

В. В. СТРЕЛКО, Т. Н. БУРУШКИНА, В. Н. БЕЛЯКОВ

**О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ**

(Преобразовано академиком Г. К. Боресковым 3 IX 1973)

Ранее в работах (<sup>1-5</sup>) сообщалось, что спекание силикагелей сильно ускоряется при наличии в них примесных количеств катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ; отмечалась также интенсификация спекания в присутствии паров воды (<sup>1, 4</sup>), которую связывали с участием воды в процессе молекулярного переноса кремневой кислоты, обуславливающем исчезновение мелких и рост за их счет более крупных глобул кремнеземов. В то же время механизм влияния катионов на процессы спекания и кристаллизации силикагеля специально не изучался и, более того, до настоящего времени нет четких данных об относительной роли паров воды и примесей катионов в указанных процессах. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка раздельно изучить относительный вклад паров воды и сорбированных катионов в ускорение процессов спекания и кристаллизации кремнеземов.

В опытах использовали синтезированный из чистых химических реагентов однороднопористый силикагель (удельная поверхность,  $S_{\text{уд}} = 580 \text{ м}^2/\text{г}$ ; сорбционный объем пор  $V_s = 0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ ; средний радиус пор  $\bar{r} = 10 \text{ \AA}$ ). Часть протонов поверхностных Si—OH-групп замещали катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , обрабатывая исходный силикагель при комнатной температуре водными растворами  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; полученные образцы содержали  $1,3 \cdot 10^{-3}$ — $2,8 \cdot 10^{-3}$  г-ионов названных катионов на 1 г силикагеля. Удельную поверхность, радиус и объем пор синтезированных образцов рассчитывали на изотерм ад- и десорбции паров метанола \*.

Измерения показали, что уже в процессе синтеза катионаобменных форм происходит изменение текстуры силикагеля ( $S_{\text{уд}}$  уменьшается до  $380$ — $360 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\bar{r}$  достигает  $25 \text{ \AA}$ ). Эти результаты согласуются с литературными данными и их можно связать с интенсификацией реакций молекулярного переноса кремневой кислоты под действием ионов  $\text{OH}^-$ , приводящих к росту крупных глобул за счет ускоренного растворения более мелких (<sup>6-8</sup>). Процессы молекулярного переноса могут, видимо, иметь место и при сравнительно низких температурах ( $100$ — $200^\circ \text{C}$ ) откачки, когда удаляется физически сорбированная вода; при этом общая потеря удельной поверхности должна увеличиваться.

Действительно, в результате такой обработки происходило дальнейшее падение удельной поверхности с  $380$  до  $200$ — $180 \text{ м}^2/\text{г}$ , существенно изменился и характер распределения пор по размерам (рис. 1, 1, 2). Очевидно, что ни вязкое течение кремнезема (<sup>9</sup>), ни объемная или поверхностная диффузия (<sup>10</sup>) не могут осуществляться при столь низкой температуре, и уменьшение поверхности вызывается в данном случае только реакциями молекулярного переноса. Ускоряющее действие катионов щелочных металлов заключается в увеличении в системе содержания ионов  $\text{OH}^-$ , кото-

\*  $S_{\text{уд}}$  определяли после обработки силикагеля растворами щелочей, высушивания на воздухе при комнатной температуре в течение 3 суток и последующей промывки образцов кислотой и дистиллированной водой.

рые как весьма эффективные нуклеофильные реагенты служат катализаторами реакций и расщепления, и образования новых связей Si—O в поверхностном слое, обусловливающих рост размеров частиц<sup>(7)</sup>.

Влияние примесей одних лишь катионов на высокотемпературные превращения в силикагелях изучали на образцах, предварительно откаченных в течение 2 час. при 180–200° до остаточного давления 10<sup>-5</sup> мм рт. ст., т. е. не содержащих физически сорбированной воды. Было установлено, что термовакуумная обработка при 300–800° Li-, Na- и K-силикагелей вызывает дальнейшее падение  $S_{уд}$  до 100–80 м<sup>2</sup>/г за счет исчезновения мелких и сужения средних пор образцов (рис. 1, 3, 4). Характерно, что

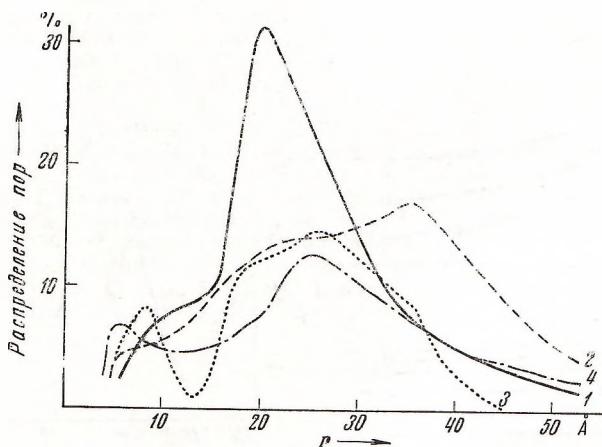


Рис. 1. Распределение пор по радиусам в исходном (1) и откаченном 4 часа при 200° (2), 1 час при 600° (3) и 4 часа при 600° С (4) K-силикагеле

в отличие от исходного H-силикагеля, поверхность катионзамещенных образцов уменьшается уже в течение первого часа (рис. 2). Из приведенных данных следует, что собственно спекание катионзамещенных силикагелей вносит не очень большой вклад (15–20%) в общую потерю поверхности. Мы полагаем, что спекание предварительно обезвоженных Li-, Na- и K-силикагелей при температурах выше 300° может осуществляться только по механизму вязкого течения. В случае же обычных силикагелей при указанных температурах поверхность уменьшается за счет молекулярного переноса кремневой кислоты, поскольку в порах имеется некоторое количество воды, выделяющейся в результате высокотемпературного дегидроксилирования поверхности.

В связи с описанными данными представлялось желательным выявить в наиболее чистом виде влияние примесных катионов на кристаллизацию силикагелей. Такой контроль мы осуществляли путем снятия И-К спектров в области колебаний связи Si—O и рентгенограмм катионзамещенных образцов, нагревавшихся в вакууме при высоких температурах после откачки физически адсорбированной воды при 180–200°. В рентгенограммах и И-К спектрах Na- и K-силикагелей (содержание Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup> 2,1 · 10<sup>-3</sup> г-ион/г), откаченных при 890° в течение 8 час., наблюдаются четкие линии и полосы (625 см<sup>-1</sup>), характерные для β-кристобалита<sup>(8, 11)</sup> (см. рис. 3). Если же образцы прокаливать на воздухе, т.е. в присутствии водяных паров, то кристаллическая фаза образуется при более низкой температуре и притом гораздо быстрее (800°, 1 час, рис. 3). Этот факт лишний раз свидетельствует о хорошо известном минерализующем действии воды, которая при высокой температуре, вероятно, вызывает многократные разрывы связей Si—O в кремнеземе, что облегчает перегруппировку SiO<sub>4</sub>-тетраэдров. Исходный силикагель при нагревании до 1000° (как

в вакууме, так и на воздухе) не обнаруживал никаких признаков кристаллизации. Образцы, содержащие примеси ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , тоже не кристаллизуются при нагревании до  $900^\circ$ . Любопытно, что предыстория кремнезема оказывает заметное влияние на характер кристаллизации: прокалка при  $700^\circ$  в вакууме аэросила, содержащего примеси ионов  $\text{Na}^+$ , приводит к появлению в И.-К. спектре образца дублета линий с максимумами при  $812$  и  $793 \text{ cm}^{-1}$  (вместо полосы  $806$ – $807 \text{ cm}^{-1}$  для аморфного кремнезема) и новых полос в области  $695$  и  $520 \text{ cm}^{-1}$ , характерных для  $\alpha$ -кварца (<sup>3</sup>, <sup>11</sup>).

Таким образом, даже в отсутствие паров воды, примеси ионов щелочных элементов в поверхностном слое дисперсных кремнеземов снижают

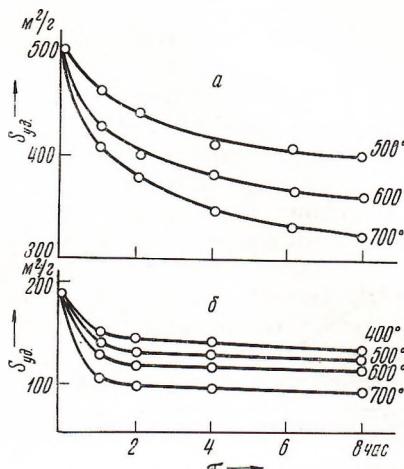


Рис. 2

Рис. 2. Изменение удельной поверхности обычного (a) и К-силикагеля (b) в зависимости от температуры и длительности прокалки в вакууме

Рис. 3. И.-К. спектры откачанных 8 час. при  $200^\circ \text{ C}$  (1) и при  $890^\circ$  (2) Na-силикагеля и 4 часа при  $700^\circ \text{ C}$  Na-аэросила (3)

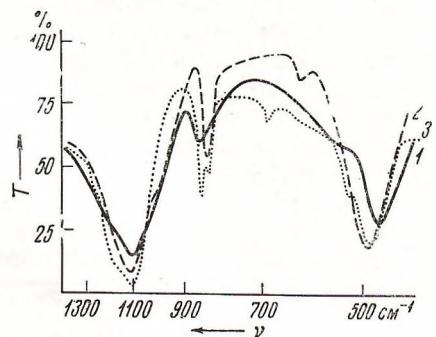


Рис. 3

энергетический барьер процессов перегруппировки тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (спекания, кристаллизации). Поэтому в заключение следует изложить предположительные причины такого действия щелочных катионов. Поскольку, по данным (<sup>10</sup>), дисперсные окислы с более ионным характером связей в решетке спекаются легче, способность ионов щелочных металлов снижать температуру спекания и кристаллизации обусловлена, на наш взгляд, именно их электронным влиянием, приводящим к уменьшению ковалентности связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Действительно, исходя из данных работы (<sup>13</sup>), а также ранее полученных нами результатов (<sup>14</sup>), превращение группы  $=\text{Si}-\text{OH}$  в  $=\text{Si}-\text{O}-\text{Me}^+$  повышает порядок связи на 20–30 % из-за энергетически более выгодного ( $p_x \rightarrow d_{z^2}$ )-взаимодействия 2p-орбиталей анионного кислорода с 3d-орбиталями кремния. В свою очередь, этот эффект уменьшает степень ковалентности связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , непосредственно связанных с анионными группами. Иными словами, при наличии группировок  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}^+$  ковалентность связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , соединяющих поверхность и находящиеся в объеме тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , значительно уменьшается. Если даже это влияние катионов распространяется в глубь частицы всего лишь на 1–2 кремнекислородных тетраэдра, то, по данным работы (<sup>15</sup>), оно все равно будет охватывать основную долю связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в решетке, так как у небольших частиц более 60–70 % тетраэдров  $\text{SiO}_4$  находится на поверхности.

Из всего сказанного следует, что более интенсивное спекание и кристаллизация силикагелей в присутствии примесей катионов щелочных металлов обусловлено их электронным влиянием на связи  $\text{Si}-\text{O}$ , приводя-

щим к увеличению степени ионности этих связей. Правомочность предлагаемой нами трактовки подтверждается также и тем фактором, что катионы II и III групп, а также  $d$ -ряда, не столь сильно понижающие ионность связей Si—O—Si (<sup>14</sup>), практические не влияют и на процессы спекания и кристаллизации (<sup>5</sup>).

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

Поступило  
23 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Godon-Renon, J. François-Rossetti, B. Imelik, Bull. Soc. chim. France, 1962, 816.  
<sup>2</sup> J. Godon-Renon, J. François-Rossetti et al., Bull. Soc. chim. France, 1962, 1156.  
<sup>3</sup> J. Fraissard, B. Imelik, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., v. 59, 415 (1962). <sup>4</sup> H. B. Ливеровская, С. И. Кольцов, ЖФХ, т. 34, 773 (1965). <sup>5</sup> M. Muroya, S. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 43, 3453 (1970). <sup>6</sup> Н. В. Аксинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, ЖФХ, т. 37, 927 (1968). <sup>7</sup> В. В. Стрелко, Колл. журн., т. 32, 430 (1970).  
<sup>8</sup> З. З. Высоцкий, В. И. Галинская и др., Сборн. Адсорбция и адсорбенты, Киев, 1972, в. 1, стр. 46. <sup>9</sup> А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. журн., т. 29, 956 (1967). <sup>10</sup> Г. К. Боресков, Т. Г. Валькова и др., ДАН, т. 189, 1031 (1969). <sup>11</sup> Инфракрасные спектры щелочных силикатов, под ред. А. Г. Власова, Л., 1970. <sup>12</sup> Г. Русон, Неорганические стеклообразующие системы, М., 1970, стр. 62. <sup>13</sup> А. Н. Лазарев, Сборн., Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах, «Наука», 1965, стр. 233. <sup>14</sup> С. К. Рубаник, А. А. Баран и др., Теоретич. и экспл. хим., т. 5, 361 (1969). <sup>15</sup> В. В. Стрелко, Б. М. Мицюк и др., ДАН, т. 179, 1392 (1968).