

УДК 543.423

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕ- И РЕГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В.Морозкина, А.И.Матерн, В.Н.Рычков, Е.Ю.Яковлев\*

Уральский государственный технический университет-УПИ

620002, Екатеринбург, Мира, 19

emorozkina@mail.ru

\*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 20 сентября 2002 г.

Проведено исследование поверхности кремнеземистых пород методом высокотемпературной ИК-спектроскопии. Изучено влияние температуры на процессы де- и регидратации

**Морозкина Екатерина Владимировна - аспирант кафедры аналитической химии Уральского государственного технического университета - УПИ.**

**Область научных интересов: сорбционные процессы.**

**Автор 8 научных публикаций.**

**Матерн Анатолий Иванович - декан химико-технологического факультета Уральского государственного технического университета-УПИ, заведующий кафедрой аналитической химии, кандидат химических наук, профессор.**

**Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических объектов, исследования сорбционных материалов.**

**Автор свыше 50 научных и методических работ, в том числе 2 учебных пособий.**

**Рычков Владимир Николаевич - доктор химических наук, профессор кафедры редких металлов Уральского государственного технического университета-УПИ.**

**Область научных интересов: сорбционные процессы.**

**Автор свыше 100 научных публикаций.**

**Яковлев Евгений Юрьевич - младший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.**

**Область научных интересов: физико-химические свойства расплавов солей щелочных металлов.**

**Автор 4 научных публикаций.**

Большое применение в различных адсорбционных процессах, катализе, концентрировании микроэлементов и т.д. находят аморфные кремнеземы (силикагели, пористые стекла и т.п.) с высоким значением площади удельной поверхности [1]. Однако, широкого внедрения в промышленность, медицину и другие отрасли народного хозяйства синтетические кремнеземы не получили из-за высокой себестоимости продукта. В связи с этим возникает необходимость поиска природных аналогов, обладающих подобными свойствами. Такими аналогами являются опал-кристобалитовые или кремнистые породы (диатомиты, трепела, опоки), которые могут быть использованы не только в производстве различных наполнителей и загустителей, но и в качестве фильтровальных материалов, носителей для катализаторов, в различных сорбционных процессах [2]. Поэтому изучение их свойств в настоящий момент представляется актуальным.

В настоящей работе исследованы процессы де- и регидратации поверхности кремнеземистых пород (курьинской желтой опоки) методом высокотемпературной ИК-спектроскопии. Термическая деструкция гидроксильного покрова их поверхности является одним из путей модификации дисперсных кремнеземов. В связи с этим важно знать температурный интервал удаления молекулярно адсорбированной воды и дифференцировать процессы собственно дегидратации и дегидроксилирования. Известно несколько работ [3,4], посвященных изучению свойств поверхно-

сти природных сорбентов методом ИК-спектроскопии. Практически отсутствуют какие-либо сведения о ИК-спектроскопическом изучении процессов де- и регидратации поверхности природных сорбентов, что связано, скорее всего, с методическими трудностями приготовления образцов. Поэтому применение метода высокотемпературной ИК-спектроскопии для изучения указанных процессов на поверхности кремнеземистых пород представляет определенный интерес.

### Экспериментальная часть

При исследовании взаимодействия воды с силоксановой поверхностью кремнеземов очень важно вести съемку спектров в широком интервале температур без охлаждения образца. Для этих целей была разработана универсальная водоохлаждаемая ячейка с контролируемой газовой атмосферой (рис. 1), позволяющая вести съемку ИК-спектров в температурном интервале от 25 до 800°C в инертных газовых средах [5]. В качестве оптических окон использовали стекла из монокристаллического КВг, прозрачных для ИК-излучения. Запись спектров проводили на приборе «Specord-M 80» в спектральном диапазоне основных частот валентных и деформационных колебаний групп ОН ( $3900-1600\text{ cm}^{-1}$ ). Параметры съемки спектров (ширина щели, время интегрирования и пр.) были подобраны таким образом, чтобы добиться повторяемости даже небольших полос.

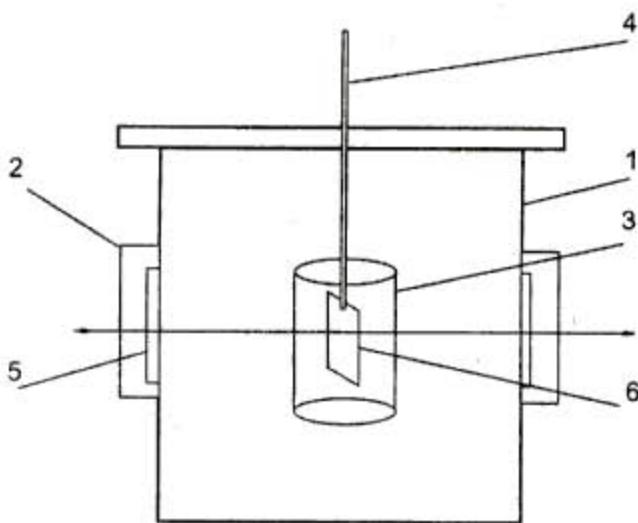


Рис. 1. Высокотемпературная ячейка для снятия ИК-спектров кремнеземистых пород: 1 – корпус; 2 – фланец; 3 – печь; 4 – термопара; 5 – окно; 6 – образец

Для исследования процесса регидратации поверхности опал-кристобалитовых пород (опоки) пластинку с нанесенной пробой тренировали в вакууме при различных температурах с последу-

ющим выдерживанием в течение 1 ч в парах воды. Затем для удаления физически адсорбированной воды образец прокаливали в вакууме при температуре 300°C. Запись спектров вели на всех стадиях процесса.

### Обсуждение результатов

В ИК-спектрах исходных образцов опоки регистрируются полосы поглощения (ПП), принадлежащие деформационным колебаниям молекул воды  $1630\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, б), и широкая асимметричная полоса поглощения с центром около  $3400\text{ cm}^{-1}$ , обусловленная, скорее всего, валентными колебаниями гидроксильных групп поверхности и адсорбированной воды. По своему положению она близка к соответствующей ПП жидкой фазы воды  $3450\text{ cm}^{-1}$  [6] и, следовательно, может также принадлежать капиллярно-конденсированной фазе. Кроме того, указанная полоса чувствительна к откачке и к нагреванию, что легко объясняется сравнительно слабой водородной связью капиллярно-конденсированной фазы с поверхностью. В спектре регистрируется также узкая ПП  $3640\text{ cm}^{-1}$  отнесение которой менее определено (рис. 2, а). Согласно высказываниям авторов [7, 8], она может принадлежать как валентным колебаниям ОН-группам, связанным между собой водородными связями, так и к колебаниям внутрглобульной химически связанный воды, точнее ОН-группам внутри глобул, возмущенным слабыми водородными связями, что более вероятно. ПП  $3640\text{ cm}^{-1}$  сохраняется в спектре и после откачки в вакууме.

При нагревании до 300°C в вакууме ПП  $3640\text{ cm}^{-1}$  постепенно уменьшается и одновременно проявляется полоса поглощения  $3720\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, а), которую большинство исследователей относят к валентным колебаниям свободных (изолированных) ОН-групп кремнеземов [7, 8]. Однако в ряде работ [9, 10] предполагается, что на этой же частоте могут поглощать силандиольные (геминальные)  $=S(OH)_2$ -группы. Как показали теоретические расчеты [11], основные частоты валентных колебаний О-Н изолированных одиночных и геминальных групп должны быть очень близки (смещение  $1-2\text{ cm}^{-1}$ ), поэтому методом ИК-спектроскопии трудно интерпретировать такие изменения. Только с применением ЯМР спектров высокого разрешения было подтверждено существование на поверхности кремнезема силандиольных групп [12].

Такое положение указанных полос подтверждает известную точку зрения о том, что дегидратация поверхности происходит за счет процесса конденсации соседних гидроксильных групп со-

гласно схеме 1. Следует отметить, что ПП при  $3720 \text{ см}^{-1}$  остается устойчивой даже при нагревании образца до  $600^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности образца остаются только одиночные гидроксильные группы, когда за счет диффузионного процесса сближение гидроксильных групп становится маловероятным. В процессе «спекания» поры группы OH не удаляются пол-

ностью, и оставшиеся OH-группы испытывают возмущение близкими атомами кислорода [13]. Одновременно при нагревании происходит уменьшение и небольшое смещение ПП, принадлежащей деформационным колебаниям OH-групп ( $1630 \text{ см}^{-1}$ ). Однако полного исчезновения данной полосы не происходит, так как она попадает в область скелетных колебаний Si-O [8].

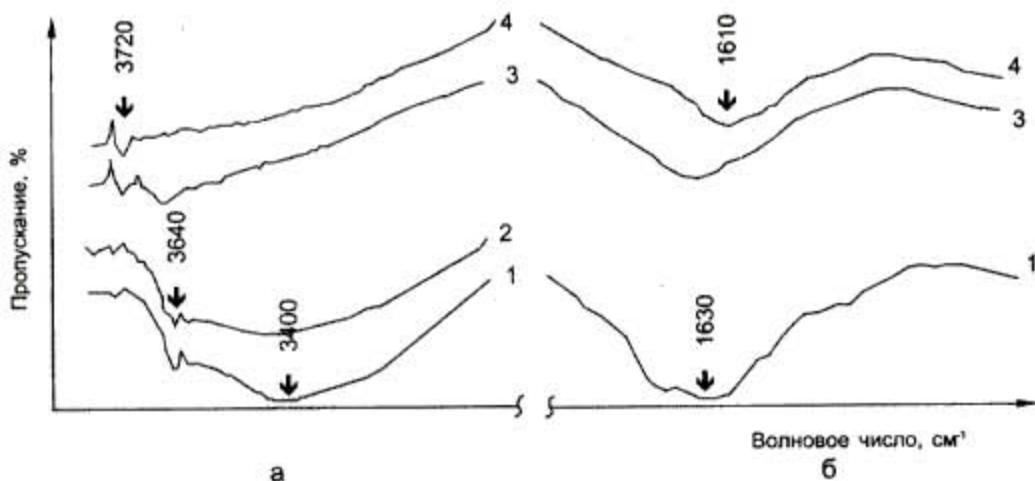
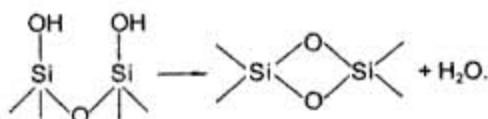


Рис. 2. Валентные (а) и деформационные (б) колебания OH-групп опоки; температура,  $^\circ\text{C}$ : 25 (1,2), 300 (3), 600 (4); среда: воздух (1), вакуум (2-4)

Интересно отметить влияние вакуума на поведение указанных выше полос. После откачки при комнатной температуре интенсивность ПП  $3620-3640 \text{ см}^{-1}$  снижается (рис. 2, а), что свидетельствует об удалении большей части физически адсорбированной воды и капиллярно-конденсированной фазы с поверхности. Следовательно, нагревание в вакууме приводит к дегидратации при более низких температурах.

Таким образом, при термической обработке в первую очередь удаляются гидроксогруппы, возмущенные водородной связью, т.е. находящиеся на наиболее близком расстоянии друг от друга, меньше  $3 \text{ \AA}$  (см.схема).



Следовательно, термической обработкой можно регулировать плотность гидроксильного покрова поверхности кремнеземистых сорбентов, а значит, управлять его сорбционной способностью.

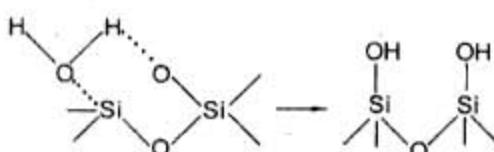
При взаимодействии дегидроксилированных кремнеземов с водой силанольный покров регенируется, на этот факт впервые обратил внимание С.П.Жданов [14]. Адсорбция водяных паров на частично дегидроксилированной поверх-

ности кремнеземов (при нагреве до  $400-500^\circ\text{C}$ ) приводит к обратной гидратации поверхности, т.е. к восстановлению акцепторных центров и, следовательно, к восстановлению ее адсорбционной способности. В работе [15] сообщается, что чем больше температура дегидратации поверхности кремнезема, тем более продолжительное время требуется для ее восстановления (регистрации). Кинетика регидроксилирования различных поверхностей кремнеземов, предварительно отренированных при высоких температурах в вакууме, различна и зависит от температуры предварительной обработки образца в процессе дегидроксилирования.

После выдерживания прокаленного ( $300^\circ\text{C}$ ) образца в парах воды при комнатной температуре с последующей откачкой в вакууме наблюдается полное восстановление широкой ПП с центром при  $3400 \text{ см}^{-1}$ . После полного удаления физически адсорбированной воды (нагреванием в вакууме до  $300^\circ\text{C}$ ) из этого же образца интенсивность ПП  $3640 \text{ см}^{-1}$  уменьшается и одновременно появляется ПП в области  $3720 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, после прокаливания при данной температуре силанольный покров поверхности опоки полностью восстанавливается, что соответствует литературным данным [7, 8, 16].

В соответствии с представлениями, развива-

емыми в работе [16], регидратацию следует рассматривать как процесс нуклеофильного расщепления связи Si-O водой по схеме



При более высокой температуре тренировки образца ( $500^{\circ}\text{C}$ ) в вакууме повторная адсорбция воды приводит к появлению узкой полосы  $3580\text{ cm}^{-1}$  вместо  $3640\text{ cm}^{-1}$  (рис.3).

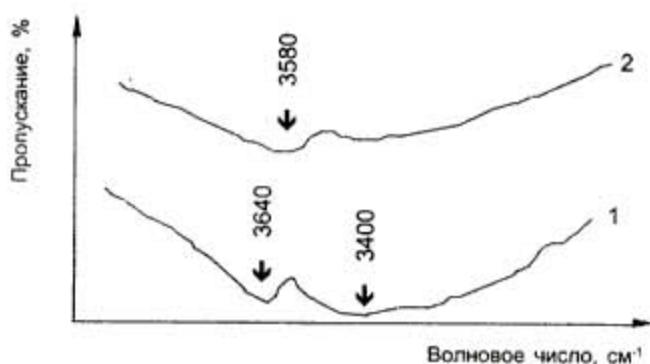


Рис.3. ИК-спектры образца опоки в вакууме при  $20^{\circ}\text{C}$ : до регидратации (1); после регидратации образца предварительно прокаленного при  $500^{\circ}\text{C}$  в вакууме (2)

Исходя из этого можно предположить, что OH-группы являются особыми местами поверхности, на которых в первую очередь происходит адсорбция воды, что соответствует предположению С.П.Жданова [14]. Прокаливание же при  $600^{\circ}\text{C}$  с последующим выдерживанием в парах воды приводит к полному исчезновению ПП  $3580\text{ cm}^{-1}$  и  $3640\text{ cm}^{-1}$  и появлению более интенсивного максимума поглощения в области  $3440-3420\text{ cm}^{-1}$  (рис. 4).

Таким образом, прокаливание образцов опоки при температуре более чем  $600^{\circ}\text{C}$  не приводит к полному восстановлению указанных полос, и, следовательно, можно говорить в данном случае лишь о частичном восстановлении силанольного покрова поверхности. Возможно, что при более высоких температурах прокаливания кремнеземистых пород требуется более длительное время

выдерживания в парах воды для регидратации их поверхности.

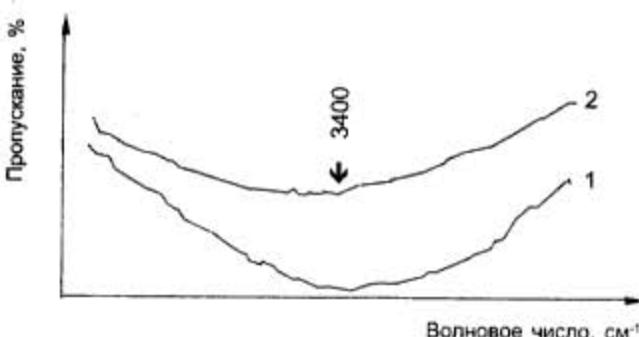


Рис.4. ИК-спектры образца опоки при  $20^{\circ}\text{C}$ : 1 - после регидратации, предварительно прокаленной при  $600^{\circ}\text{C}$  (1) и при  $600^{\circ}\text{C}$  в вакууме (2)

Таким образом, проведенные спектральные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Основной частоте валентного колебания свободных групп OH поверхности кремнеземистых пород (желтой опоки) соответствует узкая полоса поглощения  $3720\text{ cm}^{-1}$ . Наличием групп OH обусловлена также полоса поглощения  $3640\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащая к колебаниям внутриглобульной химически связанный воды (OH-группам внутри глобул, возмущенным слабыми водородными связями).
2. Температурный интервал удаления физически адсорбированной воды составляет от  $100$  до  $300^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, термической обработкой можно регулировать плотность гидроксильного покрова поверхности кремнеземистых сорбентов, а значит, управлять его сорбционной способностью.
3. Адсорбированным молекулам воды принадлежит полоса поглощения  $3400\text{ cm}^{-1}$ .
4. Повторная адсорбция воды на образцах прокаленных при  $300$  и  $500^{\circ}\text{C}$ , приводит к практическому восстановлению силанольного покрова поверхности кремнеземистой породы: прокаливание образца при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  и более не приводит к полному восстановлению указанных полос, и, следовательно, можно говорить в данном случае лишь о частичном восстановлении силанольного покрова поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Наука, 1986. 248 с.
2. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР. М.: Недра, 1990. 208 с.
3. Тарасевич Ю.М. Спектральные исследования взаимодействия воды с поверхностью палыгорскита // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200, №4. С.897-899
4. Fripiat J.J. Study of dehydratation of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy / J.J.Fripiat, J.Chaussidon, R.Toullaux // J. Phys. Chem. 1960. V.64, P.1234-1239

5. Кочедыков В.А. Инфракрасные спектры карбоната лития в расплавленной эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия / В.А.Кочедыков, Е.Ю.Яковлев // Тез. докл. 11-й конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 1998. Т.1. С.44
6. Никитин В.А. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения / В.А.Никитин, А.Н.Сидоров, А.Н.Карякин // Журн. физ. химии. 1956. Т.30. С.117-128
7. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений / А.В.Киселев, В.И.Лыгин. М.: Химия, 1973. 113 с.
8. Айлер Р.К. Химия кремнезема. М.:Мир, 1982. 1127 с.
9. Cauwelaert F.N. Identification of A-Type Hydroxyls on Silica Surfaces / F.N.Cauwelaert, P.A.Jacobs, J.B.Uytterhoeven // J. Phys. Chem. 1972. V.76, №10. P.1434-1439
10. Van Roosmalen A.J. An Infrared Study of Silica Gel Surfaces / Van Roosmalen A.J., Mol J.C. // J. Phys. Chem. 1978. V.82, №25. P.2748-2751.
11. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А.Тертых, Л.А.Белякова. Киев: Наукова думка, 1991. 264 с.
12. Липпмаа Э.Т. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методом ЯМР высокого разрешения в твердой фазе / Э.Т.Липпмаа, А.В.Самосон, В.В.Брей, Ю.И.Горлов // Докл. АН СССР. 1981. Т.259, №2. С.403-408.
13. Теренин А.Н. ИК спектры поглощения адсорбированных молекул / А.Н.Теренин, Н.Г.Ярославский // Докл. АН СССР. 1949. Т.66. С.885-889.
14. Жданов С.П. О явлении необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на пористом стекле и силикагеле // Докл. АН СССР. 1949. Т.68. С.99-103
15. Агзамходжаев А.А. Регидроксилирование поверхности аморфных кремнеземов / А.А.Агзамходжаев, Л.Т.Журавлев, А.В.Киселев, К.Я.Шенгелия // Коллоид. журн. 1974. Т.36. С.1145-1148.
16. Стрелко В.В. Структура и сорбционные свойства кремнеземных, кремнийорганических и смешанных адсорбентов на их основе // Адсорбция и адсорбенты. 1974. №2. С.65-76.

\* \* \* \*

## THE SURFACE SILICA ROCK RESEARCH USING HIGH TEMPERATURE IR SPECTROSCOPY

E.V.Morozkina, A.I.Matern, V.N.Richkov, E.U.Iakovlev

*The surface silica rock research using high temperature IR spectroscopy was carried out. Influence of temperature on process rehydroxylation and dehydroxylation was studied.*