

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.183

Поступила в редакцию 04.10.2016
Received 04.10.2016**В. С. Комаров, С. В. Бесараб***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Разработан темплатный метод синтеза микропористых силикагелей. Показано, что при быстром осаждении кремнегеля из 10%-ного раствора Na_2SiO_3 раствором серной кислоты, содержащей необходимое количество соли алюминия или железа (5%), формируются силикагели с микропористой структурой. Наоборот, образцы силикагеля, полученные механической смесью кремнегеля и гидроксида металла, имеют мезопористую структуру.

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

Ключевые слова: удельная поверхность, БЭТ, адсорбция.

V. S. Komarov, S. V. Besarab*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***SYNTHESIS OF MICROPOROUS SILICA USING METAL HYDROXIDES AS TEMPLATES**

The template method for the synthesis of microporous silica gels has been developed. It has been shown that rapid deposition of silica gel from Na_2SiO_3 solution containing the necessary amount of aluminium or iron salt (5% wt.) formed microporous silica. On the contrary, silica gel samples obtained by mechanical mixing of silica gel and the metal hydroxide possess mesoporous structure.

The effect of salt template nature on structural parameters of silica gel has been studied. It has been shown that the effect of the salt templates depends on the hydration heat of the ions, concentration of the template in gel composition and drying temperature.

Keywords: specific surface area, BET, adsorption.

Введение. В настоящее время известно большое число работ, посвященных темплатному методу синтеза мезопористых силикагелей, расширяющих возможности его использования в различных адсорбционных и каталитических процессах. Развитие данного метода путем замены органических темплатов позволит существенно снизить затраты на производство пористых материалов и увеличить ассортимент дешевых темплатов, которые дают возможность регулировать структуру силикагеля.

В данной работе при синтезе силикагелей в качестве темплата использовали гидроксиды металлов, рН осаждения которых незначительно отличается от рН осаждения силикагеля. В противном случае при быстром осаждении силиката натрия и гидроксида металла образуются бипористые образцы [1]. При медленном осаждении происходит наращивание гидроксида с более высоким рН осаждения на поверхности частиц гидроксида, осажденного первым. Чтобы исключить данный фактор и достичь равномерного распределения частиц гидроксидного темплата по объему получаемого образца, рН осаждения геля кремниевой кислоты и гидроксида металла должны незначительно отличаться друг от друга [2]. Только в таком случае частицы кремнегеля и гидроксида металла образуют тесный контакт друг с другом, и будет исключено образование индивидуальных фаз с характерной для них пористой структурой.

Учитывая данные особенности синтеза силикагеля предложен весьма эффективный метод получения и регулирования его структуры. Суть метода состоит в том, что раствор силиката натрия нейтрализуют раствором серной кислоты, содержащей заданное количество соответствующей соли. Это позволяет получить смеси кремнегеля и гидроксида металла, частицы которых равномерно распределены по объему образца. Полученные смеси, отмытые от электролита, сушили при комнатной температуре, а затем при температуре 80° С. Данные образцы с целью удаления темплата обрабатывали раствором кислоты. Завершающая стадия – промывка полученного силикагеля дистиллированной водой.

Экспериментальная часть. Данный метод модифицирования силикагеля, как показали адсорбционно-структурные исследования, позволил существенно раздвинуть границы его синтеза с заранее заданной пористой структурой. Так, например, из полученных данных следует, что образцы силикагеля, синтезированные из 5, 10, 20%-ных растворов Na_2SiO_3 в присутствии 5 и 10%-ных добавок гидроксида алюминия обладают по сравнению с контрольным образцом микропористой структурой. При этом с ростом содержания силикагеля в составе образцов гидроксидов указанных металлов сорбционная емкость образцов несколько уменьшается. По-видимому, в данном случае в соосажденной смеси гидроксидов имеет место образование структуры, наличие которой не оказывает заметного влияния на формирование структуры силикагеля.

Это обстоятельство уже само по себе заслуживает внимания, так как однородность пористой структуры представляет не только научный, но и практический интерес, особенно при решении задач, связанных с сушкой, очисткой, рекуперацией веществ и т. д. Наряду с этим следует отметить, что одной из особенностей частиц из гидроксида алюминия и силикагеля является то, что оба исходных компонента представляют собой гидрофильные вещества, причем алюмогель, как показано в работе [3], более гидрофилен, чем силикагель. Механизм модифицирования структуры силикагеля в данном случае зависит как от структуры кремнегеля, так и от природы гидроксидного темплата.

Структурообразование силикагеля и гидроксида алюминия, представленного шарообразными частицами, – это результат действия гидроксида алюминия на пористую структуру получаемого образца. Он зависит от состава смеси как на стадии осаждения силикагель-гидроксидной смеси, так и в процессе ее созревания и обезвоживания. Не исключено, что совместное осаждение гидроксидов сопровождается изменением размера их глобул, что неизбежно связано со структурными параметрами получаемых образцов. Причина данных изменений может быть связана с различием в поведении компонентов смеси в процессе их кристаллизации, в частности, с образованием фазы твердых растворов со структурными характеристиками, отличающимся от характеристик исходных индивидуальных компонентов [4–7].

При соосаждении образуется осадок силикагеля с отрицательно заряженными частицами, а частицы гидроксида металла имеют положительный заряд, что, в итоге, приводит к коагуляции. При этом не исключено, что на поверхности кремнегеля, несмотря на то что число зараженных центров на его поверхности при рН 5 мало, все же сильно адсорбируется определенное количество многозарядных катионов таких, как алюминий, железо, хром и т. д.

При этом золи указанных компонентов препятствуют росту глобул кремнезема и замедляют кристаллизацию гидроксида. Для исследования структурных характеристик был синтезирован ряд соосажденных образцов кремнегеля, содержащего 5, 10, 20% гидроксида алюминия, железа и хрома. Это позволило изучить характер изменения структуры получаемых силикагелей и оценить вклад темплата в развитие их структуры. Проведенные адсорбционно-структурные исследования и полученный результат показал, что сушка силикагеля в присутствии темплата способствует увеличению объема микропор по сравнению с контрольным образцом.

Повышение содержания гидроксидного темплата в составе кремнегеля, как видно из полученных результатов, препятствует формированию монолитной структурной сетки и способствует образованию обособленных подвижных фрагментов, не связанных друг с другом. В данном случае нарушается система структурообразования, которая характерна для силикагеля: наличие цепочек, состоящих из соприкасающихся шаровидных частиц, которые в свою очередь образуют замкнутые кольца со свободным внутренним пространством, их архитектура может изме-

няются под действием многих внешних факторов [8–10]. Темплат в этом случае выполняет двойную роль, одна из них связана с развитием микропористой структуры силикагеля, а вторая – с подавлением частиц силикагеля к формированию более рыхлой их упаковки. Как видно из данных таблицы и рис. 1, 2, образцы обладают достаточно развитой микропористой структурой с незначительным содержанием мезопор. Наряду с этим следует отметить, что на процесс формирования микропористой структуры силикагеля оказывает влияние форма частиц гидроксида. Причина этого, по всей вероятности, связана с тем, что форма частиц гидроксида железа и хрома представлена иной формой частиц, позволяющей в сочетании с частицами SiO_2 формировать своеобразные плотноупакованные образования, в которых частицы железа и хрома располагаются между частицами силикагеля, а после их удаления образуют дополнительный объем микропор.

Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов силикагеля

Номер образца	Образец силикагеля и содержание темплата, %	Концентрация раствора Na_2SiO_3 , %	$V_{\text{ст}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
1	SiO_2 (контрольный)	10	0,308	390
2	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,250	438
3	$\text{SiO}_2+10\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,227	386
4	$\text{SiO}_2+20\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,181	352
5	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	15	0,349	616
6	$\text{SiO}_2+5\%\text{Al}(\text{OH})_3$	20	0,331	568
7	$\text{SiO}_2+5\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,272	583
8	$\text{SiO}_2+10\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,268	538
9	$\text{SiO}_2+20\%\text{Fe}(\text{OH})_3$	10	0,259	464
Механическая смесь гидроксидов				
10	$\text{SiO}_2+10\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,477	750
11	$\text{SiO}_2+40\%\text{Al}(\text{OH})_3$	10	0,498	761

Следует отметить, что дисперсность и форма частиц темплата накладывают отпечаток на структурные параметры полученных силикагелей: одна картина наблюдается при осаждении кремнегеля и гидроксида алюминия, в результате чего образуются мицеллы алюмосиликатов, представляющие собой сферические образования; и несколько иная картина имеет место при синтезе силикагеля, соосажденного с гидроксидами металлов, частицы которых заметно отличаются от шарообразных. Если в первом случае удаление гидроксида алюминия, частицы которого равномерно распределены между частицами силикагеля, то во втором случае удаление

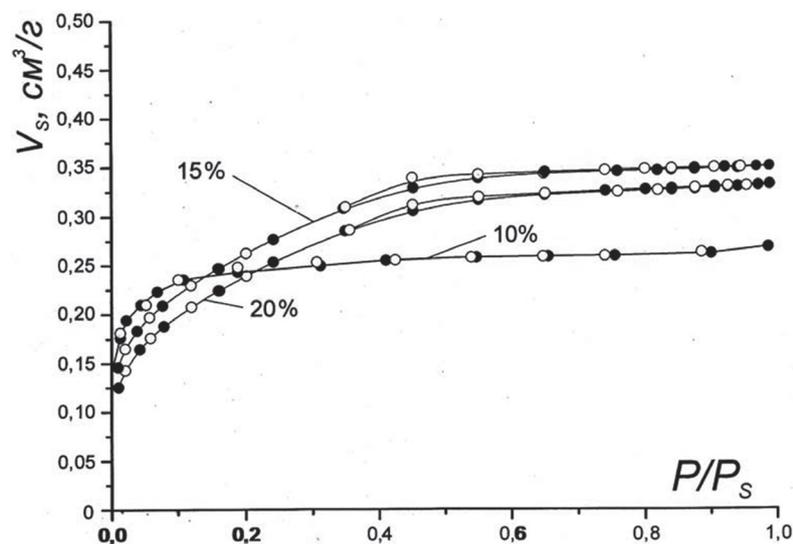


Рис. 1. Изотермы адсорбции образцов силикагеля, полученного из растворов силиката натрия различных концентраций

Fig. 1. Adsorption isotherms of silica gel samples prepared from sodium silicate solutions of different concentration

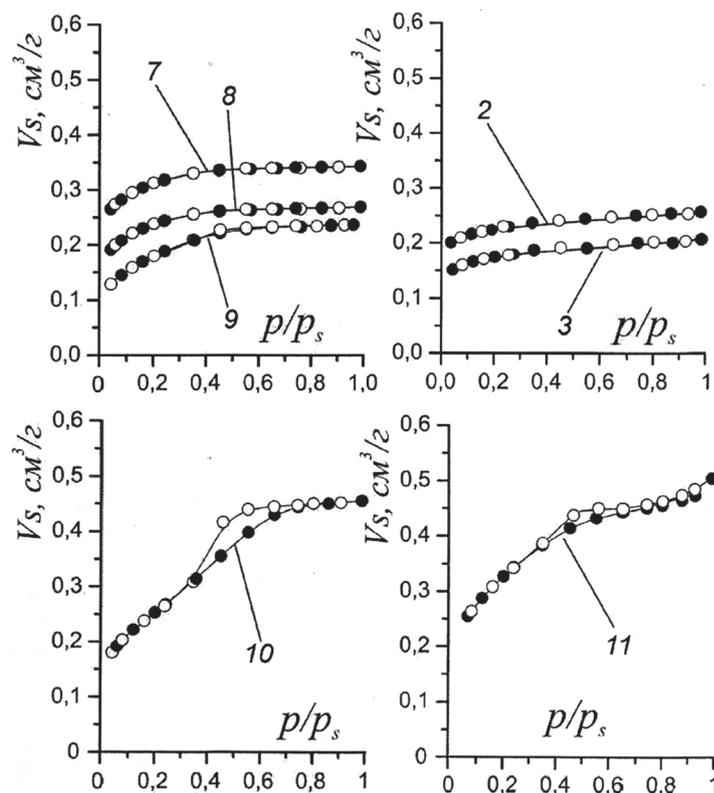


Рис. 2. Изотермы сорбции микропористого силикагеля, полученного методом темплатного синтеза и путем механического смешивания компонентов. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам образцов в таблице

Fig. 2. Sorption isotherms of microporous silica gel prepared by template synthesis and by mechanical mixing of components. Numbers of curves are the same as numbers of samples in the table

гидроксида железа, сорбированного на поверхности кремнезема, препятствует укрупнению его частиц и сопровождается изменением структурных параметров получаемых образцов. Характерно, что образцы силикагеля, полученные таким образом независимо от pH среды и условий их обработки, имеют микропористую структуру, которая свидетельствует о стабилизирующем действии гидроксида железа, адсорбированного на поверхности кремнегеля и препятствующего укрупнению его частиц.

При этом сохраняется исходный размер частиц кремнегеля, упаковка которых под действием сил капиллярной контракции формирует плотную, но доступную для молекул адсорбата упаковку с низкой емкостью поглощения. Анализ результатов измерения исследованных образцов показывает, что синтез силикагелей с использованием различных темплатов позволяет целенаправленно изменять их пористую структуру и величину поверхности в желаемом направлении. Помимо темплатов, нами изучены механические смеси кремнегеля с гидроксидом железа и магния. Различные методы введения гидроксидов в состав силикагеля по ряду причин должны по-разному сказаться как на распределении их в объеме образца, так и на формировании его структуры.

Дело в том, что в процессе соосаждения компонентов смеси получают образцы с равномерным распределением компонентов за счет образования тесного контакта между частицами, в то время как механическая смесь гидроксидов характеризуется, с одной стороны, присутствием ассоциатов частиц, а с другой – не столь равномерным распределением их по объему получаемых образцов. Это уже само по себе накладывает определенный отпечаток на пористую структуру получаемого образца. Как показывают результаты адсорбционно-структурных исследований силикагеля, полученного путем соосаждения гидроксидов металлов, он обладает более мелкопористой структурой, в то время как структура образцов, полученных путем механического смешивания с гидроксидами металлов, обогащена порами более крупных размеров.

Заключение. Итак, проведенные исследования структуры силикагеля с участием темплатов (гидроксидов металлов) показывают, что в зависимости от размера и формы частиц темплата и метода его введения в структуру кремнегеля он оказывает заметное влияние на структурные параметры получаемых образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Комаров, В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск: Беларус.навука, 2013. – 180 с.
2. Комаров, В. С. Адсорбенты. Вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. – Минск: Беларус. навука, 1997. – 286 с.
3. Антипов, Н. К. Почвенные коллоиды / Н. К. Антипов, Н. А. Карабанов, П. А. Ребиндер. – Л.: Госхимиздат, 1930. – 287 с.
4. Высоцкий, З. З. Структура и сорбционные свойства смешанных образцов алюмосиликагелей / З. З. Высоцкий, И. Е. Неймарк // Укр. хим. ж. – 1954. – Т. 20, вып. 5. – С. 511–522.
5. Высоцкий, З. З. Влияние условий получения на структуру и адсорбционные свойства алюмосиликагелей / З. З. Высоцкий, И. Е. Неймарк // Докл. АН СССР. – 1953. – № 2. – С. 17–20.
6. Растрененко, А. И. Пористая структура титаносиликагелей и алюмосиликагелей и их каталитическая активность / А. И. Растрененко, И. Е. Неймарк // ЖФХ. – 1957. – Т. 31, вып. 2. – С. – 20–24.
7. Stanton J. The reaction between aqueous uranyl ion and the surface of silica gel / J. Stanton, R. W. Maatman // Journal of Colloid Science. – 1963. – Vol. 18. – № 2. – С. 132–146.
8. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.
9. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк. – Киев: Наукова думка. – 1982. – 220 с.
10. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько // Новосибирск: Наука СО, 1983. – 259 с.

References

1. Komarov V.S., *Nauchnye osnovy sinteza adsorbentov* [Scientific background for adsorbent synthesis], Belaruskaya navuka, Minsk, BY, 2013.
2. Komarov V.S., *Adsorbenty. Voprosy teorii, sinteza i struktury* [Adsorbents. Problems of theory, synthesis and structure], Belaruskaya navuka, Minsk, BY, 1997.
3. Antipov-Karataev I.N. and Rabinerson, A.I., *Pochvennye kolloidy i metody ikh izucheniya* [Soil colloids and methods of their study], Leningrad, RU, 1930.
4. Vysotskii Z.Z. and Neimark I.E., "Structure and sorption properties of alumino silica gel mixed samples", *Ukrainskii khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], 1954, vol. 20, no. 5, pp. 511–522.
5. Vysotskii Z.Z. and Neimark I.E., "The effect of preparation conditions on the structure and adsorption properties of alumo silica gels", *Doklady AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1953, no. 17, pp. 17–20.
6. Rastrenenko A.I. and Neimark I.E., "Porous structure of titanium silica gels and alumo silica gels, and their catalytic activity", *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry], 1957, vol. 31no. 4, pp. 874–881.
7. Stanton J., Maatman R.W., "The reaction between aqueous uranyl ion and the surface of silica gel", *Journal of colloid science*, 1963, vol.18, no. 2, pp. 132–146.
8. Neimark I.E., *Silikagel', ego poluchenie, svoistva i primenenie* [Silica gel, its preparation, properties and use], Naukova dumka, Kiev, UA, 1973.
9. Neimark I.E., *Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov* [Synthetic mineral adsorbents and catalyst carriers], Naukova dumka, Kiev, UA, 1982.
10. Dzis'ko V.A., *Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov* [Basics of catalyst preparation methods], Nauka, Novosibirsk, RU, 1983.

Информация об авторах

Комаров Владимир Семенович – академик, д-р хим. наук, профессор, глав. науч. сотрудник лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Бесараб Сергей Васильевич – науч. сотрудник лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.

Для цитирования

Комаров, В. С. Синтез микропористых силикагелей с применением в качестве темплата гидроксидов металлов / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 44–48

Information about the authors

Komarov Vladimir Semenovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher of Laboratory of adsorbents and adsorption processes, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Besarab Sjarhei Vasilevich – Master of chemical sciences, Senior Researcher of Laboratory of adsorbents and adsorption processes, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.

For citation

Komarov V. S., Besarab S. V. Synthesis of microporous silica using metal hydroxides as templates. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 44–48