

процесса величину 135 кДж/моль, которую предположительно можно интерпретировать как теплоту десорбции.

Как следует из формулы (15) и рис. 4, максимальное значение ионного тока определяется, в первую очередь, коэффициентом миграции, который нетрудно увеличить, подымая температуру эмиттера. Второе требование эксперимента — удержать достигнутое большое значение тока в течение возможно большего времени сводится к уменьшению величин k_d и $k_m \frac{L}{S}$. Вторая из этих величин может быть легко снижена за счет увеличения площади S , т. е., фактически адсорбционной емкости зоны подпитки. Именно в этом кроется причина, обусловившая успех в применении эмиттеров с развитой поверхностью. Что касается уменьшения константы скорости десорбции k_0 , задача гораздо сложнее. Увеличение миграции, необходимое для получения достаточно большого ионного тока, увеличивает также и десорбцию; а поскольку всегда выполняется неравенство $Q_d > Q_m$, рост скорости k_0 с температурой происходит быстрее, чем рост $k_m \frac{L}{S}$. В результате складывается ситуация, когда требования достаточной интенсивности и сохранения стационарного значения тока становятся противоречивыми. К сожалению, такой случай является скорее правилом, чем исключением, что и ограничивает применимость полевой десорбции в качестве аналитического метода изучения труднолетучих и термонестойких молекул, несмотря на все его преимущества.

Полученная нами формула свидетельствует, однако, что ситуация, возможно, не является безвыходной. Если бы удалось найти метод изменения соотношения между Q_d и Q_m в сторону облегчения миграции и затруднения десорбции, область применения полевой десорбции могла бы быть существенно расширена. На наш взгляд, поиски следует направить на применение жидких нелетучих растворителей, которые оказывали бы необходимое влияние на взаимодействие изучаемой молекулы с поверхностью, снизив высоту потенциального барьера для облегчения миграции, оставив неизменной теплоту десорбции или даже увеличив ее.

1. Мельниченко Г. Н., Назаренко В. А., Покровский В. А. // Теорет. и эксперим. химия — 1988. — 24, № 4. — С. 434—439.
2. Покровский В. А., Король Э. Н., Головатый В. Г. // Кинетическая масспектрометрия и ее аналитические применения. М.: Ин-т хим. физики АН СССР. — 1979. — С. 236—245.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183:537.534

Ю. И. Горлов, Г. Н. Мельниченко, В. А. Назаренко, В. А. Покровский

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Показано, что хемосорбция метанола на поверхности кремнезема определяется состоянием его гидратного и гидроксильного покрова. Установлена существенная роль активных центров частично дегидроксилированного кремнезема в начальных стадиях хемосорбционного процесса. Идентифицированы продукты термической деструкции адсорбционных комплексов и предложены механизмы образования этих продуктов.

Молекулы метанола на поверхности кремнезема образуют прочные адсорбционные комплексы (АК) [1—3]. Образование таких комплексов по данным [4] предшествует эффективно протекающей в сравнительно жестких условиях хемосорбции CH_3OH , которая отождествляется, как правило, с метоксилированием поверхности SiO_2 по одному из трех возможных механизмов (нуклеофильного замещения групп OH у атома кремния, электро-

© Ю. И. Горлов, Г. Н. Мельниченко, В. А. Назаренко, В. А. Покровский, 1993

фильного замещения протона в силанольных группах или непосредственного присоединения молекул спирта по силоксановым связям) [4]. Естественно ожидать, что термическое поведение метанола на поверхности не отличается разнообразием превращений и продуктов. Можно полагать, что по мере нагревания кремнезема после его контакта с парами метанола круг возможных превращений связанного спирта ограничивается процессами распада адсорбционного комплекса с десорбцией молекул CH_3OH , образования групп $\equiv\text{SiOCH}_3$ (при умеренных температурах) и, наконец, деструкции метоксильного покрова при высоких температурах с выделением, главным образом, формальдегида и образованием групп $\equiv\text{SiH}$ [5].

Упомянутая последовательность процессов превращения CH_3OH не предполагает, однако, существования на поверхности кремнезема центров, более активных по сравнению с силанольными группами и силоксановыми звеньями $\equiv\text{SiOSi}\equiv$. Вместе с тем данные, приведенные авторами [6], указывают на то, что уже при комнатной температуре имеет место хемосорбция спирта на поверхности SiO_2 , которую трудно отнести на счет только взаимодействия CH_3OH с группами $\equiv\text{SiOH}$ и $\equiv\text{SiOSi}\equiv$. Это обстоятельство косвенно свидетельствует о том, что в силу высокой активности центров мягкой хемосорбции метанола возможны более глубокие его превращения. Результатом высокотемпературного пиролиза поверхностных метоксигрупп является, как показано в [7, 8], образование не только групп $\equiv\text{SiH}$, но и $\equiv\text{SiH}_2$, ацетиленовых группировок $\equiv\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{Si}\equiv$ различных свободнорадикальных центров, способных хемосорбировать водород при комнатной температуре, а также частичное восстановление гидроксильного покрова. Отметим, что продукты пиролиза (за исключением формальдегида), выделяющиеся в газовую фазу, не идентифицированы. Отсутствует также информация о каких-либо продуктах хемосорбции метанола, кроме групп $\equiv\text{SiOCH}_3$ (и воды), образующихся при низких и умеренных температурах. Все это делает целесообразным детальный анализ газовой фазы над поверхностью SiO_2 после его контакта с парами метанола в широком температурном интервале, что выполнено в настоящей работе с помощью термодесорбционных масс-спектрометрических методик.

Предварительные эксперименты показали, что продукты термопревращений метанола образуют многокомпонентные смеси неясного качественного состава с большим диапазоном парциальных давлений и вероятными изобарными компонентами. Аналитические возможности классической масс-спектрометрии электронного удара, как известно, в таких случаях ограничены. Поэтому исследование одних и тех же смесей проведено нами параллельно на двух масс-спектрометрах с ионизацией электронным ударом и полевой ионизацией на нитевидных эмиттерах, что позволило компенсировать недостатки одной из методик достоинствами другой. Например, мягкость полевой ионизации позволила легко оценить количество органических компонент газовой фазы, найти их молекулярные массы и температурные диапазоны термовыделения. В свою очередь, окончательная идентификация продуктов сделана на основе осколочных спектров электронного удара.

Экспериментальная процедура состояла в следующем. Образец прессованного аэросила А-175 массой ~ 50 мг после часового отжига на воздухе при 820 К помещался в тонкостенную кварцевую кювету, через запорный вентиль из нержавеющей стали соединенную с металлической бесшмазочной вакуумной системой. Предварительная обработка состояла в частичной дегидратации образца при 1020 К и давлении $\sim 10^{-4}$ Па в течение 0,5 ч. Затем охлажденный образец в течение 1 сут выдерживался в насыщенных парах метанола при комнатной температуре, после чего кювета через запорный вентиль подсоединялась к напускной системе масс-спектрометра МИ-1201 (полевая ионизация) либо МИ-1309 (электронный удар).

На первом этапе измерений анализировался состав продуктов химических превращений, протекавших в процессе адсорбции. Затем для удаления газовой фазы и слабосвязанных с поверхностью молекул кювета в течение нескольких часов откачивалась до высокого вакуума (время откачки определялось требованием снижения фона прибора до уровня, обеспе-

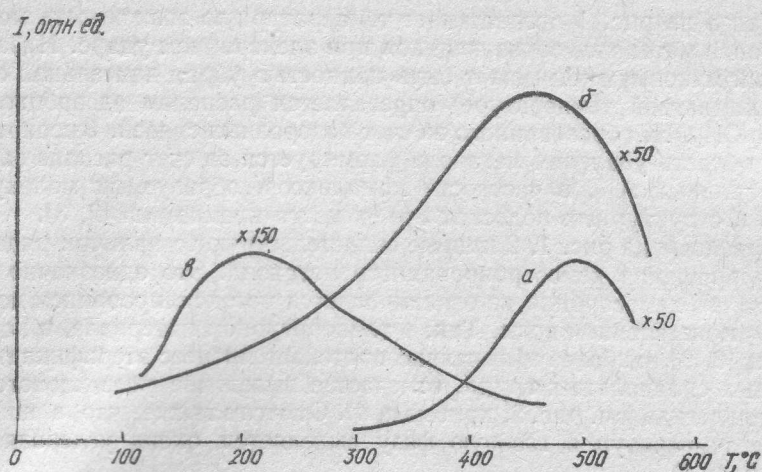


Рис. 1. Термодесорбционные кривые ряда продуктов превращения метанола на поверхность $\Phi 1$ пирогенного кремнезема:
 а — метанол; б — оксид углерода; в — формальдегид

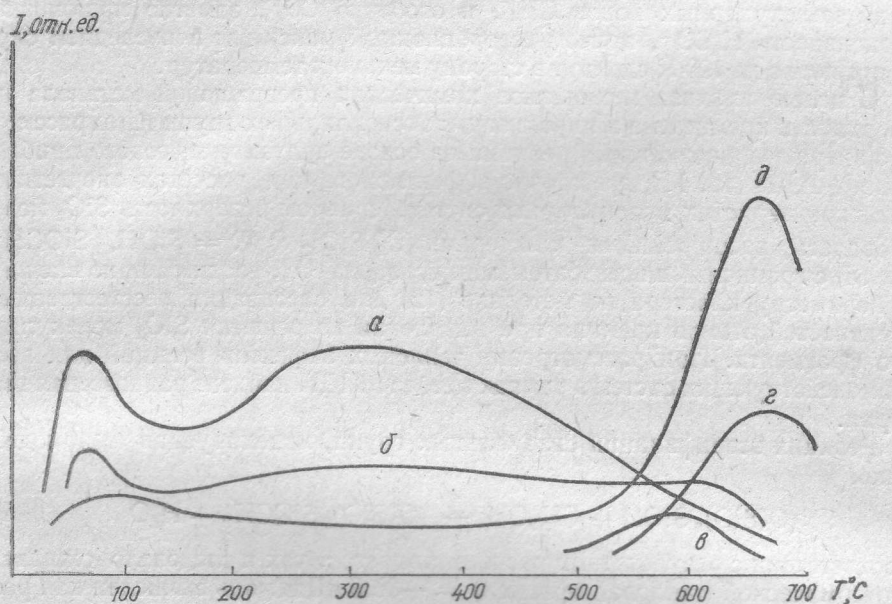


Рис. 2. Термодесорбционные кривые ряда продуктов превращения метанола на поверхности дисперсного кремнезема:
 а — диметилловый эфир; б — ацетальдегид; в — формальдегид; г — метан

чивающего динамический диапазон последующих измерений не менее трех порядков). Второй этап состоял в получении обзорных масс-спектров в изотермическом режиме для ряда значений температуры. Нагревание производилось при закрытой кювете, анализ — при молекулярном натекании десорбированных продуктов, т. е. в квазиравновесном режиме. На этом этапе определялись участки спектра, подлежащие выборочной регистрации в последующих измерениях. Последний этап состоял в непрерывном сканировании спектра при линейном возрастании температуры кюветы с образцом и полностью открытом тракте напуска. Для сокращения времени эксперимента при записи спектра из него автоматически исключались пустые участки, что позволило свести длительность одного цикла сканирования к 1—2 мин при скорости температурной развертки 6 К/мин. По данным этих экспериментов получены термодесорбционные кривые продуктов превращения метанола (рис. 1 и 2).

Кривая *a* на рис. 1 представляет температурную зависимость молекулярных ионов метанола, образующихся при электронном ударе. Низкотемпературный максимум (он может быть полностью убран длительной откачкой при комнатной температуре) определяется распадом адсорбционного комплекса CH_3OH , образованного за счет водородных связей. Высокотемпературная область удаления метанола формируется за счет распада заметно более стабильных АК, в частности комплексов, образуемых молекулами адсорбата в структурных полостях поверхности кремнезема [2, 3].

Приведенные на рис. 1, 2 кривые свидетельствуют о наличии ряда продуктов превращения хемосорбированного метанола. Это однозначно доказывает, что его хемосорбция не ограничивается метоксисилированием поверхности SiO_2 и выделением воды. Так, в температурном интервале, в котором по данным [6, 9] наиболее эффективно протекает процесс этерификации поверхностных силанольных групп, отмечается выделение диметилового эфира и ацетальдегида (см. рис. 2, кривые *a*, *б*). Отметим также, что в широком диапазоне температур в газовую фазу выделяется оксид углерода (см. рис. 1, кривая *б*).

Повышение температуры до 820—1070 К приводит к деструкции привитых метоксильных групп, сопровождающейся образованием формальдегида (кривые 1 *а*, 2 *а*), метана (2 *а*) и оксида углерода. При этом интенсивность линий молекулярных ионов CH_4^+ и особенно CO^+ , заметно превышает интенсивность H_2CO^+ , причем десорбционный максимум в последнем случае примерно на 100 К сдвинут в сторону меньших температур.

С целью анализа механизмов химических превращений метанола на поверхности кремнезема и пиролиза метоксисилильных групп нами рассмотрена энергетика возможных реакций на основе полуэмпирического приближения МПДП [10, 11], достаточно эффективного при расчетах энергетических характеристик молекулярных систем. При этом поверхность SiO_2 моделировалась расширенными кластерами $(\text{O}_3^*\text{SiO})_3 R$ ($R = \text{SiOH}$, SiOCH_3 , SiO , Si) с граничными псевдоатомами кислорода O^* , вводимыми по внешнему периметру кластера по методике [12] для пассивации неестественных валентностей атомов кремния при выделении из решетки SiO_2 молекулярного фрагмента. При рассмотрении тепловых эффектов реакций для всех взаимодействующих систем в рамках метода МПДП найдена равновесная геометрия.

Реакция этерификации силанольных групп, моделируемая взаимодействием



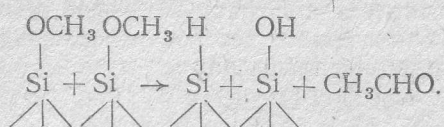
в соответствии с результатами расчета, является, как и следовало ожидать, эндотермической (тепловой эффект $Q = -86,6$ кДж/моль вычислен как разность энтальпий образования продуктов реакции и исходных реагентов). Метоксисилильные группы, как известно, гидролитически неустойчивы [12]. Следовательно, метоксисилирование поверхности является обратимым процессом и в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие должно смещаться вправо при повышении температуры, что согласуется с экспериментом [4, 6, 8].

Образование диметилового эфира можно связать с взаимодействием привитых эфирных групп, возникающих задолго до полной десорбции метанола, с молекулами адсорбата:



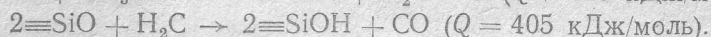
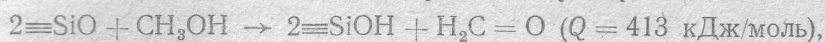
Моделирование этого процесса в рамках метода МПДП (валентная черта в данном случае и далее в тексте заменяет группировку O_3^*SiO) приводит к значению $Q = 55,5$ кДж/моль. В соответствии с принципом Белла — Эванса — Поляни [13] можно ожидать, что для этой реакции, как изотермической, энергия ее активации меньше, чем в случае этерификации силанольных групп. Это объясняет относительно низкую температуру десорбционного максимума диметилового эфира.

Образование ацетальдегида связано, по-видимому, с бимолекулярным превращением близкорасположенных метоксисилильных групп. В частности, в случае соседних групп $\equiv\text{SiOCH}_3$ его схематически можно представить в виде

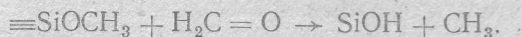


Тепловой эффект этой реакции по данным расчета равен -111 кДж/моль; это дает основание ожидать наиболее интенсивное выделение ацетальдегида при существенно больших температурах сравнительно с диметилловым эфиром, что согласуется с экспериментом.

Наблюдаемое выделение оксида углерода даже при низких и умеренных температурах указывает на наличие на дегидрированной поверхности кремнезема реакционноспособных центров с окислительными свойствами. Такими центрами по данным [14] могут быть свободнорадикальные группировки $\equiv\text{SiO}$, способные даже при низких температурах инициировать различные радикальные реакции. В частности, неполное окисление метанола и формальдегида можно описать следующими суммарными схемами:

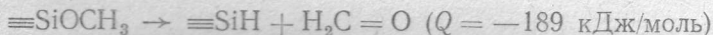


В силу высокой реакционной способности формальдегида можно полагать, что сравнительно прочно удерживаемые поверхностью молекулы $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ могут также реагировать с поверхностными функциональными группами. Взаимодействие их с метоксисилильными группами, возможно, является еще одним каналом образования ацетальдегида:

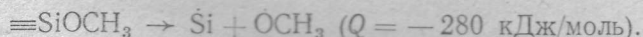


По-видимому, именно с этой реакцией связан низкотемпературный участок кривой выделения ацетальдегида.

Как уже упоминалось, деструкция групп $\equiv\text{SiOCH}_3$ приводит к образованию $\equiv\text{SiH}$. Источниками гидридсилильных групп могут быть как непосредственное разложение метоксильного покрытия SiO_2 с отщеплением формальдегида [5], так и гомолитический разрыв связей $\text{Si}-\text{O}(\text{C})$ с последующим присоединением атомов водорода из продуктов распада органических соединений на поверхности [7, 15]. Анализ энергетики этих процессов в рамках метода МПДП показывает, что отщепление формальдегида



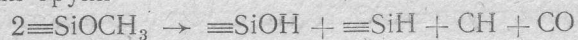
энергетически значительно выгоднее деструкции метоксисилильных групп по схеме



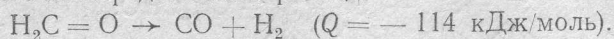
Можно поэтому предполагать, что внутримолекулярная перегруппировка, в результате которой элиминируется $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ [5], в большей степени соответствует реальному механизму образования гидридсилильных групп, чем двух- или многостадийный процесс с гомолитическим разрывом связей $\text{Si}-\text{O}(\text{C})$, предполагаемый авторами [7, 15].

Сильно эндотермический характер процесса, сопровождающегося выделением в газовую фазу $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, дает основание полагать, что в области $800-900$ К существуют и иные источники формальдегида. Можно, в частности, предположить, что в этом температурном интервале происходит диссоциация длинных силоксановых связей, образовавшихся при дегидроксилировании фрагментов поверхности SiO_2 со структурой грани (100) β -кristобалита [16] при предварительной термообработке образцов, и хемосорбция остаточных молекул метанола на свободнорадикальных центрах $\equiv\text{SiO}$ по схеме (1). Именно такими превращениями наиболее прочно связанных форм CH_3OH можно объяснить тот факт, что начальный участок кривой термовыделения $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ претерпевает низкотемпературный сдвиг относи-

тельно аналогичной кривой для метана, хотя образование CH_4 из соседних метоксисилильных групп

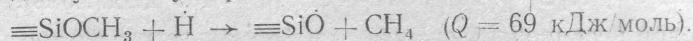


требует меньших энергетических затрат ($Q = -144$ кДж/моль). Затухание высокотемпературной ветви кривой десорбции формальдегида связано, по-видимому, с его непосредственным распадом:



Практическое отсутствие в спектре линии молекулярного водорода естественно связать с его хемосорбцией диметоксилированной поверхностью, легко протекающей даже при низких температурах [15]. Заметно меньшую интенсивность линии $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ по сравнению с CH_4^+ и особенно CO^+ можно отнести за счет как этого распада, так и взаимодействия молекул формальдегида с новообразованными центрами $\equiv\text{SiO}$.

Как уже отмечалось, пиролиз метоксилированной поверхности кремнезема приводит к образованию наряду с $\equiv\text{SiH}$ групп $\equiv\text{SiH}_2$ [7, 15]. Переход $\equiv\text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}$ требует, очевидно, наличия избыточных атомов водорода, источником которых может быть гомолитическое расщепление связей $\text{SiH}\equiv\text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}$ ($Q = -168$ кДж/моль). Взаимодействие мигрирующих атомов водорода с остаточными метоксисилильными группами может привести к еще одному каналу образования метана:



Большое разнообразие каналов образования оксида углерода (особенно за счет разложения формальдегида) является, по-видимому, причиной замедленного более интенсивного выделения CO по сравнению с метаном при высоких температурах.

Характерно, что в случае предварительной вакуумной обработки образцов кремнезема при невысоких температурах (500—700 К) и последующего контакта с парами метанола продукты его глубоких превращений в газовую фазу не выделяются. Это, вероятно, связано с отсутствием на поверхности активных центров, возникающих в процессе высокотемпературного дегидроксилирования SiO_2 .

Следует отметить определенную условность представлений о долгоживущих радикальных центрах $\equiv\text{SiO}$ и $\equiv\text{Si}$ на реальной поверхности кремнезема, так как отвечающие им сигналы в спектрах ЭПР удается регистрировать лишь в случае быстрого замораживания прокаленных образцов жидким азотом [17]. Вследствие значительного сродства к электрону групп $\equiv\text{SiO}$ и низкого ионизационного потенциала групп $\equiv\text{Si}$ можно ожидать стимулированного тепловыми колебаниями решетки переноса электронов со вторых центров на первые с образованием ионных пар $\equiv\text{SiO}^-$ и $\equiv\text{Si}^+$ (точнее $\equiv\text{SiO}^{-\delta}$ и $\equiv\text{Si}^{+\delta}$) и исчезновением сигналов ЭПР. Поскольку такой перенос вряд ли может быть полным, следует полагать, что в определенных условиях поверхностные структуры, напоминающие цвиттер-ионы, способны проявлять свойства свободнорадикальных центров. Такое предположение в полной мере подтверждается данными о хемосорбции прокаленными кремнеземами парамагнитных систем, таких как O_2 , NO , красители [18]. Свидетельством окислительной способности дегидратированной поверхности SiO_2 является также выделение иода при ее контакте с раствором KI [19], что естественно связать с окислительными свойствами радикалов SiO . Вместе с тем более низкая химическая активность прокаленных кремнезёмов сравнительно с измельченным кварцем, для которого характерно образование радикальных центров [20], указывает на наличие заметно больших активационных барьеров при протекании окислительных процессов на дегидратированной поверхности с участием таких центров. Именно с этим можно связать невысокую скорость окисления метанола, в частности отсутствие в масс-спектрах продуктов его глубокого превращения при кратковременном контакте прокаленных при температуре порядка 1000 К образцов SiO_2 с парами CH_3OH [3].

Таким образом, хемосорбция метанола на поверхности кремнезема определяется состоянием его гидратного и гидроксильного покрова. В случае высокотемпературной предварительной подготовки образцов хемосорбция CH_3OH не ограничивается метоксилированием поверхности, а приводит к образованию ряда других продуктов, регистрируемых в широком интервале температур. При этом заметную роль играют активные центры частично дегидроксилированного кремнезема в начальных стадиях хемосорбционного процесса

1. Чуйко А. А., Соболев В. А., Тертых В. А. // Укр. хим. журн.— 1971.— 37, № 12.— С. 1242—1246.
2. Гаврилюк К. В., Горлов Ю. И., Назаренко В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1983.— 19, № 3.— С. 364—367.
3. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Король Э. Н. и др. // Там же.— 1982.— 18, № 1.— С. 90—94.
4. Тертых В. А. // Адсорбция и адсорбенты.— 1983.— № 11.— С. 3—11.
5. Чуйко А. А., Павлов В. В., Шерстюк А. И., Тертых В. А. // Коллоид. журн.— 1974.— 36, № 5.— С. 1012—1014.
6. Beverer M., Bastik J. // J. chim. phys. et phys.— chim. biol.— 1969.— 5.— P. 935—939.
7. Morterra C., Low M. J. D. // J. Phys. Chem.— 1969.— 73, N 2.— P. 321—326.
8. Тертых В. А., Огенко В. М. // Теорет. и эксперим. химия.— 1975.— 11, № 6.— С. 827—830.
9. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 15.— P. 4899—4907.
10. Dewar M. J. S., Mc Kee M. L., Rzepa M. S. // J. Amer. Chem. Soc.— 1978.— 100, N 11.— P. 667.
11. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1986.— 22, № 5.— С. 533—545.
12. Брей В. В., Чуйко А. А. // Там же.— 1985.— 21, № 5.— С. 634—637.
13. Дьюар Т., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.— М.: Мир, 1977.— 695 с.
14. Назаренко В. А., Фурман В. И., Гузикович А. Г., Горлов Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия.— 1985.— 21, № 1.— С. 66—72.
15. Morterra C., Low M. J. D. // J. Phys. Chem.— 1969.— 73, N 2.— P. 327—333.
16. Липава Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР.— 1981.— 259, № 2.— С. 403—408.
17. Ганюк Л. Н. Образование и реакции некоторых свободных радикалов на кремнеземистых сорбентах: Автореф. дис... канд. хим. наук.— Киев, 1970.— 24 с.
18. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов.— М.: Атомиздат, 1977.— 303 с.
19. Бондаренко А. В., Киселев В. Ф., Красильников К. Г. // Докл. АН СССР.— 1961.— 136, № 5.— 1133—1136.
20. Richardson E., Poucher C. D. // Research.— 1958.— 11, N 6.— P. 247—250.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183.5:535.372

В. П. Кондиленко, В. Я. Черный,
А. М. Еременко, О. И. Якимова, Н. П. Смирнова

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭДА-КОМПЛЕКСОВ

Процессы межмолекулярного взаимодействия полиаценов с донорами и акцепторами электрона на поверхности аэросила сопровождаются формированием ЭДА-комплексов, устойчивых в темновых условиях (КПЗ) и при фотовозбуждении (эксиплексы). При адсорбции КПЗ распадаются на компоненты под действием адсорбционных сил поверхности при $\sigma \approx 8\%$ от монослоя, выше этого значения комплексы сосуществуют на поверхности с несвязанными формами молекул. Диффузия по поверхности и эффективность накопления ЭДА-комплексов управляется добавками коадсорбатов и термической активацией системы. Обсуждается определяющее влияние поверхности аэросила на бимолекулярные процессы в адсорбционном слое.

Бимолекулярные фотохимические реакции на поверхности дисперсных твердых тел ограничены трансляционной подвижностью адсорбатов и энер-

© В. П. Кондиленко, В. Я. Черный, А. М. Еременко,
О. И. Якимова, Н. П. Смирнова, 1993

Химия, физика и технология поверхности. 1993.— Вып. 1.

9 3—985

129