

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК.541.183:546.284

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОПОРИСТЫХ АДсорбЦИОННО-ЕМКИХ SiO_2 -
НОСИТЕЛЕЙ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН и К. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 XI 2003

Изучена структура кремнезема, полученного на основе водных растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl , и предусматривающая выпаривание системы гидрогель-маточный раствор при температуре $t=50\div150^\circ\text{C}$ до воздушно-сухого состояния осадка с последующим отмыванием от солей натрия. Получен аморфный диоксид кремния с $S=25\div140 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{cp}}=1,3\div2,20 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{cp}}=50\div500 \text{ нм}$, зернением $1\div2 \text{ мкм}$ и меньше.

Предложен механизм формирования макропористых структур, в основе которого лежат длительное термальное старение гидрогеля и армирование объема кристаллической фазой.

Рис. 4, табл.1, библи. ссылок 16.

КПД любого носителя (допустимая нагрузка на 1 г сорбента) находится, помимо прочего, в прямой зависимости от объема пор и доступности в это поровое пространство [1]. И если диаметр пор можно изменить в любом направлении, то объем пор формируется в процессе синтеза и в дальнейшем слабо поддается увеличению [2-4]. Большинство носителей имеют объем пор порядка $0,2\div0,6 \text{ см}^3/\text{г}$, несколько больше у аэросилов [5], однако последние характеризуются некоторой "жесткостью" поверхности, что связано со способом их получения и негативно сказывается при иммобилизации, в частности, лекарственных препаратов [6].

Разработка высокоэффективных SiO_2 -носителей с большим объемом пор, развитой макропористой структурой и тонкодисперсным зернением имеет большое практическое значение. Такие носители крайне необходимы в ферментативном катализе, биотехнологии, хрома-

тографии, для иммобилизации различных органелл, лекарственных препаратов пролонгированного действия и т.д. [1, 7-11].

Известно, что при синтезе SiO_2 основная усадка объема происходит под действием капиллярных сил сжатия на стадии созревания, отмывки и, особенно, высушивания гидрогеля. Любое противодействие этим силам, например, старение или уменьшение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, уменьшает степень усадки объема пор гидрогеля [3, 4].

Цель настоящей работы – получение макропористых, с большим объемом пор, SiO_2 -носителей, для чего исследуется процесс принудительного армирования объема гидрогеля кристаллической фазой. Последняя может выделяться из интермицеллярной жидкости (маточный раствор) на определенном этапе выпаривания.

Образцы аморфного SiO_2 были получены в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Использование в качестве осадителя аммонийной соли позволяет получать SiO_2 в виде тонкодисперсионного порошка, так называемого кремнезема [3]. К 2М водному раствору $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ сразу и при непрерывном перемешивании вводилось эквимолекулярное количество 5М водного раствора NH_4Cl . Образовавшуюся взвесь по возможности отделяли от маточного раствора. Осадок, точнее сильно обводненную систему (Ж:Т(3:1), выпаривали при $50\div 150^\circ\text{C}$ до воздушно-сухого состояния (20 масс.% влаги) в сушильном шкафу (в слое толщиной 3 см), отмывали от натрия (до отрицательной реакции на Cl^- ионы), высушивали при комнатной температуре, а затем при 150°C [12]. Параллельно был получен контрольный образец, синтезированный по общепринятой методике – гидрогель вначале отмывали от натрия, а затем высушивали также в два этапа. Полученные образцы были исследованы методами адсорбции, электронной микроскопии и фракционного анализа.

Величину удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывали по БЭТ из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона [13]; объем пор – ($V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по поглощению паров бензола до насыщения; диаметр пор ($d_{\text{ср}}$, нм) рассчитывали из соотношения $d_{\text{ср}} = 4 \cdot V_{\text{ср}} / S$ [14]. Электронно-микроскопические исследования проводили просмотром реплик, полученных по методике [15]. Фракционный состав дисперсной системы определяли с помощью 16-канального анализатора марки «Каультер Т2А». Результаты исследования приведены в таблице и на рис. 1-4.

Контрольный образец имеет показатели S , $V_{\text{ср}}$ и $d_{\text{ср}}$ пор, характерные для кремнезема, синтезированного при $\text{pH} \sim 7$ [3, 4]. Все остальные образцы имеют меньшую поверхность. При этом сокращение S тем больше, чем выше t выпаривания системы. Напротив, V пор при этом увеличивается, достигая максимума при 80°C у образца 4.

Последующее повышение t выпаривания до 100°C приводит к меньшему увеличению V пор, а при 150°C даже к его сокращению по сравнению с контрольным образцом (табл.).

Таблица

Структурные характеристики образцов кремнезема

	Условия выпаривания		Остаточная влажность, масс. %	Поверхность, S , $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $V_{\text{ср}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	
	Температура, t , $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, τ , ч				$d_{\text{ср}}$	$d_{\text{э.м}}$
1	Контрольный		–	265	0.95	14	–
2	50	38	21.8	147	1.30	35	10 - 50
3	70	26	20.3	86	2.05	95	50 - 125
4	80	22	18.4	74	2.24	120	100-500
5	100	14	14.0	52	1.47	110	100-300
6	150	7	12.5	25	(0.48)	(70)	100-200

Как видно из рис. 1а, контрольный образец имеет характерное для аморфной двуокиси кремния однородное глобулярное строение скелета с $D_{\text{гл}} = 5 \div 15 \text{ нм}$. Длительное выпаривание системы при 50°C способствует получению кремнезема с рыхлоупакованной структурой. Глобулы размером $10 \div 30 \text{ нм}$, стянутые в микрообъемы, образуют би-дисперсную структуру: поры между глобулами внутри микрообъемов и макропоры сечением до (200 нм) между микрообъемами (рис. 1б).

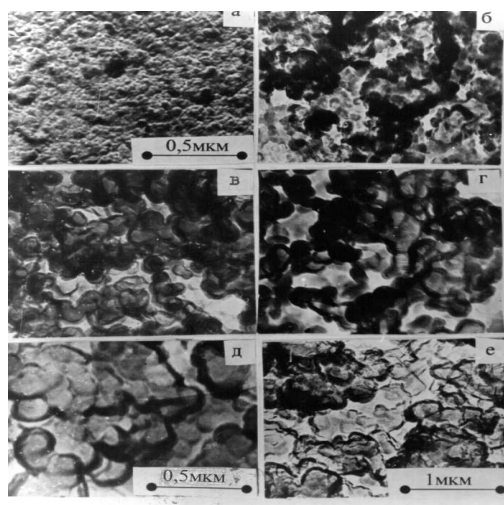


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов кремнезема – контрольного (а) и полученных в результате выпаривания системы при: (б) – 50°C , (в) – 70°C , (г) – 80°C , (д) – 100°C и (е) – 150°C . Увеличение: (а – д)

Образцы 3 и 4 имеют во многом схожее строение скелета (рис. 1 в, г). Частицы сферической формы размером $40 \div 80 \text{ нм}$, состоящие из нескольких первичных глобул, сгруппированы в цепочки и образуют ажурный каркас. При этом образец 4 имеет более открытую взаимосвязанную систему макропор с $d = 100 \div 500 \text{ нм}$. Для образца 5

(выпаривание при 100°C; рис. 1 д) характерна плотная упаковка. Корпускулы размером 100÷500 нм срослись по всей линии контакта. В плоскости снимка видны извилистые поры, в том числе и бутылочной формы. Повышение t выпаривания до 150°C приводит к образованию неоднородной структуры (рис.1е), состоящей из микрообъемов агрегированных частиц, фрагментов ажурной структуры, корпускул-агрегатов и участков плотной бесструктурной массы со следами-отпечатками четырехгранной формы. В центре снимка видна пора – пустота сечением до 1000 нм и протяженностью до 4000 нм. В таких порах, по существу плоскостях, пары бензола, конденсируясь, образуют лишь пленку без заполнения всего объема поры [3]. По-видимому, это также является причиной столь низкого показателя $V_{\text{пор}}$ у этого образца.

При обезвоживании системы гидрогель–маточный раствор отмечается комкование массы, особенно сильно выраженное при $t \geq 100^\circ\text{C}$. При отмывании гидрогеля комки и спекы разрушаются. Комкование имеет место и на стадии окончательной сушки отмытого кремнезема при 150°C. При растирании комки легко и быстро разрушаются, образуя мягкий, пластичный порошок, напоминающий аэросил, а точнее, тальк. И он мало изменяется при переходе к образцу 3 (рис.2). Заметное укрупнение частиц порошкообразной системы отмечается при повышении t выпаривания до 100°C. Возрастает общее количество частиц размером $>1,8$ мкм (кр. 3). В образце 6, полученном в результате выпаривания системы при 150 °C, более 80 масс.% частиц имеют размер 2,2÷2,4 мкм. Огрубление дисперсной системы происходит за счет уменьшения количества частиц (1мкм (рис. 2, кр. 4).

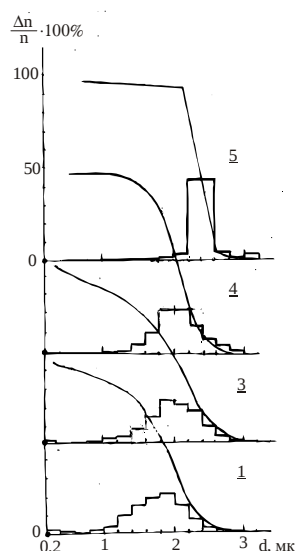


Рис. 2. Кривые распределения частиц по размерам образцов кремнезема – контрольного (1) и полученных в результате выпаривания системы при: (2) – 80, (3) – 100 и (4) – 150° С.

Обезвоживание системы гидрогель–маточный раствор – это старение гидрогеля, причем интенсивное, т.к. протекает в солевом растворе и в термальных условиях. Это способствует более быстрому огрублению скелета гидрогеля [3, 4].

Концентрация раствора зависит от времени и температуры выпаривания и, возрастая, на определенном этапе достигает пересыщения. В таком состоянии становится возможным образование и последующий рост кристаллической фазы в межчастичном и поровом пространстве гидрогеля. Серия микрофотографий проб (рис. 3 а, б), взятых из системы на разных стадиях выпаривания при 80°C, наглядное тому подтверждение. Сильно обводненные образцы перед снятием реплик "замораживались" жидким азотом.

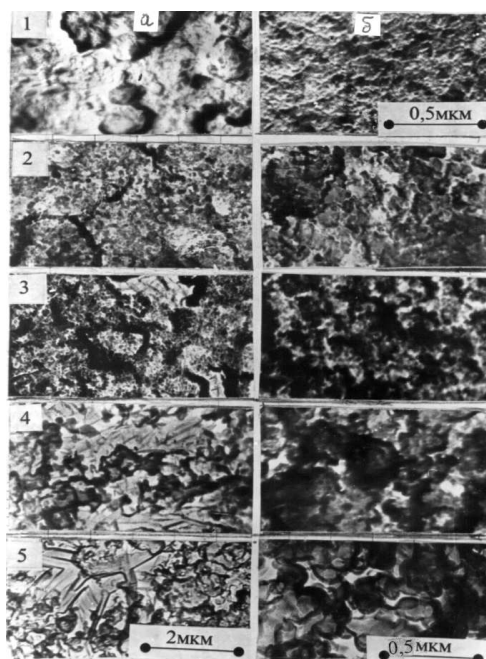


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки (а) – неотмытых и (б) – отмытых образцов кремнезема – контрольного (1) и полученных после выпаривания системы при 80°C в течение: (2) – 3, (3) – 7, (4) –

В исходном состоянии неотмытый гидрогель представляет собой сплошную массу – твердое состояние солевого раствора, в объеме которого находится силикатная составляющая пробы (рис. 3, 1а). По мере выпаривания влаги толщина слоя уменьшается, что проявляется в постепенном увеличении его дискретности (ср. рис. 3.1а-3а). На микрофотографии пробы, взятой после 7 ч выпаривания системы, наблюдаются «просветы» – участки, свободные от покровного слоя, на которых видны мелкокристаллические скопления (рис. 3,3а – в верхней части снимка, проходит под слоем до нижнего правого угла). Здесь солевой раствор уже находится в пересыщенном состоянии. На следующем снимке, относящемся к пробе, взятой спустя еще 7 ч

(рис. 3, 4а), просматриваются дендритные образования, «прошивающие» крупнокорпускулярный скелет гидрогеля. Солевое наслоение в явном виде не просматривается. Продолжение выпаривания способствует укрупнению кристаллических образований. Дисперсность корпускулярного скелета при этом не изменяется (рис. 3, 5а). Аналогичное строение скелета имел образец, высушенный до воздушно-сухого состояния (~18,4 масс.% ост. влажность).

Сопоставление микрофотографий этих же проб, но отмытых от натрия, позволяет проследить этапы перестройки структуры исходного гидрогеля (рис. 3, 16-56). Это укрупнение глобул, постепенное их срастание и образование грубодисперсной, рыхлоупакованной структуры, где диаметры макропор соизмеримы с поверхностью, которую прежде занимали кристаллические образования.

Кривые зависимости S и V пор образцов кремнезема от продолжительности выпаривания системы гидрогель – маточный раствор при 80°C (рис. 4), а также результаты электронно-микроскопического исследования позволяют подразделить процесс перестройки исходной структуры гидрогеля на три этапа. Первый – старение гидрогеля, а именно, растворение мелких глобул и переосаждение кремневых кислот на поверхности крупных и, прежде всего, в местах отрицательной кривизны. Это способствует укрупнению первичных глобул от 10 до ~25 нм. Кремнезем, полученный после отмытки этой пробы, имеет, как и следовало ожидать [3, 4], тот же объем пор (при сокращении S до 147 м²/г), что и контрольный образец. Второй этап – это совместное протекание двух процессов: образование и рост кристаллической фазы (рис. 3, 3а-5а) при продолжающемся укрупнении элементов скелета силикатной составляющей. По динамике изменения показателей S и V пор (рис. 4) можно утверждать, что увеличение объема пор связано с образованием кристаллической фазы. При этом капиллярным силам сжатия противостоят давление растущих кристаллов, а также «прошивка» объема гидрогеля более жесткой субстанцией – кристаллической фазой. Объем пор в начале этого этапа составляет 1,18, в конце – 1,96 см³/г. На третьем этапе поверхность и объем пор практически неизменны (для двух последних проб: 70 и 74 м²/г и 2,20, 2,24 см³/г, соответственно). Это свидетельствует о незначительном массопереносе вещества через паровую фазу (в начале этапа ост. влажность системы – 41,2, в конце 18,4 масс.%). В таких условиях из-за высокой гигроскопичности NaCl возможно лишь укрупнение кристаллов NaCl, в основном на поверхности частиц порошка, за счет их «подпитки» мелкими кристаллитами [16]. На этом этапе скелет силикатной составляющей приобретает окончательную и необратимую жесткость [2, 12].

Наиболее емкие макропористые кремнеземы были получены в процессе выпаривания системы при $70\div 100^{\circ}\text{C}$, предпочтительно при 80°C (табл., рис.1г). По-видимому, в этом случае наилучшим образом сочетаются первый и второй этапы, а именно, рост и прорастание кристаллов сквозь уже огрубевший, но еще эластичный скелет гидрогеля. При 100°C скорость всех процессов заметно ускоряется (рис. 4). Увеличение растворимости SiO_2 при этой температуре и интенсивное перераспределение больших количеств кремневых кислот приводит к плотной компоновке элементов структуры и меньшему увеличению V пор по сравнению с предыдущим образцом.

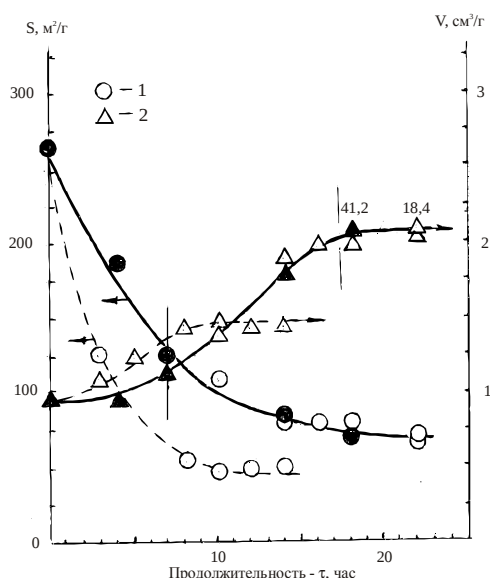


Рис. 4. Кривые зависимости S , V_{cp} (2) образцов от продолжительности выпаривания системы при 80°C (сплошные линии) и при 100°C (пунктирные линии).

На формирование определенного типа структуры существенное влияние оказывает форма выделения кристаллической фазы. Так, при 80°C происходит постепенное образование и направленное наращивание кристаллической фазы (постепенное увеличение концентрации солевого раствора, рис.3). При 150°C система гидрогель – маточный раствор быстро вскипает, что приводит к быстрому и значительному пересыщению солевого раствора, а потому к спонтанной кристаллизации. На рис. 1е видно множество разобщенных отпечатков кристаллов NaCl . Обезвоживание системы протекает с такой скоростью, что, по-видимому, первый и второй этапы практически совмещаются и ни одна из стадий перестройки структуры не завершается. Это приводит к формированию неоднородной структуры. На рис. 1е четко просматриваются все возможные структурные мотивы, характерные для предыдущих образцов, а также участки плотной бесструктурной массы. Локальные участки подобной структуры просматриваются и на снимке образца 5 (рис. 1г; в нижней левой четверти). Образование такой массы может быть следствием осаждения кремневых кислот в

вязкой форме, которая, блокируя поверхность кристаллов, препятствует их росту. С этим, по-видимому, связано и срастание частиц порошка зернением $<1 \text{ мкм}$ при $t=100^\circ\text{C}$.

Таким образом, получены адсорбционно-емкие носители ($S=50-80 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=1,4-2,2 \text{ см}^3/\text{г}$) с нанометрической дисперсностью элементов структуры полимерного каркаса кремнезема (размер корпускул и сечение пор порядка 100 нм). Дальнейшее системное исследование, предусматривающее изучение морфологии и химии поверхности полученных SiO_2 -носителей, позволит определить наиболее перспективные области применения.

я

ՄԱԿՐՈՍԱԿՈՏԿԵՆ ԱՂՍՈՐԲՑԻՈՆ-ՏԱՐՈՂՈՒՆԱԿ SiO_2 - ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ և Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ համակարգում ուղիղ սինթեզի պայմաններում, որի ժամանակ նախատեսվում է ոչ լվացված հիդրոգելի չորացումը $50-150^\circ\text{C}$, ստացվել են մեծածավալ կրողներ ($S=25-140 \text{ մ}^2/\text{գ}$, $V=1,3-2,2 \text{ սմ}^3/\text{գ}$, $d_{\text{սր}}=50-500 \text{ նմ}$ և ֆրակցիոն բաղադրություն $1-2 \text{ մկ}$): Առաջարկվում է այդպիսի SiO_2 - կրողների կառուցվածքակազմավորման մեխանիզմը, որի հիմքում գտնվում են երկու գույքահեռ ընթացող գործընթացներ: Հիդրոգելի ծավալի ամրացումը, բյուրեղային ցանցի միջոցով առաջանում է սինթեզեզային հեղուկից և կորպուսկուլյար կմախքի ծերացումը, որը զգալիորեն արագանում է աղային լուծույթի միջավայրում և ջերմության բարձրացման ժամանակ:

SYNTHESIS AND STRUCTURE RESEARCH OF MACROPOROUS ADSORPTION-CAPACIOUS SiO_2 -CARRIERS

E. B. HOVHANNISYAN, S. S. KARAKHANYAN and K. B. HOVHANNISYAN

The structure of adsorption-capacious SiO_2 -carriers generated in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system under conditions foreseeing steaming of cinerensis liquid from the volume of pores on the stage of their ageing under $50-150^\circ\text{C}$ was looked into applying the method of adsorption, electronic microscopy and fractional analysis. Carrier with $S=25-140 \text{ m}^2/\text{g}$, $V=1,3-2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, $d_{\text{av}}=50-500 \text{ nm}$ and graining of $1-2 \text{ mk}$ were obtained. The mechanism of formation of tracery porous structures is proposed. Two simultaneously proceeding processes underlie the mechanism: reinforcement of the volume of hydrogel by crystalline phase generated during oversaturation of salty solution which reduces the shrinkage of pores' volume during drying and washing; ageing of hydrogel accompanied by coarsening of the skeleton – enlargement of corpuscles, their consolidation and increase in pores' diameter.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М., Мир, 1980, 245 с.
- [2] Киселев А.В., Лукьянович В.М., Никитин Ю.С., Оганесян Э.Б., Сарахов А.И. // Коллоидный журнал, 1969, т. 31, вып. 3, с. 388.
- [3] Айлер Р. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, 2 сс. 572, 660, 712, 720, 733.

- [4] *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. М., Наукова думка, 1982, с.с. 18, 26, 115.
- [5] *Бибрис Н.К., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Оганесян Э.Б.* // Коллоидный журнал, 1978, т. 40, вып. 1, с. 10.
- [6] *Власова Н.Н., Давиденко Н.К.* // Журнал физической химии, 1993, т. 67, №10, с. 217.
- [7] *Баранник Г.Б.* Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск, Наука, 1995, ч. 2, с. 134.
- [8] *Березин И.В., Клячко Н.Л.* Имобилизованные ферменты. Биотехнология. М., Высшая школа. 1987, вып. 7, с. 41.
- [9] *Яскович Г.А., Яковлева Е.П.* // Прикладная биохимия и микробиология, 1999, т. 35, №2, с. 146.
- [10] Пат. 5585115 США / Scherwood Bod E., Hunter Edvard – Оpubл. 17.12.96; НКИ 424/489.
- [11] *Коваленко Г.А., Ленская В.М.* // Прикладная биохимия и микробиология, 1998, т. 34, №6, с. 632.
- [12] *Оганесян Э.Б., Овсепян Г.Ш., Оганесян К.Б., Габриелян Ж.В.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №1, с. 15.
- [13] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, М., МГУ, 1973, 446 с.
- [14] Курс физической химии / Под ред. С.Я. Герасимова, М., Госхимиздат, 1963, 514 с.
- [15] *Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Оганесян К.Б.* // Зав. лаб., 1997, №1, с. 27.
- [16] *Peters S.G., Ewing G.E.* // J. Phys. Chem., 1997, v. 101, №50, s. 10880.