

В. С. Комаров, С. В. Бесараб*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИЛИКАГЕЛЯ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЕГО СИНТЕЗА**

В работе впервые изучено формирование структуры силикагеля в зависимости от температуры осаждения кремнегеля. Показано, что с ростом температуры осаждения кремнегеля структурные параметры полученных образцов силикагеля сильно изменяются. Рассмотрен механизм структурообразования и указаны основные причины, ответственные за этот процесс. Установлено, что с ростом концентрации раствора силиката натрия при постоянной температуре осаждения гидроксидов, сорбционная емкость образцов увеличивается, а удельная поверхность, наоборот, уменьшается. Показано, что обработка отмытого кремнегеля в кипящей воде способствует развитию его сорбционной емкости и увеличению удельной поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, термосинтез, кремнегель, структурообразование.

V. S. Komarov, S. V. Besarab*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus***THE RELATIONSHIP BETWEEN SYNTHESIS TEMPERATURE OF SILICA GEL
AND ITS STRUCTURAL PARAMETERS**

The relationship between the temperature of silicic acid gel deposition and the structure of silica formed, has been studied. It has been shown that, with increasing deposition temperature of silicic acid gel, structural parameters of silica samples obtained change greatly. The mechanism of structure formation has been considered and the main causes responsible for this process have been identified. It has been found that with increasing concentration of sodium silicate solution at constant precipitation temperature, the sorption capacity of samples increases while the specific surface area decreases. It has been shown that treatment of washed silica gel in boiling water improves its adsorption capacity and reduces its specific surface.

Keywords: silica thermosynthesis, adsorption, structure formation.

Введение. Значение пористых тел в науке и технике трудно переоценить. Практически все адсорбенты и катализаторы являются пористыми телами. Размеры пор могут изменяться в очень широком интервале – от величин, соизмеримых с размером молекул, до наблюдаемых непосредственно при небольших увеличениях. Пористые материалы широко применяются в различных областях техники и народного хозяйства: пористость почв, грунтов и пород имеет определенное значение при происходящих в них процессах переноса газообразных и жидких веществ. Поэтому разработка новых эффективных методов синтеза пористых материалов с заданными структурными параметрами является одним из актуальных направлений, связанных с развитием современных технологий.

Изменение температурных параметров синтеза является основой для разработки эффективных методов синтеза как силикагелей, так и образцов на основе гидроксидов металлов.

Влияние температуры вносит целый ряд изменений в свойства среды формирования гидроксидов: поверхностное натяжение и диэлектрическая постоянная, вязкость раствора, броуновское движение, степень гидратации частиц и ряд других факторов, которые в той или иной степени влияют на процесс структурообразования гидроксида. Помимо этого, эффективность действия температуры при осаждении гидроксидов существенно зависит от размера частиц гидроксида и энергии их связи друг с другом: чем выше энергия связи частиц, тем в меньшей степени происходит усадка частиц геля в процессе сушки. Поэтому гели, обладающие жестким каркасом, образованным при их синтезе, более устойчивы к последующим физическим воздействиям.

И наоборот, гели многих металлов с «мягкой» структурой скелета весьма чувствительны как к внешним воздействиям, так и к действию сил капиллярной контракции. При этом с ростом концентрации раствора данные изменения также заметно уменьшаются. Причина данных структурных изменений обусловлена, с одной стороны, ростом концентрации частиц геля в объеме раствора, а с другой – меньшей степенью гидратации частиц, что создает благоприятные условия для взаимодействия частиц друг с другом, т. е. образованию более прочного каркаса.

Результаты и их обсуждение. Синтезированы образцы силикагеля из 5, 10, 15, 20%-ных растворов силиката натрия. Исследование структурных параметров получаемых образцов показывает, что с ростом концентрации раствора силиката натрия сорбционная емкость полученных образцов увеличивается (таблица). Главная причина данных изменений связана, как уже отмечали, с ростом концентрации частиц силикагеля в объеме раствора и более низкой степенью их гидратации, что способствует взаимодействию частиц геля и образованию более рыхлого каркаса с повышенной емкостью поглощения.

Структурные параметры силикагеля, полученного при различных температурах осаждения кремнегеля
Structural parameters of silica gel prepared at different temperatures of silicic acid precipitation

Номер образца	Концентрация раствора Na ₂ SiO ₃ , %	Температура осаждения, °С	V_s , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г
1	5	20	0,421	328
2	10	20	0,432	292
3	15	20	0,460	251
4	20	20	0,471	189
5	5	40	0,455	350
6	10	40	0,467	330
7	15	40	0,505	285
8	20	40	0,517	267
9	5	60	0,475	375
10	10	60	0,500	360
11	15	60	0,521	282
12	20	60	0,560	245
13	5	80	0,492	416
14	10	80	0,557	387
15	15	80	0,582	300
16	20	80	0,640	213
17*	10	20	0,539	392
18*	10	20	0,699	385

П р и м е ч а н и е. *Отмытый кремнегель (образец № 2) обработан в кипящей воде 5 (образец № 17) и 10 мин (образец №18) соответственно.

Известно, что ход коагуляции во времени определяется двумя факторами – броуновским движением частиц и их взаимодействием при соприкосновении. Наиболее простым является случай, когда к золю прибавлено настолько большее количество электролита, что отталкиванием между частицами можно полностью пренебречь. Для упрощения этого процесса можно представить, что каждая частица окружена сферой, в пределах которой действуют силы притяжения. Если вторая частица попадает в эту среду, то обе частицы необратимо соединяются, т. е. каждое столкновение частиц ведет к коагуляции [1].

Изучение характера изменения структурных параметров образцов в зависимости от температуры осаждения геля кремниевой кислоты представляет интерес по ряду причин. Во-первых, с повышением температуры уменьшается степень гидратации частиц геля, что уже само по себе создает благоприятные условия для их взаимодействия. Во-вторых, увеличение температуры способствует уменьшению вязкости раствора и росту подвижности частиц, в-третьих – увеличению энергии взаимодействия частиц друг с другом, что препятствует их усадке при сушке образца. Иначе говоря, увеличение температуры способствует образованию пористого тела с более высокой емкостью поглощения. При этом рост сорбционной емкости образца находится в линейной зависимости от температуры осаждения силикагеля.

Наряду с этим следует отметить, что с изменением концентрации раствора силиката натрия, изменяются и структурные параметры полученных образцов. С ростом концентрации раствора силиката натрия при постоянной температуре осаждения кремнегеля емкость поглощения получаемых образцов увеличивается. Аналогичная зависимость сорбционной емкости силикагеля наблюдается и для образцов, полученных при более высоких температурах осаждения кремнегеля (рис. 1).

Это говорит о том, что действие рассмотренных факторов, в частности степень гидратации частиц, а также рост их концентрации в единице объема раствора, вносят основной вклад в развитие сорбционной емкости получаемых образцов. Анализ полученных результатов показывает, что между сорбционной емкостью синтезируемых образцов, полученных из растворов силиката натрия различной концентрации, наблюдается симбатная зависимость, в то время как величина их удельной поверхности, наоборот, уменьшается, т. е. между сорбционной емкостью образцов и их удельной поверхностью наблюдается антибатная зависимость (рис. 2). Это, во-первых, свидетельствует о том, что с ростом концентрации растворов силиката натрия формируются образцы с более крупнопористой структурой, обладающие более высокой емкостью поглощения, а с другой стороны, указывает на то, что с ростом температуры осаждения кремнегеля не происходит заметного образования частиц SiO_2 более мелких размеров.

Помимо сказанного, следует отметить, что с ростом температуры синтеза силикагеля изменяется его среда структурообразования, что существенно сказывается на степени гидратации частиц геля, их подвижности и, главное, на степени взаимодействия их частиц друг с другом. Указанные факторы способствуют образованию более прочного структурного каркаса, который незначительно изменяется в процессе сушки образцов под действием сил капиллярной контракции. При этом следует отметить, что в воде, имеющей решетку льда-тридимита с тетраэдрической координацией молекул, с повышением температуры вращательные и поступательные движения ее молекул усиливаются, а сцепление между диполями уменьшается, т. е. с ростом температуры тетраэдрическая структура воды начинает интенсивно размываться тепловым движением молекул [2, 3]. При этом присутствие ионов соли способствует этому процессу, а соответственно и усиливает результаты структурообразования гидроксидов при повышенных температурах.

Не исключено, что с ростом температуры осаждения гидроксидов нарушается и обычный принцип структурообразования кремнегеля, который обусловлен не агрегацией и полимеризацией, а тесным примыканием одной молекулы к другой. Этот факт исключает присутствие линейных полисиликатных цепей, так как полисиликатные ионы имеют сферическую структуру. В результате формируется структура образцов не только с более высокой сорбционной емкостью, но и с незначительным ростом удельной поверхности.

В связи с этим следует предположить, что частицы кремнегеля с ростом температуры их синтеза, формируя более рыхлую структуру образца, освобождают тем самым некоторую часть своей поверхности, что связано с ростом дисперсности частиц кремнегеля. Эти факторы оказывают влияние на некоторый рост удельной поверхности полученных образцов силикагелей.

Попутно с данными исследованиями, внесшими определенный вклад в изучение процесса структурообразования силикагеля, представляет интерес и другой вопрос, связанный с поведением отмытых от солей кремнегелей, синтезированных при 20 °С, при последующей их обработке в кипящей воде на протяжении 5 и 10 мин (таблица, образцы 17 и 18).

Адсорбционно-структурные результаты показывают, что сорбционная емкость гелей, обработанных в кипящей воде, изменяется в большую сторону по отношению к контрольному образцу силикагеля, полученному при 20 °С.

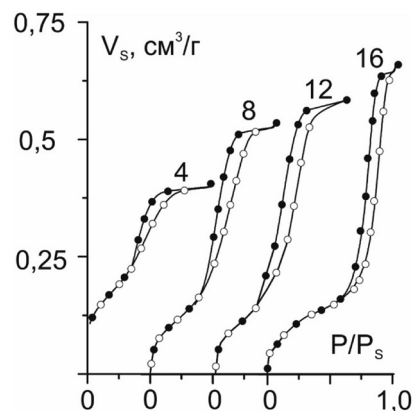


Рис. 1. Изотермы сорбции образцов силикагеля в зависимости от температуры осаждения кремнегеля. Номера изотерм соответствуют номерам образцов в таблице

Fig. 1. Sorption isotherms of silica gel samples, depending on the temperature of silicic acid deposition. Numbering of isotherms corresponds to that in the table

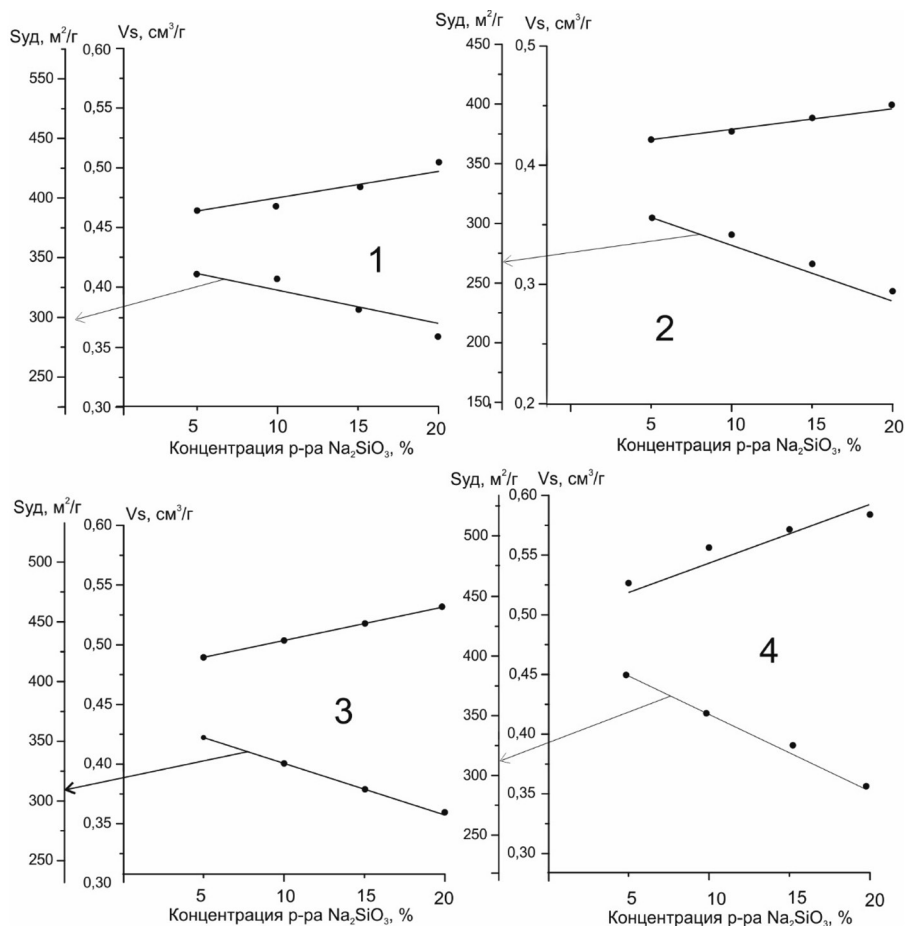


Рис. 2. Структурные параметры силикагелей, полученных из различных концентраций растворов силиката натрия при температуре, °С: 1 – 40, 2 – 20, 3 – 60, 4 – 80

Fig. 2. Structural parameters of silica gels prepared from sodium silicate solutions of various concentrations at the temperatures, °С: 1 – 40, 2 – 20, 3 – 60, 4 – 80

Причина данных структурных изменений пористости силикагеля при обработке его кипящей водой, по всей вероятности, заключается в следующем: происходит растворение частиц с наибольшей кривизной (малые глобулы, шероховатости поверхности частиц и т. д.). В результате гель обогащается более крупными частицами, рост которых в растворе определяется растворимостью кремнезема: чем она больше при постоянной температуре обработки образцов, тем быстрее растут частицы [4–6].

Помимо этого, при указанной температуре обработки кремнегеля уменьшается степень гидратации его частиц, что способствует формированию образца с более высокой емкостью поглощения и меньшей удельной поверхностью, обусловленной образованием более рыхлого структурного каркаса. Продолжительность гидротермальной обработки кремнегеля, как видно из данных таблицы, усиливает упомянутый эффект.

Предложенный метод обработки отмытых гидроксидов открывает путь для решения многих задач, связанных с синтезом пористых материалов с заданной пористой структурой. Эффективность этого метода может быть существенно увеличена за счет различного ряда неорганических и водорастворимых органических добавок в воду при температурной обработке гидроксида.

Заключение. Проведенные исследования и полученные результаты показывают, что предлагаемые методы структурного формирования гидроксидных образцов, независимо от их природы, открывают новые возможности, исключающие использование различного ряда дорогостоящих темплатов, для получения пористых материалов с определенными структурными параметрами.

Учитывая, что с ростом температуры осаждения гидроксидов увеличивается не только сорбционная емкость образцов силикагеля, но и наблюдается определенный рост удельной поверхности, то можно предположить, что частицы кремнегеля с ростом температуры их получения

формируют не только более рыхлый скелет образца, освобождая тем самым некоторую часть поверхности частиц геля, сказывающееся на увеличении поверхности, но, главное, приводят к росту дисперсности частиц геля, исключая образование ассоциатов частиц. Эти факторы, накладывая свой отпечаток на незначительный рост удельной поверхности образцов силикагеля с ростом температуры осаждения их кремнегелей.

Данный метод осаждения гидроксидов улучшает качество получаемого пористого материала и его эксплуатационные свойства. Рост удельной поверхности синтезированного пористого материала при одновременном увеличении его сорбционного объема явление весьма редкое и, как правило, причиной его является изменение дисперсности частиц геля.

Список использованных источников

1. Smoluchowski, M. V. Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen / M. V. Smoluchowski // *Physik. Zeit.* – 1916. – Vol. 17. – P. 557–585.
2. Bernal, J. D. A theory of water and ionic solution, with particular reference by hydrogen and hydroxyl ions / J. D. Bernal, R. H. Fowler // *J. Chem. Phys.* – 1933. – Vol. 1. – P. 513–548: рус. перевод Дж. Бернал. Структура воды и ионных растворов / Дж. Бернал; Р. Фоулер // *Успехи физ. наук.* – 1934. – № 14. – С. 586–644.
3. Синюков, В. В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов / В. В. Синюков. – М.: Наука, 1976. – 255 с.
4. Киселев, А. В. Адсорбция паров воды кремнеземом и гидратация его поверхности / А. В. Киселев, Г. Г. Муттик // *Коллоид. журн.* – 1968. – Т. 30. – С. 812–815.
5. Влияние температуры гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета модельного силикагеля / А. В. Киселев [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1969. – Т. 31, № 3. – С. 388–393.
6. Киселев, А. В. Влияние продолжительности гидротермальной обработки на изменение структуры пор и скелета промышленного силикагеля / А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян // *Коллоид. журн.* – 1969. – Т. 31, № 4. – С. 525–531.

References

1. Smoluchowski M. V., “Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen”, *Zeitschrift für Physik*, 1916, vol. 17, pp. 557–585.
2. Bernal, J. D., Fowler R. H., “A theory of water and ionic solution, with particular reference by hydrogen and hydroxyl ions”, *Journal of Chemical Physics*, 1933, vol 1, pp. 513–548.
3. Siniukov V. V., *Struktura odnoatomnykh zhidkosti, vody i vodnykh rastvorov elektrolitov* [The structure of monoatomic liquids, water and electrolyte water solutions], Nauka, Moscow, RU, 1976.
4. Kiselev A. V., Muttik G. G., “Adsorption of water vapour with silica and hydration of its surface”, *Kolloidnyi zhurnal* [Colloidal Journal], 1957, vol. 19, no. 5, pp. 564–571.
5. Kiselev A. V., Luk’ianovich V. M., Nikitin Iu. S., Oganessian E. B., Sarakhov A. I., “The effect of hydrothermal treatment temperature on structural changes of pores and framework of the model silica gel”, *Kolloidnyi zhurnal* [Colloidal Journal], 1969, vol. 31, no. 3, pp. 388–393.
6. Kiselev A. V., Nikitin Iu. S., Oganessian E. B., “The effect of hydrothermal treatment duration on structural changes of pores and framework of the industrial silica gel”, *Kolloidnyi zhurnal* [Colloidal Journal], 1969, vol. 31, no. 4, pp. 525–531.

Информация об авторах

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

Information about the authors

Komarov Vladimir Semenovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher, 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, 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.

Для цитирования

Комаров, В. С. Структурные параметры силикагеля в зависимости от температуры синтеза / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2017. – № 2. – С. 39–43.

For citation

Komarov V. S., Besarab S. V. The relationship between synthesis temperature of silica gel and its structural parameters. *Vesti Natsyonal’noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk.* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 2, pp. 39–43. (In Russian).