

А. А. ЦЫГАНЕНКО, В. Н. ФИЛИМОНОВ

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА ОКИСЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ВЮРЦИТА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VII 1971)

На разных стадиях дегидратации поверхности в спектрах окисных адсорбентов в области частот валентных колебаний ОН могут наблюдаться полосы поглощения свободных и водородно-связанных ОН-групп, а также поглощение адсорбированных молекул воды. Откачка при достаточно высокой температуре оставляет на поверхности лишь изолированные ОН-группы, водородная связь между которыми невозможна. Присутствие в спектрах большинства окислов нескольких полос изолированных ОН-групп различные авторы объясняют по-разному. Так, Иейтс <sup>(1)</sup> считает, что два типа ОН-групп, наблюдавшихся в спектре  $\text{TiO}_2$ , принадлежат различным граням кристалла. Согласно Пери <sup>(2)</sup>, частота поверхностных ОН-групп  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависит от числа окружающих их ионов  $\text{O}^{2-}$ . На поверхности (100)  $\text{MgO}$ , по мнению Андерсона с соавторами <sup>(3)</sup>, существуют два типа ОН-групп: возвышающиеся над поверхностью и «утопленные», кислород которых принадлежит регулярной решетке кристалла.

В данной работе на основании исследования и.-к. спектров ОН-групп рассмотрена связь между строением гидроксильного покрова и кристаллической структурой  $\text{BeO}$  и  $\text{ZnO}$  (тип вюрцита). Подробные данные по и.-к. спектрам поверхностных ОН-групп этих окислов содержатся в работах <sup>(4-6)</sup>. Однако используемый обычно метод температурной десорбции не всегда позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые полосы поглощения. В настоящей работе спектры регистрировались при различных температурах образца. При этом предполагалось, что число ОН-групп, участвующих в водородной связи, с понижением температуры увеличивается, и следует ожидать обратимого роста соответствующих полос поглощения. В сочетании с методом температурной десорбции это дало возможность отличить полосы ОН-групп, участвующих в водородной связи, от полос поглощения свободных ОН-групп и адсорбированных молекул воды.

Устройство кюветы позволяло поддерживать температуру образца в пределах от  $-100$  до  $500^\circ$ . Спектры регистрировали при нескольких температурах, начиная с максимальной, при которой образец предварительно откачивался 10—30 мин. Для  $\text{ZnO}$  откачка при температуре выше  $200^\circ$  уменьшала пропускание образца, поэтому в этих условиях спектры  $\text{ZnO}$  регистрировали в присутствии 1 мм рт. ст.  $\text{O}_2$ , в остальных случаях спектры регистрировали при непрерывной откачке образца. Регистрация спектров на однолучевом спектрофотометре ИКС-21, где модулятор расположен непосредственно за источником света, позволила избежать искажений за счет излучения образца. В работе использовали  $\text{BeO}$  «для люминофоров» и  $\text{ZnO}$ , полученную разложением оксалата цинка. Образцы прессовали в пластинки размером  $15 \times 30$  мм и весом 70—100 мг для  $\text{BeO}$  и 280—330 мг для  $\text{ZnO}$ . Для очистки образцы прогревали в кислороде и вакуумировали при  $500^\circ$  для  $\text{BeO}$  и  $400^\circ$  для  $\text{ZnO}$ .

На рис. 1 и 2 показаны спектры гидроксильного покрова  $\text{BeO}$  и  $\text{ZnO}$ , полученные при различной температуре образцов. Положение полос поглощения поверхностных ОН- и ОD-групп и отнесение полос приведено в табл. 1. Свободным ОН-группам приписаны полосы, интенсивность и полуширина которых слабо зависит от температуры образца. При понижении

температуры эти полосы смещаются в сторону высоких частот, подобно тому, как это наблюдалось ранее для изолированных ОН-групп  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<sup>7</sup>). Значения частот, приведенные в табл. 1, относятся к 20°. Полосы, интенсивность которых сильно возрастает при охлаждении образца и вновь уменьшается при нагревании, отнесены к колебаниям тех же ОН-групп, образующих между собой водородные связи по схеме



ные полосы, сильно смещенные в сторону низких частот, принадлежат ОН-группам, участвующим в водородной связи в качестве донора протона, тогда как полосы, наблюдаемые рядом с полосами поглощения свободных ОН-групп, отнесены к группам — акцепторам протона. Проследить изменение интенсивностей полос 3735 и 3720 — 3685  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $\text{BeO}$  в зависимости от температуры образца трудно, так как при повышении температуры из-за сильного смещения полосы 3735  $\text{см}^{-1}$  отделить ее от полос 3720 — 3685  $\text{см}^{-1}$  не удается. Поэтому отнесение этих полос основано на методе температурной десорбции. В согласии с результатами работы (<sup>4</sup>), полосы свободных ОН-групп 3735 и 3630  $\text{см}^{-1}$  остаются в спектре  $\text{BeO}$  после удаления полос связанных ОН-групп 3580, 3500 и 3380  $\text{см}^{-1}$  откачкой при 550° (рис. 1). Исчезающая при этом группа полос 3720 — 3685  $\text{см}^{-1}$  также должна принадлежать ОН-группам, участвующим в водородной связи.

После адсорбции паров воды и откачки при 20° в спектре  $\text{BeO}$  наблюдались также полосы 3686 и 3280  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  2717 и 2440  $\text{см}^{-1}$ ), а в спектре  $\text{ZnO}$  адсорбция  $\text{D}_2\text{O}$  приводила к появлению полосы 2718  $\text{см}^{-1}$ . Все эти полосы удаляются откачкой при 170° и должны быть отнесены к адсорбированному молекулам воды.

Результаты исследования позволяют заключить, что на поверхности  $\text{BeO}$  и  $\text{ZnO}$  присутствуют два типа свободных ОН-групп. В окислах металлов каждый атом находится в контакте только с атомами другого сорта, поэтому частота поверхностной ОН-группы в первую очередь должна зависеть от числа связанных с ней атомов металла. Будем различать ОН-группы, кислород которых связан с одним, двумя, тремя и т. д. атомами металла, называя их для краткости ОН-группами I, II, III и т. д. типов. ОН-группы II и III типов можно рассматривать как ОН-группу I типа, образовавшую соответственно одну и две координационные связи с соседними атомами металла:

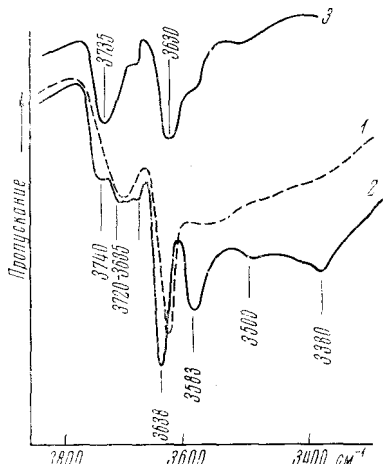
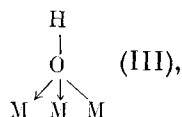
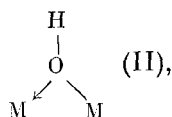
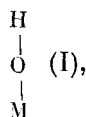


Рис. 1. И.-к. спектры  $\text{BeO}$ , дегидратированной при 400° (1, 2) и 550° (3), при температуре образца 400° (1), —80° (2) и 20° (3)

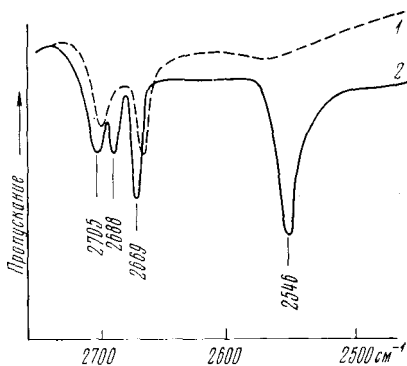


Рис. 2. И.-к. спектр  $\text{ZnO}$ , обработанной  $\text{D}_2\text{O}$  и дегидратированной при 300° С, при температуре образца 300° (1) и —80° (2)

имея при этом в виду, что все связи металл — кислород в каждой из этих структур эквивалентны. Известно, что образование координационной связи понижает частоту валентного колебания ОН, поэтому полосы поглощения ОН-групп I, II, III и т. д. типов должны быть расположены в спектре в порядке убывания частоты. Поскольку число атомов металла, окружающих кислород поверхности ОН-группы, меньше, чем к.ч. кислорода в кристаллической решетке, максимальное возможное число типов ОН-групп для данного окисла должно быть на единицу меньше к.ч. кислорода.

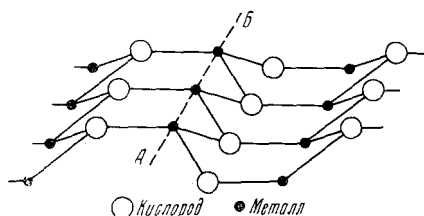
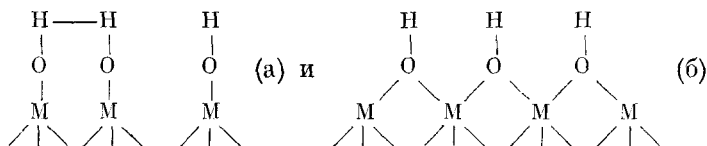


Рис. 3. Расположение атомов на грани (1010) окислов со структурой вюрцита

В структуре вюрцита к.ч. кислорода 4, и следует ожидать появления ОН-групп I, II и III типов. Поверхностные ОН-группы будем рассматривать как результат диссоциативной адсорбции воды, считая, что к каждому атому кислорода поверхности присоединяется водород, а к атомам металла — гидроксильные группы. Грани (1010), (0001) и (0001) ориентированы так, что для каждого поверхностного атома кислорода разорва-

на одна связь из четырех, поэтому присоединение водорода должно привести к образованию ОН-групп III типа. Эти группы должны наблюдаться в спектрах BeO и ZnO как низкочастотные полосы свободных ОН-групп. Гидроксильные группы воды могут присоединиться к одному, двум или трем атомам металла, в зависимости от их расположения на поверхности. На грани (1010) (рис. 3) атомы металла расположены цепочкой по линии AB, и присоединение ОН-групп может происходить по схемам



с образованием ОН-групп соответственно I или II типа. С точки зрения ионной модели, схема (б) выгоднее, однако она связана с увеличением к.ч. металла до 5, что возможно для Zn и никогда не наблюдается для Be<sup>(8)</sup>. Поэтому для ZnO должна реализоваться схема (б), в то время как для BeO схема (а) более вероятна. Аналогичное рассмотрение граней (0001) и (0001) приводит к тем же типам ОН-групп. Таким образом, полосы 3675 и 3622 см<sup>-1</sup> ZnO должны принадлежать ОН-группам II и III типов соответственно, а полосы 3735 и 3630 см<sup>-1</sup> BeO относятся к ОН-группам типа I и III. Такое отнесение объясняет меньшее расстояние между полосами поглощения свободных ОН-групп ZnO по сравнению с BeO и находится в соответствии со следующими экспериментальными фактами: 1) при адсорбции аммиака на дегидроксилированном образце BeO в спектре появляется полоса ОН 3630 см<sup>-1</sup>, отнесенная нами к ОН-группам III типа. Действительно, в этом случае могут возникнуть только ОН-группы III типа за счет присоединения водорода аммиака к атому кислорода поверхности; 2) в роли акцента протона, как следует из положения соответствующих полос, выступают только высокочастотные ОН-группы, отнесенные к I и II типам. Это объясняется тем, что неподеленные пары электронов кислорода ОН-группы III типа заняты в связях с металлом; 3) контакт с большим числом атомов металла должен усиливать кислотность ОН-группы. Это отвечает результатам работы<sup>(9)</sup>, согласно которой сдвиг полос OD-групп ZnO 2705 и 2669 см<sup>-1</sup> при адсорбции бензола составляет 36 и 63 см<sup>-1</sup> соответственно.

Изложенные выше представления о связи гидроксильного покрова с кристаллической структурой окислов могут быть проведены на примере адсорбентов, спектры поверхностных ОН-групп которых хорошо изучены.

Так, для  $\text{SiO}_2$ , где каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, возможен только I тип OH-групп, которому в спектре соответствует полоса  $3750\text{ см}^{-1}$ .  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет структуру шпинели, в которой атомы алюминия занимают лишь часть возможных положений катиона. Координационное число кислорода, равное для шпинели 4, может от этого только уменьшиться, поэтому на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  должно быть не более трех типов OH-групп. Три полосы  $3800$ ,  $3744$  и  $3700\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшиеся Пери <sup>(2)</sup> после

Т а б л и ц а 4

Положение полос поглощения поверхностных  
ОН- и OD-групп BeO и ZnO ( $\text{см}^{-1}$ )

|     |                   | Свободные группы | Водородно-связанные группы |                  |
|-----|-------------------|------------------|----------------------------|------------------|
|     |                   |                  | акцепторы протона          | доноры протона   |
| BeO | $\nu_{\text{H}}$  | 3735, 3630       | 3720—3685                  | 3580, 3500, 3380 |
|     | $\nu_{\text{OD}}$ | 2750, 2680       | 2740—2715                  | 2643, 2590, 2515 |
| ZnO | $\nu_{\text{OH}}$ | 3675, 3622       | 3650                       | 3450             |
|     | $\nu_{\text{OD}}$ | 2705, 2669       | 2688                       | 2550             |

откачки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $900^\circ$ , должны поэтому интерпретироваться как частоты OH-групп I, II и III типов. Полосы  $3780$  и  $3733\text{ см}^{-1}$ , присутствующие в спектре при меньших температурах дегидратации, могут быть отнесены к OH-группам, участвующим в водородной связи в качестве акцептора протона, что характерно для OH-групп I и II типа.

Научно-исследовательский физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
23 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. J. C. Jates, J. Phys. Chem., **65**, 746 (1961). <sup>2</sup> J. B. Peri, J. Phys. Chem., **69**, 220 (1965). <sup>3</sup> P. J. Anderson, R. F. Horlock, J. F. Oliver, Trans. Farad. Soc., **61**, 2754 (1965). <sup>4</sup> Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, Кинетика и катализ, **11**, 989 (1970). <sup>5</sup> В. В. Платонов, Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, Сборн. Успехи фотоники, **1**, 2, 1971, стр. 92. <sup>6</sup> A. L. Dent, R. J. Kokes, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6709 (1970). <sup>7</sup> J. B. Peri, J. Phys. Chem., **70**, 2937 (1966). <sup>8</sup> Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, М., 1969. <sup>9</sup> Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, Кинетика и катализ, **13**, № 3 (1972).