

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису
УДК 541.183

МИКОЛАЙЧУК Віктор Васильович

ВАЛЕНТНІ ТА КООРДИНАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ІОНІВ ХРОМУ В ПРОЦЕСІ
ФОРМУВАННЯ ХРОМ(III)ОКСИДНОЇ ФАЗИ НА ПОВЕРХНІ SiO_2

02.00.18 - хімія, фізика ⁴ та технологія поверхні

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні НАН України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук
Плюто Юрій Володимирович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Шерстюк Валентин Петрович
кандидат хімічних наук
Білецький Іван Платонович

Провідна організація - Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України

Захист відбудеться "17" листопада 1994 р.
о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.016.62.01
в МНТК "Хімія поверхні" НАН України за адресою: 252022, Київ,
проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту хімії
поверхні НАН України, 252022, Київ, проспект Науки, 31.

Автореферат розіслано "14" жовтня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Приходько Г.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кремнеземи з нанесеною хромоксидною фазою (Cr/SiO_2) широко використовуються як каталізатори промислово важливих процесів, таких як полімеризація етилену (фірма "Phillips", США), селективне окислення ароматичних вуглеводнів (фірма "Contract Catalysts", Великобританія), дегідратація спиртів (фірма "Idemitsu Kosan Co., Ltd", Японія) тощо.

Системи Cr/SiO_2 є предметом інтенсивного вивчення протягом багатьох років. Останнім часом велика увага приділяється розробці нових способів їх синтезу, зокрема методу хімічного газофазного осадження. Дослідження в цій галузі проводяться в Санкт-Петербурзькому технологічному інституті, в Дослідницькому центрі фірми "Phillips" (Оклахома, США), в Лабораторії неорганічної і аналітичної хімії Хельсінського університету (Фінляндія) та інших дослідницьких центрах.

Метод хімічного газофазного осадження оксохлориду хрому на поверхні дисперсного кремнезему на відміну від традиційних методів просочення, іонного обміну, співосадження тощо, дозволяє, по-перше, отримати хромоксидний шар з більш однорідною структурою, по-друге, зберегти фізико-хімічні властивості носія (наприклад, питому поверхню), і, по-третє, в широких межах змінювати концентрацію нанесених на поверхню кремнезему іонів хрому.

При створенні наукових засад синтезу систем Cr/SiO_2 методом хімічного газофазного осадження CrO_2Cl_2 головним є з'ясування механізму формування нанесеного шару оксиду хрому і насамперед валентних та координаційних перетворень іонів хрому, які його супроводжують. Тому дисертаційна робота присвячена дослідженню зазначених перетворень іонів хрому в процесі формування хром(III)оксидної фази на поверхні SiO_2 , вивченню структури вказаної фази, характеру її розподілу по поверхні носія, а також залежності окислювально-відновлювальних властивостей іонів хрому від ступеня їх агрегації на поверхні. Як носій в роботі використовувався непористий високодисперсний кремнезем, для якого характерна висока ступінь чистоти, термічна і хімічна стабільність, геометрична однорідність його поверхні. Хімія поверхні високодисперсного пірогенного кремнезему вивчена в достатній мірі,

що робить його зручною моделлю для з'ясування зазначених питань.

Метою даної роботи є:

1) Вивчення механізму формування хромоксидної фази на поверхні дисперсного кремнезему при хімічному газофазному осадженні CrO_2Cl_2 .

2) З'ясування впливу концентраційного фактору на структуру нанесеної хромоксидної фази.

3) Вивчення особливостей координаційного стану іонів хрому в поверхневому шарі пірогенного кремнезему шляхом їх зондування електронодонорними і електроакцепторними молекулами.

4) Вивчення особливостей окислювально - відновлювальних процесів за участю іонів хрому на поверхні кремнезему з "субмоно-", "моно-" та "полішаровим" покриттям хромоксидною фазою.

Наукова новизна полягає в тому, що вперше

1. Вивчено механізм нарощування хром(III)оксидної фази на поверхні SiO_2 при хімічному газофазному осадженні CrO_2Cl_2 .

2. З'ясовано характер зв'язування хром(III)оксидних асоціатів з поверхнею кремнеземного носія.

3. Виявлено особливості валентного і координаційного стану іонів Cr(V) та Cr(III) в складі хромоксидного "субмоно-", "моно-" та "полішару" на поверхні системи Cr/SiO_2 , синтезованої методом хімічного газофазного осадження CrO_2Cl_2 .

4. Встановлено вплив координаційного оточення іонів Cr(V) та Cr(III) в складі хромоксидного шару на характер їх взаємодії з електронодонорними і електроакцепторними молекулами.

5. Виявлено вплив смуг розсіювання 01в електронів носія на РФЕ спектр системи Cr/SiO_2 в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ електронів і запропоновано підхід до врахування цього впливу при обробці рентгенівських фотоелектронних спектрів кремнезему з "моношаровим" покриттям його поверхні хромоксидною фазою.

Практична цінність роботи. Результати дисертаційної роботи знайдуть використання при реалізації способів синтезу пірогенного кремнезему, що містить хром(III), які суттєво не змінюють дисперсність і структуру носія, та при здійсненні цілеспрямованого синтезу системи Cr/SiO_2 із заданою структурою хром(III)оксидної фази.

Апробація роботи. Основні результати дисертації у вигляді

стендових доповідей представлено та обговорено на Європейській конференції по застосуванню аналізу поверхні і розподілу фаз - ЕСASIA'91 (Будапешт, 1991 р.) і XIII Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992 р.). Результати роботи також представлені у вигляді тез на Міжнародному симпозиумі з хімії нанесених реагентів (Йорк, 1991 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 10 публікаціях, в тому числі в 6 статтях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, огляду літератури (глава I), п'яти глав і висновків. Робота викладена на 125 сторінках машинописного тексту, містить 4 таблиці, 18 рисунків і бібліографію з 122 найменувань.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Запропонований механізм нарощування хром(III)оксидного шару на поверхні системи Cr/SiO₂ при хімічному газофазному осадженні оксихлориду хрому, який включає реакцію молекул CrO₂Cl₂ з силанольними групами та з парами координаційно - ненасичених іонів Cr³⁺ та O²⁻.

2. Встановлену залежність координаційного стану іонів хрому, які утворюються після відновлювальної обробки системи Cr(VI)/SiO₂, від їх концентрації в зразках, синтезованих методом хімічного газофазного осадження.

3. Дані про існування тетраедричного координаційного оточення іонів Cr(III) в складі хром(III)оксидного "субмоношару" на поверхні SiO₂ та можливість реокислення вказаних іонів молекулярним киснем при кімнатній температурі.

4. Методику обробки РФЕ спектрів зразків кремнезему, що містить хром, яка враховує вплив смуг розсіювання 01s електронів на РФЕ спектр в області енергій зв'язку Cr2р електронів.

СТИСЛИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

В першій главі ("Вплив умов синтезу на структурний та координаційний стан іонів хрому(III) в кремнеземах, що містять хром (літературний огляд") приведено дані про існуючі способи синтезу дисперсних кремнеземів, що містять хром(III), проаналізовано

залежність структури нанесеної хром(III)оксидної фази на поверхні кремнезему від способу її отримання і від вмісту хрому в зразках, а також проведено аналіз залежності координаційного стану іонів Cr(III) від вказаних факторів.

В другій главі ("Методика експерименту") описуються устаткування, реактиви, методики та прилади, що використовуються в роботі.

Як носій використовували непористий пірогенний кремнезем з питомою поверхнею $S_{\text{пит}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$ і $S_{\text{пит}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$.

Як модифікатор використовувався синтезований і очищений оксохлорид хрому.

Синтез системи Cr/SiO₂ здійснювали із застосуванням вакуумного обладнання, конструкція якого дозволяла проводити всі види обробки (дегідратацію, модифікування, обробку паром води, відновлення тощо) без контакту зразків з атмосферою.

Концентрацію іонів шестивалентного хрому у зразках Cr/SiO₂ визначали методом йодометричного титрування. Концентрацію іонів трьохвалентного хрому визначали колориметричним методом із застосуванням діфенілкарбазиду. Вимірювання виконували фотоелектроколориметром "КФК-2". Хром(III) в зразках кремнезему окислювали до шестивалентного стану шляхом їх спікання із сумішшю карбонату натрію і оксиду магнію.

Для вивчення валентного і координаційного стану іонів хрому на поверхні дисперсного кремнезему використовували метод електронної спектроскопії дифузного відбиття (ЕСДВ). Спектри реєстрували спектрофотометром "Specord-M 40" у діапазоні довжин хвиль 200-900 нм.

Для визначення валентного стану іонів хрому і симетрії їх координаційного оточення на поверхні дисперсного кремнезему застосовували метод ЕПР. Спектри реєстрували при кімнатній температурі і температурі рідкого азоту на спектрометрі "SE/X-2543" ($\lambda = 3,2 \text{ см}$), сполученому з мікрокомп'ютером "ДВК".

Контроль за хімічними реакціями на поверхні дисперсного носія здійснювали методом ІЧ-спектроскопії за змінами інтегральної інтенсивності смуги поглинання валентних коливань ізольованих сіланольних груп ($\nu = 3750 \text{ см}^{-1}$). Спектри реєстрували на спектрофотометрі "Perkin-Elmer - 325" у діапазоні 3800-2800 см^{-1} .

При вивченні характеру зв'язування іонів хрому з поверхнею носія, їх координаційного та валентного стану, а також структури нанесеної фази винятково перспективним виявився метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Фотоелектронні спектри реєструвались на приладі ESCA-3 (випромінення збудження $AlK_{\alpha_{1,2}}$, $E = 1486,6$ eV), сполученим з мікрокомп'ютером IBM PC AT. Остаточний тиск в камері спектрометра становив 10^{-6} Па. Спектри калібрувались відносно положення лінії $C1s$ електронів ($E = 285,0$ eV).

Третя глава ("Валентні та координаційні перетворення іонів хрому в складі хромоксидного "суомоношару" на поверхні системи CrO_x/SiO_2 ") присвячена вивченню валентних і координаційних перетворень іонів хрому при відновлювальних обробках систем CrO_3/SiO_2 з "суомоношаровим" покриттям хром(VI)оксидною фазою.

Зразки синтезували хімічним газофазним осадженням оксохлориду хрому на поверхні SiO_2 , дегідратованій при 1073 К. Шляхом вибору тривалості контакту парів CrO_2Cl_2 з поверхнею кремнезему досягали часткового заміщення структурних гідроксильних груп поверхні на хлорхромільні $\equiv Si-O-CrO_2Cl$. В результаті використання такого підходу отримували зразки кремнезему з привитими хлорхромільними групами, які рівномірно розподілені по поверхні носія. Видалення хлору, що знаходиться на поверхні кремнезему в складі привитих хлорхромільних груп, здійснювали обробкою зразків паром води ($P/P_S=0,75$) при кімнатній температурі з наступним їх вакуумуванням при температурі реакції 423 К.

Нами знайдено, що відновлювальна обробка цих зразків при температурі 1173 К в вакуумі призводить до утворення на поверхні кремнезему іонів $Cr(III)$ в тетраедричному координаційному оточенні. Про це свідчать смуги 16800 , 26000 та 31000 cm^{-1} (рис.1), які згідно з діаграмою енергетичних рівнів іонів d^3 в тетраедричному полі були віднесені нами до переходів ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2(F)$, ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1(P)$ та ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2(F)$.

Знайдений координаційний стан іонів $Cr(III)$ в поверхневому шарі пірогенного кремнезему був підтвержений нами методами ЕСДВ та ЕПР шляхом зондування цих іонів електронодонорними і електроноакцепторними молекулами, зокрема молекулами води та кисню. Було встановлено, що після контакту зразків кремнезему, який

містить ізольовані іони Cr(III) в тетраедричному координаційному оточенні, з парю води при кімнатній температурі в спектрі ЕПР при температурі рідкого азоту присутній сигнал з g -фактором приблизно 4. Вказаний сигнал відповідає ізольованим іонам Cr(III) в октаедричному координаційному оточенні, тобто молекули води добудовують координаційну сферу тетраедрично координованих іонів Cr(III) до октаедру.

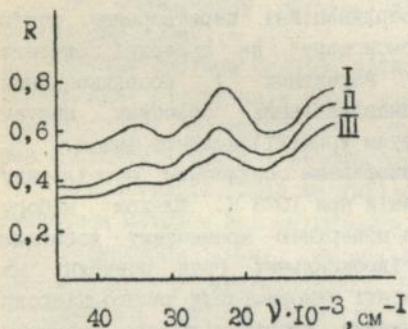


Рис.1. Електронні спектри дифузного відбиття зразків після термічної обробки системи CrO₃/SiO₂ в вакуумі при 1173 К протягом 1 години (концентрації хрому: I - 0,09 % ваг.; II - 0,15 % ваг.; III - 0,29 % ваг.).

Контакт відновлених зразків з киснем при кімнатній температурі призводить до появи в спектрах ЕСДВ та ЕПР смуг іонів хрому вищих ступенів окислення. Протікання процесу реокислення іонів Cr(III) при кімнатній температурі ми пов'язуємо з їх тетраедричним координаційним оточенням.

Слід відзначити, що після відновлювальної обробки системи CrO₃/SiO₂ на поверхні кремнезему присутні також іони Cr(V) в аксіально-викривленій тетраедричній координації (Cr_{C3v}(V)) (сигнали в спектрі ЕПР з $g_{\perp}=1,973$ та $g_{\parallel}=1,914$), іони Cr(V) в ромбічно-викривленій тетраедричній координації (Cr_{C2v}(V)) ($g_{xx}=1,983$, $g_{yy}=1,979$ та $g_{zz}=1,940$) та незначна кількість іонів Cr(V) в квадратно-пірамідальній координації (Cr_{C4v}(V)) ($g_{\perp}=1,976$ та $g_{\parallel}=1,944$). Іони Cr_{C4v}(V) та Cr_{C2v}(V) стабільні в присутності молекул води, в той час як Cr_{C3v}(V) диспропорціонують на Cr(VI) та -Cr(III).

Координаційні та валентні перетворення іонів хрому при відновлювальних обробках кремнезему з "субмоношаровим" покриттям

хром(VI)оксидною фазою, а також їх взаємодії з молекулами води та кисню зведені в таблиці I.

Таблиця I.

Валентний стан іонів хрому та симетрія їх координаційного оточення на поверхні системи Cr/SiO₂ з "субмоношаровим" покриттям хромоксидною фазою: I - система CrO₃/SiO₂; II - зразок після відновлювальної обробки при 1173 К протягом 1 години у вакуумі; III - відновлений зразок після взаємодії з паром води при 300 К; IV - відновлений зразок після взаємодії з осушеним киснем, тиск якого складав 10⁵ Па при 300 К.

I	II	III	IV
Cr(VI)	Cr _{C_{3v}} (V)	Cr(VI)	Cr(VI)
Cr _{C_{4v}} (V)	Cr _{C_{4v}} (V)	Cr _{C_{4v}} (V)	Cr _{C_{3v}} (V)
	Cr _{C_{2v}} (V)	Cr _{C_{2v}} (V)	Cr _{C_{4v}} (V)
	Cr _{Td} (III)	Cr _{Oh} (III)	Cr _{C_{2v}} (V)

В четвертій главі ("Валентні та координаційні перетворення іонів хрому в складі хромоксидного "моно-" та "полішару" на поверхні системи CrO_x/SiO₂") вивчено валентні і координаційні перетворення іонів хрому при відновлювальних обробках кремнезему з "моно-" та "полішаровим" покриттям хром(VI)оксидною фазою.

Нами встановлено, що в результаті відновлювальної обробки вказаних зразків (на відміну від зразків з "субмоношаровим" покриттям поверхні хром(VI)оксидною фазою) утворюються іони Cr(III), для яких характерне викривлено - октаедричне координаційне оточення. Про це свідчать смуги 16180, 21100 та 34300 см⁻¹ (рис.2), які відповідають переходам $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ та $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$.

При адсорбції молекул води відбувається зняття викривлення октаедричного координаційного оточення іонів Cr(III), про що свідчить зсув смуги 21100 см⁻¹ до 21500 см⁻¹ (рис.2).

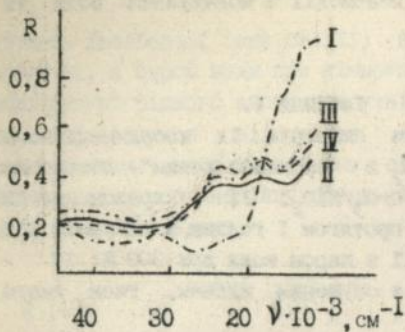


Рис.2. Електронні спектри дифуз-ного відбиття зразка кремнезему: I - який містить на поверхні іони Cr(VI); II - після термічної обробки в вакуумі при 1170 К протягом 1 години; III - після взаємодії з парами H₂O при кімнатній температурі; IV - після повторної відновлювальної обробки.

Додамо, що отриманий результат узгоджується з літературними даними про знаходження на поверхні кремнезему іонів Cr(III) в викривлено - октаедричному і квадратно - пірамідальному координаційному оточенні та можливість побудови їх координаційної сфери до октаедра.

Нами виявлено, що після відновлювальної обробки на поверхні зразків кремнезему з "моно-" та "полішаровим" покриттям оксидом хрому (як і у випадку зразків з "субмоношаровим" покриттям) присутні також іони Cr(V). Їх відносна кількість зменшується із зростанням концентрації хрому в зразках. Так, якщо для зразків з концентрацією хрому 0,3 % ваг. вона складає 40 %, то для 2,7 % ваг. лише 10 % від загальної кількості іонів хрому.

Структура хром(III)оксидного "моно-" та "полішару", який утворюється на поверхні системи CrO₃/SiO₂ після відновлювальної обробки, вивчалась нами методами ЕПР та ЕСДВ.

В спектрах ЕПР таких зразків знайдена широка смуга (ΔH 1200 Гс) з g-фактором в районі 2, яка обумовлена октаедрично - координованими іонами Cr(III) у складі хром(III)оксидної фази. Її утворення може бути підтверджено в результаті розрахунку параметру міжелектронного відштовхування іонів Cr(III) у складі цієї фази.

Для іонів Cr³⁺ в октаедричній координації величину цього параметру знаходять за формулою:

$$B = \frac{\delta E}{15} \cdot \frac{(\Delta - \delta E)}{(0,8\Delta - \delta E)}$$

де $\Delta = IODq$ - положення першої смуги в спектрі (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$); δE - різниця між положеннями першої та другої (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$) смуг.

Величина B , знайдена виходячи з положення відповідних смуг у спектрі ЕСДВ (рис.2), складає 503 см^{-1} . Вона свідчить про присутність на поверхні кремнезему хромоксидної фази, яка має аморфну структуру (значення B для кристалічного $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ складає 445 см^{-1}).

На основі даних хімічного аналізу та ІЧ - спектроскопії було знайдено ступінь зв'язування іонів хрому з поверхнею кремнезему. Ця величина відповідає відношенню кількості хрому, який безпосередньо зв'язаний з поверхнею SiO_2 за рахунок зв'язків $\equiv\text{Si-O-Cr}$, до загальної кількості хрому в зразку. Встановлено, що для зразків з "моношаровим" покриттям хромоксидною фазою, ступінь зв'язування складає близько 5 %.

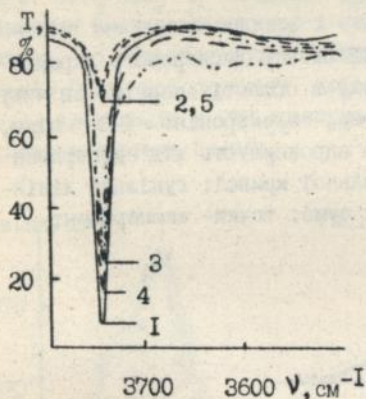


Рис.3. ІЧ-спектри дисперсного кремнезему: 1- вакуумованого при 1073 К протягом 1 години; 2- після реакції з CrO_2Cl_2 при 423 К протягом 0,5 години; 3- зразок 2, оброблений парами води при 300 К протягом 0,5 години і дегідратований при 423 К в вакуумі; 4 - зразок 3 після термічної обробки в вакуумі при 1073 К протягом 1 години; 5- зразок 4 після реакції з CrO_2Cl_2 .

На рис.3 зображено ІЧ-спектр зразка кремнезему з моношаровим покриттям хром(III)оксидною фазою (крива 4). Він свідчить, що на поверхні такого зразка присутня значна кількість вільних силанольних груп. Встановлено, що вони можуть знову вступати в реакцію з CrO_2Cl_2 (крива 5), результатом чого є збільшення концентрації хрому на поверхні носія.

П'ята глава ("Вивчення методом РФЕС характеру зв'язування хромоксидного "моно-" та "полішару" з поверхнею SiO_2 ") присвячена вивченню методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

структури хром(III)оксидного шару, характеру його зв'язування з поверхнею кремнезему, а також валентного стану іонів хрому на поверхні SiO_2 .

У випадку вивчення системи Cr(VI)/SiO_2 з малою концентрацією хрому інтенсивність сигналу від $\text{Cr}2p$ електронів знаходиться практично на рівні шумів і для збільшення відношення сигнал/шум необхідно виконувати десятки накопичень сигналу. Встановлено, що коли зразок довго перебуває під дією рентгенівського випромінювання, спостерігається відновлення хрому(VI). Тому інтерпретація отриманих результатів потребує врахування протікання цього процесу.

Нами встановлена особливість вивчення характеру зв'язування нанесених іонів хрому з поверхнею носія, що обумовлена присутністю в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ електронів піку розсіювання $\text{O}1s$ електронів, і запропоновано підхід до урахування їх вкладу у РФЕ спектр системи Cr/SiO_2 . Цей підхід може бути проілюстрований на прикладі зразку кремнезему з концентрацією 1,81 % ваг. хрому (рис. 4).

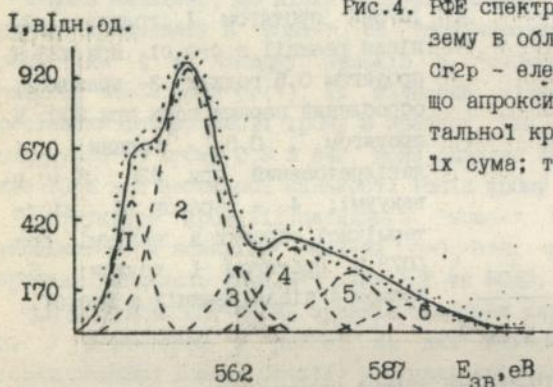


Рис.4. РФЕ спектр дисперсного кремнезему в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ - електронів: 1-6- піки, що апроксимують хід експериментальної кривої; суцільна лінія- їх сума; точки- експеримент.

Експериментальний спектр був апроксимований нами шістьма піками, параметри яких наведені в таблиці 2. На нашу думку, ці піки пов'язані з втратою кінетичної енергії $\text{O}1s$ електронів на утворення "поверхневих" і "об'ємних" плазмонів і зміщені відповідно на 0-12 еВ і 13-70 еВ по відношенню до енергії зв'язку $\text{O}1s$ електронів, яка дорівнює 533,7 еВ.

Таблиця 2.

Параметри піків, які апроксимують експериментальний фотоелектронний спектр високодисперсного пірогенного кремнезему ($S_{\text{пит.}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$).

Параметр	Піки					
	1	2	3	4	5	6
Взаємне розташування піків, еВ	-8,65	0	7,89	16,48	25,90	36,49
НПШП*, еВ	5,8	10,5	7,0	9,0	11,0	13,0
Співвідношення інтенсивностей	0,50	1,0	0,22	0,31	0,21	0,09

НПШП* - напівширина піка на половині висоти.

На рис. 5 зображено рентгенівський фотоелектронний спектр зразка $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ електронів. Порівняння вказаного спектру і спектру дисперсного носія (рис.4) свідчить, що інтенсивності ліній $\text{Cr}2p$ електронів і піків 4-6 близькі. Отже, щоб отримати коректні параметри ліній $\text{Cr}2p_{3/2}$ і $\text{Cr}2p_{1/2}$ електронів в РФЕ спектрах, необхідно відняти сигнал носія із спектру системи Cr/SiO_2 .

I, відн. од.

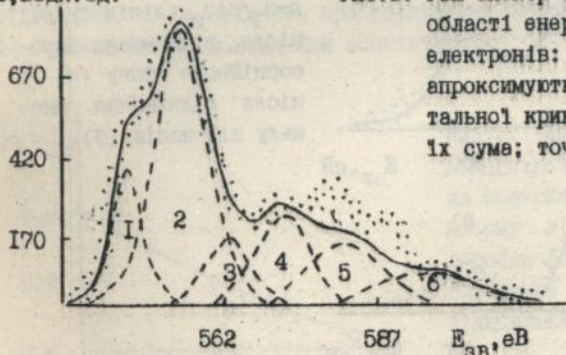


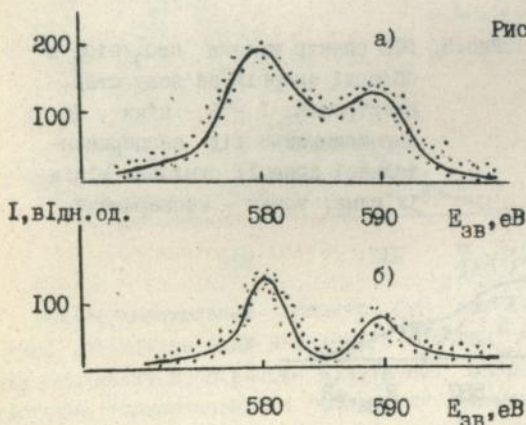
Рис.5. РФЕ спектр зразка $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ електронів: 1 - 6 - піки, що апроксимують хід експериментальної кривої; суцільна лінія - їх сума; точки - експеримент.

Слід відзначити, що така процедура буде коректна за умови

незмінності положення смуг розсіювання 0тв електронів, їх напівширини і співвідношення висот при модифікуванні поверхні кремнезему. Дослідження фотоелектронних спектрів системи WO_3/SiO_2 , яка на відміну від системи Cr/SiO_2 не має в зазначеній області спектру сигналів від нанесеної фази, підтвердило знайдений для немодифікованого кремнезему взаємозв'язок параметрів піків (таблиця 2).

Спектри ліній $\text{Cr}2p_{3/2}$ і $\text{Cr}2p_{1/2}$ до і після проведення процедури віднімання зображені на рис. 6а і 6б, відповідно. Видно, що положення смуг практично не змінюється і дорівнює, відповідно, 578,3 і 588,0 еВ. Навпаки, напівширина ліній зменшується майже в два рази і становить 4,0 і 4,4 еВ. Порівняння рис. 6а і 6б свідчить про те, що без віднімання сигналу носія значення інтегральних інтенсивностей вказаних смуг, які використовуються при проведенні кількісних розрахунків, будуть завищеними. Це має виключно важливе значення при дослідженні системи $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ з малою концентрацією іонів хрому, коли інтенсивності $\text{Cr}2p$ ліній і сигналів від носія майже однакові. У випадку великих концентрацій іонів хрому на поверхні кремнезему вплив сигналу від носія на параметри ліній буде не такий помітний.

I, в.ідн.од.



Методом РХЕС був оцінений розмір хром(III)оксидних асоціатів, які утворюються в поверхневому шарі дисперсного кремнезему після

відновлювальної обробки зразків Cr(VI)/SiO_2 , синтезованих методом хімічного газофазного осадження CrO_2Cl_2 на поверхні SiO_2 . Показано, що у випадку "моношарового" покриття поверхні кремнезему хром(III) оксидною фазою розмір хромоксидних асоціатів в напрямку, перпендикулярному поверхні носія, не перевищує довжини виходу $\text{Cr}2p$ електронів із Cr_2O_3 , тобто не перевищує 1,2 нм.

Шоста глава ("Закономірності формування хром(III)оксидної фази на поверхні SiO_2 при хімічному газофазному осадженні") містить результати вивчення процесу формування хром(III)оксидного шару на поверхні дисперсного кремнезему при багаторазовій почерговій обробці за схемою: хімічне газофазне осадження CrO_2Cl_2 на поверхні SiO_2 - відновлювальна обробка. Відновлювальна обробка полягала в термічній обробці зразків $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ у струмені водню та наступній термічній обробці в вакуумі.

Нами було виявлено, що на поверхні кремнезему, який містить асоціати хрому(III), присутні також вільні силанольні групи. Встановлено, що вони не екрануються нанесеною хром(III)оксидною фазою і є можливість її нарощування шляхом почергової обробки поверхні SiO_2 за схемою: хімічне газофазне осадження CrO_2Cl_2 - відновлювальна обробка.

Збільшення циклів обробки призводить до підвищення концентрації хрому(III) в зразках (таблиця 3) і супроводжується зменшенням концентрації ізольованих силанольних груп на поверхні носія (рис.7). Це свідчить про збільшення ступеню покриття поверхні SiO_2 привитими хромоксидними асоціатами.

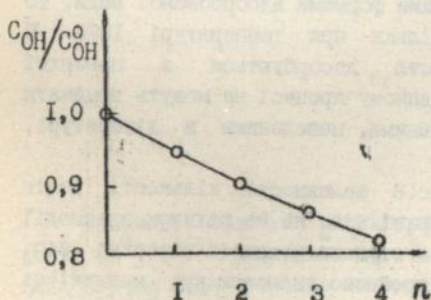


Рис.7. Залежність відносної концентрації силанольних груп на поверхні пірогенного кремнезему від кількості циклів обробки (n) за схемою: хімічне газофазне осадження CrO_2Cl_2 - відновлювальна обробка.

Звертає на себе увагу той факт, що хоча з кожним наступним

циклом обробки концентрація силанольних груп зменшується, кількість хрому (ΔC_{Cr}), що прививається за один цикл, навпаки, збільшується (таблиця 3). Це свідчить про те, що на поверхні SiO_2 поряд з силанольними групами присутні інші активні центри, які взаємодіють з молекулами оксохлориду хрому.

Таблиця 3.

Залежність концентрації хрому на поверхні кремнезему від кількості циклів обробки за схемою: хімічне газофазне осадження CrO_2Cl_2 - відновлювальна обробка.

№ циклу Концентрація	1	2	3	4
C_{Cr} , мм/г	0,142	0,326	0,528	0,772
ΔC_{Cr} , мм/г	0,142	0,184	0,202	0,244

C_{Cr} - загальна концентрація хрому в зразку; ΔC_{Cr} - кількість хрому, що додається за один цикл обробки.

В літературі є дані про можливість взаємодії CrO_2Cl_2 з групами $\equiv Si-O-Si \equiv$ на поверхні дисперсного кремнезему. Ми не заперечуємо можливості протікання вказаного процесу, але він не може бути головною причиною зростання ΔC_{Cr} з кожним наступним циклом обробки, оскільки навряд чи кількість силанольних зв'язків зростає із збільшенням покриття поверхні кремнезему хромоксидною фазою.

Щодо взаємодії CrO_2Cl_2 з різними формами адсорбованої води, то її не слід брати до уваги, оскільки при температурі 1073 К зазначені молекули води повністю десорбуються з поверхні кремнезему. З тієї ж причини у згаданому процесі не можуть приймати участь групи $Cr-OH$, які згідно з даними, наведеними в літературі, руйнуються вже при 673 К.

На основі представленої на рис.8 залежності кількості іонів хрому (C_{Cr}^*), які додаються до поверхні SiO_2 не за рахунок взаємодії CrO_2Cl_2 з силанольними групами, від ступеню покриття поверхні SiO_2 нанесеною хромоксидною фазою (θ) зроблено висновок про можливість взаємодії молекул оксохлориду хрому з привитими хром(III)оксидними асоціатами.

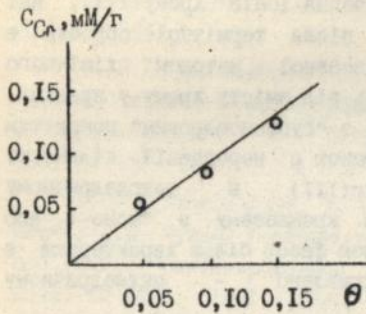
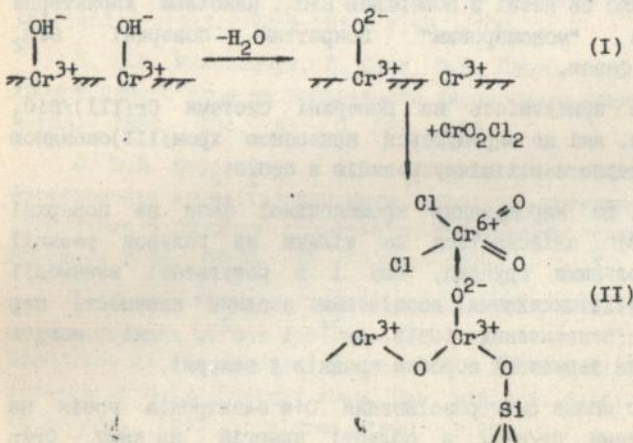


Рис.8. Вплив ступеню покриття поверхні кремнезему хром(III)оксидними асоціатами на кількість хрому(VI), який прививається не за рахунок гідроксильних груп (за один цикл обробки).

Міцне зв'язування CrO_2Cl_2 з кремнеземом, який містить привиті хром(III)оксидні асоціати, зумовлене, на нашу думку, присутністю на його поверхні після термічної обробки зразків у вакуумі пар координаційно-ненасичених іонів Cr^{3+} і O^{2-} . Їх утворення в результаті конденсації груп Cr-OH , а також взаємодія з CrO_2Cl_2 схематично виглядає так:



Взаємодія молекул оксохлориду хрому із зазначеними парами іонів Cr^{3+} і O^{2-} призводить до утворення комплексів (II), гідроліз яких парами води протікає аналогічно гідролізу хлорхромільних груп SiOCrO_2Cl . Це обумовлює нарощування хромоксидної фази не тільки за рахунок взаємодії CrO_2Cl_2 з силанольними групами, а і внаслідок міцного зв'язування CrO_2Cl_2 з привитими хром(III)оксидними асоціатами.

ВИСНОВКИ

1. Знайдено, що координаційне оточення іонів хрому(III), які утворюються на поверхні кремнезему після термічної обробки в вакуумі системи Cr(VI)/SiO_2 , синтезованої методом хімічного газозного осадження CrO_2Cl_2 , залежить від вмісту хрому у зразках.

Встановлено, що у випадку зразків з "субмоношаровим" покриттям поверхні кремнезему хром(VI)оксидною фазою в переважній кількості утворюються ізольовані іони Cr(III) в тетраедричному координаційному оточенні. Для зразків кремнезему з "моно-" або "полішаровим" покриттям хром(VI)оксидною фазою більш характерним є утворення іонів Cr(III) в викривлено - октаедричному координаційному оточенні.

2. Виявлена можливість протікання при кімнатній температурі процесу реокислення молекулярним киснем іонів хрому(III) в тетраедричному координаційному оточенні, які знаходяться на поверхні SiO_2 .

3. Встановлено, що в процесі відновлювальної обробки системи $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ утворення асоціатів хрому(III), які мають аморфну структуру і хімічно зв'язані з поверхнею SiO_2 , найбільш характерне для зразків з "моношаровим" покриттям поверхні SiO_2 хром(VI)оксидною фазою.

4. Доведена присутність на поверхні системи Cr(III)/SiO_2 силанольних груп, які не екрануються нанесеною хром(III)оксидною фазою і можуть вступати в хімічну реакцію з CrO_2Cl_2 .

5. Знайдено, що нарощування хромоксидної фази на поверхні системи Cr(III)/SiO_2 здійснюється не тільки за рахунок реакції CrO_2Cl_2 з силанольними групами, але і в результаті взаємодії CrO_2Cl_2 з хром(III)оксидними асоціатами завдяки наявності пар координаційно - ненасичених іонів Cr^{3+} і O^{2-} , які можуть утворюватися після термічної обробки зразків у вакуумі.

6. Визначено вплив смуг розсіювання O^{1s} електронів носія на РФЕ спектр системи Cr/SiO_2 в області енергій зв'язку $\text{Cr}2p$ електронів. Запропоновано новий підхід до урахування цього впливу при обробці рентгенівських фотоелектронних спектрів зразків кремнезему з "моношаровим" покриттям хромоксидною фазою.

Основний зміст дисертаційної роботи викладено в таких публікаціях:

1. В.В. Миколайчук, А.В. Исаров, Ю.В. Плютю, А.А. Чуйко. Особенности изменений координационной сферы хрома на поверхности дисперсного кремнезема.- Теор. и эксперим. химия.- 1991.- Т27,- №6.- С.726 - 729.

2. В.В. Миколайчук, Е. Стох, И.В. Бабич, А.В. Исаров, Ю.В. Плютю, А.А. Чуйко. Особенности исследования методом РЭС системы $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, синтезированной химическим газофазным осаждением. - Докл. АН СССР.- 1991.- Т320,- №6.- С.1408 - 1412.

3. В.В. Миколайчук, В.В. Тесленко, А.В. Исаров, Ю.В. Плютю, А.А. Чуйко. Влияние поверхности носителя на превращения ионов хрома в системе Cr/SiO_2 . - Теор. и эксперим. химия.- 1992.- Т28,- №4.- С.372 - 377.

4. V. Mikolaichuk, J. Stoch, I. Babich, A. Isarov, Yu. Plyuto, A. Chuiko. XPS study of the supported $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ system: elimination of the oxide-support contribution from the $\text{Cr}2p$ band.- Surf. and Int. Anal.- 1993.- V20,- N1.- P.99 - 100.

5. В.В. Миколайчук, Е. Стох, Ю.В. Плютю, А.А. Чуйко. Структура хромоксидного слоя на поверхности дисперсного кремнезема.- Кинет. и катал.- 1993.- Т34,- №3.- С. 527 - 530.

6. В.В. Миколайчук, А.В. Исаров, Ю.В. Плютю, А.А. Чуйко. Формирование хром(III)оксидного слоя на поверхности пирогенного кремнезема в процессе газофазного химического осаждения.- Докл. АН России.- 1993.- Т330,- №1,- С. 64 - 66.

7. Yu.V. Plyuto, A.V. Isarov, V.V. Mikolaichuk. Chromium oxide layer on the amorphous silica substrate: the influence of structure on the spectral properties.- Photochemical Conversion and Storage of Solar energy: Abst. Pap. 8th Int. Conf. (Palermo, Italy, 15-20 July, 1990).- Palermo, 1990.- P.273.

8. Yu.V. Plyuto, A.V. Isarov, N.V. Borisenko, V.V. Mikolaichuk, N.V. Nestyuk.- The structure of Cr(VI) oxide supported reagent for the oxidation of organic substances.- International Symposium on Supported Reagent Chemistry, 2-5 July, 1991 York, U.K.

9. V. Mikolaichuk, I. Babich, J. Stoch, A. Isarov, Yu. Plyuto,

A. Chuiko. XPS study of the supported $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ system: the influence of the carrier on the $\text{Cr}2p$ band parameters.- European Conference of Applications of Surface and Interface Analysis, 14-18 October, 1991, Budapest, Hungary.

Ю. В.В. Миколайчук, А.В. Исаров, Д.В. Плюто. Координационные соединения хрома в поверхностном слое дисперсного кремнезема.- В сб. тезисов докладов XII Украинской конференции по неорганическому синтезу. Ужгород, 1992, с. 163.



Підл. до друку 29.08.94.Формат 60x84/16,Офс.друк.Папір офс,
Ум.друк.арк. 0,8. Обл.-вид.арк. 1,0. Тираж 100 прим. Зам.82.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки АН України.
252011 м,Київ 11, вул. Панаса Мирного,26.

652053

454053

AB 31.084