

С. Е. ЕРМАТОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА  
НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЯ  
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*(Представлено академиком В. И. Спицыным 28 VI 1974)*

В данной работе приводятся результаты исследования методом инфракрасной (и.к.) спектроскопии действия низкотемпературной плазмы высокочастотного (в.ч.) разряда на адсорбционные характеристики двуокиси кремния. Спектры регистрировались на и.к. спектрометре UR-20 фирмы «Цейс» в области частот 3000—2800 и 2400—1300 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Источником низкотемпературной плазмы служил низкочастотный генератор типа УВЧ-4 с мощностью 40—80 Вт и частотой 40 МГц. Объектами исследования служили силикагели типов КСК и о.ч., которые подвергались предварительной термообработке при 400—800°С в течение нескольких часов, что приводило к дегидратации, дегидроксилированию и удалению остаточных органических загрязнений с поверхности образцов. В качестве адсорбатов были использованы кислород, водород, аргон и пары метанола, которые проходили предварительную очистку путем многократного вымораживания в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой.

Ранее полученные манометрические данные по радиационно-стимулированной адсорбции кислорода на силикагеле связывались с наличием гидроксильного покрова поверхности (1-3). Полученные спектроскопические данные говорят о более сложном характере адсорбции кислорода. В спектре поглощения SiO<sub>2</sub> после действия плазмы в.ч. разряда на систему SiO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> появляются дополнительные полосы, которые были интерпретированы как полосы молекулярной воды (3580 и 1645 см<sup>-1</sup>), ацетона (1700 см<sup>-1</sup>), несимметричных колебаний карбонат-ионов (1520 см<sup>-1</sup>) и ионов CO<sup>+</sup> (2184 см<sup>-1</sup>). Паряду с этими соединениями возникает вода, связанная водородной связью с ОН-группами (3450 см<sup>-1</sup>) и координационной связью с ранее адсорбированными молекулами воды (1627 см<sup>-1</sup>). Длительное действие плазмы (2 часа) приводит к образованию гидроксильных групп, связанных водородной связью (3665 см<sup>-1</sup>).

Интенсивности наблюдаемых полос зависят от условий предварительной подготовки образцов и степени загрязнения поверхности органическими соединениями. Последние способны выходить на поверхность SiO<sub>2</sub> из объема, чему способствует действие плазмы в.ч. разряда.

Действие кислородной плазмы с последующим термовакуумированием может использоваться для тщательной очистки поверхности адсорбента. После такой очистки адсорбция кислорода в поле радиации снижается по сравнению с неочищенными образцами. Спектр поглощения при этом практически не изменяется. В этом случае центрами адсорбции могут служить валентно-ненасыщенные атомы, возникающие при дегидроксилировании поверхности.

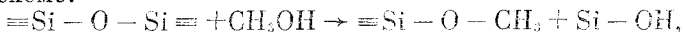
Адсорбция водорода при действии плазмы в.ч. разряда приводит к восстановлению гидроксильного покрова поверхности (3749 см<sup>-1</sup>), образова-

нию групп типа: Si—H (2280 см<sup>-1</sup>),  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$  (2227 см<sup>-1</sup>), C—H (3000—

2800 см<sup>-1</sup>) с одновременным уменьшением концентрации остаточных молекул CO<sub>2</sub> (2365 см<sup>-1</sup>). Специальная очистка, описанная выше, приводит к уменьшению радиационно-стимулированной адсорбции H<sub>2</sub>, при этом в и.-к. спектре наблюдается некоторый рост интенсивности полосы свободных гидроксильных групп (3749 см<sup>-1</sup>).

Ранние манометрические исследования показали отсутствие адсорбции инертных газов в поле радиации. Это подтверждается и спектроскопическими данными. Однако плазма инертного газа может привести независимо от предварительной обработки к дегидроксилированию поверхности. Уменьшение интенсивности полосы OH-групп (3749 см<sup>-1</sup>) сопровождается ростом широкой полосы 3450 и 3580 см<sup>-1</sup>, что соответствует образованию молекул воды с различным характером связи с поверхностью.

Исследование радиационно-стимулированной адсорбции паров метилового спирта в поле в.м. разряда установило ускорение реакции этерификации с разрывом силоксановых мостиков дегидроксилированной поверхности по схеме:



что приводит к частичному восстановлению гидроксильного покрова. В и.-к. спектре поглощения при этом наблюдается рост полос как свободных OH-групп (3749 см<sup>-1</sup>), так и связанных водородной связью (3665 см<sup>-1</sup>). Известно, что при обычной адсорбции метанола наблюдается реакция этерификации с образованием молекулярной воды<sup>(1-3)</sup> (3640 см<sup>-1</sup>), а также появлением полос в области деформационных колебаний H<sub>2</sub>O (1630, 1400 см<sup>-1</sup>). Помимо этого возникают полосы валентных колебаний C—H (3010, 2965, 2935 и 2865 см<sup>-1</sup>). Причем длительное содержание SiO<sub>2</sub> в парах метанола приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы свободных OH-групп (3749 см<sup>-1</sup>). Если обработанный таким образом образец подвергнуть действию инертной плазмы, то наблюдается окисление органических соединений, привитых на поверхности силикагеля при выдержке в парах метанола, что приводит к образованию CO (2180 см<sup>-1</sup>), ацетона (1700 см<sup>-1</sup>), воды (3450 см<sup>-1</sup>) и OH-группы (3749 см<sup>-1</sup>). Сооставление результатов усиленной адсорбции на термоваккумированных образцах и образцах, прошедших специальную очистку, выдержанных в парах метанола, указывает на определенную роль органических примесей на наблюдаемый эффект.

Институт ядерной физики  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
24 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Е. Ермагов, Радиационно-стимулированная адсорбция. Алма-Ата, 1973.  
<sup>2</sup> С. Е. Ермагов, Т. С. Кошаров, М. В. Вахабов, В сборн. Взаимодействие атомных частиц с твердыми телами. II Всесоюз. симпозиум, М., 1972. <sup>3</sup> С. Е. Ермагов, А. Ш. Еренчинов, М. В. Вахабов, Изв. АН КазССР, сер. физ.-матем., № 4 (1974). <sup>4</sup> Л. А. Пенатьева, В. Ф. Киселев, Г. Д. Чукин, ДАН, т. 181, 914 (1968). <sup>5</sup> В. Н. Филимонов, В сб. Элементарные фотопроецессы в молекулах, М., 1966. <sup>6</sup> А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ, М., 1972. <sup>7</sup> А. Н. Сидоров, ЖФХ, т. 30, 995 (1966). <sup>8</sup> Л. Д. Велякова, А. В. Киселев, ЖФХ, т. 33, 1534 (1959).