

рН СРЕДЫ ВНУТРИ ПОР И ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ZrO_2-SiO_2 ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

Антонов Д.О.^{1*}, Молочников Л.С.², Ковалева Е.Г.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²⁾ Уральский Государственный Лесотехнический Университет, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: [roll.in.stove@gmail](mailto:roll.in.stove@gmail.com)

LOCAL pH VALUES FOR ZrO_2-SiO_2 BINARY XEROGELS BY EPR OF SPIN PROBES

Antonov D.O.^{1*}, Molochnikov L.S.², Kovaleva E.G.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²⁾ State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

In this paper, the changes in local pH values for ZrO_2-SiO_2 binary xerogels as compared to those for individuals ones and for external solution are widely discussed and interpreted.

Для катализа важную роль играет кислотность среды, но кислотность в растворе и внутри пор катализатора могут различаться. Причинами этих отличий может послужить как собственный заряд поверхности, так и изменение свойств воды, находящейся вблизи неё.

Целью работы является оценка различий рН среды в растворе и в порах и вблизи поверхности бинарного ксерогеля ZrO_2-SiO_2 методом спинового зонда.

Для исследования были выбраны индивидуальные диоксиды кремния и циркония и смешанные ксерогели с содержанием ZrO_2 11 и 42 мол. %. Образцы были синтезированы гидролизом металлоорганических прекурсоров в водно-аммиачной атмосфере по методике, описанной в работе [1].

В качестве зонда был использован рН - чувствительный нитроксильный радикал (НР), способный давать различные ЭПР спектры в протонированной и не протонированной формах. Метод ЭПР позволяет различать как параметры ЭПР спектра радикала в диффузионном слое вблизи поверхности, так и параметры ЭПР спектра радикала, находящегося на самой поверхности. Радикал, находящийся в диффузионном слое, позволяет оценить изменение рН среды внутри пор и вблизи поверхности твердофазной композиции.

Исследования проводились согласно методике описанной в работе [2]. По результатам исследований строились кривые титрования (рис. 1) в координатах $a, \%$ - изменение константы сверхтонкого взаимодействия радикала от рН внешнего раствора.

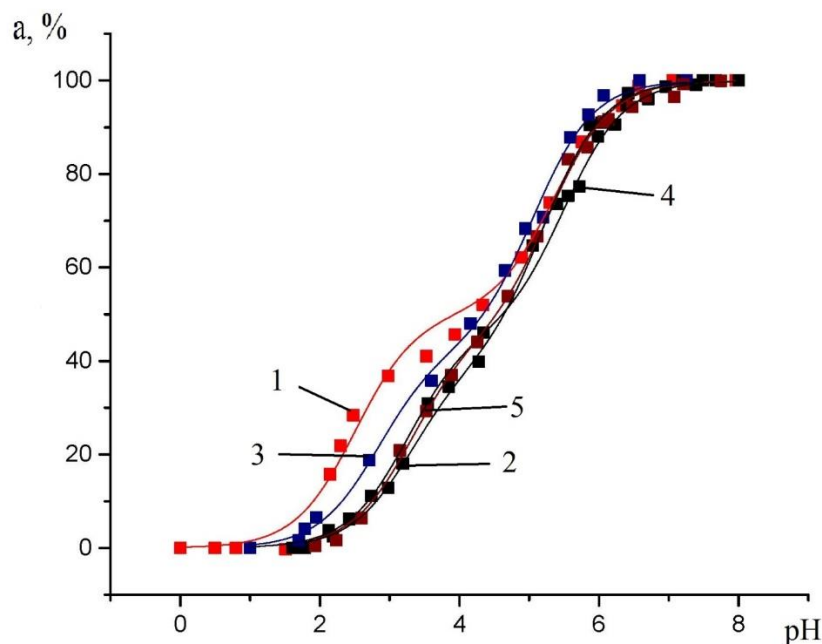


Рис.1. Кривые титрования быстро движущихся НР вблизи поверхности образца:
1- GP, 2-SiO₂, 3- ZrO₂, 4- ZrO₂-SiO₂-11%, 5- ZrO₂-SiO₂- 42%

Из графика титрования нитроксильного радикала, построенного по изотропному сигналу (рис 1) видно, что кривая титрования для образца чистого диоксида кремния заметно смещена вправо от градуировочной кривой в нижней части графика. Такое смещение показывает, что значение рН вблизи поверхности и внутри пор этого образца значительно выше чем в растворе.

Кривая титрования НР для образца ZrO₂ так же смещена вправо, но находится значительно ближе к градуировочной, кривые титрования для смешанных образцов ZrO₂-SiO₂ проходят между кривыми титрования для индивидуальных диоксидов. Из этого графика можно сделать вывод, что введение ZrO₂ кремнеземную матрицу снижает значение рН вблизи ее поверхности и внутри пор. Так же такое расположение кривых титрования для смешанных образцов говорит о том, что смешанная Zr-O-Si фаза не влияет на кислотность среды вблизи образца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-03-00641 и Минобразования РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/8.9.

1. Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О. и др., Журн. неорг. химии, 61, № 9, 1141–1148 (2016).
2. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Golovkina E.L., et al. Microporous and Mesoporous Materials. 203, 1-7 (2015).