

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АДСОРБЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА АЭРОСИЛЕ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1979

Методом ИК спектроскопии изучен процесс адсорбции перекиси водорода на аэросиле. Показано, что при малых заполнениях поверхности адсорбция H_2O_2 приводит практически лишь к увеличению гидроксильного покрова кремнезема. Адсорбция малых количеств воды при более высоком давлении паров приводит к аналогичному результату.

Рис. 2, библиографических ссылок 12.

Как известно, перекись водорода является одним из основных промежуточных продуктов в окислительных процессах. В ряде случаев продукты ее низкотемпературного гетерогенного распада—радикалы $OH_{адс}$, могут выполнять роль разветвляющего или инициирующего агента в гомогенных и гетерогенных реакциях [1—2]. Особый интерес в этой связи представляет исследование закономерностей процесса адсорбции H_2O_2 на поверхности кварцевого реакционного сосуда.

В настоящей работе с помощью ИК спектроскопии при малых заполнениях изучен процесс адсорбции H_2O_2 на поверхности аэросила, моделирующего стенки кварцевого реакционного сосуда. Наблюдение начальных актов адсорбции является особенно интересным, т. к. позволяет выявить характер взаимодействия молекул с активными центрами катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовались пластинки весом 9 мг/см^2 и размером $8 \times 26 \text{ мм}^2$, изготовленные из аэросила Дегусса с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ прессовкой под давлением $1,5 \text{ кг/мм}^2$. Образец помещался в вакуумную кварцевую кювету с окнами из $NaCl$ (рис. 1). С целью удаления загрязнений органического происхождения он прогревался на воздухе при 500° не менее 3 час. Затем кювета откачивалась до давления $\sim 10^{-5} \text{ тор}$. Для освобождения поверхности аэросила от воды и частичного дегидроксилирования пластинка подвергалась тепловой обработке при 630° в течение одного часа.

Ампула с перекисью водорода соединялась с кюветой двумя путями, перекрываемыми бесшумными тефлоновыми кранами. Через один путь ампула откачивалась до начала термической обработки образца. Другой путь был предназначен для подачи перекиси водорода на пластинку. Для повышения эффективности процесса адсорбции последний канал раздвигался у самой кюветы таким образом, чтобы пары H_2O_2 поступали непосредственно на обе стороны пластинки. Такой способ подачи, кроме прочего, снижал вероятность попадания на образец продуктов распада H_2O_2 .

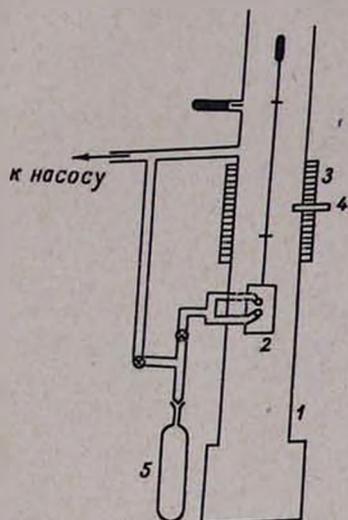


Рис. 1. 1 — кварцевая кювета, 2 — образец, 3 — печь, 4 — ввод для термопары; 5 — ампула с исследуемой жидкостью.

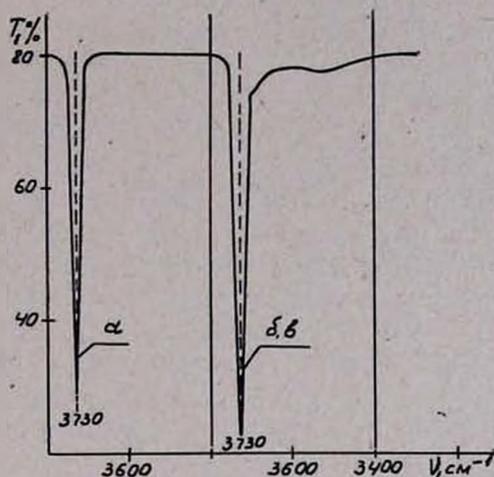


Рис. 2. ИК спектры: а — исходного образца, вакуумированного при $t=630^\circ C$ в течение одного часа; б — образца после адсорбции H_2O_2 при $P=0,1 \text{ тор}$; в — образца после адсорбции H_2O при $P=1 \text{ тор}$.

Температура печи и поверхности образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Пластинка при напуске на нее паров H_2O_2 имела температуру 20° , которая постепенно повышалась до 50° при записи спектров вследствие нагревания образца ИК радиацией. Отдельными экспериментами было установлено, что указанное возрастание температуры образца за время регистрации спектров не меняло интенсивности ИК полос поглощения. Спектры записывались на ИК спектрофотометре модели Хитачи-225 в интервале частот $3800-1500 \text{ см}^{-1}$.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлен спектр исходной поверхности пластинки (кр. а), свидетельствующий о том, что после предварительной термической обработки в вакууме на поверхности аэросила остаются лишь свободные гидроксильные группы [3—11]. Кривая б представляет собой ИК спектр

образца после адсорбции 98% перекиси водорода при давлении насыщенных паров в ампуле 0,1 тор ($-0,4^\circ$). Как видно из рис. 2, в спектре *б* появляются две новые полосы при 3680 и 3530 см^{-1} , а интенсивность полосы 3730 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям свободных ОН-групп кремнезема, возрастает.

Исходя из наличия общих функциональных групп в молекулах H_2O_2 и H_2O можно предположить, что процесс адсорбции H_2O_2 во многом должен быть сходен с процессом адсорбции H_2O . В пользу данного предположения говорит также и большое сходство спектра *б* с полученным нами спектром *в* поверхности аэросила, после напуска на нее воды при давлении насыщенных паров в ампуле 1 тор ($-17,4^\circ$). Поэтому для объяснения природы полос в спектре *б* естественно обратиться к результатам ИК спектроскопических исследований процессов адсорбции и десорбции паров воды на различных кремнеземах.

Следует отметить, что непосредственное отнесение полос в области 3800—3000 см^{-1} затруднительно, поскольку поглощение в этом спектральном интервале может быть обусловлено валентными колебаниями как адсорбированной воды, так и поверхностных ОН-групп различного типа. В этом можно убедиться из обзора литературы. Так, в работе [3] полоса 3680 см^{-1} относится к водородно-связанным гидроксилам, а в [10, 12] она приписывается колебаниям труднодоступных ОН-групп поверхности. Кроме того, согласно [8], поглощение при 3680 см^{-1} может быть обусловлено валентными колебаниями молекул воды, координационно-связанными с поверхностью (в [7] тем же колебаниям соответствует полоса 3580 см^{-1}). Что же касается поглощения 3530 см^{-1} , то ее происхождение объясняют как наличием физически адсорбированной воды [3], так и ОН-группами поверхности, образующими взаимную Н-связь [3, 11]. Поэтому для выяснения природы полос спектра *б* следует обратиться, прежде всего, к спектральному диапазону 1800—1500 см^{-1} . Как известно [3, 5, 7, 9, 11], в интервале 1645—1620 см^{-1} располагаются полосы, соответствующие деформационным колебаниям адсорбированной воды (обычно они наблюдаются на фоне поглощения при 1640 см^{-1} , которое, по данным [3, 7, 9], относится к обертопу связи Si-O кремнезема). Исследования [3] показали, что минимальное количество воды, обнаруживаемое по деформационному колебанию, составляет 0,1 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$. Поскольку на рис. 2 полоса такого колебания не наблюдается, то можно предположить, что и в нашем случае количество адсорбированной воды не превышает указанной выше величины. Однако даже при столь малых заполнениях поверхности водой можно ожидать проявление полос H_2O в высокочастотной области спектра, причем эти полосы могут соответствовать колебаниям как координационно-связанной воды, так и воды, адсорбированной по механизму водородных связей. В первом случае в спектре должны появляться полосы 3580 [7] или 3680 см^{-1} [8]. Второй процесс должен опровергаться, как правило, понижением интенсивности полосы свободных гидроксидов 3730 см^{-1} (например [3]) или смещением ее в низкочастотную область [11]. Кроме того, известно, что координа-

ционно-связанная вода термоустойчива до 450°, а адсорбированная за счет образования Н-связей—до 200° [7]. Проведенные исследования показали, что полоса поглощения свободных ОН-групп поверхности не меняет своего положения, а интенсивность ее после напуска H_2O_2 возрастает. Эти обстоятельства вместе с высокой термоустойчивостью полосы 3680 $см^{-1}$ (до 600°) говорят о том, что, во-первых, на поверхности нет существенных количеств воды, адсорбированной посредством образования Н-связей, во-вторых, поглощение при 3680 $см^{-1}$ не обусловлено наличием координационно-связанной воды. Поэтому в нашем случае указанную полосу следует отнести или к колебаниям водородно-связанных ОН-групп поверхности [3], или к поглощению трудноступных гидроксильных групп [11]. Что же касается полосы 3530 $см^{-1}$, то, хотя она и термоустойчива до 450°, низкая ее частота (по сравнению с 3580 $см^{-1}$), а также большая ширина (300 $см^{-1}$), характерная для водородной связи, дает нам основание предполагать, что на поверхности исследуемых образцов нет заметного количества координационно-связанной воды. При этом, следуя [11], полосу 3530 $см^{-1}$ в спектрах можно рассматривать как результат колебаний слабонислотных гидроксильных групп поверхности, образующих между собой водородные связи.

Таким образом, исходя из вышеуказанного можно считать, что при описанных условиях эксперимента адсорбция малых количеств перекиси водорода на аэросиле приводит практически лишь к увеличению гидроксильного покрова кремнезема. При этом наблюдаемые в высокочастотной области полосы поглощения 3730, 3680 и 3530 $см^{-1}$ относятся к поверхностным ОН-группам различных типов: свободных (3730 $см^{-1}$) и водородно-связанных (3680, 3530 $см^{-1}$).

Пользуясь данными работы [6], можно оценить как количество свободных гидроксильных групп на поверхности аэросила ($\alpha_{ОН_{св}} = 1,2 \text{ мкмоль/м}^2$), так и прирост их числа после напуска паров H_2O_2 ($\Delta\alpha_{ОН_{св}} = 0,1 \text{ мкмоль/м}^2$). Относительная ошибка эксперимента составляла $\pm 3\%$.

В наших экспериментах к тем же результатам приводит адсорбция паров воды, однако при начальном давлении паров в ампуле, примерно в 10 раз превосходящем это давление при напуске H_2O_2 . Этот факт позволяет предположить, что, во-первых, при малых заполнениях на поверхности аэросила происходит хемосорбция воды (см. также [3]), во-вторых, низкотемпературный гетерогенный распад H_2O_2 на радикалы $ОН_{ад}$ протекает без промежуточной стадии образования воды.

ՀՐԱՄԵՆԻ ԳԵՐՈՔՍԻՆԻ ԱԴՍՈՐԲԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՐՈՍԻԼԻ ՎՐԱ

Մ. Տ. ԶԱԼՏԻՎՅԱՆ Է Ա. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Ի՛կ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է ջրածնի գերօքսիդի ադսորբցիան աերոսիլի վրա: Ցույց է տրված, որ մակերեսի փոքր լցումները

ժամանակ գերօքսիդի ադսորբցիան պրակտիկորեն բերում է միայն սիլիկա-
հողի հիդրօքսիլային շերտի մեծացմանը: Ջրի փոքր քանակների ադսորբցիան
բերում է միանման սվլալների, միայն գոլորշիների ավելի մեծ ճնշման դեպ-
քում:

AN IR STUDY OF HYDROGEN PEROXIDE ADSORPTION ON AEROSIL

M. T. CHALTIKIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The adsorption process of hydrogen peroxide on aerosil has been studied by the method of IR spectroscopy. It has been shown that the adsorption of H_2O_2 in case of small surface fillings brings practically to an increase in the hydroxyl layer of the silica. The same results have been obtained for small amounts of H_2O but at higher vapour pressures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
2. В. Т. Минасян, Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 44 (1978).
3. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
4. А. В. Карякин, Г. А. Мурадова, Г. В. Майсурадзе, ЖПС, 12, 903 (1970).
5. Г. Д. Чукин, А. А. Игнатьева, ЖПС, 13, 89 (1970).
6. В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. И. Бобрышев, А. А. Чуйко, ЖПС, 13, 863 (1970).
7. Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин, ЖПС, 14, 674 (1971).
8. В. А. Тертых, В. В. Павлов, В. М. Мащенко, А. А. Чуйко, ДАН СССР, 201, 913 (1971).
9. В. А. Тертых, В. М. Огенко, Е. Ф. Воронин, А. А. Чуйко, ЖПС, 23, 464 (1975).
10. Г. Д. Чукин, В. И. Малевич, ЖПС, 24, 536 (1976).
11. Г. Д. Чукин, В. И. Малевич, ЖПС, 26, 294 (1977).