

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.23

СПЕКАНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ
 МОДИФИЦИРОВАННОГО В АВТОКЛАВЕ КРЕМНЕЗЕМА

М. Г. МАНВЕЛЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1977

Исследован процесс спекания ультрапористой структуры геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема. Показано, что термическая обработка при 800° в течение 8 час. или 960° в течение 4 час. приводит к полному спеканию ультрапористой структуры.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Гидротермальная обработка дает возможность снизить содержание примесных элементов в высокодисперсном кремнеземе до 10^{-3} вес. % [1]. Однако такая обработка вызывает образование очень тонких пор—ультрапор. Количество образующихся в кремнеземе ультрапор зависит от условий гидротермальной обработки (температура, давление). Максимально развитую ультрапористую структуру имеет кремнезем, обработанный в автоклаве при 170° [1]. Содержание ультрапор в нем во много раз больше, чем в промышленном силикагеле марки ШСК, обработанном в автоклаве примерно в тех же условиях. Для сравнения на рис. 1 приведены кривые зависимости количества адсорбированной воды при $p/p_s \approx 0,1$, отнесенной к единице поверхности для ряда образцов кремнезема и силикагеля марки ШСК [2, 3], обработанных в автоклаве при различных температурах. Как видно, ход кривых II и III примерно одинаков. Во всех случаях при гидротермальной обработке кремнезема, полученного по способу, разработанному в ИОНХ АН Арм. ССР, образуется более развитая ультрапористая структура и на этих образцах величина абсолютной адсорбции при $p/p_s \approx 0,1$ значительно больше, чем на образцах силикагеля марки ШСК. В положении максимума на кривых II и III (что соответствует $\sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$) абсолютная адсорбция воды на геометрически модифицированном кремнеземе составляет ~ 90 , на силикагеле ШСК— ~ 17 , на неультрапористом силикагеле— $8-9 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ (кр. 1).

Нам была поставлена задача найти условия предварительной термической обработки, способствующие спеканию столь развитой ультрапористой структуры.

Термическая обработка геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема проводилась при $700\text{--}900^\circ$ в течение 4 и 8 час. (скорость повышения температуры $7^\circ/\text{мин}$). Более кратковременный и низкотемпературный прогрев недостаточен для спекания даже того относительно небольшого количества ультрапор, которое уже имеется в исходном кремнеземе [4]. О спекании ультрапор судили, как и в [2, 5], по изменению величины абсолютной адсорбции паров воды и метанола*. Перед снятием изотерм адсорбции поверхность прокаленных образцов кремнезема регидроксилировалась (выдержка в воде при 90° в течение двух недель [2]). Об изменениях в текстуре образцов судили по электронно-микроскопическим снимкам.

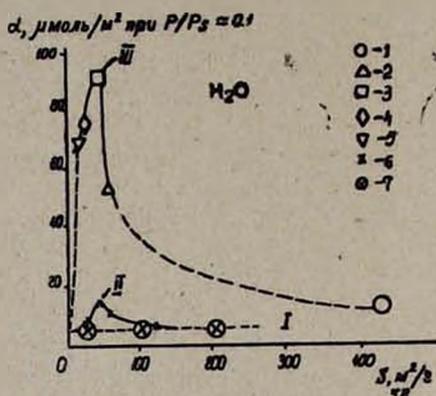


Рис. 1. Кривые зависимости количества адсорбционной воды при $p/p_s = 0,1$, отнесенной к единице поверхности для: I — образцов кремнезема — исходного (1) и обработанных в автоклаве при 160 (2), 170 (3), 180 (4) и 200° (5); II — образцов силикагеля марки ШСК исходного и обработанных в автоклаве [2]; III — неультрапористых силикагелей марки ШСК и КСК [2, 3, 6].

Условия обработки и основные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, термическая обработка при $700\text{--}800^\circ$ не вызывает сокращения поверхности кремнезема (S рассчитывалась по БЭТ из изотерм адсорбции K_g). Небольшое снижение s начинается только после 8-часового прогрева при 900° . При 1000° наблюдается сокращение s в 2 раза (8-часовая экспозиция).

На электронно-микроскопических снимках видно, что исходный кремнезем и прогретый при 800° имеют одинаковое строение скелета (рис. 2а, б). Это широкпористая губчатая структура с порами-пустотами и впадинами между бесформенными «червеобразными» агрегатами (светлые участки в поперечнике до 500Å и более). Термическая обработка при 900° (рис. 2в) приводит к некоторому уплотнению ске-

* Величина абсолютной адсорбции паров воды и метанола — это величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности, определенной по адсорбции криптона (a/s_{K_r}) при p/p_s .

Таблица

Влияние термической обработки на ультрапористую структуру геометрически модифицированного в автоклаве кремнезема (при 170° в течение 1,5 час.)

№ образца	Условия обработки		Величина удельной поверхности, м ² /г			Отношение поверхностей		Полное содержание структурной воды*, ммоль Н ₂ O/г
	температура, °С	экспозиция, час	криптона	метанола	воды	S _{СН₃ОН} /S _{Кг}	S _{Н₂O} /S _{Кг}	
1	Исходный		44,0	286	574	6,3	13,0	19,35
2	700	4	46,1	121	216	2,7	4,8	5,96
		8	42,4	73	142	1,8	3,3	4,12
3	800	4	41,2	60	98	1,6	2,5	3,40
		8	38,7	41	45	1,1	1,2	0,37
4	900	4	42,5	54	56	1,2	1,3	0,48
		8	30,8	29	34	1,0	1,1	0,05
5	1000	4	27,6	32	30	1,17	1,1	—
		8	20,5	21	25	1,0	1,2	—

* Определялось по потере веса при прокаливании при 1000° [6].

лета кремнезема—образованию микрообластей непористой массы, количество и протяженность которых заметно увеличиваются при 1000°, с чем связано сильное сокращение поверхности (рис. 2г). Сравнение микрофотографий показывает, что наблюдаемое при 900° уплотнение губчатого скелета кремнезема сопровождается постепенным «запльванием» некоторой части макропор, находящихся внутри ограниченной микрообласти (в центре рис. 2в четко просматривается такое «запльвание» пор размером 200—300 Å—образование утолщений и «натеков» вокруг поры). Однако даже после 8-часовой термической обработки при 1000° в грубодисперсном скелете кремнезема все еще имеются широкие поры— $d=1000-5000$ Å (пустоты между микрообластями непористой массы), что значительно больше $d_{\text{пор}}$ исходного кремнезема (рис. 2а и 2г). Образование таких очень широких пор при общей тенденции к сужению макропор (уменьшение диаметра и объема пор) (рис. 2в) впервые отмечалось в [7] при термической обработке силикагелей различной пористой структуры. Прогрев кремнезема при $t \geq 900^\circ$ вызывает вязкотекучее сплавление [8] «червеобразных» частиц губчатой структуры внутри небольших, ограниченных участков. Уменьшение объема такой микрообласти в результате «стягивания» (вязкотекучее объемное сплавление частиц и запльвание макропор) приводит к образованию пустот вокруг них и, тем самым, к расширению зазоров между контактирующими микрообластями непористой массы, т. е. к образованию очень широких пор.

В противоположность макроструктуре, значительная часть внутриглобульных ультрапор (в данном случае внутри «червеобразных» частиц)

* В качестве примера приводятся электронно-микроскопические снимки образцов, прогретых при заданных t в течение 8 час.

спекается уже при 700° . Адсорбция паров CH_3OH и H_2O на образцах 2 значительно меньше, чем на исходном. Отношения $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$, характеризующие степень ультрапористости, уменьшились соответственно с 6,2 и 13 до 2,7 и 4,8 (экспозиция 4 часа) или 1,8 и 3,3 (экспозиция 8 час.). При последующем повышении t обработки $s_{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}$ быстро уменьшаются, приближаясь к значениям s_{Kr} и уже при 800° (8 час.) или 900° (4 часа) разница между ними незначительна — $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$ и $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}} \approx 1$.

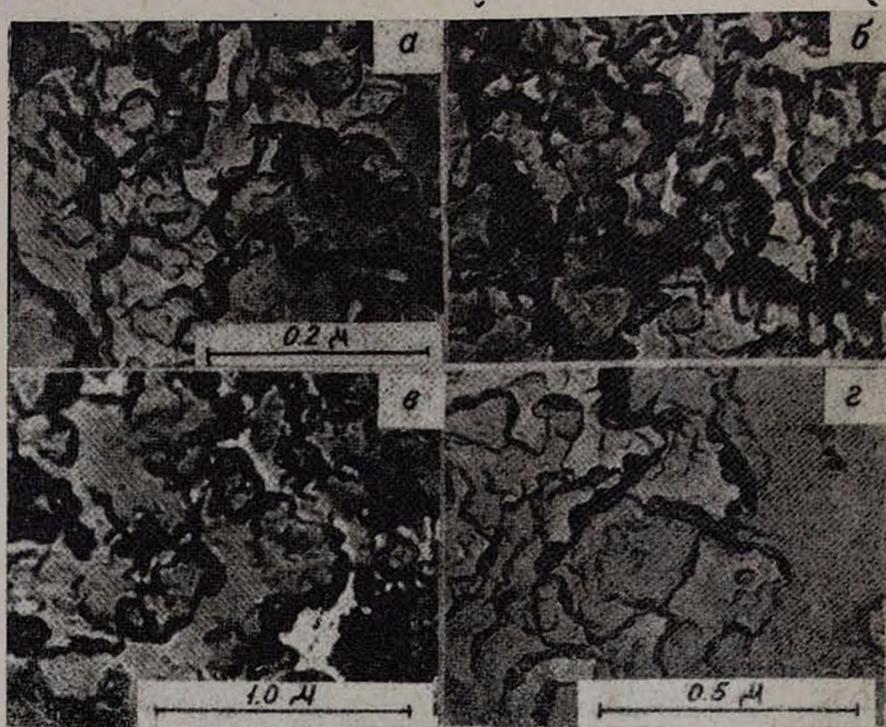


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки реплик геометрически модифицированного в автоклаве при 170° кремнезема до (а) и после термической обработки при: 800° (б); 900° (в); 1000° (г).

Наглядное представление о влиянии термической обработки на ультрапористую структуру геометрически модифицированного в автоклаве кремнезема дает сравнение изотерм абсолютных величин адсорбции паров CH_3OH и H_2O с соответствующими изотермами неультрапористых силикагелей ШСК и КСК [2, 3]. Из рис. 3 видно, что абсолютная адсорбция паров CH_3OH и H_2O на исходном образце (кр. 1) значительно больше, чем на неультрапористых силикагелях (кр. 6, 7). Так как поверхность всех образцов регидроксилировалась, то постепенное уменьшение величин абсолютной адсорбции CH_3OH и H_2O после термической обработки при 700 — 900° можно объяснить

спеканием ультрапор. Увеличение продолжительности термообработки способствует более интенсивному их спеканию уже при 800° ; изотермы абсолютных величин адсорбции практически совпадают с изотермами неультрапористых силикагелей. При $900\text{--}1000^\circ$ ультрапористая структура спекается в течение 4 час.

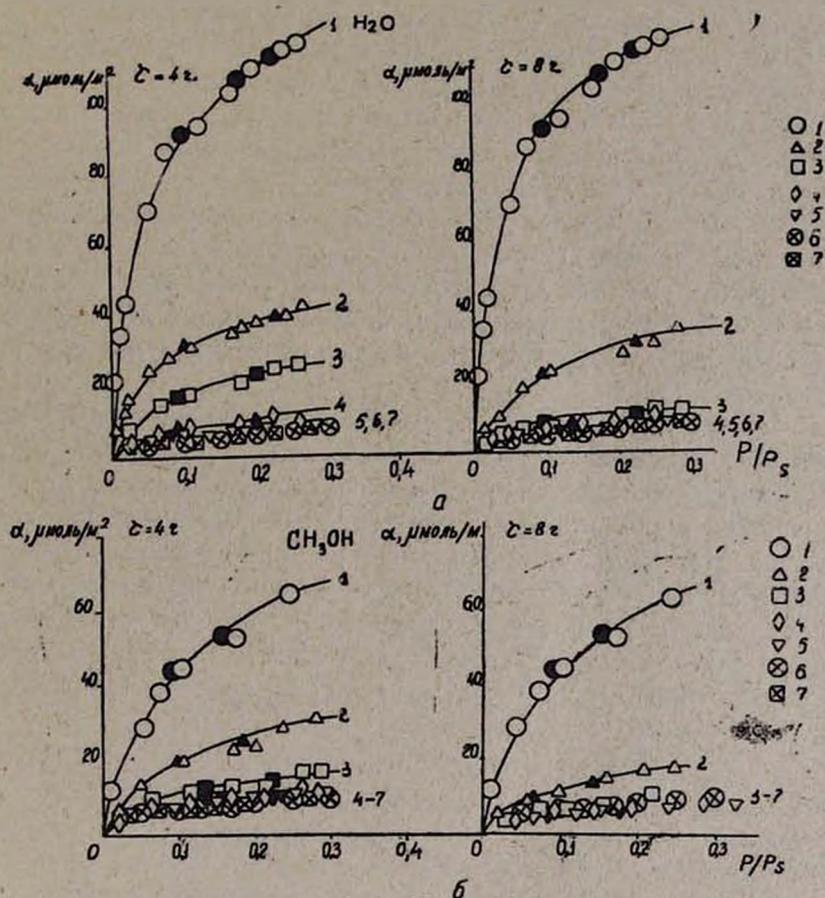


Рис. 3. Изотермы абсолютных величин адсорбции воды (а) и метанола (б) на геометрически модифицированном в автоклаве при 170° кремнеземе до (1) и после термической обработки. Номера изотермы соответствуют номерам образцов в табл. Кр. 6, 7 взяты из [4, 2, 3; 6]; зачерненные обозначения — десорбционные точки.

Данные, полученные при определении полного содержания структурной воды в образцах 1—4 (табл.), находятся в хорошем соответствии с результатами адсорбционных исследований. В исходном кремнеземе содержится $19,35 \text{ ммоль/г}$ H_2O , из них лишь $0,35\text{--}0,39$ находится на поверхности кремнезема (расчет сделан исходя из представлений, что на 1 м^2 предельно гидратированной поверхности неультрапористой SiO_2 адсорбируется $8\text{--}9 \text{ мкмоль/м}^2$ воды), остальная часть,

значительно большая, $\sim 95\%$ (внутриглобульная вода) находится внутри ультрапор «червеобразных» частиц [3, 6]. Термическая обработка способствует значительному уменьшению содержания структурной воды. В образцах, прогретых при 800° в течение 8 час. и при 900° в течение 4 час., содержится всего 0,37—0,48 ммоль/г H_2O , что достаточно лишь для образования поверхностного гидроксильного покрова.

Образование ультрапор при гидротермальной обработке кремнезема связано с процессом растворения мелких глобул и неупорядоченным осаждением (поликонденсация) кремневых кислот из раствора на поверхность крупных глобул, термодинамически более устойчивых в данных условиях. На поверхности крупных глобул образуется своего рода рыхлый «чехол» из приращенного кремнезема, очевидно, с недостаточно полной полимеризацией кремневых кислот. В такой рыхлой пространственной системе становится возможной адсорбция небольших по размеру молекул воды и, кроме того, в ней, в силу неполной поликонденсации кремневых кислот, содержится большое количество объемной воды.

Таким образом, в отличие от ультрапор, образующихся в аморфной SiO_2 при определенных условиях синтеза [4], ультрапоры в кремнеземе, подвергнутом гидротермальной обработке, находятся не в глубине макромолекулы SiO_2 , а в ее наружном слое—«приращенном» кремнеземе. Поэтому в отличие от первых интенсивное спекание поверхностных ультрапор (несмотря на их большее количество) происходит уже при 700° и полностью завершается при 900° , т. е. раньше, чем происходит сплавление глобулярного скелета кремнезема в стеклообразную массу (в обр. 1 $s_{H_2O}/s_{Kr} = 13$, до гидротермальной обработки $s_{H_2O}/s_{Kr} = 1,9$ [1]).

Влияние дисперсности структуры кремнезема на интенсивность удаления внутриглобульной воды рассматривалось в [5]. Было отмечено, что быстрый высокотемпературный прогрев мелкоглобульного скелета кремнезема (размер глобул порядка 50—100 Å) приводит к образованию поверхностного расплава и «срастанию» множества глобул в агрегированные образования раньше, чем спекаются ультрапоры. В противоположность этому широкие поры, имеющиеся в структуре модифицированного в автоклаве кремнезема и частично сохраняющиеся даже после термической обработки при 1000° , предотвращают возможность массового стеклования и создают благоприятные условия для выделения объемной воды.

ԱՎՏՈՎԼԱՎՈՒՄ ԵՐԿՐԱԶԱՓԱԿԱՆՈՐԵՆ ՄՈՂԻՅԻԿԱՑՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ
ՈՒՆԵՐԱԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՌԱԿԱՎՈՒՄԸ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ Լ. Կ. Ք. ՉՈՎԶԱՆԵՆՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 170° -ում սպտրակլավում երկրաշափականորեն մոդիֆիկացված սիլիկահողի ուտրածակոտկեն կառուցվածքի եռակալման պրո-

ցեսը (այս պայմաններում փոխանում է առավել զարգացած ուլտրաթափոփոկին կառուցվածք ($S_{H_2O}/S_{Kr} = 13$): Ցույց է տրված, որ շերտային մշակման ժամանակ $t = 800^\circ$ և $\tau = 8$ ժամ կամ $t = 900^\circ$ և $\tau = 4$ ժամ ուլտրաթափոփոկները ամբողջովին հոսկալվում են:

CAKING OF THE ULTRAPOROUS STRUCTURE OF SILICA GEOMETRICALLY MODIFIED IN AN AUTOCLAVE

M. G. MANVELIAN and K. B. HOVHANNISSIAN

The caking process of the ultraporous structure of silica geometrically modified in an autoclave at 170° was investigated under these conditions a more developed ultraporous structure ($\frac{S_{H_2O}}{S_{Kr}} = 13$) was formed.

It has been shown that during thermal treatment ($t = 800^\circ\text{C}$ and $\tau = 8$ hrs or $t = 900^\circ\text{C}$ and $\tau = 4$ hrs) the ultrapores completely caked ($\frac{S_{H_2O}}{S_{Kr}} = 1$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Оганесян, К. С. Абаджян, К. Б. Оганесян, С. А. Абрамян, Ш. С. Хачкванкцян, Арм. хим. ж., 29, 1019 (1976).
2. Н. В. Акишинская, Т. А. Байгубекова, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Колл. ж., 28, 164 (1966).
3. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. Я. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).
4. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, 1011 (1976).
5. М. Г. Манвелян, К. Б. Оганесян, Э. Б. Оганесян, А. А. Варужанян, Арм. хим. ж., 30, (1977).
6. Н. В. Акишинская, В. Я. Давыдов, Л. Г. Журавлев, А. В. Киселев, Колл. ж., 25, 529 (1964).
7. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 95 (1967); 30, 232 (1968).
8. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и теор. физики, 16, 29 (1946).