

УДК 541.183

В. С. КОМАРОВ, С. В. БЕСАРАБ, А. И. РАТЬКО

СИНТЕЗ ОДНОРОДНОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 26.10.2010)

Для решения ряда адсорбционных и каталитических задач часто требуются однороднопористые твердые тела, которые практически невозможно получить существующими методами их синтеза. Причин здесь несколько, основная из которых заключается в том, что в процессе осаждения гидроксидов из солевых растворов происходит постепенное снижение их концентрации. При этом изменяются условия синтеза: первые порции гидроксида синтезированы из более концентрированного солевого раствора, а все последующие формируются из разбавленных растворов. Полученные в результате синтеза образцы гидроксидов металлов имеют пестропористую структуру, определяемую суммой структур, образуемых на различных стадиях их осаждения и зависящую от концентраций исходного солевого раствора и осадителя. Для иллюстрации сказанного и подтверждения достоверности сделанных предположений нами проведен ряд исследований по синтезу силикагелей в зависимости от разной концентрации исходных солевых растворов при постоянной концентрации осадителя и, наоборот, при постоянной концентрации солевого раствора, но изменяющейся концентрации осадителя.

Адсорбционно-структурные параметры полученных образцов, определенные по сорбции паров четыреххлористого углерода, показывают, что сорбционная емкость гидроксидов с уменьшением концентрации солевого раствора, из которого синтезированы гидроксиды, снижается, а их пористость смещается в область более мелких пор (таблица, рис. 1). Аналогичная картина наблюдается и при синтезе пористых тел из солевых растворов с использованием осадителя с концентрацией равной или более низкой концентрации солевого раствора (таблица, образцы № 4 и 8). Причиной данных изменений является разбавление солевого раствора, а как результат – синтез силикагелей с более мелкопористой структурой.

Адсорбционно-структурная характеристика изученных образцов

Номер образца	Концентрация раствора Na_2SiO_3 , %	Скорость осаждения	pH осаждения	V_s , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г
1	7	Медленно	5	0.27	500
2	10	То же	5	0,33	450
3	20	→ «←	5	0,38	260
4	20	→ «←	5	0.38	255
5	7	Быстро	5	0.44	115
6	10	То же	5	0.51	100
7	20	→ «←	5	0.55	40
8	20	→ «←	5	0,55	42
9	7	→ «←	8	0.43	256
10	10	→ «←	8	0,45	197
11	15	→ «←	8	0.51	187
12	20	→ «←	8	0.53	133

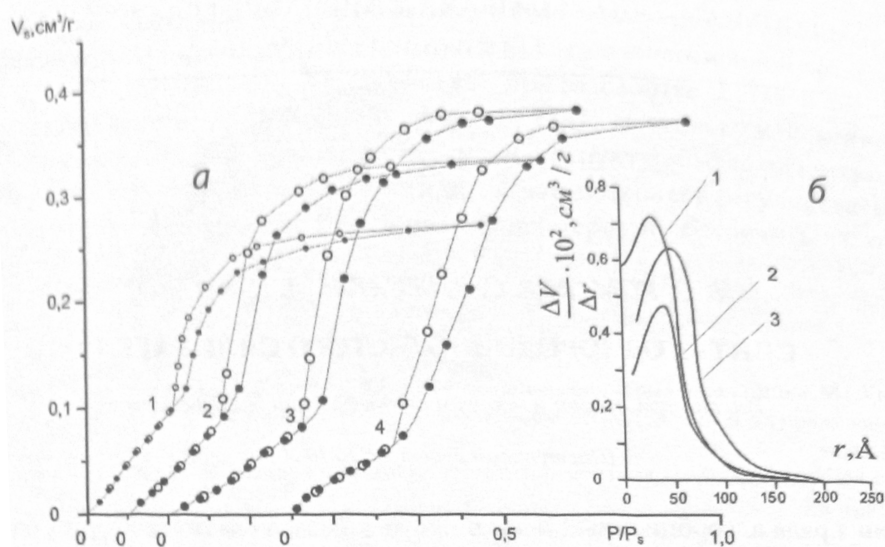


Рис. 1. Адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов силикагеля, полученных по традиционной методике. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов таблицы

Возникает вопрос: имеется ли возможность синтеза однороднопористых твердых тел? На сегодняшний день трудно назвать литературные источники, дающие положительный ответ на данный вопрос. Известные способы синтеза пористых тел образуют пестропористую структуру, избежать которую при современном методе их синтеза практически невозможно. В связи с этим нами в настоящей работе предпринята попытка синтеза однороднопористых твердых тел путем изменения условий осаждения гидроксидов, исключающих образование образцов пестропористой структуры.

Предлагаются два метода, позволяющие в зависимости от концентрации солевого раствора получать пористые материалы с достаточно однородным распределением объема пор по эффективным радиусам. Суть первого метода – быстрое осаждение гидроксида – необходимое количество осадителя для нейтрализации раствора до нужного рН мгновенно вносится в интенсивно перемешиваемый солевой раствор. В данном случае максимально нивелируется постепенное разбавление раствора, а соответственно уменьшается образование гидроксидов различной пористой структуры (рис. 2). Сопоставление результатов исследований показывает, что образцы силикагелей, полученные по традиционной методике, по структурным характеристикам существенно отличаются от образцов, синтезированных по предлагаемому методу. Во-первых, на адсорбционных ветвях изотерм отсутствуют характерные признаки, указывающие на наличие монопористости. Во-вторых, кривые распределения объема пор по радиусам существенно отличаются от аналогичных кривых образцов, синтезированных по рассматриваемому методу. И, наконец, адсорбционная и десорбционная ветви изотерм не имеют ничего общего между собой [1–5]. Так, например, на кривых распределения объема пор по эффективным радиусам для образцов, полученных из растворов с различной концентрацией солевых растворов, имеются четко выраженные максимумы с узким распределением объемов пор по размерам, которые по абсциссе с разбавлением раствора смещаются в область мелких пор (рис. 2). Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанные по адсорбционной ветви изотермы, указывают на пестропористую структуру образцов, в то время как аналогичная кривая, рассчитанная по десорбционной ветви изотермы, напротив, указывает на наличие пор с определенным размером. Попутно следует отметить, главное в предложенном методе синтеза силикагелей состоит в том, что он успешно решает проблему получения мезопористых силикагелей.

Второй метод синтеза однороднопористых силикагелей – капельный, который является вариантом первого метода, но технологически и по эффективности наиболее приемлем, так как смешение раствора и осадителя происходит в объеме капли или тонкой струи. Это, с одной стороны, дает воз-

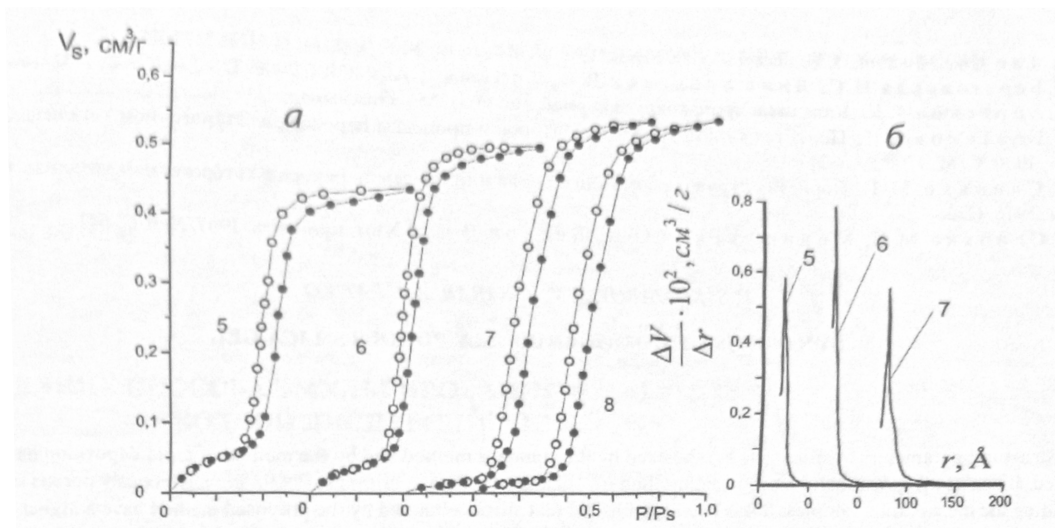


Рис. 2. Адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов силикагеля, полученных по новой методике. Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов таблицы

возможность синтеза весьма однороднопористых образцов, а с другой – открывает возможность регулирования их пористой структуры в весьма широком диапазоне. Для осуществления этого метода необходимо подобрать концентрацию осадителя таким образом, чтобы капля солевого раствора нейтрализовалась каплей осадителя до нужного рН. В данном случае формирование пористой структуры происходит в условиях более равномерного распределения компонентов в заданном объеме, исключая до минимума образование побочных структур получаемого гидроксида.

Адсорбционно-структурные исследования (рис. 2) показывают, что изотермы сорбции образцов, синтезированных из различных концентраций солей, имеют строго определенную форму с характерным крутым подъемом в области пор, соответствующих той или иной концентрации раствора. Подобная закономерность присуща и кривой распределения объема пор по радиусам, максимумы которых хорошо сочетаются с подъемами изотерм сорбции.

Предлагаемые нами методы синтеза однороднопористых гидроксидов не требуют дополнительных усилий, нового оборудования, материальных затрат, так как они основаны лишь на изменении условий осаждения гидроксидов, теоретическое обоснование которых дано в настоящей работе.

Практическое значение настоящих методов синтеза адсорбентов и катализаторов трудно оценить, так как они по-новому позволяют взглянуть на адсорбционные процессы такие, как рекуперация веществ, эффективность очистки жидкостей, а также при использовании их в пищевой, фармацевтической, нефтеперерабатывающей промышленности. Особое значение они имеют в хроматографии для анализа и разделения смесей с выделением компонентов особой чистоты. Такие пористые материалы найдут применение и в катализе. На их использовании основывается свыше 80% всех химических производств, а именно производство химических удобрений и моторных топлив, полимеров и пластмасс, лаков, красок, синтетических волокон и моющих средств и т.д. Безусловно, это далеко неполный перечень областей использования адсорбентов и катализаторов.

Помимо сказанного, предлагаемые методы синтеза однороднопористых материалов открывают путь для синтеза бипористых и трехпористых твердых тел с весьма четко выраженным распределением объема пор по радиусам. Такие пористые материалы, как показано в ряде работ [6–9], являются перспективными носителями катализаторов, увеличивающих их активность в 5–8 раз.

Литература

1. Кондрашова И. Б., Васильева О. А., Вальцифер В. А. и др. // ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 1. С. 3–7.
2. Okabe A., Nikki M., Fukushima T., Aida T. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 1329–1331.
3. Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Zh. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1623–1626.

4. Тао Ч., Huang J. G., Li J. B. // Chinese Chemical Letters. 2003. Vol. 14. N 11. P. 1175–1178.
5. Березовская И. С., Янишпольский В. В., Тертых В. А. // ЖФХ. 2008. Т. 82, вып. 9. С. 1442–1446.
6. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1954.
7. Боресков Г. К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Сб. М.: Наука, 1970. С. 5.
8. Слинько М. Г. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Сб. М.: Наука, 1970. С. 28.
9. Слинько М. Г., Малишевская О. А., Бесков В. С. // Хим. пром-сть. 1967. № 9. С. 641.

V. S. KOMAROV, S. V. BESARAB, A. I. RAT'KO

SYNTHESIS OF HOMOGENEOUSLY POROUS SILICA GEL

Summary

Structural parameters of silica gels synthesized by the standard method and by the method of rapid deposition have been studied. It has been shown that the proposed method of silica gel deposition allows to obtain homogeneously porous samples, including the mesoporous samples. It has been established that silicas obtained by the proposed method have a higher absorption capacity and a more narrow pore size distribution on effective radii. The new method of hydroxide deposition opens wide opportunities for synthesis of adsorbents and catalysts with predetermined structure.