основные свойства поверхности систем MgO – MgF ₂ и механических смесей с разным содержанием оксида и фторида магния	117
5.4 Адсорбция паров воды на поверхности системы MgO – MgF ₂	121
5.5 Формирование защитных покрытий (MgO и MgO – MgF ₂) на поверхности люминофоров на основе сульфида цинка	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
ОСНОВНАЯ ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	146

Научное издание

**Тамара Сергеевна Минакова
Ирина Анатольевна Екимова**

**ФТОРИДЫ И ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА**

Монография

Корректоры