

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. ЯРОСЛАВСКИЙ и А. В. КАРЯКИН

**ИЗМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОН
МИКРОПОРИСТОГО СТЕКЛА ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И АЗОТА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 V 1952)

Как известно, в структуре поверхности микропористых адсорбентов типа силикагеля присутствуют гидроксильные группы, которые, главным образом, определяют адсорбционную активность поверхности (1).

На примере микропористого стекла и аэрогеля кремнезема одним из нас (2) было показано, что эти активные группы ОН отчетливо проявляются в инфракрасном спектре, обуславливая собой узкую полосу поглощения с острым максимумом у $1,365 \cdot (7326 \text{ см}^{-1})$, соответствующую первому обертому основному валентного колебания атомов в невозмущенной связи О — Н.

Было установлено, кроме того, что полоса ОН весьма чувствительна к присутствию молекул воды и различных органических соединений, адсорбированных поверхностью из паров (3-5); уже небольшое количество адсорбированных молекул, полосы поглощения которых не проявляются в спектре, значительно снижает интенсивность полосы ОН, а при больших заполнениях последняя полностью исчезает, иногда оставляя вместо себя слабую, смещенную в длинноволновую область полосу*.

Исчезновение полосы поверхностных групп ОН и появление смещенной полосы поглощения служит спектральным проявлением взаимодействия любых адсорбированных молекул с активными поверхностными гидроксильными группами, которое в некоторых случаях осуществляется, по видимому, за счет образования водородных связей типа О — Н...О или О — Н...N. При этом ход изменения спектра отражает протекание процесса адсорбции.

В связи с этим представлялось интересным проследить изменения в инфракрасном спектре поглощения микропористого адсорбента при низкотемпературной адсорбции его поверхностью различных постоянных газов. Подобные экспериментальные исследования не представляли затруднений после того, как нами было обнаружено, что жидкий воздух при толщине слоя в несколько сантиметров хорошо прозрачен в области интересующего нас спектрального участка (рис. 1). Имеющиеся в спектре жидкого воздуха узкие полосы поглощения, обусловленные электронно-колебательными переходами в молекулах O_2 , не перекрывают полосы поглощения ОН микропористого стекла.

В качестве адсорбатов были выбраны кислород и азот, низкотемпературная адсорбция которых на силикагеле была хорошо изучена (7).

* Первая попытка применения инфракрасной спектроскопии к изучению явления адсорбции была осуществлена еще в 1940 г. А. Н. Терениным (6).

Пластика микропористого стекла * толщиной в 5 мм, помещенная в имеющий плоские стенки для прохода света отросток вакуумной установки, предварительно прокаливалась при температуре $+550^\circ$ в течение 3 час. в вакууме. Отросток затем опускался в прозрачный стакан с жид-

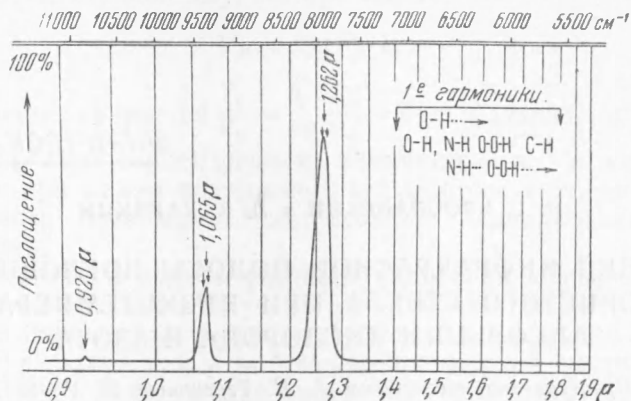


Рис. 1. Дифференциальная спектрограмма поглощения жидкого воздуха, находящегося в дьюаровском стакане с внутренним диаметром 30 мм

ким воздухом, который устанавливался на пути одного из двух пучков входной оптической части установки для получения дифференциальных инфракрасных спектров ⁽¹⁰⁾. Для исключения поглощения жидкого воз-

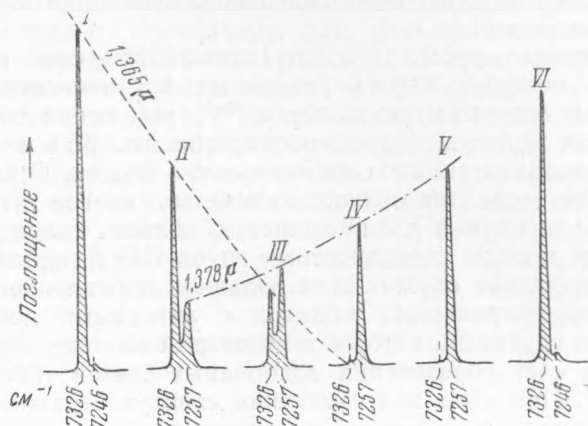


Рис. 2. Кривые поглощения пластины микропористого стекла, предварительно прокаленной в вакууме при $+550^\circ$ и затем охлажденной до -180° , I — до пуска азота; II — после пуска спустя 1 мин.; III — 10 мин.; IV — 20 мин.; V — 2 часа; VI — после нагревания пластины с адсорбированным азотом до $+20^\circ$

духа за счет производимого им небольшого рассеяния света во второй пучок был установлен такой же стакан с жидким воздухом, но без образца. Отросток через кран был соединен с припаянным к нему стеклянным баллоном, содержащим тщательно очищенный и высушенный азот или кислород при атмосферном давлении. Съемки спектров образца ми-

* Удельная поверхность $100 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 60 \AA , степень пористости 25% (по данным О. С. Молчановой ⁽⁸⁾ и С. П. Жданова ⁽⁹⁾).

кропористого стекла производились до открывания крана и после пуска газов в отросток через определенные малые промежутки времени.

На рис. 2 кривая I представляет спектр поглощения пластинки микропористого стекла, предварительно оттренированной в вакууме и затем помещенной в жидкий воздух до пуска азота. Понижение температуры до -180° приводит к сужению основной полосы поверхностных групп ОН, лежащей у $1,365 \mu$ (сдвига полосы не наблюдается) и к более отчетливому проявлению слабого побочного максимума у $1,380 \mu$, который в спектре образца, находящегося при комнатной температуре, накладываясь на основную полосу, приводит лишь к небольшой асимметрии контура последней.

Изменение спектра групп ОН во времени после впуска и адсорбции азота поверхностью микропористого стекла передается кривыми II, III, IV и V (рис. 2), полученными для того же образца. Из них следует, что основной пик поглощения $1,365 \mu$ постепенно уменьшается в интенсивности и полностью исчезает через 20—30 мин. с момента впуска газа. Интенсивность же побочного максимума $1,378 \mu$ (7257 см^{-1}) увеличивается со временем и достигает своего максимального значения после 2 час. нахождения образца в азоте под давлением в 1 атм. После устранения жидкого воздуха и достижения комнатной температуры спектральная картина сразу восстанавливается, что свидетельствует о десорбции азота с поверхности (кривая VI).

Иная картина наблюдается в случае адсорбции кислорода. Здесь сразу после открывания крана, соединяющего баллон с кислородом и отросток с образцом, происходит мгновенное исчезновение основного пика ОН и появление более «размытого», чем в случае азота, побочного максимума поглощения (рис. 3, II). Характерно также, что при переходе к комнатной температуре эта побочная полоса сохраняется (она лишь несколько расширена) и не восстанавливается основной пик, как это имело место при адсорбции азота. Прежний вид спектра восстанавливается лишь после нагревания образца микропористого стекла с адсорбированным кислородом до температуры $+150-200^{\circ}$ (кривая IV), причем, как и в случае азота, «восстановленный» после десорбции основной пик поглощения обладает меньшей интенсивностью.

Можно предположить, что основной максимум $1,365 \mu$ характеризует колебания в невозмущенных группах ОН поверхности, а смещенный в длинноволновую область спектра (за счет ослабления связи О—Н) и более «размытый» побочный максимум поглощения принадлежит гидроксильным группам поверхности, колебания в которых возмущены адсорбированными молекулами кислорода или азота.

Описанные выше изменения в спектре групп ОН поверхности микро-

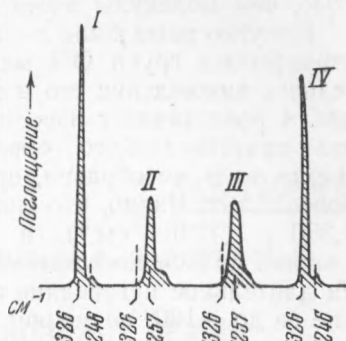


Рис. 3. Кривые поглощения пластинки микропористого стекла, предварительно оттренированной в вакууме и затем охлажденной до -180° . I — до пуска кислорода, II — спустя 0,5 мин. после открытия крана; III — после прогревания той же пластинки, содержащей кислород, до $+20^{\circ}$; IV — то же после прогревания до $+200^{\circ}$.

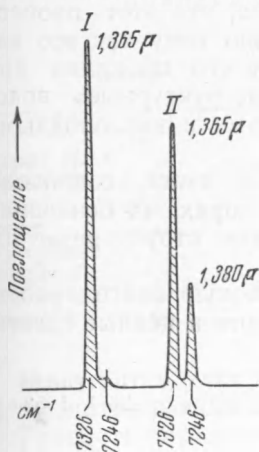


Рис. 4. Спектрограммы поглощения пластинки микропористого стекла, предварительно прокаленной при $+550^{\circ}$ в вакууме и находящейся в запаянной эвакуированной ампуле. I — получена сразу после отпайки ампулы, II — спустя более 2 лет после отпайки

пористого стекла указывают на то, что молекулы кислорода активнее взаимодействуют с адсорбентом и прочнее удерживаются его поверхностью, чем молекулы азота.

Попутно нами было замечено, что аналогичные изменения спектра поверхностных групп ОН микропористого стекла вызывает весьма длительное нахождение его в эвакуированной запаянной ампулке. Кривая I рис. 4 представляет известный уже спектр групп ОН исходного, только что приготовленного образца, микропористого стекла, а кривая II — спектр того же образца, пролежавшего в запаянной ампулке в течение более 2 лет. Видно, что сильно возросла интенсивность побочной полосы $1,380 \mu$ (7246 см^{-1}) и несколько уменьшилась в интенсивности главная полоса поглощения $1,365 \mu$ (7326 см^{-1}). Характерно также, что ни длительное нагревание ампулки при температуре $+550^\circ$, ни охлаждение ее до -180° не меняет спектральной картины (в случае охлаждения наблюдается лишь небольшое сужение обоих максимумов), что указывает на устойчивость нового состояния поверхности. Если же такой подвергнувшийся старению образец микропористого стекла вынести из ампулки, прокалить на воздухе и затем обычным способом ототренировать в вакууме, то его спектр становится прежним: почти исчезает побочная полоса $1,380 \mu$ и увеличивается интенсивность главного максимума поглощения $1,365 \mu$. Это восстановление спектра групп ОН подобно тому, как это имеет место при десорбции молекул кислорода и азота, а также при десорбции молекул воды и различных органических соединений, указывает на восстановление исходного состояния гидроксильных групп поверхности.

Описанное изменение спектра групп ОН микропористого стекла свидетельствует о том, что при старении стекла медленно идет процесс, результатом которого является возмущение колебаний в части свободных поверхностных гидроксильных групп. Возможно, что этот процесс заключается в уплотнении структуры стекла, подобно тому как это наблюдается при спекании пористого стекла во время его прокалики при температуре выше $+750^\circ$, когда возникают «внутриструктурные» водородные связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, образованные гидроксилами и кислородными мостиками поверхности (2).

При низкотемпературной адсорбции кислорода и азота, сопровождающейся капиллярной конденсацией кислорода в порах, на основании вышеизложенного можно предположить аналогичные структурные изменения микропористого стекла.

Авторы пользуются случаем выразить свою глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за внимание к настоящей работе и ценные советы.

Поступило
26 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936); Г. К. Бореско, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649 (1948). ² Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 24, 68 (1950). ³ Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 64, 885 (1949). ⁴ Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, № 3, 55 (1950). ⁵ Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неуймин, ДАН, 68, 341 (1949). ⁶ А. Н. Теренин, ЖФХ, 14, 1362 (1940). ⁷ В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ЖФХ, 25, 710 (1951); ДАН, 77, 77 (1951); K. Juza, E. Grasenick, Zs. f. Electrochem., 54, 149 (1950); P. H. Emmett, T. De-Witt, J. Am. Chem. Soc., 65, 1253 (1943). ⁸ О. С. Молчанова, И. В. Гребенников, ЖОХ, 12, 587 (1942); О. С. Молчанова, Природа, 4, 477 (1947). ⁹ С. П. Жданов, ДАН, 61, 853 (1948). ¹⁰ А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский, Acta Physicochim. URSS, 17, 240 (1942).