

Химия

УДК 541.183:543.545.422

Г. Р. ОГАННИСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ

ИК-спектроскопическим методом исследованы де- и регидроксилирование поверхности разных образцов силикагелей. По данным дифференциальной теплоты адсорбции воды и метанола показана энергетическая неоднородность поверхности исследуемых образцов по отношению к адсорбции полярных молекул. Установлено, что поверхность силикагелей, полученных из серпентинитов, энергетически более однородна.

Введение. Наличие силанольных и силоксановых групп на поверхности кремнезема обеспечивает ее пористость и развитость, что и обуславливает его широкое применение в качестве неподвижных фаз в хроматографии и носителей активных фаз в катализе. Большинство силикагелей, используемых в химии, являются синтетическими и аморфными веществами. В зависимости от метода и условий получения можно в некоторой степени управлять их определенными физическими свойствами: удельной поверхностью, объемом и размером пор, размерами частиц. Согласно данным Журавлева, для более 100 различных образцов силикагеля число силанольных групп полностью гидроксильированного силикагеля лежит в интервале $4,2-5,7 \text{ OH/нм}^2$ и не зависит от его происхождения и структурных характеристик [1]. Однако эти группы энергетически разные [2]. Пороговая температура, соответствующая полному обезвоживанию и началу дегидроксиляции, составляет $463 \pm 10 \text{ (K)}$, а температура дегидроксилирования лежит в интервале $773-1523 \text{ K}$ [3].

Основную информацию о силанольных и силоксановых группах получают методами колебательной спектроскопии [2, 4], ядерного магнитного резонанса [5], а также термогравиметрии [6]. Наиболее подробно изучено изменение спектральных характеристик силанольных и силоксановых групп при термическом де- и регидроксилировании в работе [2].

В работах последних лет значительное внимание уделяется получению силикагелей из серпентинитов. Кислотная обработка термообработанных образцов показала, что начиная с температуры 673 K вместе с выделением связанной воды и разрушением кристаллической решетки серпентинита одно-

временно происходит расчленение его силикатной сетки и в раствор переходит значительное количество ортокремниевой кислоты. В результате после фильтрации образовавшегося раствора в зависимости от применяемой для обработки кислоты получается аквасиликагель с соотношением $\nu(\text{H}_2\text{O}):\nu(\text{SiO}_2)==(70-90):1$. После удаления связанной воды получается силикагель с очень развитой поверхностью. Сделано предположение, что в таком силикагеле силоксановые мостики Si–O–Si по своей прочности уступают таковым, образовавшимся в магме при более высоких температурах [7].

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и калориметрии исследованы характеристики поверхностных силанольных и силоксановых групп силикагелей, полученных из серпентинитов, а также изменение структуры их поверхности при де- и регидроксилировании. Особое внимание уделено изучению влияния температуры предварительной термовакуумной обработки на величину дифференциальной теплоты адсорбции.

Экспериментальная часть. В работе использовали следующие образцы силикагеля: I – полученный при обработке серпентинита соляной кислотой ($S_{\text{уд}}=464 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$); II – серной кислотой ($S_{\text{уд}}=536 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$); III – растворением I образца в NaOH с последующим подкислением ($S_{\text{уд}}=350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и IV – из растворимых силикатных солей ($S_{\text{уд}}=255 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Исследования проводили с использованием ИК-спектрометра Nicolet/NEXUS с Фурье-преобразованием и CsI-светоделителем. Спектры были записаны в области частот $4000-1300 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 8 см^{-1} и числом накоплений 32. Удельные поверхности вышеприведенных образцов определяли на приборе АКУСОБ 2100Е фирмы «Micromeritics» БЭТ-методом по адсорбции-десорбции азота после термовакуумной обработки при 573 К , навески образцов составляли $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Дифференциальную теплоту адсорбции определяли на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 типа Кальве при 576 К .

Для снятия ИК-спектров образцы прессовывались в таблетки под давлением $250 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$. Термовакуумную обработку и хемосорбцию воды осуществляли в кварцевой высоковакуумной кювете с окошками из NaCl.

Перед калориметрическими измерениями образцы подвергали термовакуумной обработке при температуре $573-1173 \text{ К}$ в специальных кварцевых калориметрических кюветах.

Обсуждение результатов. Как видно из рис. 1, ИК-спектры всех 4-х образцов частично дегидроксилированных силикагелей при 773 К характеризуются узкой полосой поглощения (п.п.) 3745 см^{-1} . В спектрах силикагелей I и II образцов (кр. 1, 2) наблюдается п.п. ассоциированных OH-групп с максимумом в 3515 см^{-1} , чего нет в ИК-спектре IV образца. В спектре этого образца (кр. 3) п.п. ассоциированных гидроксильных групп наблюдаются в высокочастотной области в интервале $3600-3700 \text{ см}^{-1}$ [4]. Удаление указанных связанных OH-групп происходило только при термовакуумировании образца при 973 К в течение 2-х часов.

Из спектра II образца видно, что термовакуумная обработка при 773 К приводит к полному удалению водородосвязанных OH-групп, колебания которых характеризуются п.п. $3700-3650 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кр. 2), чего не наблюдается у I образца (кр. 1).

Такое поведение поверхностных гидроксильных групп связано с генезисом силикагелей, т.е. со средой образования частиц силикагеля, в котором главную роль играет выбор кислоты для обработки серпентинита. Основани-

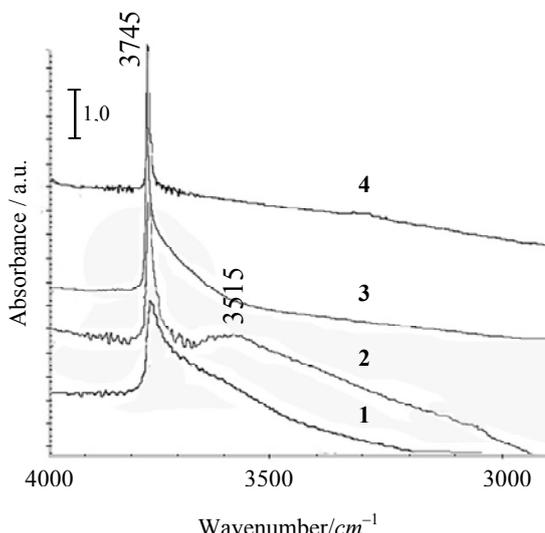


Рис. 1. ИК-спектры образцов SiO_2 после обработки в вакууме при 773 К. 1 – I образец, 2 – II, 3 – IV, 4 – III.

ем для данного предположения является ИК-спектр III образца (рис. 1, кр. 4). Здесь наблюдается только узкая полоса поглощения свободных гидроксильных групп (3745 см^{-1}) и отсутствуют п.п. ассоциированных гидроксильных групп.

Приведенные данные показывают, что при одной и той же температуре частичное дегидроксилирование образцов происходит по-разному. Это, по всей видимости, обусловлено разными прочностями поверхностных гидроксильных групп, а также наличием в образцах труднодоступных молекул воды. Этот факт говорит еще и о

том, что как новые сформированные Si–O–Si мостики, так и свободные и по-разному связанные поверхностные OH-группы имеют разные напряжения.

Для уточнения сделанных предположений определяли дифференциальную теплоту адсорбции ($Q_{\text{адс}}$) воды для образцов с разным заполнением поверхности. Как видно из рис. 2, а, при увеличении заполнения поверхности $Q_{\text{адс}}$ воды уменьшается для всех образцов, что характерно для адсорбции полярных молекул на энергетически неоднородной поверхности [8]. Подобная закономерность наблюдается и для $Q_{\text{адс}}$ метанола (рис. 2, б).

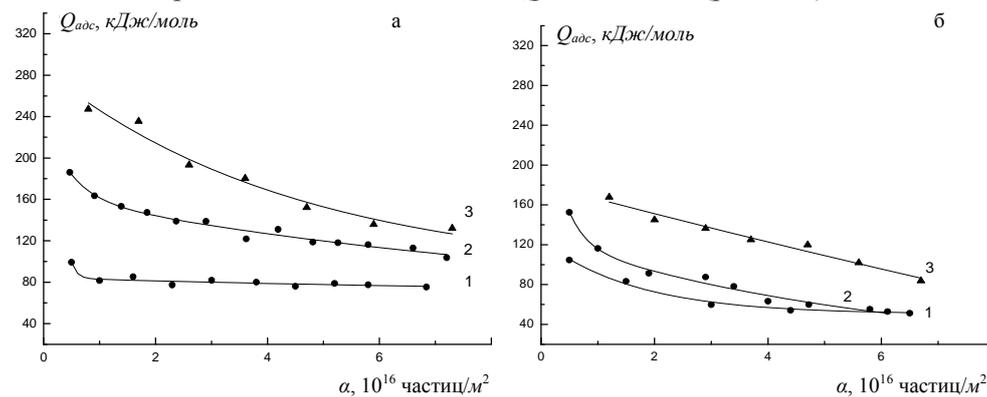


Рис. 2. Зависимость $Q_{\text{адс}}$ воды (а) и метанола (б) от заполнения поверхностей I (кр. 1), II (кр. 2) и IV (кр. 3) образцов силикагеля, обработанных при 773 К.

Энергетически наиболее неоднородной является поверхность IV образца. При малых заполнениях поверхности его дифференциальная теплота ад-

сорбции высокая ($Q_{адс} \approx 250$ кДж/моль при $\alpha \approx 10^{16}$ частиц/м²), при дальнейшем заполнение поверхности $Q_{адс}$ очень быстро уменьшается.

Выделение большого количества теплоты при малых заполнениях поверхности можно приписывать разрушению напряженных Si–O–Si мостиков,

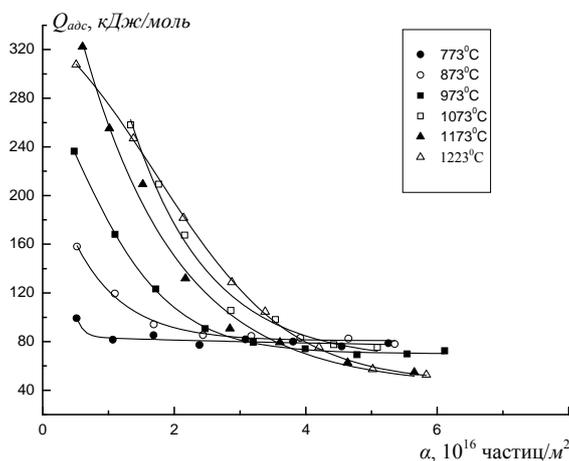


Рис. 3. Зависимость $Q_{адс}$ воды от заполнения поверхности I образца силикагеля, обработанного при 773–1223 К.

намного ниже. Энергетическая неоднородность, разрушение напряженных силоксановых мостиков и формирование новых центров адсорбции наблюдается в малом интервале и при малых величинах заполнения поверхности (рис. 2; а, б).

Энергетически самую однородную поверхность имеет I образец. После адсорбции первых порций воды его поверхность становится однородной в большом интервале заполнения (рис. 2, а, кр. 1).

Исследовано также влияние температуры предварительной обработки на дифференциальную теплоту адсорбции воды на поверхности образцов. Как видно из рис. 3 и 4, кр. 1, поверхность I образца, термовакуумированного при температуре выше 773 К, при малых заполнениях тоже становится энергетически

неоднородной, что увеличивается с повышением температуры предварительной обработки. Это наблюдается также у IV образца (рис. 4, кр. 3) – энергетическая неоднородность его поверхности очевидно выше, чем у образцов, полученных из серпентинитов.

а также адсорбции молекул воды на координационно ненасыщенных центрах [9]. Это предположение подтверждается также в работе [2], где адсорбция малых количеств воды на дегидроксигированной поверхности аэросила Дегуса при 773 К привела к образованию новых свободных ОН-групп.

В отличие от IV образца, поверхность II образца энергетически более однородна, дифференциальная теплота адсорбции воды и метанола на его поверхности

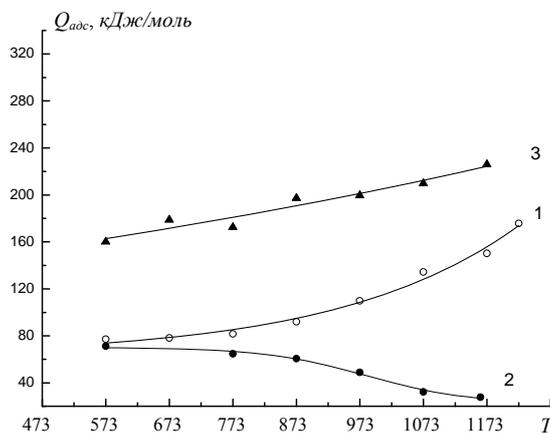


Рис. 4. Зависимость $Q_{адс}$ воды I (кр. 1), II (кр. 2) и IV (кр. 3) образцов силикагеля от температуры обработки при заполнении $2 \cdot 10^{16}$ молекул·м⁻².

У II образца, полученного сернокислотной обработкой, в отличие от I образца, с повышением температуры, начиная с 773 K происходит уменьшение Q_{ads} воды. Этот факт говорит о том, что повышение температуры привело к частичному спеканию поверхности и стабилизации Si–O–Si мостиков и, следовательно, к уменьшению вероятности их разрушения. Для I образца, энергетически более однородного, повышение температуры предобработки приводит к дегидроксилированию поверхности, которое продолжается до 1223 K.

Таким образом, вышеприведенные данные показали, что поверхность силикагелей, полученных из серпентинитов, является энергетически более однородной и гидроксильный покров полностью восстанавливается вплоть до температуры предварительной термовакуумной обработки 1223 K [10].

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 15.07.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhuravlev L.T. Langmuir, 1987, v. 3, p. 316.
2. Лыгин В.И. ЖОХ, 2001, т. 71, № 9, с. 1448.
3. Ek S., Root A., Peussa M., Niinisto L. Termochemica Acta, 2001, v. 379, p 201.
4. Малыгин А.А. ЖПХ, 1996, т. 69, № 10, с. 1585.
5. Лисичкина Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит., 2003, 590с.
6. De Farias R.F., Airoidi C. J. Thermal Anal., 1998, v. 53, p. 751.
7. Зулумян Н.О. Информ. технологии и управление, 2006, № 2, с. 96
8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004, 679 с.
9. Zhuravlev L.T. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, v. 173, p. 1.
10. Григорян Г.Г., Зулумян Н.О., Оганнисян Г.Р. Информ. технологии и управление, 2007, № 5, с. 32.

Գ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏՆԵՐԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԺԵԼԵՐԻ ՀԻԴՐՕԷՍԻԼ
ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

ԻԿ սպեկտրոսկոպիական մեթոդով ուսումնասիրվել է սիլիկաթելերի տարբեր մնուշների մակերևույթի դե- և ռեհիդրոքսիլացումը: Ելնելով ջրի և մեթանոլի ադսորբցիայի դիֆերենցիալ ջերմության տվյալներից՝ ցույց է տրվել հետազոտվող մնուշի մակերևույթի էներգիական անհամասեռությունը բևեռացված մոլեկուլների ադսորբցիայի նկատմամբ:

Պարզվել է, որ սերպենտինիտներից ստացված սիլիկաթելերի մակերևույթը էներգիապես ավելի համասեռ է:

G. R. HOVHANNISYAN

STUDY OF SILICA GEL HYDROXYL COVERAGE,
OBTAINED FROM SERPENTINITS

Summary

De- and re-hydroxylation of different silica gel samples' surfaces were studied by IR-spectrometry method. Based on data of differential thermal heat of ethanol and water adsorption it was shown the energetic non-uniformity of samples' surface regarding to polar molecules.

It was proved that the surface of silica gel obtained from serpentinite is energetically more homogeneous.

