

В. М. ЧЕРТОВ, Н. Т. ОКОПНАЯ, И. Е. НЕЙМАРК  
О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ АДСОРБЕНТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 17 VII 1972)

Гидротермальное модифицирование является одним из перспективных путей регулирования пористой структуры адсорбентов (<sup>1-5</sup>). В настоящем сообщении на примере двуокисей титана и циркония показаны возможности и некоторые основные закономерности этого метода.

Исходные образцы  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  получены взаимодействием водных растворов  $TiCl_4$  и  $ZrCl_4$  с  $NaOH$  \*. Двуокись титана представляла собой практически аморфную окись состава  $TiO_2 \cdot 0,39 H_2O$ . Двуокись циркония также была аморфной. Ксерогель, откачанный 6 час. при  $20^\circ$  и  $10^{-3}$  мм рт. ст., имел состав  $ZrO_2 \cdot 1,2 H_2O$ . В спектре я.м.р. этого образца, снятого при  $-100^\circ$ , обнаружены две линии — узкая с  $\Delta H_1 \sim 4,5$  и широкая с  $\Delta H_2 \sim 11$  э, которые были отнесены к структурным гидроксилам скелета адсорбента и адсорбированным молекулам воды (<sup>6, 7</sup>). По соотношению интегральных интенсивностей этих линий и данным химического анализа было установлено, что в образце структурной воды содержится только  $0,5 H_2O / ZrO_2$ . Состав образца, откачанного 6 час. при  $100^\circ$ ,  $ZrO_2 \cdot 0,70 H_2O$ , в том числе, по данным я.м.р., гидроксильной воды также  $0,5 H_2O / ZrO_2$ . Таким образом, полученный нами препарат представлял собой гидратированную двуокись циркония. Гидротермальной обработке подвергали промытые осадки в виде пасты (гидрогели) и воздушно-сухие ксерогели, которые помещали для этого в тefлоновых ампулах в автоклав с дистиллированной водой. После обработки образцы сушили при комнатной температуре. Методика гидротермальной обработки и исследования свойств полученных образцов описана ранее (<sup>3, 4</sup>). Опыты были проведены в интервале  $100-400^\circ$  \*\*.

В табл. 1—2 приведены полученные результаты. Гидротермальная обработка ксерогеля двуокиси титана сопровождается монотонным уменьшением величины его удельной поверхности и ростом объема пор. Таков же характер изменения текстуры  $TiO_2$  и при обработке гидрогеля. Поверхность уменьшалась здесь несколько меньше, чем у ксерогеля в тех же условиях. Объем пор образцов при обработке гидрогеля и ксерогеля в одинаковых условиях практически совпадал. В отличие от  $TiO_2$  удельная поверхность  $ZrO_2$  не является монотонной функцией температуры — при  $100^\circ$  она проходит через максимум и лишь затем уже постепенно уменьшается. Такая зависимость величины поверхности от температуры наблюдается как для ксерогеля, так и для гидрогеля. В одинаковых условиях обработки поверхность ксерогеля уменьшается несколько более сильно, чем у гидрогеля. Объем пор двуокиси циркония увеличивается незначительно при модифицировании ксерогеля в интервале  $100-150^\circ$ , затем уменьшается и остается далее практически без изменения. При обработке гидрогеля объем пор увеличивается при  $100^\circ$  более чем вдвое по сравнению с исходной величиной;

\* К  $0,3 M$  растворам  $TiCl_4$  и  $ZrCl_4$  приливали при перемешивании  $1,0 M$  раствор щелочи. pH суспензии в конце сливания составляло при этом 4,0 и 6,0 соответственно. Полученные осадки промывались дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора, отжимались, формовались в цилиндрики и сушили на воздухе при комнатной температуре.

\*\* При  $400^\circ$  давление в автоклаве составляло  $\sim 200$  атм.

Таблица 1

Влияние гидротермальной обработки ксерогеля двуокиси титана на его текстуру\*  
 Исходная окись:  $S = 450 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_s = 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $d = 23\text{Å}$ ;  $n = 0,39 \text{ H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ;  
 $\gamma_{\text{и}} = 3,58 \text{ г}/\text{см}^3$

Длительность обработки, час.	При 100°					При 200°					При 300°					При 400°				
	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>
3	262	0,27	41	0,29	—	167	0,30	76	0,18	3,62	100	0,36	144	0,03	3,83	41	0,32	312	—	4,08
6	240	0,28	45	0,26	3,60	165	0,32	80	—	3,75	104	0,37	142	0,02	—	38	0,32	337	—	4,05
12	221	0,28	51	0,23	3,64	170	0,32	75	0,17	—	78	0,36	185	0,03	3,85	35	0,31	355	0,01	4,00
25	222	0,29	50	0,20	3,65	163	0,33	81	0,14	3,74	73	0,37	190	—	3,88	25	0,29	464	—	3,90
50	212	0,29	54	0,20	3,68	156	0,34	87	0,13	3,73	63	0,38	243	—	—	—	—	—	—	—
100	194	0,29	60	—	—	144	0,33	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. S — удельная поверхность (м<sup>2</sup>/г); V<sub>s</sub> — объем пор (см<sup>3</sup>/г); d — диаметр пор (Å); n — состав H<sub>2</sub>O/MeO; γ — истинная плотность (г/см<sup>3</sup>).

\* Удельную поверхность и объем пор определяли из изотерм адсорбции метанола (ωCH<sub>3</sub>OH = 25Å<sup>3</sup>). Диаметр пор рассчитывали по формуле  $d = 4 V_s / S$ . Структурную (гидроксильную) воду определяли прокаливанием образцов при 900±50° в течение 4 час. Для удаления адсорбированной воды перед снятием изотерм и определением количества структурной воды образцы вакуумировались 2–6 час. при 100° и 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

Для всех образцов TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> предельный сорбционный объем пор V<sub>s</sub> равен суммарному объему пор V<sub>Σ</sub>.

Таблица 2

Влияние гидротермальной обработки двуокиси циркония на ее текстуру  
 Исходная окись\*:  $S = 247 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_s = 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $d = 36\text{Å}$ ;  $n = 0,70 \text{ H}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ ;  
 $\gamma_{\text{и}} = 3,90 \text{ г}/\text{см}^3$

Длительность обработки, час.	Гидрогель при 100°					Ксерогель при 100°					Гидрогель при 200°					Ксерогель при 200°				
	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>	S	V <sub>s</sub>	d	n	γ <sub>и</sub>
3	356	0,35	39	—	—	342	0,20	23	—	4,02	124	0,20	64	0,32	—	174	0,29	67	—	4,52
6	370	0,35	38	0,65	4,19	351	0,22	26	0,70	4,18	118	0,21	71	0,30	5,35	110	0,27	98	0,29	5,08
12	390	0,42	44	0,60	—	332	0,24	27	0,71	—	118	0,22	75	—	—	105	0,18	69	0,20	—
25	365	0,52	57	—	—	332	0,26	28	—	4,30	117	0,23	78	—	—	70	0,18	103	—	—
50	343	0,51	60	0,60	4,24	318	0,27	29	0,75	4,27	118	0,23	78	0,13	5,50	67	0,18	107	0,11	5,1
100	306	0,48	63	—	—	295	0,27	32	—	—	109	0,24	88	—	—	59	0,20	135	—	—
	Гидрогель при 300°					Ксерогель при 300°					Гидрогель при 400°					Ксерогель при 400°				
3	95	0,21	110	—	—	75	0,17	91	—	5,18	73	0,34	186	—	—	51	0,20	158	—	—
6	94	0,29	124	0,07	5,56	60	0,18	120	0,05	5,31	72	0,36	200	0,05	—	44	0,19	173	0,02	5,55
12	92	0,29	126	0,10	—	62	0,19	123	0,03	—	66	0,45	273	0,01	5,60	45	0,23	204	—	5,60
25	92	0,37	161	—	—	59	0,18	122	—	—	63	0,45	286	—	—	42	0,21	200	0,01	—
50	89	0,33	149	0,05	5,62	44	0,20	182	0,01	5,30	59	0,40	272	0,02	5,74	40	0,19	190	0,01	5,72

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1.

\* Величины S и V<sub>s</sub> приведены для образца ZrO<sub>2</sub>, откачанного при 20° 6 час. и 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Образец, вакуумированный при 100° С, имел S = 242 м<sup>2</sup>/г и V<sub>s</sub> = 0,17 см<sup>3</sup>/г.

при повышении температуры обработки до 150–200° объем пор, как и для ксерогеля, уменьшается, однако далее он вновь увеличивается. Истинная плотность двуокиси титана и циркония как при обработке ксерогеля, так и гидрогеля увеличивается во всем интервале температур монотонно.

Гидротермальная обработка обуславливала превращение исходных аморфных двуокисей в кристаллические. Это фазовое превращение в гидрогелях происходило легче, чем в ксерогелях, а в ксерогелях в гидротермальных условиях легче, чем на воздухе или в вакууме. Так, по нашим

электронографическим и рентгеновским данным, превращение аморфных ксерогелей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в хорошо окристаллизованные анатаз и моноклинную  $\text{ZrO}_2$  происходило в автоклаве уже при  $100\text{--}200^\circ$ , в то время как на воздухе только  $\sim 400^\circ$ . Для аморфного  $\text{SiO}_2$  превращение в кварц в гидротермальных условиях наблюдалось уже при  $350^\circ$  (<sup>3</sup>, <sup>9</sup>). Такое существенное смещение фазовых переходов в область более низких температур является, по-видимому, общей закономерностью в системах  $\text{MeO} - \text{H}_2\text{O}$  и может быть связано с различным механизмом перемещения вещества при его кристаллизации в вакууме или на воздухе и в присутствии воды.

Электроно-микроскопическое исследование показало, что гидротермальная обработка существенным образом изменяла строение скелета  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ : из структур, близких к корнскуляриным, они превращались в губчатые (структуры травления). Если скелет исходных образцов был построен в основном из контактирующих между собой сферических частичек, то у гидротермальных он состоял из весьма крупных агрегатов, внутри которых находились пустоты различного размера и формы. Превращение корнскуляриной структуры в губчатую наблюдалось также для силикагеля (<sup>8</sup>) и гидроокиси алюминия (<sup>10</sup>) и является, таким образом, характерной особенностью гидротермального модифицирования.

Изменения текстуры адсорбента в гидротермальных условиях обусловлены свойствами его скелета, процессами растворения — осаждения, приводящими к уменьшению величины поверхности, фазовыми превращениями и изменением состава, которые могут вызвать рост удельной поверхности и изменение объема пор при модифицировании ксерогелей (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Так, например, для  $\text{ZrO}_2$  превращение из аморфного в кристаллическое состояние привело к увеличению ее поверхности от 242 до 390 м<sup>2</sup>/г. Однако в отличие от систем  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (<sup>1-4</sup>) в системах  $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  необходимо еще учитывать процессы спекания. Например, для  $\text{ZrO}_2$  удельная поверхность и объем пор изменялись при 25-часовой обработке на воздухе при 100, 200, 300, 400° соответственно до 228 м<sup>2</sup>/г и 0,17 см<sup>3</sup>/г, 184 м<sup>2</sup>/г и 0,12 см<sup>3</sup>/г, 138 м<sup>2</sup>/г и 0,11 см<sup>3</sup>/г, 75 м<sup>2</sup>/г и 0,10 см<sup>3</sup>/г. С наличием такого спекания связано, вероятно, то, что объем пор у  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  не увеличивается так сильно, как у силикагидрогеля и гидроокиси алюминия (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>), а при некоторых температурах даже уменьшается. Интересно различие в действии температуры на  $\text{ZrO}_2$  гидротермальных условиях и на воздухе. Если на воздухе удельная поверхность  $\text{ZrO}_2$  монотонно уменьшается с ростом температуры, то в гидротермальных условиях она проходит через максимум. Такая зависимость может быть связана здесь с тем, что дроблению частиц скелета двуокиси в ходе фазового превращения способствует расклипывающее действие воды.

Таким образом, основными закономерностями гидротермального метода являются, наряду с обычным уменьшением удельной поверхности адсорбента и постоянством объема пор при модифицировании ксерогелей, также и увеличение поверхности, изменение объема пор ксерогелей, смещение фазовых переходов в область более низких температур по сравнению с прокаливанием на воздухе, превращение корнскуляриных структур в губчатые.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
27 VI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Акшинская, В. Е. Безногова и др., ЖФХ, 36, № 10, 2277 (1962).  
<sup>2</sup> А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. журн., 28, 662 (1966).  
<sup>3</sup> В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Укр. хим. журн., 31, 1149 (1965); 31, 1253 (1965). <sup>4</sup> В. М. Чертов, В. И. Зеленцов, И. Е. Неймарк, ДАН, 196, 885 (1971). <sup>5</sup> В. М. Чертов, В. И. Зеленцов, И. Е. Неймарк, Доп. АН УРСР, сер. Б, № 5, 441 (1971). <sup>6</sup> А. Г. Брехунец, В. В. Манк и др., Колл. журн., 30, 324 (1968). <sup>7</sup> А. Г. Брехунец, В. В. Манк и др., ДАН, 192, 586 (1970). <sup>8</sup> А. В. Киселев, Ю. С. Никитин и др., Колл. журн., 30, 842 (1968). <sup>9</sup> А. В. Киселев, В. М. Лукьянович и др., Колл. журн., 31, 388 (1969). <sup>10</sup> В. И. Зеленцов, Кандидатская диссертация, Киев, 1972.