

45. Цыганенко А. А., Бабаева М. А. / Оптика и спектроскопия. — 1998. — 54. — С. 1117
46. McDonald R. S. / J. Phys. Chem. — 1958. — 62. — Р. 1158.
47. Цыганенко А. А., Родионова Т. А., Бабаева М. А., Денисенко Л. А. и др. // Оптические спектры в адсорбции и катализе. Алма-Ата : Наука, 1984. — С. 123.
48. Цыганенко А. А. / Приборы и техника эксперимента. — 1980. — № 1. — С. 255.
49. Тонков М. В. / Спектроскопия взаимодействующих молекул. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1970. — С. 5.

Санкт-Петербург. ун-т

Получено 08.10.90

УДК 541.183

В. В. Брей

СИЛАНДИОЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Обсуждены данные по спектроскопии ЯМР аморфных кремнезёмов на ядрах кремния-29. Найдено, что концентрация силандиольных групп на поверхности аэросила составляет ~15 % от всех гидроксильных атомов кремния. Приведены результаты по изучению термической стабильности силандиолов и их способности к регидроксилированию.

Строение гидроксильного покрова аморфных кремнезёмов оказывает существенное влияние на процессы сорбции и катализа на их поверхности. С помощью традиционных методов исследования поверхности, таких как ИК-спектроскопия, калориметрия, гравиметрия, получен обширный экспериментальный материал, из которого, однако, не следует однозначных выводов о строении гидроксильного покрова SiO_2 [1]. В частности, давно дискутируется вопрос о существовании силандиольных групп на поверхности аморфного кремнезёма. Авторами [2] по данным ионного обмена сделано предположение о наличии парных гидроксидов на силикагеле. Результаты изучения кинетики реакции хемосорбции гексаметилдисилазана на пироженном кремнезёме [3] позволили заключить, что гидроксильный покров представлен силанольными (40 %) и силандиольными (60 %) группами. Однако в литературе до 1980 г. не было прямых данных по измерению степени гидроксильного атомов кремния в поверхностном слое SiO_2 .

Такую возможность предоставляет метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твердой фазе на ядрах кремния-29. Первые кросс-поляризационные спектры ЯМР ^{29}Si силикагеля, в которых обнаружен сигнал силандиольных групп, опубликованы в [4]. Позднее были получены и аналогично интерпретированы спектры ЯМР ^{29}Si для пирогенного кремнезёма — аэросила [5]. Появление импульсных ЯМР спектрометров, позволяющих работать в более сильном поле (9,4 Тл), дало возможность получить монорезонансные спектры силикагеля с разрешением, не уступающим кросс-поляризационным спектрам [6]. В спектрах ЯМР ^{29}Si аморфного кремнезёма наблюдается довольно широкий сигнал ($\Delta\nu_{1/2} \approx 15$ м. д.) с разрешенными пиками примерно при -91, -100 и -109 м. д. [4—6] (см. рис. 1, кривая а), которые относятся соответственно к сигналам атомов кремния в силандиольных, силанольных группах и кремнийкислородных тетраэдрах матрицы SiO_2 (согласно принятой в ЯМР-спектроскопии силикатов терминологии, к кремнийкислородным тетраэдрам Q^2 , Q^3 , Q^4 , где цифровой индекс обозначает число силоксановых связей, которыми тетраэдр связан с другими).

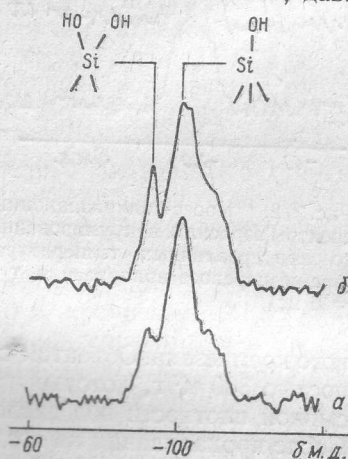


Рис. 1. Кросс-поляризационные спектры ЯМР ^{29}Si : а — исходный аэросил; б — аэросил, последовательно обработанный парами SiCl_4 и H_2O

© В. В. Брей, 1993

- теорія
- на пове
- фізико
- наном
- медико

Питання про

колегією.

Загальні ви

українською, російською (мовою статті), та бібліографічних посилань. Необхідно одночасно вводити текст набираючи в рядку `terebinska_m.i@big`

При використанні

системою одиниць вимірювання дослідження.

До рукопису

України), відомості про листування, включені в лист, в якому необхідно

Після доробки рукопису переробленим текстом автором понад 1 місяць редакція повертає рукопис.

Невиконання вимог підставою для відмови в публікації.

Структура

New Roman) наболю сторінок — 2,5 см.

PACS. Далі великий лист (сторінки). Потім

напівжирний, ініціали наводяться назвою

поштова та електронна адреса (11 кеглів)

наводиться текст статті, вказуючи заголовок

результати та їхні висновки (1 рядок 11 кеглів)

Бібліографія

згадування джерел на іноземні джерела допускаються.

Такое отнесение [4, 5] основывается на малом отличии химических сдвигов ^{29}Si в твердых телах от соответствующих сдвигов в жидкости; для идентификации использовались данные для растворимых силикатов, согласно которым образование дополнительной силоксановой связи приводит к сдвигу сигнала примерно на 9 м. д. в сильное поле.

Таким образом, для довольно широкого набора аморфных кремнезёмов различными авторами установлено наличие силандиольных групп на их поверхности [4—7]. Концентрация групп $=\text{Si}(\text{OH})_2$ составляет в среднем 15 % от всех гидроксильрованных атомов кремния. Так, в работе [8] изучено 8 типов приготовленных различными способами аморфных кремнезёмов,

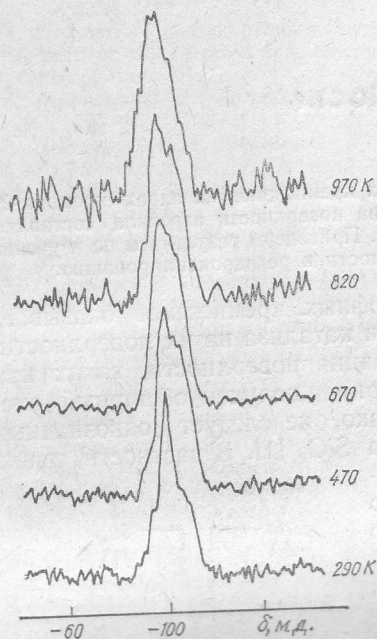


Рис. 2. Кросс-поляризационные спектры аэросила, вакуумированного при различных температурах (время переноса поляризации $\tau = 6$ мс)

и содержание геминальных гидроксидов на 6 образцах составляло 14—17 % и только на двух — 8—9 %. Для силикагеля Fisher S-157, на котором проведено большинство ЯМР-исследований, концентрация силандиольных групп составляет 15 %. Эта оценка, сделанная по кросс-поляризационным спектрам [8], совпадает с результатами измерений монорезонансных спектров [6]. Согласно нашим последним данным, основанным на анализе кросс-поляризационных спектров (рис. 1, а), содержание силандиольных групп на поверхности аэросила составляет 15 ± 2 %. Следует отметить, что при стохастическом моделировании образования поверхности SiO_2 содержание групп $=\text{Si}(\text{OH})_2$ равно 13 % [9].

Представляет интерес выяснение термической устойчивости геминальных гидроксидов. Наиболее подробно методом ЯМР ^{29}Si исследовано дегидроксилирование поверхности силикагеля [10] с представлением количественных результатов по изменению содержания одиночных и двойных гидроксидов при термовакуумной обработке образцов вплоть до 1070 К. В настоящей работе изучена термическая стабильность силандиолов и их способность к восстановлению при регидратации поверхности пирогенного кремнезёма.

Объектом исследования выбран аэросил с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$, который предварительно прессовался для повышения насыпной плотности под давлением 200 МПа, а затем растирался в порошок. После прокаливании на воздухе в течение 2 ч при 670 К образцы выдерживались в насыщенных парах воды при комнатной температуре не менее 5 сут. Затем ампулы с аэросилом вакуумировались при различных температурах до остаточного давления 0,1 Па в течение, как правило, 1 ч и запаивались. Перенос образцов в ротор датчика ЯМР проводился в атмосфере азота. Кросс-поляризационные спектры ЯМР ^{29}Si регистрировались на спектрометре СХР-200 на частоте 39,7 МГц с вращением образца под магическим углом.

На рис. 2 представлены спектры аэросила, вакуумированного при различных температурах. Они практически аналогичны кросс-поляризационным спектрам аморфного SiO_2 , приведенным в работах [7, 10]. При 670 К наблюдается значительное уменьшение интенсивности сигнала при —91 м. д., при более высокой температуре вакуумирования образца (820 К) интенсивность сигнала в этой области спектра возрастает, а при 970 К наблюдается уширение всего сигнала от —90 до —120 м. д. Такая же закономерность прослеживается в спектрах, полученных при меньшем времени переноса поляризации $\tau = 2$ мс, когда лучше разрешается сигнал силандиольных групп, но ухудшается отношение сигнал/шум. Уменьшение

интенсивности сигналов силанольных и силандиольных групп по мере повышения температуры сопровождается возрастанием сигнала Q^4 в интервале -107 — -110 м. д., что свидетельствует о конденсации этих групп с образованием силоксановых связей. Наиболее реальная схема этого процесса предложена в [10]. Она основана на моделировании поверхности аморфного кремнезема гранями (111) и (100) β -кристобалита с выходом на поверхность как силанольных, так и силандиольных групп. Дегидроксилирование обусловлено конденсацией силанольных групп на грани (111) и силандиольных групп с силанольными, причем этот процесс обратим [10]. Не исключается также взаимная конденсация групп $=Si(OH)_2$ на грани (100).

Сложнее понять (и этому нет удовлетворительного объяснения), почему в интервале температур 770 — 870 К наблюдается относительное увеличение интенсивности сигнала при -91 м. д. по сравнению с сигналом силанольных групп при -100 м. д. при общем падении их интенсивности (см. рис. 2). Для объяснения этого факта, возможно, следует привлечь представления о фазовых переходах в кристаллическом SiO_2 . Как известно, переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -кварц наблюдается при 846 К. Поскольку в аморфном SiO_2 представлены фрагменты кварца и кристобалита примерно с равной вероятностью [5], можно предположить, что этот переход оказывает влияние на процесс дегидроксилирования. Иначе говоря, подвижка кремнийкислородных тетраэдров стимулирует конденсацию структурных гидроксильных групп. Если при этом не исключено образование напряженных трехчленных циклов кремнийкислородных тетраэдров, то сигнал групп Q^3 должен смещаться в слабое поле (в область -90 м. д.), как это установлено для силикатных анионов в растворе [11]. Однако такое предположение требует дальнейшего изучения. Авторы [7, 10] считают, что силандиольные группы сохраняются на поверхности аморфного SiO_2 вплоть до 1070 К. По нашему мнению, вид спектра ЯМР ^{29}Si аэросила, вакуумированного при 970 К (см. рис. 2), позволяет определенно говорить о наличии сигналов только групп Q^3 и Q^4 , поскольку наблюдается уширение всего сигнала в интервале (-90) — (-120) м. д., связанное с дополнительной аморфизацией образца.

Изучение процесса регидроксилирования аэросила позволило установить, что образцы, вакуумированные до 670 К, легко восстанавливают первоначальный вид спектра ЯМР ^{29}Si : для этого достаточно 5-минутного контакта с насыщенными парами воды при времени записи спектра 3 — 5 ч. Для образца, вакуумированного при 970 К, исходный вид спектра восстанавливается после 7-дневного выдерживания в парах воды. Это подтверждает известный из литературы факт замедленной регидратации и регидроксилирования поверхности прокаленного выше 670 К кремнезема [1].

Следует отметить, что увеличения отношения сигнал/шум в кросс-поляризационных спектрах прокаленных до 670 К образцов аэросила не наблюдалось при выдерживании их в парах гексана, ацетона, ацетонитрила вплоть до смачивания образцов. Этот эффект наблюдался только в случае контакта образцов с парами воды. Как известно, молекулы всех указанных соединений образуют водородные связи с ОН-группами поверхности SiO_2 . Однако вследствие сильной зависимости эффективности переноса намагниченности от протонов к ядрам ^{29}Si от их межъядерного расстояния [12] протоны адсорбированных молекул дают слабый вклад в кросс-поляризацию. Наблюдаемый эффект при адсорбции H_2O можно объяснить регидроксилированием кремнезема, поскольку известно, что концентрация структурных групп ОН значительно падает в интервале 290 — 670 К [1].

Таким образом, силандиольные группы обнаружены на аморфных кремнеземах, обладающих, как правило, развитой поверхностью. Нами изучен вопрос о том, существуют ли они на кристаллических образцах SiO_2 и могут ли существовать силантриольные группы на аморфном кремнеземе при обычных условиях. В спектрах ЯМР ^{29}Si измельченных в порошок кварца и кристобалита вследствие малой удельной поверхности наблюдается только один узкий сигнал групп Q^4 соответственно при $-107,4$ и $-110,0$ м. д. [5]. Вместе с тем в спектрах кристаллической поликремневой кислоты, характеризующейся слоистой структурой с высоким содержа-

нием ОН-групп [13], наблюдаются два узких сигнала, относящихся к силанольным группам и каркасным тетраэдрам Q^4 (рис. 3; образцы силикатов в Н-форме предоставлены В. Г. Ильиным). В спектрах не наблюдается сигнал силандиольных групп, поскольку их выход на поверхность термодинамически менее выгоден, чем силанольных.

Силантриольные группы гипотетически могут быть получены на поверхности SiO_2 путем последовательной хемосорбции четыреххлористого кремния и воды. С этой целью предварительно вакуумированный при 1020 К аэросил

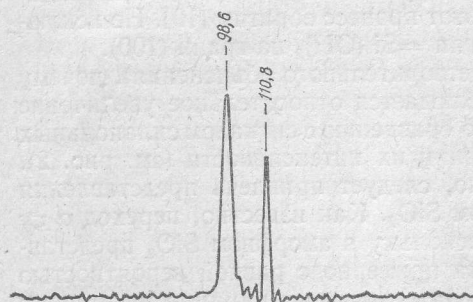


Рис. 3. Кросс-поляризационный спектр кристаллической поликремневой кислоты ($\tau = 10$ мс)

вводился в реакцию с парами $SiCl_4$. При этом по аналогии с метилхлорсиланами [14] должны образовываться преимущественно группы $\equiv Si-O-SiCl_3$. Предполагалось, что при последующем гидролизе при комнатной температуре возможно образование групп $\equiv SiOSi(OH)_3$. Однако в кросс-поляризационных спектрах полученных таким способом образцов наблюдается только относительное увеличение интенсивности сигнала силандиольных групп ($\sim 25\%$) и не регистрируется сигнал в области -80 м. д., который мог бы относиться к силан-

триольным группам (см. рис. 1, кривая б). Очевидно, образующиеся при гидролизе группы $-Si(OH)_3$ неустойчивы при обычных условиях и конденсируются с образованием преимущественно групп $\equiv Si(OH)_2$.

Таким образом, существование силандиольных групп на поверхности аморфного кремнезема представляется вполне реальным. Большинство данных, подтверждающих этот факт, получено методом ЯМР, но в последнее время эти группы зарегистрированы и в масс-спектрах вторичных ионов тонких пленок SiO_2 [15].

1. Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. — 707 с.
2. Кириченко Л. Ф., Высоцкий Э. З. // Докл. АН СССР. — 1967. — 175, № 4. — С. 635—638.
3. Hertl W., Hair M. I. // J. Phys. Chem. — 1971. — 75, N 14. — P. 2181—2185.
4. Maciel G. E., Sindorf D. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — 102, N 25. — P. 7606—7607.
5. Липпмаа Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР. — 1981. — 259, № 2. — С. 403—408.
6. Fyfe C. A., Gobby G. C., Kennedy G. J. // J. Phys. Chem. — 1985. — 89, N 2. — P. 277—281.
7. Morrow B. G., Gay I. D. // Ibid. — 1988. — 92, N 12. — P. 5569—5571.
8. Sindorf D. W., Maciel G. E. // Ibid. — 1982. — 86, N 11. — P. 5208—5219.
9. Fink K. P., Muller B. // Wiss. Z. Friedrich-Schiller Univ. Jena. — 1981. — 30, N 4. — S. 589—599.
10. Sindorf D. W., Maciel G. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — 105, N 6. — P. 1487—1497.
11. Knight C. T. G., Kirkpatrick P. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 14. — P. 919—921.
12. Хеберлен У., Мering М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мир, 1980. — 504 с.
13. Ильин В. Г., Турутина Н. В., Казаков К. П., Бжезовский В. М. // Докл. АН СССР. — 1973. — 209, № 5. — С. 1102—1104.
14. Брей В. В., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 3. — С. 378—383.
15. Покровский В. А., Устюжанин П. Ф., Морозов А. В., Чуйко А. А. // Журн. физ. химии. — 1989. — 63, № 12. — С. 3370—3372.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 29.09.90