

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

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ

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

Ранее в работах ⁽¹⁻⁵⁾ сообщалось, что спекание силикагелей сильно ускоряется при наличии в них примесных количеств катионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} ; отмечалась также интенсификация спекания в присутствии паров воды ^(1, 4), которую связывали с участием воды в процессе молекулярного переноса кремневой кислоты, обуславливающим 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 реактивов 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 $\bar{r} = 10 \text{ Å}$). Часть протонов поверхностных $\text{Si}-\text{OH}$ -групп замещали катионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , обрабатывая исходный силикагель при комнатной температуре водными растворами LiOH , NaOH , 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 катионообменных форм происходит изменение текстуры силикагеля ($S_{\text{уд}}$ уменьшается до $380 - 360 \text{ м}^2/\text{г}$, \bar{r} достигает 25 Å). Эти результаты согласуются с литературными данными и их можно связать с интенсификацией реакций молекулярного переноса кремневой кислоты под действием ионов OH^- , приводящих к росту крупных глобул за счет ускоренного растворения более мелких ⁽⁶⁻⁸⁾. 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 изменялся и характер распределения пор по размерам (рис. 1, 2). Очевидно, что ни вязкое течение кремнезема ⁽⁹⁾, ни объемная или поверхностная диффузия ⁽¹⁰⁾ 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 OH^- , кото-

* $S_{\text{уд}}$ определяли после обработки силикагеля растворами щелочей, высушивании 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, обуславливающих рост размеров частиц (7).

Влияние примесей одних лишь катионов на высокотемпературные превращения в силикагелях изучали на образцах, предварительно откачанных в течение 2 час. при 180–200° до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст., т. е. не содержащих физически сорбированной воды. Было установлено, что термовакuumная обработка при 300–800° Li-, Na- и K-силикагелей вызывает дальнейшее падение $S_{уд}$ до 100–80 м²/г за счет исчезновения мелких и сужения средних пор образцов (рис. 1, 3, 4). Характерно, что

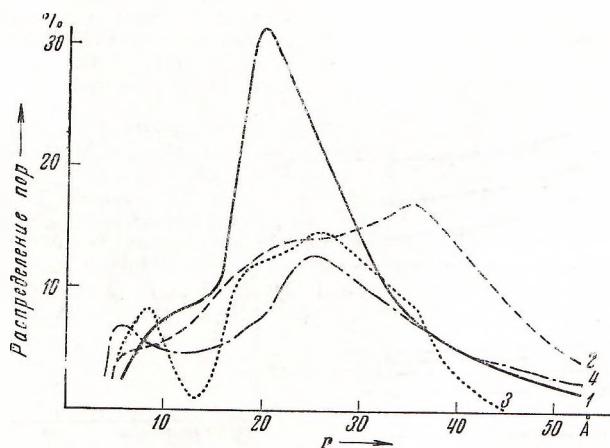


Рис. 1. Распределение пор по радиусам в исходном (1) и откачанном 4 часа при 200° (2), 1 час при 600° (3) и 4 часа при 600° C (4) K-силикагеле

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 дегидроксидирования 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⁺ или K⁺ $2,1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/г), откачанных при 890° в течение 8 час., наблюдаются четкие линии и полосы (625 см⁻¹), характерные для β-кristобалита (8, 11) (см. рис. 3). Если же образцы прокалывать 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 SiO₄-тетраэдров. Исходный силикагель при нагревании до 1000° (как

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

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

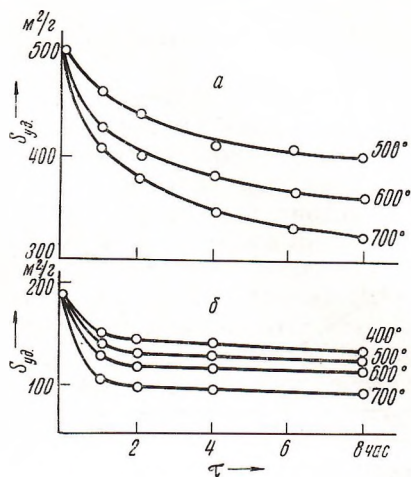


Рис. 2

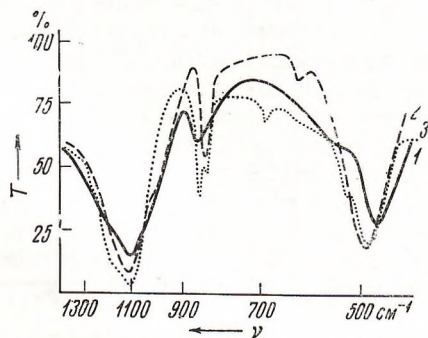


Рис. 3

Рис. 2. Изменение удельной поверхности обычного (а) и К-силикагеля (б) в зависимости от температуры и длительности прокалики в вакууме

Рис. 3. И.-к. спектры отканных 8 час. при 200°C (1) и при 890° (2) Na-силикагеля и 4 часа при 700°C Na-аэросила (3)

энергетический барьер процессов перегруппировки тетраэдров SiO_4 (спекания, кристаллизации). Поэтому в заключение следует изложить предположительные причины такого действия щелочных катионов. Поскольку, по данным (¹⁰), 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 Si—O—Si . Действительно, исходя из данных работы (¹³), а также ранее полученных нами результатов (¹⁴), превращение группы =Si—OH в =Si—O—Me^+ повышает порядок связи на 20–30% из-за энергетически более выгодного ($p_\pi \rightarrow d_\pi$)-взаимодействия $2p$ -орбиталей анионного кислорода с $3d$ -орбиталями кремния. В свою очередь, этот эффект уменьшает степень ковалентности связей Si—O—Si , непосредственно связанных с анионными группами. Иными словами, при наличии группировок Si—O—Me^+ ковалентность связей Si—O—Si , соединяющих поверхностный и находящиеся в объеме тетраэдры SiO_4 , значительно уменьшается. Если даже это влияние катионов распространяется в глубь частицы всего лишь на 1–2 кремнекислородных тетраэдра, то, по данным работы (¹⁵), оно все равно будет охватывать основную долю связей Si—O—Si в решетке, так как у небольших частиц более 60–70% тетраэдров 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 Si—O , приводя-

щим к увеличению степени полноты этих связей. Правомочность предлагаемой нами трактовки подтверждается также и тем фактором, что катионы II и III групп, а также d -ряда, не столь сильно понижаящие полноту связей Si—O—Si (¹⁴), практические не влияют и на процессы спекания и кристаллизации (⁵).

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

Поступило
23 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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