УДК 541.183

В. С. КОМАРОВ, С. В. БЕСАРАБ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛЕВОГО ТЕМПЛАТА НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: steanlab@gmail.com

Изучено влияние природы солевых темплатов на структурные параметры силикагелей. Показано, что эффект действия солевых темплатов зависит от теплоты гидратации их ионов, а также от концентрации темплата в составе геля кремниевой кислоты и температуры предварительной его сушки.

Ключевые слова: удельная поверхность, БЭТ, адсорбция.

V. S. KOMAROV, S. V. BESARAB

EFFECT OF THE NATURE OF SALT TEMPLATES ON THE STRUCTURE OF SILICA GEL

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NationalAcademy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: steanlab@gmail.com

The effect of the salt template nature on structural parameters of silica gel has been studied. It has been shown that this effect depends on the ions' hydration heat as well as the template concentration in the silicic acid gel and the temperature of its preliminary drying.

Keywords: specific surface area, BET, adsorption.

В работе [1] показано влияние солевого темплата на структуру получаемых мезопористых силикагелей. Рассмотрены особенности действия солевых темплатов и результаты его влияния на структуру получаемых образцов, определены возможные варианты действия темплата и его роль при формировании пористости твердых тел.

Попутно показано, что природа солевого темплата и эффективность его применения для регулирования пористой структуры силикагелей зависят от состава темплата, свойств его катиона и аниона, несущих основную ответственность за формирование пористой структуры силикагеля в процессе его сушки.

Дело в том, что гидратация ионов оказывает очень сильное влияние на свойства растворов и кинетику многих физико-химических процессов, т.е. на структурные, энергетические и химические изменения, которые наблюдаются в воде при добавлении к ней электролитов [2]. Заряженные ионы солевого темплата должны изменять внутреннее поле воды, определяемое электрическим полем диполя, причем эффект зависит от поляризующей силы иона, которая определяется плотностью заряда, т. е. отношением заряда иона к его радиусу. Маленькие ионы, обладающие большой плотностью заряда, будут сильно воздействовать на структуру воды по сравнению с большими ионами, имеющими малую плотность заряда. Следовательно, маленькие ионы будут притягивать молекулы воды, разрушая при этом ее собственную структуру. В результате возникает структура, отличная от той, что имеется в чистой воде.

Учитывая данные обстоятельства, нами проведен синтез силикагеля с участием различных солевых темплатов, укрепляющих (Na_2SO_4, $MgSO_4$) и разрушающих (KCl, $CsNO_3$) структуру воды. С этой целью образцы кремнегеля осаждали из 10%-ного раствора Na_2SiO_3 раствором серной кислоты.

Кремнегель, отмытый от электролита и отжатый на вакуум-фильтре, разделен на 6 равных частей, в каждую из которых вводили солевые темплаты. Полученные образцы, содержащие равные весовые доли темплата, после сушки при комнатной температуре прокаливали при более высокой температуре, которая, как правило, ниже температуры разложения солевого темплата.

Адсорбционно-структурные исследования показывают, что сорбционная емкость образца, полученного с участием темплата, укрепляющего структуру воды, заметно выше структурных показателей контрольного образца и образцов, синтезированных в присутствии темплатов, разрушающих структуру воды.

Причина данных различий, как уже отмечали, связана с тем, что катионы Mg^{2+} и Na^{+}, анион SO_4^{2-} понижают структурную температуру воды, в то время как Cs^{+}, Cl^{-}, K^{+}, NO_3^{-} повышают ее. В результате такого действия катионов и анионов, которые внедряясь в структуру воды, разрушают ее льдоподобный каркас и в силу малой плотности заряда ион-дипольное взаимодействие оказывается незначительным для создания гидратной оболочки. Это в итоге приводит к тому, что ионы в растворе создают собственную структуру, которая с чистой водой может характеризоваться большей или меньшей вязкостью, а в случае слабогидратированных ионов – ниже вязкости чистой воды.

Достоверность полученных результатов и их интерпретация подтверждают линейную зависимость сорбционной емкости полученных силикагелей в зависимости от температуры сушки в присутствии ионов изученных солевых темплатов (рис. 1). Установлено, что с ростом теплоты гидратации ионов солевого темплата сорбционная емкость образцов силикагеля увеличивается и, наоборот, с уменьшением ее величина V_s уменьшается. Удельная поверхность образцов в данном случае имеет обратную зависимость, т.е. с ростом V_s образца удельная поверхность сокращается, а при смещении пористой структуры образца в область мелких пор увеличивается. Справедливость данного положения подтверждает и кривая распределения объема пор по радиусам (рис. 2).

Наряду с этим представляло интерес изучить структурные изменения получаемых образцов в зависимости от состава солевого темплата и температуры сушки синтезируемых мезопористых силикагелей.

Температура сушки образцов проводилась при 30 и 80 °С. Теплоемкость ионов, как показал А. В. Капустинский с сотрудниками [1–7], определяется изменением гидратации ионов с повышением температуры и сопровождается ослаблением связей между ионами и молекулами воды.

Поэтому действие температуры сушки, помимо уменьшения действия сил капиллярной контракции, которое, с одной стороны, направлено на сжатие структуры образцов, а с другой – вследствие уменьшения степени гидратации частиц силикагеля увеличивает их взаимодействие друг с другом, способствуя тем самым образованию структурного каркаса силикагеля, характеризуется различной упаковкой его частиц.

Помимо этого при низкой температуре сушки высокое поверхностное натяжение жидкой воды, содержащейся в геле, сжимает скелет последнего в процессе сушки. Этот эффект особенно значителен при удалении части воды из относительно широких полостей, когда оставшаяся в геле вода образует мениски между элементами скелета. Кроме того, с понижением температуры сушки увеличивается время, в течение которого действует сила, сжимающая скелет геля.

Таким образом, при более низкой температуре высушивания наблюдается уменьшение объема пор, так как с понижением температуры возрастает поверхностное натяжение воды

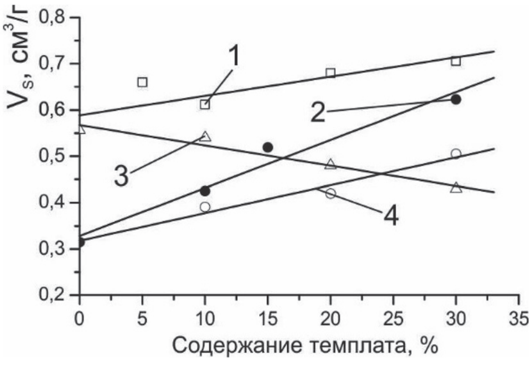

Рис. 1. Изменение сорбционной емкости образцов силикагеля в зависимости от содержания темплата и температуры предварительной сушки: *1* – $MgSO_4$, 80 °С, *2* – Na_2SO_4, 30 °С, *3* – $CsNO_3$, 80 °С, *4* – KCl, 30 °С

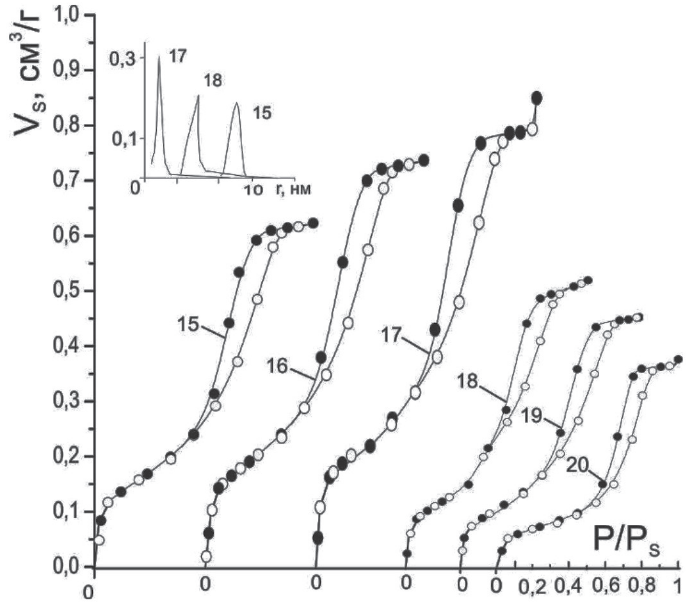

Рис. 2. Адсорбционно-структурные параметры изученных образцов. Номера изотерм соответствуют номерам образцов в таблице

и длительность обезвоживания. Наоборот, с ростом температуры сушки частицы геля теряют воду гидратного слоя, вследствие чего ионы солевого темплата, укрепляющие структуру воды, увеличивают вероятность результативности взаимодействий частиц друг с другом, способствуя тем самым образованию более рыхлого структурного каркаса силикагеля с более высокой емкостью поглощения. Итак, с ростом температуры сушки уменьшается действие сил капиллярной контракции, непосредственно связанных с поверхностным натяжением воды.

Таким образом, результаты исследования показывают, что способ сушки сильно влияет на конечную структуру ксерогеля. С одной стороны, в ходе высушивания продолжается процесс конденсации, вызывающий увеличение размеров элементарных частиц, а с другой – можно ожидать значительное влияние на степень упаковки элементарных частиц.

В таблице представлены результаты, отражающие зависимость конечной структуры образца от температуры сушки гидроксидов при разных температурах до постоянной массы перед окончательной сушкой при 150 °С.

Наряду с этим следует отметить, что структуру силикагелей можно изменять на любой стадии их приготовления, включая застудневание, последующую обработку гидрогеля посредством старения и промывки различными жидкостями, а также высушиванием. Влияние всех этих факторов можно качественно понять и предсказать на основе конденсационной теории, в которой главная роль отводится скорости реакции конденсации кремниевой кислоты на всех стадиях формирования структуры силикагеля.

Реакция конденсации протекает до тех пор, пока в системе присутствует вода и скорость ее определяется главным образом значением pH. Реакция конденсации идет даже тогда, когда твердый силикагель находится в контакте с водными растворами, приводящими к росту элементарных частиц, снижающих величину удельной поверхности.

Не исключено, что на формирование структуры силикагеля в данном случае оказывают влияние и другие факторы, среди них кристаллы темплата, размер которых зависит от температуры сушки образца: чем выше температура сушки, тем меньший размер кристаллов и, наоборот, размер кристаллов солевого темплата увеличивается при более низкой температуре его сушки. Кроме этого, не исключено, что с ростом температуры сушки увеличивается и отток паров воды из ассоциатов частиц силикагеля и их агрегатов, что в определенной степени препятствует более плотной их упаковке.

Анализ полученных результатов показывает, что сорбционная емкость образцов, высушенных в присутствии темплата, укрепляет структуру воды заметно выше аналогичных показателей контрольного образца и образца, содержащего темплат, который разрушает структуру воды (таблица).

Адсорбционные характеристики силикагеля, синтезированного с участием солевого темплата

Номер образца	Солевой темплат	Содержание темплата, мас.%	Температура, °С	Сорбционный объем, см^3/г	Удельная поверхность, м^2/г
1	SiO_2(контроль)	–	30	0,315	390
2	$MgSO_4$	10	30	0,448	490
3	$MgSO_4$	30	30	0,534	538
4	$CsNO_3$	10	30	0,320	289
5	$CsNO_3$	20	30	0,350	252
6	$CsNO_3$	30	30	0,395	244
7	KCl	10	30	0,391	286
8	KCl	20	30	0,420	340
9	KCl	30	30	0,505	339
10	Na_2SO_4	10	30	0,425	375
11	Na_2SO_4	15	30	0,519	352
12	Na_2SO_4	30	30	0,623	348
13	SiO_2(контроль)	–	80	0,556	271
14	$MgSO_4$	5	80	0,660	530
15	$MgSO_4$	10	80	0,612	451
16	$MgSO_4$	20	80	0,680	450
17	$MgSO_4$	30	80	0,706	456
18	$CsNO_3$	10	80	0,540	460
19	$CsNO_3$	20	80	0,480	360
20	$CsNO_3$	30	80	0,430	277

Иначе говоря, весь комплекс причин, связанных с образованием мелкопористой структуры силикагеля, обусловленной размером частиц и их взаимодействием друг с другом, в некоторой степени нарушен скоростью паровыделения из внутренних частей высушиваемого образца. При этом характерно, что сорбционная емкость образцов силикагеля в зависимости от температуры его сушки линейно изменяется с ее ростом: наибольший эффект наблюдается в случае солевых темплатов, укрепляющих структуру воды, и более низкий в случае темплата, разрушающего ее структуру. Одна из причин данных структурных различий связана с прочностью связи гидратной воды с ионами темплата, для дегидратации которой необходима дополнительная затрата энергии, в результате чего процесс обезвоживания темплата смещается в область более высоких температур. В итоге создаются условия, которые способствуют изменению свойств растворителя, таких как его вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная [7–10], т. е. изменяются свойства среды, в которой происходит формирование структуры силикагеля. В целом структура раствора будет определяться двумя факторами: стремлением иона ориентировать молекулы воды определенным образом и влиянием на них соседних молекул воды, противодействующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою первоначальную структуру.

Процесс структурообразования и регулирования пористой структуру мезопористых силикагелей, как и других пористых материалов, является многофакторным процессом, поэтому трудно сказать, какой из факторов является превалирующим [10–18]. Тем не менее из сопоставления результатов адсорбционно-структурных характеристик видно, что образцы силикагеля, отмытые от электролитов, и образцы, содержащие темплат и высушенные при заданной температуре, а затем отмытые, обладают различными структурными показателями. Так, например, емкость поглощения образцов, высушенных вместе с темплатом с последующим его удалением, на 0,15 см^3/г выше, чем у образца без темплата.

Итак, проведенные исследования показывают, что структурные параметры синтезируемых мезопористых образцов силикагеля существенно изменяются от природы солевого темплата и среды, в которой его структура формируется. Эти два взаимосвязанных фактора ответственны за структуру синтезируемых образцов. Многие, к сожалению, не обращают на это внимание, в особенности на среду, в которой формируется пористость образца, игнорируют присутствие в ней электролитов, оказывающих влияние на свойства раствора, а в конечном итоге, на процесс структурообразования твердых тел. Безусловно, учет данных факторов расширяет возможности синтеза пористых материалов и, главное, раскрывает механизм структурообразования гелей SiO_2, открывая тем самым новые горизонты для разработки эффективных методов синтеза адсорбентов, катализаторов и носителей с заранее заданной пористой структурой.

Список использованной литературы

1. *Комаров, В. С.* Влияние солевого темплата на адсорбционно-структурные параметры монтмориллонитовой глины / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 19–32.

2. *Bernal, J. D.* Water and ionic solution particular reference to hydrogen and hydroxyl ions / J. D. Bernal, R. H. Fouler // J. Chem. Phys. – 1933. – Vol. 1. – P. 515–548.

3. *Капустинский, А. В.* К термодинамике гидратации электролитов / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1941. – Т. 15. – С. 1055–1056.

4. *Капустинский, А. В.* К теории темплоемкостей / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1942. – Т. 12. – С. 186–192.

5. *Капустинский, А. В.* Ионная гидратация и ее механизм / А. В. Капустинский // ЖФХ. – 1958. – Т. 32. – С. 1648–1657.

6. *Капустинский, А. В.* Энергия теплоты гидратации и объемы ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой / А. В. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский // ЖФХ. – 1953. – Т. 27. – С. 433–442.

7. *Kistler, S. S.* Coherent expanded aerogels / S. S. Kistler // J. Phys. Chem. – 1932. – Vol. 36, N 1. – P. 52–64.

8. *Поляков, М. В.* Адсорбционные свойства силикагеля и его структура / М. В. Поляков // ЖФХ. – 1931. – Т. 2, вып. 6. – С. 799–805.

9. *Неймарк, И. Е.* Силикагель, его получение, свойства и применение/ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.

10. *Jones, S. K.* The viscosity of aqueous solution as a function of the concentration/ S. K. Jones, J. Talley // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55. – P. 624–642.

11. *Jones, J.* The viscosity of solutions of salts in methanol / J. Jones, H. J. Fourwalt // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – Vol. 57. – P. 2041–2045.

12. *Jones, S. K.* The viscosity of aqueous solution of electrolytes as a function of the concentration. V. Sodium Chlorite / S. K.Jones, S. M.Christian //J. Am. Chem. Soc. – 1937. – Vol. 59. – P. 484–486.

13. *Самойлов, О. Я.* Об аддитивном действии ионов на вязкость воды / О. Я. Самойлов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1945. – С. 30–34.

14. *Cox, W. M.* The viscosity of strong electrolytes measured by a differential method / W. M.Cox, G. H. Wolfenger // Proc. Roy. Soc. – 1934. – Vol. 145. – P. 476–488.

15. *Bingham, E. C.* Fluidity of electrolytes / E. C. Bingham // J. Phys. Chem. – 1941. – Vol. 45. – P. 88–93.

16. *Harned, H. S.* The diffusion coefficients of lithium and sodium sulfates in dilute aqueous solution at 25 C / H. S. Harned, C. A. Biake // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 2448–2450.

17. *Hasted, J. B.* Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts 1 and 2 / J. B. Hasted, D. M. Ritson // J. Chem. Phys. – 1948. – Vol. 16. – P. 1–24.

18. *Harned, H. S.* The differential diffusion coefficient of potassium chloride in aqueous solutions / H. S. Harned, R. L. Nut tal // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – Vol. 71. – P. 1460–1463.

Поступила в редакцию 12.01.2013