

ЧУКИН Г.Д.

**Химия поверхности и строение
дисперсного кремнезёма.**

Москва 2008

Рецензент:

д.х.н., профессор,
заслуженный деятель науки и техники РФ
Б.К. Нефёдов

Чукин Г.Д.

Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма.
М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.

В монографии рассматривается кристаллохимический подход к исследованиям дисперсных систем, позволивший установить связь микро- и макросвойств кремнезёма. Предлагаются принципиально новые микро- и макромоделли строения силикагелей, синтезированных в кислых и щелочных средах.

Показано присутствие на поверхности силикагеля двух типов гидроксильных групп разной природы – слабоосновных и слабокислотных.

Анализируется природа появления углерода (карбонатных структур) в синтетических силикатах. Рассматриваются механизмы полимеризации и деполимеризации (растворения) кремнезёма в воде (водных средах), а также механизмы реакций модифицирования поверхности.

В качестве одного из примеров практического использования предлагаемой теории рассматривается получение селективного абсолютно гидрофобного сорбента, обладающего высокой емкостью по отношению к углеводородам.

Книга может быть полезна студентам, аспирантам и научным сотрудникам, занимающимся вопросами синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических материалов.

ISSN 0453-8811

© Чукин Г.Д., 2008
© Типография Паладин, ООО «Принта», 2008.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЦЕНТРАХ АДСОРБЦИИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЁМОВ ДО НАЧАЛА НАШИХ РАБОТ.	9
2 ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРАТНО- ГИДРАКСИЛЬНОГО ПОКРОВА ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЁМОВ.	18
3 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ИК-СПЕКТРЫ КРЕМНЕЗЁМА.	24
4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ И ГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЁМА.	30
5 ПРИРОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТОВ.	34
6 КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА.	41
7 ПЕРВИЧНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ГЛОБУЛЫ СИЛИКАГЕЛЯ.	48
8 МИКРО- И МАКРОМОДЕЛИ ГЛОБУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ.	57
8.1 СТРОЕНИЕ ГЛОБУЛЫ СИЛИКАГЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ.	57
8.1.1 Данные РФЭ-спектроскопии.	58
8.1.2 Механизм образования димера (олигомера) и частицы кремнезоля в щелочной среде.	61
8.1.3 Механизм взаимодействия димера с частицей золя	63
8.1.4 Детализация строения гидроксильного покрова щелочного силикагеля по данным ИК-спектроскопии	67
8.2 СТРОЕНИЕ ГЛОБУЛЫ СИЛИКАГЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В КИСЛОЙ СРЕДЕ.	74
8.2.1 Данные РФЭ-спектроскопии.	74
8.2.2 Данные ИК-спектроскопии. Сравнение спектров кислого и щелочного силикагеля.	76
8.3 МАКРОСТРУКТУРА ЩЕЛОЧНОГО И КИСЛОГО СИЛИКАГЕЛЯ. ..	81
8.3.1 Текстульные характеристики кислого и щелочного СГ.	84

8.3.2	<i>Механизм образования геля поликремневой кислоты из силиката натрия в диапазоне рН от -1 до +10.</i>	86
8.3.3	<i>Получение гидрогеля из кремнекислоты.</i>	93
8.4	МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ	100
8.5	УГЛЕРОД В СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТАХ И МЕХАНИЗМ СТАРЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ	106
	<i>Старение в щелочной среде</i>	107
	<i>Старение в кислой среде</i>	109
	<i>Обнаружение углерода в силикатах.</i>	109
	<i>Внедрение карбонат-анионов в структуру силикатов.</i>	113
	<i>Силикагель, полученный карбонатным методом</i>	116
9	МОДИФИЦИРОВАННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНЕЗЁМА..	119
9.1	Краткая история вопроса	119
9.2	Галлоидирование	123
9.3	Этерификация	129
9.4	Реакции с алкилхлорсиланами	132
9.5	МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ И ПРИРОДА ГИДРОФОБНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ.	140
10	СОРБЕНТ С АБСОЛЮТНОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ	148
10.1	ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА И ЕГО ПАРАМЕТРЫ.	150
10.2	СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПРОЛИТОЙ НЕФТИ.	152
10.3	СОРБЕНТ - КАК ФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ.	156
10.4	ПЕРСПЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	159
10.5	ПРЕИМУЩЕСТВА	160
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
	ЛИТЕРАТУРА	163

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется целый ряд монографий, посвященных дисперсным кремнезёмам, среди которых, наиболее всеобъемлющей и фундаментальной является книга Р. Айлера «Химия кремнезёма» (1982 г.) [1]. После такого фундаментального труда делать обзор по силикатам представляется малопривлекательной задачей.

Целью автора предлагаемой монографии является изложение собственных работ с раскрытием подходов, способствовавших установлению связи микро и макросвойств дисперсных силикатных систем.

Надо отметить, что результаты экспериментов по изучению химии поверхности дисперсных материалов у большинства исследователей практически совпадают. Различие состоит лишь в точности измерений, что зависит от качества используемой аппаратуры. Однако толкование этих экспериментальных данных, полученных за последние два десятилетия, практически не внесло никакой ясности в понимание природы изучаемых веществ. Здесь уместно привести высказывание А. Сент-Дьердьи, биохимика, лауреата Нобелевской премии, который говорил: «Исследовать – значит видеть то, что видели все, и думать так, как не думал никто».

Долгое время в литературе существовало мнение, что в принципе невозможно осуществить связь микро- и макросвойств одного объекта, в частности катализатора или сорбента. Однако автор книги на протяжении многих лет предпринимал попытки связать микропараметры силикатов с их макросвойствами.

К началу наших работ самостоятельно существовало два отдельных раздела науки о дисперсных кремнезёмах:

- в одном изучались химические свойства поверхности (гидроксильный покров, центры абсорбции, кислотные центры и т.д.),
- в другом изучались макросвойства этого же материала (удельная поверхность, объём пор, плотность, прочность и т.д.).

Создавалось впечатление, что существуют две разные науки об одном и том же объекте. Исторически такое положение дел сложилось потому, что сначала химики научились синтезировать дисперсные силикаты, алюмосиликаты и другие материалы, и в их руках были методы, позволяющие изучать макроструктурные характеристики ($S_{уд}$, $V_{пор}$), и лишь позже появились и стали использоваться

физические инструментальные методы (ИК, УФ, ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, термография, РФЭ-спектроскопия и др.). Эти два раздела науки по изучению одного и того же вещества существовали более полусотни лет независимо друг от друга. И, как в любой области знаний, наступает момент «топтания на месте», когда два подхода к изучению одного объекта, в отрыве одного от другого, ничего нового не могут привнести в понимание природы исследуемого материала.

Необходимо было принять какую-то новую точку зрения, которая помогла бы ликвидировать этот разрыв и объединила бы эти два подхода. Логическим выводом из размышлений о новой точке зрения явилось использование закономерностей кристаллохимии и минералогии. Использование достижений этих наук, по мнению автора, возможно лишь в том случае, если принять положение о том, что все материалы, традиционно считающиеся аморфными, имеют кристаллическую структуру, но размеры этих кристаллов достаточно малы ($< 30 \text{ \AA}$) и методом рентгеноструктурного анализа они не регистрируются.

Принято считать, что, например, силикагели - это аморфные вещества. Однако, в нескольких работах, выполненных прецизионным методом малоуглового рентгеновского рассеяния, в силикагелях всё таки была зафиксирована кристаллическая структура типа кристобалита. С другой стороны, анализ ИК-спектров силикагелей, полученных различными способами, показывает, что для всех образцов всегда наблюдается в основном три полосы поглощения ОН групп ~ 3750 , ~ 3650 и $\sim 3520 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на то, что силикагели имеют строение не оконного стекла, а вполне упорядоченной структуры, характерной для микрокристаллов, чего обычный РФА не в состоянии обнаружить. Автор считает, что рентгено-аморфные порошки и любые дисперсные системы следует рассматривать как вещества, состоящие из очень мелких кристалликов или кристаллитов. Это положение позволяет применять к таким системам законы кристаллохимии.

Однако, при этом следует иметь в виду, что у частиц или кристаллитов коллоидных размеров, особое значение приобретает поверхность, ее энергия и количество простейших структурных единиц и функциональных групп, находящихся на ней, по сравнению с объёмом. К сожалению, исследования дисперсных твёрдых тел ведутся ещё без должного использования данных об их структуре. Достижения кристаллохимии и минералогии должны послужить

основательным фундаментом для исследований в области физической химии дисперсных систем. Только на основе знаний об особенностях кристаллического строения того или иного образца можно вскрыть природу его поверхности.

Для изучения структуры поверхности твёрдых тел, в настоящей монографии используются спектроскопические методы исследования, причём основное внимание уделяется изучению спектров твёрдого тела, а не спектров адсорбированных молекул, как это обычно делается при изучении свойств поверхности катализаторов и адсорбентов.

В исследовании дисперсных силикатных систем наиболее богатую информацию дает метод ИК-спектроскопии, надёжно регистрирующий колебания атомов микрочастицы с их ближним порядком расположения в решётке. При исследовании дисперсных систем методом колебательной спектроскопии возникает ряд вопросов, связанных с интерпретацией спектров. Часто в ИК-спектре регистрируется большее количество полос поглощения, чем должно было бы наблюдаться, исходя из теоретического и рентгеноструктурного анализа объёмной решетки кристалла. Этот эффект объяснённый нами впервые (1989 г.) связан с вкладом в колебательный спектр краевых фрагментов кристалла или проявлением колебательной моды поверхности. Оказалось, что с помощью метода ИК-спектроскопии можно отличать объёмную колебательную моду от поверхностной, как показали наши опыты с кристаллическим кварцем до и после его помола. Поверхность микрокристаллов характеризуется присутствием на ней простейших «строительных» единиц, имеющих упаковку, отличающуюся от объёмной.

Развиваемая нами концепция ионных пар и диполь-дипольное взаимодействие [2] - коренным образом отличается от теоретических достижений квантовой химии. Установление структуры и строения поверхности дисперсных материалов является настолько сложной задачей, что не представляется возможным описать свойства этих материалов только на основе узкого подхода квантовохимических расчётов отдельных кластеров твёрдого тела, которые ни в коей мере не могут отражать ни микросвойств твёрдого тела, ни тем более его макросвойств.

Известно, что поверхность многих твёрдых тел обладает свойствами кислоты Льюиса или Бренстеда. Считается, что термическая обработка образца, сопровождающаяся дегидратацией его поверхности, приводит к ослаблению кислотных свойств и появлению основных свойств. В исследованиях с применением спектроскопических методов в

основном уделялось внимание изучению кислотных центров. Однако нами впервые в 1975 - 1978 году было обращено внимание на то, что на поверхности твёрдого тела при обычных условиях могут одновременно присутствовать как кислотные, так и основные центры, причём в роли и первых, и вторых выступают структурные гидроксильные группы, но имеющие разное электронное строение. Обнаружено, что решётка твёрдого тела, с обоими типами гидроксидов, является термостабильной, в то время как решётка твёрдого тела с одним типом гидроксидов (кислотных) является метастабильной.

Автором в монографии уделено много внимания вопросам синтеза дисперсных силикатных систем. Несмотря на то, что соображения о механизмах синтеза носят качественный характер, были получены объяснения ряда экспериментальных закономерностей синтеза силикатов, природа которых оставалась неясной. В монографии предлагаются механизмы полимеризации кремнезёма в кислых, нейтральных и щелочных средах и объясняются нелинейные зависимости изменений $S_{уд}$, $V_{пор}$ и времени гелеобразования от величины pH и присутствия электролитов.

На основе предложенных моделей строения кремнезёма были изучены и предложены механизмы реакций модифицирования поверхности различными реагентами. Благодаря выбранному направлению был осуществлён целенаправленный синтез катализаторов и адсорбентов с заданными свойствами. На этом основании удалось сделать обобщающие выводы относительно природы активных центров твердотельных материалов; объяснить множество особенностей их поведения; синтезировать на основе силикагеля загустители для пластичных смазок, обладающих высокой термической, радиационной и окислительной стабильностью и создать ряд сорбентов (защищённых патентами), обладающих уникальными гидрофобными свойствами.

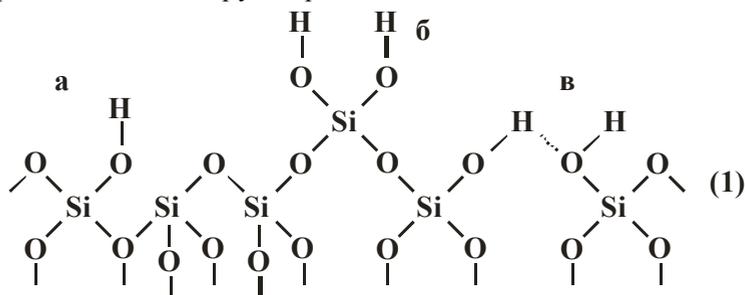
1 ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЦЕНТРАХ АДсорбЦИИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЁМОВ ДО НАЧАЛА НАШИХ РАБОТ.

Высокодисперсные непористые, микро- и макропористые кремнезёмы силикагели, аэрогели, аэросилы, пористые стёкла – находят широкое применение как адсорбенты для процессов осушки, как адсорбенты в хроматографии, как наполнители полимерных материалов, как загустители масел для приготовления пластичных смазок, как носители катализаторов [1-10].

К началу наших работ в литературе имелись две точки зрения относительно природы центров адсорбции на поверхности кремнезёма. Согласно автору первой из них А.В. Киселёву [6, 11, 12-16] – поверхность кремнезёма выстлана гидроксильными группами, связанными с поверхностными атомами Si. Эти силанольные группы являются единственными центрами адсорбции для молекул различной природы. Согласно автору второй, В.Ф. Киселеву [17-21] – на поверхности кремнезёма существуют два типа центров адсорбции – координационно ненасыщенные поверхностные атомы Si, являющиеся первичными центрами адсорбции, и силанольные группы, являющиеся вторичными центрами адсорбции.

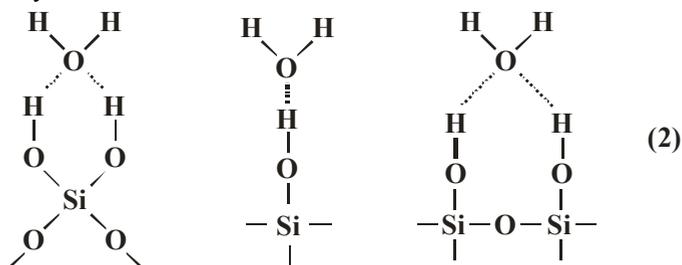
Терениным с сотрудниками [22-24] впервые прямыми ИК-спектральными исследованиями было доказано существование гидроксильных групп на поверхности силикагеля, которым соответствовала полоса поглощения 3750 см^{-1} .

В [6] предлагались следующие схемы возможных поверхностных OH-группировок:



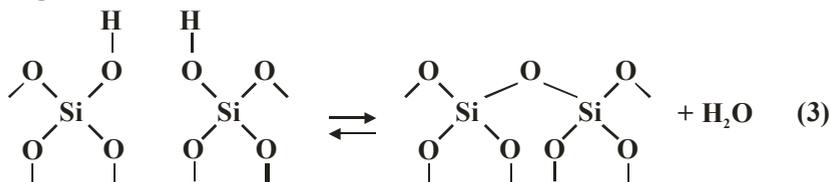
- а – свободные силанольные группы,
- б – дисиланольные группы,
- в – связанные силанольные группы.

Тогда, по [12-16], например, адсорбция воды на гидроксильной поверхности будет происходить по механизму Н-связи по схемам:



После завершения дегидратации поверхности путём достаточно длительного вакуумирования кремнезёма при температурах ниже 200 °С наступает процесс дегидроксилирования [6, 25-28].

Согласно А.В. Киселёву [6, 11] выделение воды с поверхности данной частицы кремнезёма происходит за счёт образования новых силоксановых связей (так называемые “перенапряжённые мостики”) с сохранением величины поверхности этой частицы:



На реакцию регидроксилирования прокаленной поверхности кремнезёма впервые обратил внимание в 1949 г. Жданов [29, 30]. Силикагель, прокаленный не выше 400 °С, при взаимодействии с водой восстанавливает свой гидроксильный покров. Лёгкость регидроксилирования авторы [6, 25] связывают с хемосорбцией воды на образовавшихся при дегидроксилировании напряжённых кремнекислородных мостиках по схеме (3). Сильная перестройка поверхности происходит при прокаливании силикагеля выше 400 °С [6, 25]. Выдерживание такого образца в парах воды при 20 °С не приводит к полному восстановлению первоначального гидроксильного покрова [31, 32]. Для регидроксилирования требуется длительное время [32] или гидротермальная обработка [33, 34].

Начиная с 1962 года В.Ф. Киселёвым развиваются представления о существовании на поверхности окислов негидроксильных центров адсорбции, которыми могут быть поверхностные атомы металлов, обладающие координационной ненасыщенностью.

В [35-37] было показано, что начальные величины теплот адсорбции воды на различных силикагелях достаточно велики – 15-17 ккал/моль. Авторы предполагали существование на поверхности гидроксильного силикагеля весьма активных адсорбционных центров, отличных от ОН групп, поскольку одиночные и парные Н-связи (5-10 ккал/моль) не могут объяснить высокие начальные теплоты адсорбции [18]. Сидоровым [38, 39] спектроскопически было обнаружено, что адсорбция малых порций воды на вакуумированном при высоких температурах пористом стекле не приводит к изменению интенсивности (далее по тексту In) полосы 3750 см^{-1} , но появляется полоса 3665 см^{-1} , которую автор связал с молекулами воды, адсорбированными на более активных центрах II-го рода, под которыми он понимал поверхностные атомы кислорода или кремния.

Выясняя механизм адсорбции воды на поверхности силикагеля методом ЯМР, В. Киселёв и Квливидзе [37, 40, 41] пришли к выводу, что первые порции воды адсорбируются в молекулярном виде, не возмущая гидроксильные группы. Для объяснения высоких начальных теплот адсорбции воды, результатов, полученных методом ЯМР, а также неизменности полосы 3750 см^{-1} в области малых заполнений поверхности адсорбированной водой [38, 39] В. Киселёвым [18] были развиты представления о координационном механизме адсорбции воды и других молекул на гидратированной поверхности окислов. В основу были положены представления Вейля [41a] о механизме конденсации поликремниевой кислоты.

В. Киселёв предлагает следующую модель поверхности силикагеля. Максимально гидратированная поверхность содержит капиллярно конденсированную воду. Вакуумирование при $50\text{ }^\circ\text{C}$ удаляет молекулы воды, связанные с поверхностью Н-связями. Далее при повышении температуры происходит удаление координационно связанных молекул H_2O . Считается, что в области температур прокаливания $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ поверхность SiO_2 освобождена от молекул воды. В то же время гидроксильный покров окисла не подвергается ещё серьёзному разрушению.

Концентрация координационно связанной воды на поверхности невелика. По данным ЯМР [40, 42] она составляет $1\text{-}2\cdot 10^{13}$ мол. см^{-2} . Таким образом, число первичных центров адсорбции воды

составляет $\sim 10^{-2}$ от числа атомов Si на поверхности. Атомы кремния наиболее деформированных и гидратированных поверхностных тетраэдров SiO_4 и являются первичными центрами адсорбции воды [42].

Аналогично точки зрения относительно природы центров адсорбции на дисперсном кремнезёме придерживались авторы [20, 21, 43, 44].

Рассмотрим природу химической связи Si-O и возможность повышения координационного числа поверхностного атома Si с 4 до 5 или 6 в присутствии молекул адсорбата.

Непереходные элементы IV группы – кремний, германий, олово и свинец – являются аналогами углерода. Однако, в отличие от углерода они имеют nd-орбитали, использование которых приводит к новым валентным возможностям. Поскольку эти орбитали вакантные, их использование означает акцептирование электронов от более электроотрицательных атомов. При этом, как отмечают авторы [45], возникает две возможности:

повышение кратности связи $\text{M} \rightleftharpoons \text{X}$ (M - элемент группы IVб, X – более электроотрицательный партнер)

увеличение координационного числа, т. е. повышение ковалентности атома M за счет образования донорно-акцепторных σ -связей $p(\text{lig}) \rightarrow d(\text{M})$.

Повышение кратности связи наиболее характерно для соединений кремния с кислородом (силикаты и силоксаны), повышение координационного числа – для олова и в меньшей степени для германия [45]. Для большинства соединений непереходных элементов IV группы характерны тетраэдрическая sp^3 гибридизация «центрального» атома, т. е. ковалентность 4. Однако, имеется ряд примеров, когда координационное число оказывается выше 4, т. е. 5 или 6. Наиболее типичным примером являются соединения олова, для которых характерно повышение координационного числа за счет образования донорно-акцепторных σ -связей. Тенденция к повышению ковалентности растет по мере сближения энергии p- и nd-орбиталей, т.е. с увеличением порядкового номера.

Рассмотрим возможно ли существование на поверхности кремнезема атома Si с координационным числом 5 или 6. На рис. 1 приведена схема электронного строения связи Si-O-Si для sp^3 -, sp^2 - и sp гибридизации по [46]. Пунктиром обозначены σ -связи, а сплошными линиями d_π -связи, образующиеся между неподеленными парами электронов 2p-орбиталей кислорода и d-орбиталями кремния.

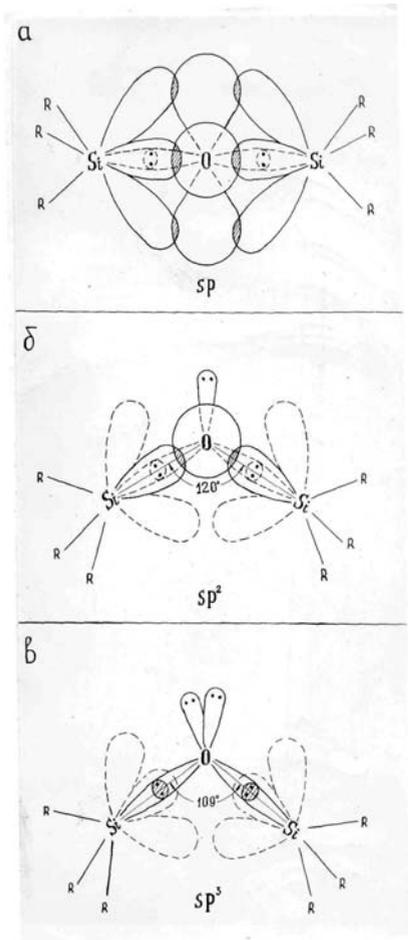


Рис. 1. Схема электронного строения мостика Si-O-Si при различных углах связи, по данным [47].

В [49, 50] дается объяснение факта увеличения кратности связи Si-O.

Отмеченные особенности силоксановых связей сохраняются и на поверхности чистого кремнезема [51-53]. Поэтому образование (d_{π} - p_{π})-связей между кремнием и кислородом в группах Si-O-Si и \equiv Si-O-H [54, 55], образующих поверхность чистых кремнезёмов, делает маловероятным

За счет $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ (или других) d-орбиталей кремния и делокализованных электронов неподеленных 2p- и 2s- пар кислорода возникает донорно-акцепторная (d_{π} - p_{π}) связь, повышающая кратность связи Si-O и вносящая изменение в величину межатомного расстояния Si-O (длину связи), уменьшая ее по сравнению с суммой атомных радиусов.

Для кремнезема [3] характерен сложный случай промежуточного типа sp^n -гибридизации, где $1 < n < 2$, при которой не все гибридные орбитали являются эквивалентными, причем для разных модификаций доля участия того или иного вида гибридизации, а следовательно и относительная прочность (d_{π} - p_{π})-связей различна, что и определяет разницу в углах Si-O-Si и в величине расстояний Si-O [3].

Воронков [48] принимает порядок кратности связи равным 1,2-1,3, а расстояние Si-O в различных модификациях кремнезема равным $1,63 \pm 0,05 \text{ \AA}$ в отличие от других соединений кремния, в которых расстояние Si-O колеблется в пределах 1,5-1,8 \AA в зависимости от кратности связей и степени ее ионности.

образование поверхностных комплексов таких атомов кремния с молекулами воды, спиртов, аминов и т. п. так как вакантные 3d-орбитали этих атомов кремния уже использованы для п-взаимодействия с атомами кислорода в кремнекислородных тетраэдрах [56].

В [45] отмечается, что координационное число 6 (и 5) для германия и особенно кремния менее характерно, поскольку у этих атомов разность энергий p- и d-орбиталей значительно больше, чем у олова. Однако известны примеры, когда германий ($\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [57]) и кремний имеют координационное число равное 6 (стишовит SiO_2 [58]), полевые шпаты со структурой гейландита [59], SiP_2O_7 [59] и $\{\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\} \cdot (\text{CO}_3)_2 (\text{SO}_4)_2$, таумасит [60]. Однако следует заметить, что повышение координационного числа кремния по кислороду до 6 наблюдается в структурах, образующихся под высоким давлением, а также в соединениях с высокоэлектроотрицательными лигандами или атомами (C, P, S) и только в процессе синтеза, а не в процессе адсорбции на поверхности твердого тела со стабилизированной структурой.

Таким образом, повышение координационного числа атома Si на поверхности силикагеля ни теоретически, ни экспериментально не подтверждается.

-*-

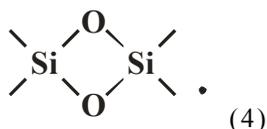
Рассмотрим вопрос о существовании перенапряжённых силоксановых мостиков, которые, как предполагается и пока экспериментально никак не доказывается, возникают при дегидроксилировании по схеме (3).

Обнаруженные в [61] полосы поглощения 888 и 908 см^{-1} и интерпретированные как валентные колебания напряженных связей не могут являться доказательством существования напряженных силоксановых мостиков, поскольку, как будет показано нами ниже, в этой области расположены полосы Si-O валентных колебаний гидроксидов Si-(OH), обладающих слабокислотными свойствами.

Известно [47, 62, 63], что радикалы $(\text{SiO}_4)^{4-}$ объединяются друг с другом через общие атомы кислорода, нейтрализуя валентность последних. В результате образуются более сложные радикалы поликремневых солей. Такое объединение радикалов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ - происходит только путём обобщения вершин тетраэдра, а не рёбер или граней, согласно третьему правилу Полинга [64]. Если расстояние между ионами Si^{4+} при соединении SiO_4 тетраэдров через вершины принять за 1, то для тетраэдров, соединённых ребром, эта величина будет 0,58, а для соединённых гранью - 0,33. При таком сближении

многовалентных катионов, которое особенно сильно у тетраэдров, развиваются такие большие силы отталкивания, что структура делается неустойчивой. По этой причине ион состава $(\text{SiO}_4)^{3-}$ никогда не имеет форму сдвоенных по ребру тетраэдров [62, 63].

Как отмечается в [18], замыкание связей сопряжено с поворотом поверхностных тетраэдров SiO_4 , которые в структуре SiO_2 , по мнению некоторых исследователей, обладают довольно высокой подвижностью. На это указывают сравнительно низкие температуры фазовых переходов тридимита (120°C), $\alpha \leftrightarrow \beta$ кристобалита – ($\sim 230^\circ\text{C}$). Согласно [18] возникающие силоксановые мостики весьма реакционно способны. При соприкосновении с водой они разрываются с образованием гидроксильных групп по схеме (3). Однако остаётся непонятным под действием, каких сил происходит эта реакция. Рассмотрим, как же путём поворота SiO_4 тетраэдров с разорванными связями можно придти к структуре:



Как известно, фазовые переходы кристаллического SiO_2 из одной модификации в другую могут происходить при нормальном давлении и достаточно низких температурах. Например, переход β -кварца в α -кварц происходит при $573,5^\circ\text{C}$ [65]. Существенно, что переход происходит без разрыва связей, т.е. без разрушения кристаллической решётки. Явление фазового перехода заключается в изменении величины угла связи между соседними тетраэдрами. С квантовомеханической точки зрения с повышением температуры энергия системы увеличивается, что приводит к повышению энергии связей Si-O, увеличению доли гибридной, более прочной линейной связи, а следовательно, к увеличению угла Si-O-Si. Действительно, угол Si-O-Si в α -кварце составляет 155° против 144° в β -кварце [3].

Аморфный силикагель похож на кристаллические модификации SiO_2 по плотности упаковки атомов [8]. Поэтому принимают, что структура силикагеля близка к структуре кварца или кристобалита [66]. Из рассмотрения пространственной, структурной модели кристобалита нетрудно увидеть, что два соседних поверхностных SiO_4 тетраэдра, лишившись своих гидроксильных групп, ещё остаются связанными (каждый из них) через атомы кислорода ещё с тремя SiO_4 тетраэдрами. Если происходит поворот тетраэдров вокруг связи

Si-O-Si, то эта операция приведёт только к изменению углов α , но не к замыканию разорванных связей (рис. 2). Если же всё-таки попытаться развернуть дегидроксилированные тетраэдры в направлении, указанном стрелками, до образования структуры схемы (4), то видно, что этого сделать просто не удастся, поскольку смежные тетраэдры, входящие в кристаллическую решётку твёрдого тела, будут препятствовать этому. Во всяком случае при температурах 400-700°C такая перестройка решётки SiO₂ нереальна.

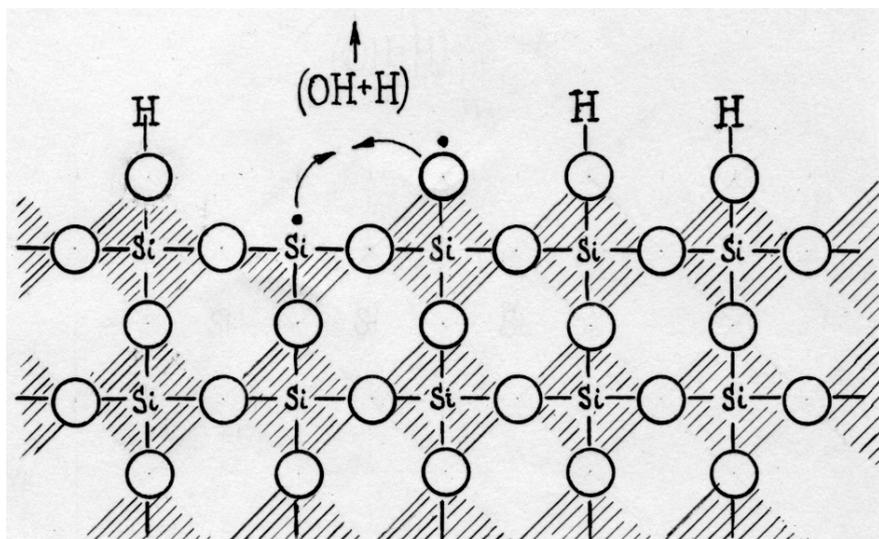


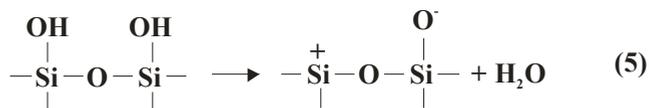
Рис.2. Гипотетическая схема образования силоксанового мостика при дегидроксилировании поверхности силикагеля.

Переход из одной полиморфной модификации в другую, происходит тем быстрее и легче, чем меньше структурные перестройки. Например, энантиотропный (обратимый) сдвиговый переход тригонального кварца в гексагональный происходит при 573 °С очень быстро, так как перемещения атомов незначительны. В противоположность этому превращения, связанные с реконструкцией структуры, происходят медленно и являются обычно монотропными (необратимыми), например, графит и алмаз. Различие в структуре и характере химической связи алмаза и графита проявляется в огромной разнице их физических свойств [65].

Отметим, что физические свойства силикагеля в основном сохраняются неизменными вплоть до начала процесса спекания (800-900 °С). Таким образом, реконструктивные превращения

(т.е. возникновение совершенно другой структуры) до этих температур не происходят. Следовательно, как показывают все кристаллохимические данные относительно полиморфизма кремнезёма [65] образование перенапряжённых силиконовых мостиков, по-видимому, невозможно.

Итак, если мостики схемы (4) реально не существуют, то остаётся допустить, что активные центры, возникшие при дегидроксилировании кремнезёма имеют ионную природу (схема 5):



Другими словами на дегидроксилированной поверхности дисперсного кремнезёма по-видимому, присутствуют электрические диполи.

Имеется большое количество работ свидетельствующих об образовании как окислительных, так и восстановительных центров на поверхности силикагелей, подвергнутых термообработке (см. литературу в [8]). Жданов [67] указывал на возможность существования Si^+ и O^- .

Анализируя различные точки зрения на состояние поверхности и конкретно на обратимость реакций де- и регидроксилирования, уместно провести некоторые умозаключения о реконструкции поверхности, учитывая данные кристаллохимии. В основе всех исследований, направленных на выяснение свойств гидроксильных групп и их количества в аморфных кремнезёмах лежит допущение, согласно которому структура аморфного кремнезёма отождествляется с кристаллическими структурами кварца и кристобалита. Основываясь лишь на том, что кристаллические модификации Si_2O близки по плотности к силикагелю, обычно первые рассматриваются в качестве моделей аморфного кремнезёма [1, 8]. Эта аналогия зачастую используется при интерпретации экспериментальных результатов, что, по нашему мнению, приводит к удалению от истины. Хотя сильных различий в поверхностных свойствах аморфного и кристаллического кремнезёма не обнаруживается [8], однако их отождествление, по-видимому, преждевременно, поскольку $S_{\text{уд}}$ кристаллов кварца или кристобалита очень мала для проведения точных аналитических определений.

2 ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРАТНО-ГИДРАКСИЛЬНОГО ПОКРОВА ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЁМОВ.

По мнению автора для выяснения строения и химии поверхности дисперсных кремнезёмов наиболее информативными являются спектроскопические методы исследования.

В ИК-спектрах всех кремнезёмных адсорбентов (силикагель, аэросил, пористое стекло и т.д.) присутствует широкая полоса поглощения в области $3450 - 3350 \text{ см}^{-1}$ и полоса около $1630 - 1640 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным ν - и деформационным δ - колебаниям адсорбированных молекул воды [68]. После вакуумирования образца при $100-150 \text{ }^\circ\text{C}$, когда удалена адсорбированная вода (исчезают полосы ν - и δ - колебаний H_2O) в спектре кремнезёма в основном всегда наблюдаются три полосы поглощения в области валентных колебаний связи О-Н (рис. 3). Узкая полоса поглощения $\nu'_{\text{OH}} = 3750 \text{ см}^{-1}$ и широкие полосы $\nu''_{\text{OH}} = 3660 - 3680 \text{ см}^{-1}$, $\nu'''_{\text{OH}} = 3520 \text{ см}^{-1}$, интенсивность (I_n) которых зависит от степени дегидратации образца [38, 39, 69-71]. В дейтерированных образцах дисперсного кремнезёма полосам О-Н колебаний $3750, 3680$ и 3530 см^{-1} соответствуют полосы О-Д колебаний $2763, 2770$ и 2600 см^{-1} [70].

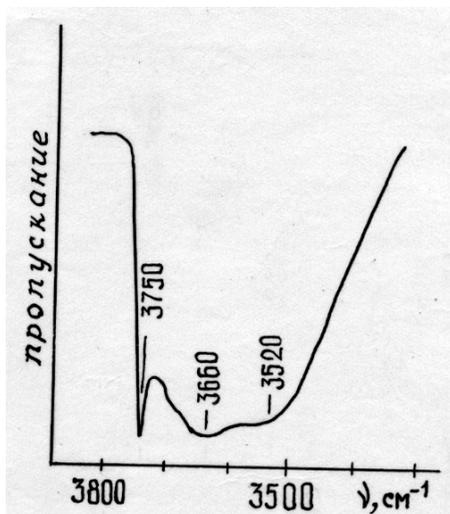
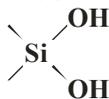


Рис. 3. ИК-спектр силикагеля в области валентных О-Н - колебаний (вакуумирован при $150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Полоса 3750 см^{-1} принадлежит изолированным (“свободным”) или не взаимодействующим между собой поверхностным OH группам [24, 72, 73]. In этой полосы начинает заметно убывать с $300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако полного дегидроксилирования образца удаётся добиться лишь при температуре около $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Как предполагается в [74] δ -колебанию этой SiOH группы соответствует полоса 870 см^{-1} .

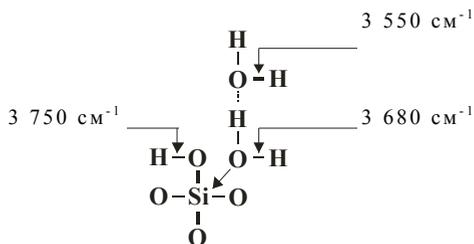
Широкие полосы ν''_{OH} и ν'''_{OH} обычно приписывают к OH группам, связанным между собой водородной связью (H-связью) различной силы. Образование взаимной H-связи между гидроксилами возможно в том случае, если расстояние между ними меньше 3 \AA и если они благоприятно расположены в структуре [69]. В [71, 75, 76] считается, что в полосу ν''_{OH} значительный вклад вносят OH группы, находящиеся в объёме окисла и недоступные адсорбирующимся молекулам. In полосы ν''_{OH} начинает уменьшаться после вакуумирования образца при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и полностью исчезает при $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$. В [39, 72] полоса 3665 см^{-1} была отнесена к колебаниям молекул H_2O , адсорбированных на негидроксильных центрах.

Полоса ν'''_{OH} вызывает самые противоречивые толкования. Её приписывают как адсорбированным молекулам воды, так и поверхностным группам, возмущённым сильной H – связью. В [77] полосу ν'''_{OH} относят к валентным колебаниям гидроксильных групп в структуре



(дисиланольные группы).

В [78, 79] полоса 3680 см^{-1} была приписана к молекулам H_2O , связанным координационно с поверхностными атомами Si. В [43] полосы поглощения ν''_{OH} и ν'''_{OH} приписаны не к гидроксилам, а к адсорбированным молекулам воды. Предполагается следующее отнесение полос:

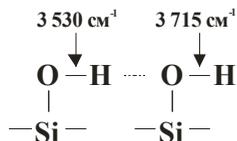


Однако эти же авторы в [44] отмечают, что не имеется достаточных обоснований для точного отнесения полосы 3680 см^{-1} . В [79, 80] считается, что эта полоса характеризует колебания О-Н силанольных групп, расположенных в ультрапорах, а также молекул H_2O сорбированных в них или в полостях молекулярного размера. Причём авторы не связывают присоединение этих молекул H_2O к координацию ненасыщенным атомам Si.

В [43, 44] считается, что каждый атом Si, имеющий силанольную группу (3750 см^{-1}), является координационно ненасыщенным и может присоединить к себе молекулу воды. Однако в [80] отмечается, что такая точка зрения неприемлема, поскольку нет корреляции в изменении In полос 3750 и 3680 см^{-1} при дегидратации кремнезёма.

В [42] авторы дают свою интерпретацию спектру кремнезёма, привлекая представления о существенной деформации приповерхностного слоя и о неупорядоченной структуре поверхности адсорбента. Полосу ν'_{OH} относят к “свободным” ОН группам не искажённых тетраэдров SiO_4 . Полосу ν''_{OH} авторы также относят к колебаниям ОН групп. Более низкую частоту полосы ν''_{OH} по сравнению с ν'_{OH} они объясняют деформацией части поверхностных тетраэдров в аморфной структуре SiO_2 . Атомы кремния наиболее деформированных и гидратированных поверхностных тетраэдров SiO_4 , по мнению авторов, и являются первичными центрами адсорбции воды по координационному механизму, а полоса ν'''_{OH} отнесена к ν – колебаниям молекул этой воды.

В [81, 82] сообщалось, что после адсорбции малых порций воды на сильно дегидроксилированном силикагеле, были обнаружены полосы 3715 и 3530 см^{-1} . Полоса 3530 см^{-1} приписана ОН группам, атом Н которых участвует в образовании Н- связи с кислородом соседней SiOH группы. Полоса 3715 см^{-1} отнесена к слабо возмущённым ОН группам поверхности, связанным с соседней группой SiOH только через атом кислорода



Как видно из перечисленных интерпретаций полос поглощения в области колебаний О-Н не существовало единого мнения о природе этих полос.

Вопрос удаления молекулярной воды с поверхности кремнезёма долгое время оставался дискуссионным. В рамках

чисто адсорбционных методов он в принципе не может быть решён. Только спектроскопические методы позволяют различать молекулярную воду – НОН и структурную воду – гидроксильные ОН группы поверхности. Однако на основании спектральных исследований, проводимых в области основных колебаний ОН групп, провести правильное отнесение полос поглощения без наблюдения за δ -колебаниями молекул H_2O практически невозможно. Трудно однозначно судить о том, с каких температур начинается процесс дегидроксилирования кремнезёма и при каких температурах заканчивается процесс дегидратации, т.е. удаление адсорбированных молекул воды [83].

В некоторых работах была изучена область δ -колебаний молекул воды. В [71, 84, 85] полагали, что адсорбированная вода ещё удерживается на поверхности кремнезёма до 200-300 °С. В [70, 74] считается, что для удаления адсорбированной воды достаточно откачать образец при 150 °С в течение нескольких часов или откачать его при 300 °С в течение 1 часа. В [31] заключили, что процесс дегидроксилирования кремнезёма начинается при 170 °С, а дегидратация заканчивается при 120 °С. Считают [83], что дегидроксилирование пористого стекла начинается уже тогда, когда ещё не закончилась дегидратация. В адсорбционных исследованиях на основании обратимости изотерм адсорбции воды [32, 86] был сделан вывод о том, что вода удаляется с поверхности кремнезёма при 150 °С.

Видно, что приведённые данные противоречат друг другу. Это связано с тем, что наблюдения за полосой δ -колебаний адсорбированных молекул H_2O , особенно при низких заполнениях поверхности, затруднено по следующим причинам. Во-первых, полоса δ - H_2O налагается на полосу $\sim 1638 \text{ см}^{-1}$ обертонного поглощения связи Si-O остова кремнезёма [74]. Во-вторых, коэффициент поглощения δ -колебаний H_2O в адсорбированном состоянии относительно мал [87]. Он практически не изменяется с ростом заполнения поверхности [76, 88]. Кроме того, как отмечается в [6], присутствие в кремнезёмах или пористых стёклах небольших количеств примесных атомов приводит к тому, что эти атомы играют роль акцепторных центров, на которых могут прочно удерживаться молекулы H_2O .

Наиболее надёжные данные о присутствии молекул воды на поверхности кремнезёма и температурных границах их удаления были получены в работах, выполненных в обертонной области спектра [81, 89-95]. В этих исследованиях было проведено разделение полос поглощения ν -колебаний

поверхностных ОН групп и адсорбированных молекул воды. В [81, 93, 94] было обнаружено, что молекулярно сорбированная вода удаляется с поверхности вакуумированием при 20 °С в течение 6 часов.

В [96] методом МНПВО были проведены измерения в области δ -H₂O. На основании исчезновения из спектра полосы δ -H₂O (чувствительность метода по этой полосе – лучше, чем 5 % монослоя) делается вывод о том, что молекулярно сорбированная вода удаляется с поверхности вакуумированием при 35 °С. Адсорбция воды обратима. Полосы при 3530 и 3680 см⁻¹ принадлежат связанным Н-связью силанольным группам микропор, но не молекулярно адсорбированной воде, о чём свидетельствует отсутствие полосы поглощения δ -колебаний в области 1600-1618 см⁻¹.

В этой работе даётся критерий обнаружения двух состояний молекул воды:

- находящихся в стадии капиллярной конденсации – присутствие δ -H₂O = 1645 см⁻¹;
- димерно или мономолекулярно адсорбированных – присутствие δ -H₂O = 1625 см⁻¹.

Полоса около 1634 см⁻¹, наблюдающаяся большинством исследователей, является результатом наложения полос 1645 и 1625 см⁻¹, воды капиллярно конденсированной в широких порах и мономолекулярно адсорбированной в микропорах кремнезёма. В [96] отмечается, что процесс дегидроксилирования кремнезёма начинается уже при 110 °С, а в [94] при 150 °С.

В работах Теренина с сотрудниками [22-24, 38, 73, 97, 98] было обнаружено, что в присутствии молекул адсорбата полоса поглощения изолированных ОН групп кремнезёма смещается в сторону меньших частот и расширяется. Эти изменения носят обратимый характер, так как после откачки молекул адсорбата полоса $\nu'_{\text{ОН}}$ снова приобретала свой первоначальный вид. Таким образом, было доказано, что изолированные силанольные группы являются центрами физической адсорбции различных молекул.

Вода является специфическим адсорбатом. В отличие от других соединений вода при адсорбции на SiO₂ вызывает незначительное уменьшение In полосы свободных ОН-групп 3750 см⁻¹. Этот факт вызвал ряд предположений относительно природы центров адсорбции поверхности дисперсных кремнезёмов. В [12, 38, 39, 99, 100] было высказано предположение, что адсорбция воды происходит главным образом не на изолированных ОН-группах поверхности, а ОН-группах, связанных между собой Н-связью. С другой стороны,

на сильно дегидратированной поверхности пористого стекла, где концентрация взаимодействующих групп мала или они совсем отсутствуют, молекулы воды прежде всего связываются с центрами адсорбции, отличными от ОН-групп (центры 2-го рода) [38, 39]. Адсорбция молекул H_2O на свободных ОН группах происходит лишь в том случае, когда рядом находятся другие адсорбированные молекулы воды. Неизменность In полосы свободных гидроксидов 3750 см^{-1} при адсорбции воды наблюдалась в [78, 101, 102]. В [102], как теперь установлено, появление полосы $3520\text{-}3560 \text{ см}^{-1}$ было вызвано хемосорбцией молекул воды с восстановлением гидроксильного покрова, а появление полосы $\delta\text{-H}_2\text{O}$ около 1640 см^{-1} – некоторыми акцепторными примесями. В [26] было показано, что отсутствие возмущения полосы свободных ОН групп у чистых образцов аэросила в присутствии паров воды вызвано нагреванием образца до $50\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ пучком инфракрасной радиации.

Итак, оставались не выясненными следующие вопросы: при каких температурах заканчивается удаление молекулярно адсорбированной воды; когда начинается процесс дегидроксилирования; какова природа полос поглощения 3660 и 3520 см^{-1} в спектрах кремнезёмов; сколько типов центров адсорбции существует на поверхности кремнезёма и каково их строение; существует ли какая-либо степень упорядоченности в структуре аморфного кремнезёма, если нет, то почему в спектрах дисперсных кремнезёмов, полученных разными способами, наблюдаются одни и те же дискретные полосы поглощения – 3750 , 3660 и 3520 см^{-1} ; как влияет упаковка кремнекислородных тетраэдров на свойства ОН групп, связанных с ними?

3 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ИК-СПЕКТРЫ КРЕМНЕЗЁМА.

Одним из недостатков съемки спектров твердых тел на пропускание является наблюдение ограниченного числа полос поглощения молекул, адсорбированных на поверхности катализатора вследствие того, что сам катализатор имеет интенсивные полосы поглощения в значительной части спектрального диапазона, обусловленные колебаниями связей решетки твердого тела. Это делает невозможным регистрацию слабых полос поглощения адсорбированных молекул или функциональных поверхностных групп на фоне интенсивных полос самого катализатора.

Метод дифференциальной записи спектров, впервые предложенный Терениным и Ярославским [103] и позже в [104] для исследований блоков пористого стекла, лишен перечисленных выше недостатков. Если поглощающие объекты идентичны, т.е. их спектры поглощения тождественны во всем спектральном диапазоне, то оба пучка (сравнения и основной) имеют одинаковую интенсивность и спектрофотометр запишет 100% линию. Однако, в тех местах спектра, где имеются хотя бы незначительные различия в поглощении объектов (на одном имеются адсорбированные молекулы, а на другом нет), прибор дает отброс от 100% линии, записывая разностный или дифференциальный спектр, который и будет являться спектром адсорбированных молекул. Таблетку катализатора, введенную в пучок сравнения спектрофотометра, можно рассматривать как компенсационный фильтр, изменяющий свой процент пропускания таким образом, что происходит автоматическая компенсация фона рассеяния и полос поглощения самого образца. При дифференциальной записи спектра, так же как и при компенсационном методе, происходит эффект «растяжки шкалы», что позволяет зарегистрировать слабые полосы поглощения.

Если образец сравнения прокаливается при высокой температуре, например, 500 °С, а основной образец обрабатывается при более низкой, то на последнем имеются адсорбированные молекулы воды. Это, естественно, приводит к нескольким различным величинам рассеяния ИК-излучения образцами, что будет сказываться на отклонении фоновой линии от 100%. Однако эти искажения фона практически не отражаются на качестве спектров.

Нами была изготовлена вакуумно-спектральная установка позволяющая записывать дифференциальные спектры

дисперсных материалов и разработана методика получения двух идентичных таблеток порошкообразных образцов. В дифференциальном спектре кремнезема после вакуумирования образца при 50 °С отсутствует поглощение в области δ -колебаний H_2O (рис. 4а, кривая 2). Этот факт свидетельствует о том, что молекулярно сорбированная вода полностью удалена с поверхности или же, что ее количество меньше, чем $0,1$ мкмоль/ m^2 , что соответствует ~ 1 % монослоя. Наши данные согласуются с результатами [81, 82, 93, 94]. Таким образом, полосы 3750, 3720, 3680, 3630 и 3520 cm^{-1} , наблюдающиеся в дифференциальном спектре после удаления адсорбированной воды, принадлежат гидроксильным группам кремнезема. Вакуумирование образца при 100, 150 и 200 °С приводит к симбатному уменьшению I_n полос 3720 и 3520 cm^{-1} (рис. 4а, кривые 2-4). Этот факт очень интересен, поскольку указывает на то, что процесс дегидроксилирования начинается уже со 100 °С.

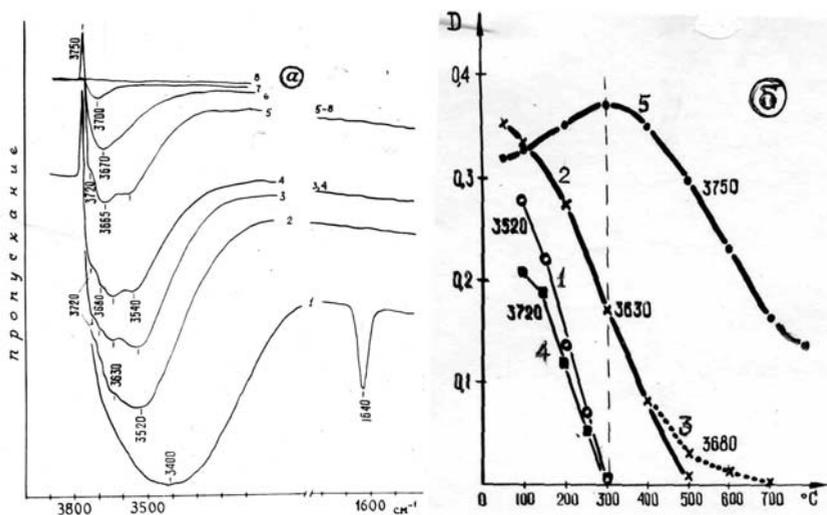


Рис.4.

- а) дифференциальные спектры силикагеля. 1 – исходный и в процессе вакуумирования при $t^{\circ}C$: 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 250; 6 – 350; 7 – 450; 8 – 500. Образец сравнения вакуумирован при 500 °С.
- б) изменение оптической плотности полос поглощения ОН групп силикагеля в зависимости от температуры обработки образца: 3520 (1), 3630 (2), 3680 (3), 3720 (4) и 3750 cm^{-1} (5).

Окончательно убедившись в том, что молекулярно сорбированная вода удаляется с поверхности силикагеля в условиях вакуума при 50-70 °С, а в условиях атмосферы – при 100-120 °С, рассмотрим изменения ИК-спектров силикагеля в более широком диапазоне рис. 5.

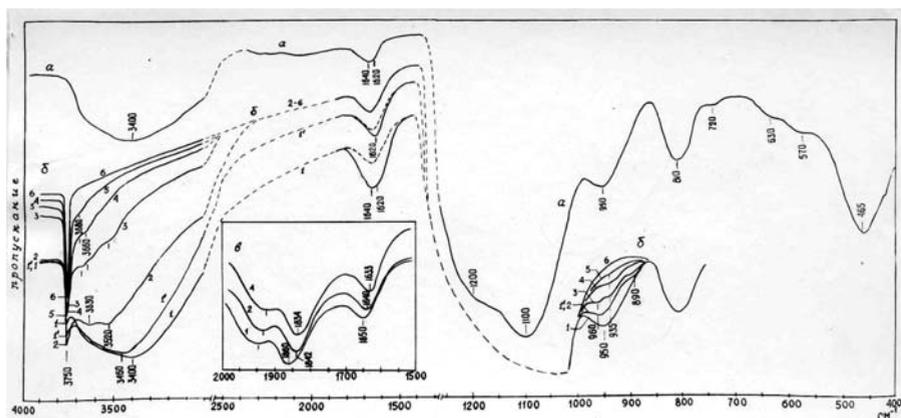


Рис. 5. Спектр силикагеля.

- а) прессовка в КВг (5%);
 б) силикагель без связующего в процессе вакуумирования при $t^{\circ}\text{C}$:
 1 – исходный; 1' – 20; 2 – 50; 3 – 200; 4 – 350; 5 – 500;
 6 – 700.

Общий вид спектра силикагеля представлен на рисунке 5а. Полосы 3400 и 1640 см^{-1} принадлежат соответственно валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды, а широкая полоса $\sim 950 \text{ см}^{-1}$, на основании специально поставленных опытов, интерпретирована нами как либрационное колебание ρ этих молекул [105, 106].

В области колебаний Si-O наблюдаются сильные полосы 1200, 1100, 810 и 465 см^{-1} и слабые полосы около 720, 630 и 560 см^{-1} . В спектре образца силикагеля, спрессованного без связующего (рис. 5в), наблюдаются полосы 1960, 1860 см^{-1} , а когда удалена вся адсорбированная вода – полоса 1640 см^{-1} (кривые 2, 4). Две первые интерпретированы авторами [74] как комбинированные, а последняя полоса – как обертоны $2\nu_s$ связи Si-O ($\sim 800 \text{ см}^{-1}$).

Известно [106], что либрационные (повороты молекул воды относительно водородных связей) и трансляционные колебания молекул воды возникают, когда молекулы воды

образуют Н-связи, т.е. когда вода находится конденсированной фазе. В жидкой воде полоса либрационных колебаний очень широкая и лежит в области от 500 до 800 см^{-1} [106a]. Вода, находящаяся в порах кремнезема, имеет более высокую частоту вращательных колебаний. Следовательно, присутствие в спектре силикагеля широкой полосы $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ ρ -колебаний, 3400 см^{-1} – ν -колебаний и 1640 см^{-1} δ -колебаний молекул H_2O свидетельствует о том, что вода на поверхности силикагеля при комнатных условиях находится в капиллярно конденсированном состоянии и удаляется из образца вакуумированием при 20 °С в течение 3-5 минут. После исчезновения широкой полосы $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ в спектре обнаруживаются полосы 960, 935 и 890 см^{-1} (рис. 5б). А после удаления полос 3400 и 1640 см^{-1} наблюдаются полосы с частотами 3460-3480 см^{-1} и 1620 см^{-1} , принадлежащие молекулам воды, адсорбированным на поверхности в мономолекулярной или димерной форме [96].

Вакуумирование образца при 50 °С в течение одного часа приводит к исчезновению из спектра полос 3460, 1620 см^{-1} , что свидетельствует о полном удалении адсорбированных молекул H_2O с поверхности кремнезема (рис. 5б, кривая 2). В спектре наблюдаются полосы 3750, 3630, 3520, 960, 935 и 890 см^{-1} .

Ступенчатое температурное вакуумирование образца позволило выделить в спектре две группы полос: 3520, 3630, 3680 см^{-1} и 960, 935, 890 см^{-1} . Вакуумирование образца при 300-350 °С приводит к исчезновению полос 3520 и 960 см^{-1} (рис. 5б, кривая 4). При 500 °С исчезают полосы 3630 и 890 см^{-1} (кривая 5), а при 700 °С – полосы 3680 и 935 см^{-1} (кривая 6). Интенсивность полосы 3750 см^{-1} увеличивается до 300-350 °С, а при дальнейшем повышении температуры уменьшается. На рис. 4б приведены изменения оптической плотности полос поглощения ОН групп силикагеля, в зависимости от температуры вакуумирования кремнезема. Аналогичная зависимость наблюдалась в [26, 27, 39]. Однако после вакуумирования образца при 700 °С, когда полностью исчезает в спектре поглощения в областях 940 см^{-1} и 3700-3500 см^{-1} , полоса 3750 см^{-1} еще достаточно интенсивна (рис. 5, кривая 6). Поэтому, пока нет достаточных оснований приписывать какую-либо из полос поглощения в области $\sim 940 \text{ см}^{-1}$ δ -колебаниям SiOH-группы с частотой 3750 см^{-1} .

В спектре же образца прокаленного на воздухе при 1000 °С отсутствует поглощение в области $\sim 940 \text{ см}^{-1}$ и нет полос адсорбированных молекул воды 3400 и 1640 см^{-1} . На основании этого факта, а также симбатного изменения полос 960-3520 (3720), 935-3680 и 890-3630 см^{-1} в процессе термодесорбции,

опытов по дейтерированию и результатов [107, 108] поглощение в области $\sim 940 \text{ см}^{-1}$ следует приписать валентным колебаниям $\nu \text{ Si-OH}$, где гидроксил рассматривается как единая масса.

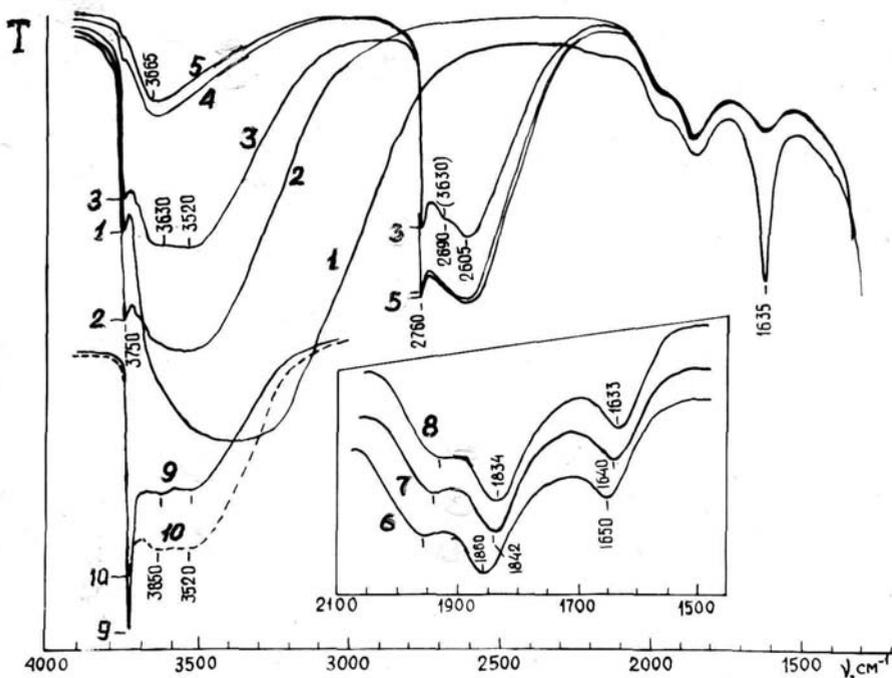


Рис. 6. ИК-спектры кремнезема.

Спектры исходного СГ (1), после однократного (2), 3-кратного (3), 11-кратного (4), 12-кратного (5) напуска паров D_2O ($T=20^\circ\text{C}$) при $p/p_s=1$; спектры колебаний остова СГ после насыщения водой (6), удаления молекулярной воды (7), вакуумирования при 400°C (8), а также после вакуумирования при 100°C аэросил (9), силикагель (10).

Поскольку в спектрах СГ обычно наблюдается перекрытие полосы 3680 см^{-1} и полосы в области $3660\text{-}3620 \text{ см}^{-1}$, то для их разделения был проведен ступенчатый дейтерообмен при 20°C . Из спектров рис. 6 видно (кривая 3), что после третьего пуска паров D_2O в кювету с образцом и откачки при 80°C , четко наблюдаются полосы 2760 , 2690 и 2605 см^{-1} соответственно, 3750 , 3630 и 3520 см^{-1} для О-Н колебаний, которые принадлежат доступным гидроксилам.

После 12-кратного обмена в спектре остается полоса 3665 см^{-1} (кривая 5), принадлежащая труднодоступным гидроксилам, которые полностью дейтерируются при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Нами впервые были обнаружены изменения скелетных Si-O колебаний остова СГ (в оберточной области колебаний Si-O) в процессе дегидратации и регидратации [110]. Аналогичные опыты были проведены с дейтерированным образцом, чтобы избежать наложения полос $2\nu_s\text{ Si-O}$ ($\sim 1640\text{ см}^{-1}$) и δ -колебаний H_2O ($\sim 1630\text{ см}^{-1}$). После удаления адсорбированной воды при $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается смещение полос Si-O в низкочастотную сторону (кривая 7). Это может свидетельствовать об уменьшении жесткости системы. Адсорбция воды приводит спектр в первоначальное состояние (кривая 6). Эффект смещения колебаний остова СГ, наблюдающийся при де- и регидратации, полностью обратим.

Повышение температуры обработки СГ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к удалению полос $3520, 3720\text{ см}^{-1}$ и уменьшению полосы 3630 см^{-1} (рис. 5б), и наблюдается дальнейший сдвиг полосы Si-O в низкочастотную область (рис. 6, кривая 8). При этом наблюдается возрастание интенсивности полосы 3750 см^{-1} до максимума (рис. 5б). Эти результаты согласуются с [6]. Последующее повышение температуры дегидроксилирования до $700\text{ }^\circ\text{C}$ (в течение 10 мин) не приводит к заметным изменениям в спектре колебаний Si-O [109, 110]. Однако в спектре колебаний ОН групп исчезают полосы $3630, 3680$ и несколько уменьшается интенсивность полосы 3750 см^{-1} (рис. 5б).

4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ И ГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЁМА.

Рассмотрим взаимодействие молекул воды с поверхностью образца сильно дегидроксилированного силикагеля.

В спектре силикагеля, вакуумированного при 700 °С, в области ν О-Н колебаний, наблюдается только одна полоса поглощения 3750 см^{-1} (рис. 7а, кривая 1). Контакт такого образца с парами воды, при $p/p_s = 0,006$ приводит к возникновению в спектре полос 3520, 3720 и 960 см^{-1} . In полосы 3750 см^{-1} при этом не изменяется (кривая 2). (Для удаления молекулярно сорбированной воды, после адсорбции каждый раз проводилось вакуумирование образца при 50 °С). В области поглощения δ -колебаний молекул H_2O (1630 см^{-1}) полос не наблюдается. Полоса δ H_2O не наблюдалась и при дифференциальной записи спектра. На этом основании, появившиеся полосы 3720 и 3520 см^{-1} следует отнести к колебаниям гидроксидов. Выдерживание образца силикагеля в таких условиях в течение 10 часов не приводит к каким-либо изменениям в спектре. Весьма интересно то, что полосы в области 3600-3690 см^{-1} в спектре отсутствуют. Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что произошло частичное регидроксилирование поверхности силикагеля.

Далее этот образец был подвергнут термообработке при 350 °С в закрытой кювете (без откачки и без добавления воды). Выбор этой температуры был обусловлен энергией связи с поверхностью гидроксидов, характеризующихся полосой 3520 см^{-1} . Представляло интерес проследить, как изменится спектр ОН-групп силикагеля в результате активационного процесса. После 30 минутной обработки при 350 °С в закрытом объеме и последующей откачки при этой же температуре в спектре появились полосы 3680-3640 и 890 см^{-1} , увеличилась In полосы 3750 см^{-1} и исчезли полосы 3520 см^{-1} и 960 см^{-1} (кривая 3). При этом полоса δ H_2O в спектре не наблюдается. Таким образом, можно заключить, что при таких условиях обработки частично регидроксилированного образца, произошло перераспределение гидроксильных групп по поверхности силикагеля.

Последующее добавление паров воды ($p/p_s=0,005$) вновь приводит к появлению полос 3520 и 960 см^{-1} (кривая 4). Одновременно происходит уменьшение полосы 3750 см^{-1} и увеличение поглощения в области 3700-3740 см^{-1} , за счет появления полосы 3720 см^{-1} .

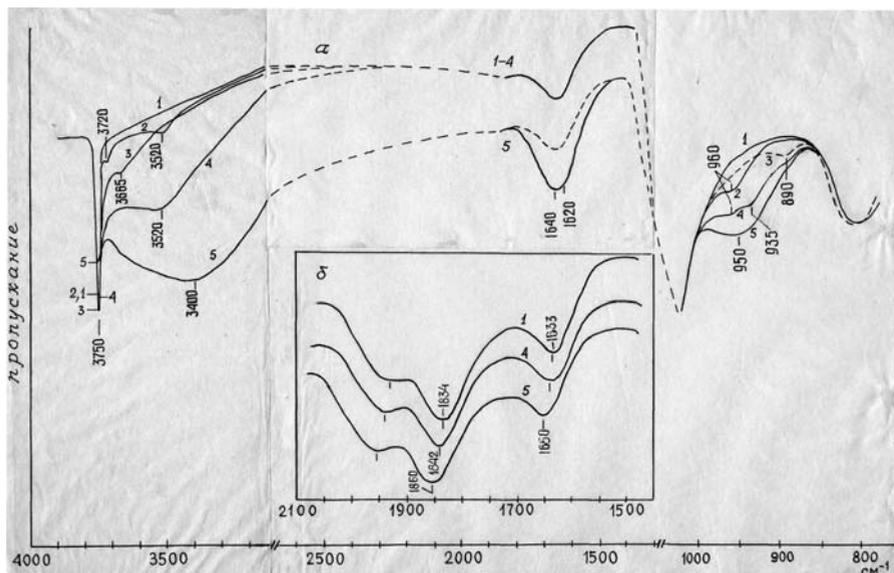


Рис. 7. Спектр гидроксильных групп силикагеля.

- а) 1 – вакуумирован при 700 °С; 2 – после адсорбции воды при $p/p_s = 0,006$; 3 – после обработки образца (2) при 350 °С без откачки (20 мин); после адсорбции воды при p/p_s : 4 – 0,05; 5 – 0,6.
 б) спектр колебаний Si-O остова силикагеля. Нумерация кривых на рис. (б) соответствует нумерации на рис. (а).

Существенным является тот момент, что эффект смещения колебаний Si-O остова силикагеля, наблюдающийся при дегидроксилировании, полностью обратим (рис. 6б) до температуры прокаливания СГ, равной 400-450 °С. В [111] отмечалось, что прогревание СГ до этих температур и последующее взаимодействие с парами воды приводят СГ в исходное состояние, т. е. свойства СГ не изменяются. Заметим, что смещение спектра в высокочастотную сторону происходит в момент появления в спектре полос 3720, 3520 и 960 см^{-1} (кривая 4). Величина смещения возрастает при появлении на поверхности адсорбированных молекул воды (кривая 5), что происходит при адсорбции паров воды при $p/p_s=0,6$. В спектре наблюдаются полосы 3400, 1640 и $\sim 950 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, изменения состояния гидратного покрова и частичное дегидроксилирование поверхности приводят к изменению энергетического состояния всего остова адсорбента [110]. Это свидетельствует о существенном влиянии

поверхностных колебательных мод по отношению к объёмным или о большей величине отношения энергии поверхности к энергии объёма.

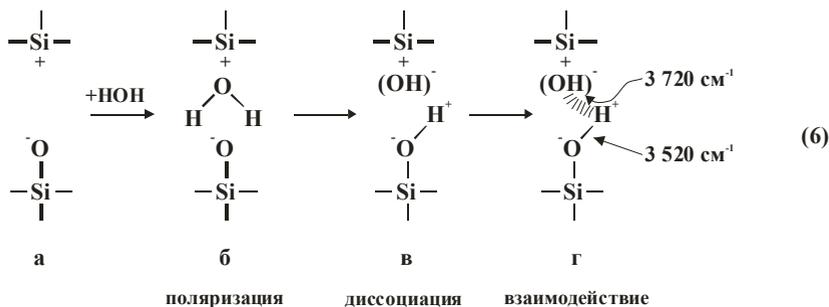
На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. Отсутствие полосы δ -колебаний H_2O и одновременное появление двух полос – 3720 и 3520 cm^{-1} при адсорбции малых порций воды на сильно дегидроксилированном кремнеземе свидетельствует о том, что адсорбция происходит по диссоциативному механизму:



Именно одновременное возникновение в спектре двух полос OH-групп может указывать на то, что в структуре дегидроксилированного силикагеля присутствуют активные центры типа $\equiv Si^+$ и $\equiv Si-O^-$, имеющие ионную природу. С первым взаимодействуют анионы OH^- , образуя гидроксилы типа $\equiv Si^+(OH)^-$, а со вторым – катионы H^+ , образуя гидроксилы типа $\equiv Si-O^-H^+$. Эти активные центры должны быть так расположены в структуре силикагеля, что молекула HOH подвергается сильной поляризации и последующей диссоциации в электрическом поле, которое наведено диполем, составленным из зарядов активных центров (схема б). Если ионные центры расположены близко (а это так и должно быть, если имеется диссоциация молекулы H_2O), то образовавшиеся гидроксилы могут взаимодействовать между собой.

На схеме (г) мы провели предположительное отнесение двух возникших в спектре полос при взаимодействии воды с дегидроксилированной поверхностью силикагеля.

Термообработка такого образца приводит к перераспределению гидроксильных групп по другим местам структуры, что подтверждается увеличением I_{OH} полосы 3750 cm^{-1} и появлением полосы 3620-3640 cm^{-1} . Этот процесс требует энергии активации и при комнатной температуре идет очень медленно.



После восстановления всего гидроксильного покрова силикагеля дальнейшая адсорбция воды происходит в молекулярном виде на ОН-группах поверхности по механизму водородных связей.

-*-

Рассмотрим процесс взаимодействия молекул воды с образцом силикагеля ($S_{уд}=210 \text{ м}^2/\text{г}$), имеющим максимальную степень гидроксирования. Такой образец СГ, вакуумированный при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, был приведен в контакт с парами воды при $p/p_s=0,08$, которые были полностью поглощены образцом. В спектре появились полосы ~ 3480 и 1620 см^{-1} , принадлежащие ν - и δ - колебаниям адсорбированных молекул воды. Однако согласно [96] эти молекулы воды не находятся в стадии капиллярной конденсации. При этом интенсивность полосы 3750 см^{-1} практически не изменилась. Этот факт свидетельствует о том, что молекулы воды взаимодействуют с другими более активными центрами чем ОН-группы с полосой 3750 см^{-1} и адсорбируются в виде небольших островков или «гроздей» (димеры, тримеры – $1620, 3480 \text{ см}^{-1}$), не затрагивая ОН групп с полосой 3750 см^{-1} . Количество адсорбированной воды составляло $\sim 2 \cdot 10^{17}$ молекул/ м^2 . Эти данные хорошо согласуются с [40], где методом ЯМР было показано, что на полностью гидроксированном СГ при малых заполнениях ($\sim 3 \cdot 10^{17}$ молекул/ м^2) вода адсорбируется в виде островков в местах с наибольшей плотностью гидроксильных групп.

При давлении насыщенных паров воды интенсивность полосы 3750 см^{-1} уменьшается только на 10-12 %, что согласуется с [112]. И только в случае полного исключения нагревания образца ИК радиацией полоса 3750 см^{-1} исчезает из спектра [6]. Это свидетельствует об очень слабом взаимодействии молекул H_2O с ОН-группами, характеризующимися полосой 3750 см^{-1} .

Далее были изучены ИК спектры образцов пирогенных кремнезёмов – аэросилов (АС). Из сравнения спектров АС и СГ видно (рис. 6, кр. 9, 10) после вакуумирования при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, что полоса 3750 см^{-1} у АС имеет гораздо большую интенсивность, а полосы 3630 и 3520 см^{-1} – намного меньшую, чем у СГ. Вакуумирование при 400 и $500 \text{ }^\circ\text{C}$ показало, что полоса $\sim 3680 \text{ см}^{-1}$ у АС также намного меньше, чем у СГ. Спектральная картина при адсорбции воды на АС примерно такая же, как и на СГ.

5 ПРИРОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТОВ.

Известно, что в адсорбционных и каталитических процессах важную роль играют структурные гидроксильные группы адсорбента или катализатора. Можно считать, что ОН-группа – это визитная карточка поверхности изучаемого вещества. Правильное понимание природы ОН-групп даёт неоценимую информацию о строении вещества (и в частности - оксидов), а так же информацию, необходимую для разработки принципиально новых подходов к теории синтеза силикатов. В связи с этим, исследованию свойств поверхностных гидроксидов, уделяется очень большое внимание.

Ранее считалось, что ОН-группы, обнаруженные на поверхности любых дисперсных систем, должны обладать кислотными свойствами в большей или меньшей степени. Критерием силы кислотности структурной ОН-группы является смещение в низкочастотную сторону полосы поглощения её О-Н – колебания при взаимодействии с молекулами оснований. Были предприняты попытки установить следующие зависимости: между кислотной силой ОН-группы и частотой её валентного колебания (или энергией связи О-Н – гидроксила); между кислотными свойствами ОН-группы и электроотрицательностью атомов металла, с которыми связаны гидроксилы и ряд других. Однако ни в одном случае удовлетворительных корреляций не было найдено.

Обычно окислы металлов рассматриваются как аморфные, неупорядоченные системы, поверхность которых может иметь самые разнообразные искажения структуры. Например, в ИК-спектре окислов SiO_2 , Al_2O_3 и др. наблюдаются несколько полос поглощения в области О-Н – колебаний, которые соответствуют нескольким типам ОН-групп поверхности. Объяснить существование нескольких типов структурных ОН-групп на простом окисле, даже опираясь на теорию неупорядоченных систем [112], весьма затруднительно.

Прочно установилось мнение, согласно которому проводится интерпретация ИК-спектров поверхностных гидроксидов: острые полосы с малой полушириной принадлежат свободным ОН-группам; более размытые полосы с большой полушириной – гидроксилам, взаимодействующим между собой, или "связанным" гидроксилам [6]. Однако такая интерпретация практически ничем не обоснована экспериментально.

Для того чтобы разобраться в сложных спектрах ОН-групп, некоторые авторы [57, 113-116] стали искать зависимость строения гидроксильного покрова от кристаллической структуры окисла. В каждом конкретном случае модель, позволяющая удовлетворительно интерпретировать ИК-спектр поверхностных ОН-групп одного окисла, не может быть успешно применена для других окислов.

Для восстановления исторической справедливости, необходимо сказать о том, что первой теоретической работой, в которой была высказана идея о том, что атом кислорода гидроксильной группы может образовать до 3 координационных связей с катионами решётки, была работа М.М. Егорова (1961г.) [117].

Им было проведено кристаллохимическое исследование поверхности оксида алюминия и впервые предложено строение гидроксильных групп в виде



Аналогичный подход к анализу гидроксильных групп в 1972 году был предложен А. Цыганенко и В. Филимоновым [118].

Для построения модели гидроксильного покрова эти авторы рассматривали сколы кристаллической решётки, соответствующие определённым граням кристалла, предполагая при этом, что наиболее распространёнными должны быть грани, возникающие при росте кристаллов окислов из газовой фазы. Далее предполагается, что разорванные связи на поверхности кристалла насыщаются в результате диссоциации молекул воды следующим образом: к каждому атому кислорода присоединяется водород, а кислород ОН-группы всегда стремится образовать связь с несколькими атомами металла поверхности, хотя энергетически наиболее выгодна связь с одним атомом металла, тем более, что при формировании поверхность окисла не испытывает недостатка в H_2O . Неудовлетворительное объяснение ИК-спектров ОН-групп окислов на основе подхода [118, 119], по всей видимости, связано с формальным применением кристаллографии и рядом произвольных предположений, отмеченных выше.

Анализ большого числа экспериментальных работ, направленных на выяснение природы структурных ОН-групп поверхности позволил нам заключить, что любые дисперсные

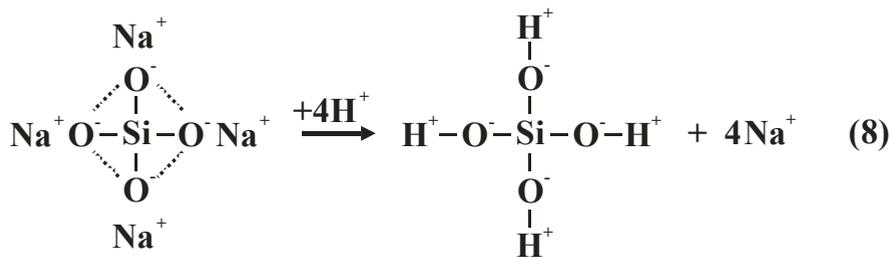
материалы (системы) следует рассматривать как вещества, состоящие из большого числа очень мелких кристаллитов. При рассмотрении свойств кристаллитов следует руководствоваться теми же законами кристаллохимии, которые применяются для монокристаллов. Иными словами, “аморфные” вещества следует считать поликристаллическими со своей вполне определённой упорядоченностью, со своими структурными особенностями. Это соображение приводит к очень важным последствиям.

Рассмотрим с кристаллохимической точки зрения механизм формирования структурных ОН-групп на примере силикатных структур [149].

Особый интерес с точки зрения природы кислотных центров силикатов представляют водородные формы силикатов, т.е. когда компенсирующий катион металла замещён на катион H^+ (протон). Такую гидроксильную группу, в которой протон является компенсирующим катионом, имеет смысл назвать **катионной**, т.е. это такая ОН-группа, в которой протон может быть обменён на катион металла.

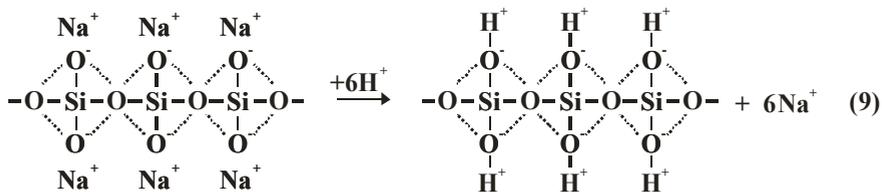
Известно, что по мере усложнения структуры силикаты располагаются в следующей последовательности: островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные.

В островных силикатах для компенсации четырёх отрицательных зарядов необходимо присутствие четырёх одновалентных катионов, например, Na^+ [65]. При замене катионов Na^+ на катионы H^+ в структуре образуются четыре катионные группы ОН:



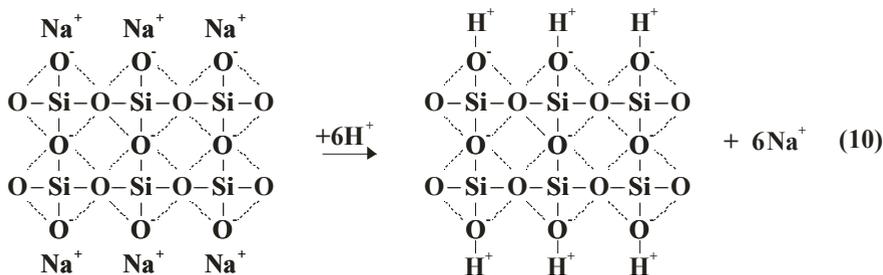
ОСТРОВНАЯ СТРУКТУРА

В цепочечных силикатах для компенсации отрицательных зарядов на один тетраэдр SiO_4 необходимо два одновалентных катиона. При обмене на катионы H^+ образуются две катионные ОН группы.



ЦЕПОЧНАЯ СТРУКТУРА (ОДНОМЕРНАЯ)

В ленточных силикатах для компенсации отрицательного заряда на один тетраэдр SiO_4 необходим один одновалентный катион. При обмене на H^+ образуется одна катионная OH группа.



ЛЕНТОЧНАЯ СТРУКТУРА (ДВУХМЕРНАЯ)

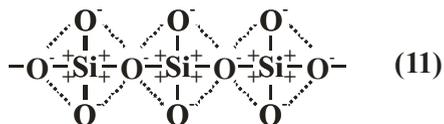
То же самое будет и в случае слоистых силикатов.

Таким образом, при переходе от простейших островных силикатов к более сложным – цепочным, ленточным, слоистым силикатам – наблюдается уменьшение содержания кислорода по отношению к кремнию, что приводит, соответственно, к уменьшению количества компенсирующих катионов. В пределе, в каркасных структурах, где каждый из четырех атомов кислорода SiO_4 тетраэдра принадлежит одновременно двум смежным тетраэдрам, нет места для компенсирующих катионов, т. е. они в таких структурах не нужны (кварц, кристобалит, тридимит).

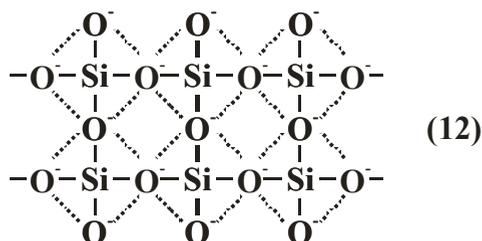
Этот хорошо известный вывод имеет большое значение для определения свойств поверхности кристаллов и мелких кристаллитов.

Проведем формальный анализ построения каркасного силиката. Первичной структурной единицей является SiO_4 -тетраэдр. В каркасных силикатах, каковыми являются кварц, кристобалит, тридимит, вторичная структурная единица представлена шестичленным кольцом из SiO_4 -тетраэдров.

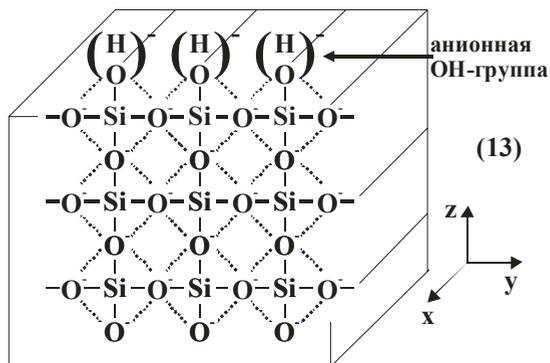
Проведем примитивную сборку каркасной структуры. Для простоты изображения будем рассматривать двумерное построение структуры. Из SiO_4 -тетраэдров формируется первый «этаж» структуры:



Отрицательные заряды анионов кислорода уравниваются положительными зарядами катионов кремния. Последние, в свою очередь, будут взаимодействовать с анионами кислорода и так далее. Образуется второй «этаж» из тетраэдров, третий и так далее.



Объем кристалла можно рассматривать как бесконечное чередование ионов кислорода и кремния.



КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА (ТРЕХМЕРНАЯ)

Как же образуется поверхность кристалла силиката каркасного типа? Поверхность – это обрыв периодической решетки кристалла. Обрыв ее можно провести двумя путями:

гидроксильной группы, которая принадлежит к каркасным или трёхмерным структурам. В работе [220] на поверхности кварца, относящегося к трёхмерным силикатным структурам была зарегистрирована полоса 3750 см⁻¹. Этот экспериментальный факт является прямым подтверждением наших выше изложенных теоретических представлений.

6 КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА.

О силе кислотности силанольных групп на окиси кремния также не существует единого мнения. Одни авторы отмечают сильную протонизацию атома водорода в силанольной группе [51, 121], другие наоборот [1, 47, 122]. Как отмечается в [1], поверхность кремнезёма является очень слабой кислотой. Вопрос о возможности существования основных центров на поверхности кремнезёма не подвергавшегося термообработке никем ранее не ставился. Хотя в монографии Танабе [123] в первой главе отмечается, что SiO_2 может иметь как кислотные, так и основные свойства (центры). Основность связана или с анионным обменом, или с адсорбцией анионов, тогда как кислотность – с катионным обменном или адсорбцией катионов.

Наши опыты показали, что адсорбция пиридина (Py) на образце силикагеля, поверхность которого максимально гидроксильрована (имеются полосы 3750, 3720, 3630 и 3520 см^{-1}) и на которой нет адсорбированных молекул воды, сопровождается появлением полос Py, связанного Н-связями с поверхностью – 1600 и 1448 см^{-1} (рис. 8, кривая 2). Полос, характерных для иона PyH^+ – 1545 и 1490 см^{-1} [124] в спектре не наблюдается. Это указывает на отсутствие перехода протона Si-OH-групп к молекуле Py. Следовательно, В-центров на поверхности силикагеля нет. Под В-центром будем понимать кислотность такой силы, которая способна вызвать образование иона пиридиния PyH^+ , например, как это наблюдается на алюмосиликатном катализаторе. В-центры отсутствуют также и тогда, когда на поверхности имеется молекулярно сорбированная вода. L-центры на поверхности силикагеля также отсутствуют, так как в спектре нет полос 1620 и 1460 см^{-1} , характерных для PyL [124-126]. Следовательно силанольные группы кремнезема, образующие с молекулами Py Н-связи, обладают слабокислотными свойствами. Поскольку в спектре наблюдаются три полосы поглощения, то возникает вопрос – все ли OH-группы, ответственные за эти полосы обладают слабокислотными свойствами?

Для выяснения этого вопроса была проведена адсорбция Py на образце силикагеля, в спектре которого отсутствует полоса 3520 см^{-1} (вакуумирование при 350 °С). В спектре снова появились полосы Н-связного Py – 1600 и 1448 см^{-1} (кривая 4), которые удаляются при 150-180 °С, что согласуется с [124]. Полосы поглощения Py, адсорбированного на силикагеле, в спектре которого имеются полосы 3630 и 3520 см^{-1} практически ничем не отличаются от полос поглощения Py,

адсорбированного на SiO_2 , в спектре которого отсутствует полоса 3520 см^{-1} . Отсюда видно, что гидроксилы, характеризующиеся полосой 3520 см^{-1} , существенного вклада в образование Н-связей с Ру не вносят.

Далее была проведена адсорбция обезвоженного Ру на образце силикагеля, в спектре которого отсутствуют полосы 3520 и 3630 см^{-1} . Полоса 3750 см^{-1} имеет симметричную форму (вакуумирование при $700 \text{ }^\circ\text{C}$). После откачки в течение одной минуты при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ полос, характерных для Ру, связанного Н-связями с поверхностью не наблюдается. Полоса 3750 см^{-1} осталась без изменений (кривые 5, 6).

Из этих опытов следует, что:

- гидроксилы, характеризующиеся полосой 3750 см^{-1} , кислотными свойствами не обладают;
- на поверхности кремнезема имеются гидроксильные группы с частотой колебаний $\sim 3630 \text{ см}^{-1}$, обладающие слабокислотными свойствами, которые ответственны за образование устойчивой Н-связи с молекулами Ру.

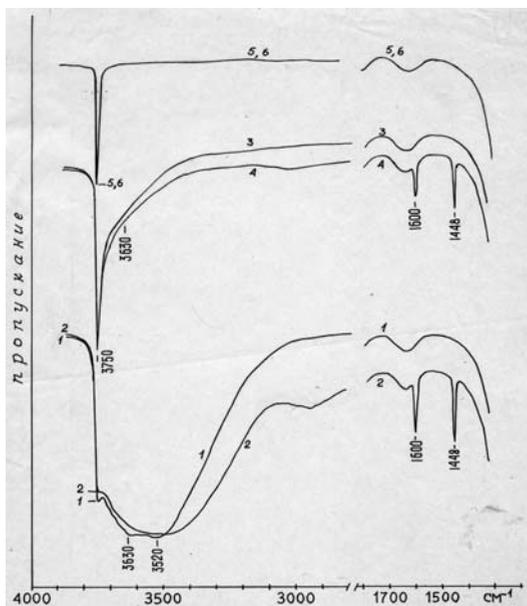


Рис. 8. Спектры гидроксильных групп силикагеля после вакуумирования.

при $t^\circ\text{C}$: 1 – 50; 3 – 350; 5 – 700; 2, 4, 6 – после адсорбции пиридина при $p/p_s=1$ и последующего вакуумирования при $20 \text{ }^\circ\text{C}$: в течение 30 минут – спектры 2 и 4; в течение 2 минут – спектр 6.

Нами были изучены спектры силикагеля после адсорбции катионов натрия. Из рис. 9 видно, что In полосы 3750 см^{-1} после адсорбции на силикагеле катионов натрия практически не отличается от таковой для образца не содержащего натрия, а полосы 3630 и 890 см^{-1} имеют меньшую In, чем в спектре чистого силикагеля.

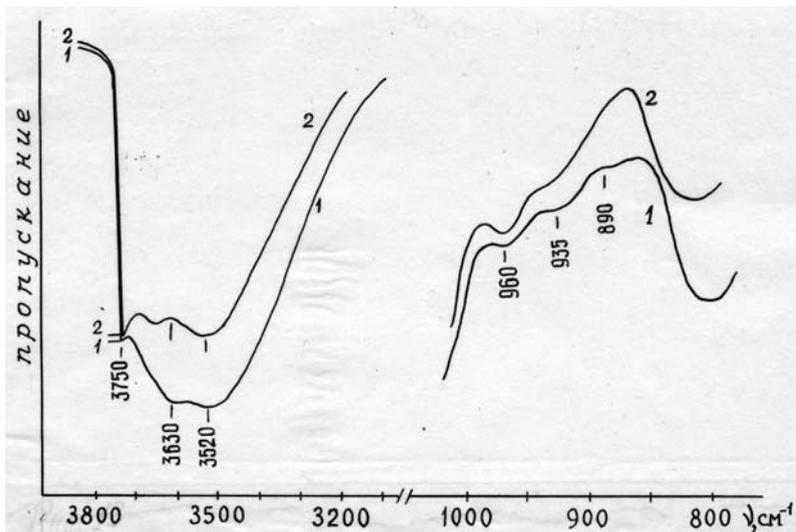


Рис. 9. Спектры гидроксильных групп силикагеля (вакуумирован при 50°C).

1 – исходный; 2 – после адсорбции катионов натрия.

Согласно [47] замещение катиона H^+ на Na^+ в Si-OH -группе должно приводить к повышению частоты $\text{Si-O}(\text{Na})$. Полоса поглощения $\text{Si-O}(\text{Na})$, смещенная в высокочастотную сторону, в спектре не проявляется вследствие наложения ее на сильную полосу 1100 см^{-1} колебаний Si-O-Si остова кремнезема. Аналогичный эффект ослабления поглощения $\sim 950\text{ см}^{-1}$ при введении ионов Na^+ в силикагель наблюдался в [51]. Ослабление In полос ~ 3630 и 890 см^{-1} свидетельствует о том, что гидроксилы, характеризующиеся этими полосами, принимают участие в реакции катионного обмена. О том, что определенная часть гидроксидов силикагеля обменивает свои протоны на ионы Na^+ , свидетельствует увеличение концентрации протонов в растворе (понижение pH).

-*-

Рассмотрим особенности, которыми обладает свободная силанольная группа. Очень высокая частота ν О-Н колебаний – 3750 см^{-1} и малая полуширина полосы поглощения – 15 см^{-1} [127] указывают на энергетическую однородность и на отсутствие взаимодействия между такими группами ОН, подтверждающиеся малой ангармоничностью колебания, что видно из высокого отношения:

$$\nu_{\text{ОН}}/\nu_{\text{ОД}} \geq 1,358$$

Дейтериеводородный обмен групп Si-ОН на группы Si-ОD происходит в парах D_2O при комнатной температуре [6] и совсем не происходит в парах D_2 [128]. Эти группы ОН обмениваются с D_2 очень медленно, даже при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Полный обмен удастся провести за несколько часов только при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [99]. Свободные группы ОН сохраняются на образцах кремнеземов, обработанных в вакууме до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [129]. Адсорбция различных молекул, и даже неполярных, приводит к уменьшению I_n или полному исчезновению полосы 3750 см^{-1} . Однако, как справедливо отмечается в [127, 128] маловероятно, что образование Н-связи служит основной причиной исчезновения полосы 3750 см^{-1} . Типичным результатом образования Н-связи является сдвиг полосы в длинноволновую область наряду с увеличением ее ширины и суммарной I_n . Однако в [130] не было получено данных, свидетельствующих о том, что образование Н-связи может вызвать полное исчезновение полос ОН.

В [5, 47, 54, 105], были предложены спектроскопические критерии обнаружения OH_n -группировок – кислых ОН-групп, ионов OH^- , молекул НОН и ионов H_3O^+ . В [105] отмечалось, что для структурно-аналитических применений ИК-спектров поглощения очень важно знание особенностей деформационного колебания гидроксила δ ОН, при котором атом Н перемещается перпендикулярно направлению связи О-Н, оставаясь в плоскости АОН (А – атом металла). Частота колебаний δ зависит прежде всего от степени ковалентности связи А-О. В кристаллах, в которых связь А-О является практически ионной (гидроокиси щелочных металлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др.) δ лежит ниже 400 см^{-1} . По мере усиления ковалентной доли связи А-О (Н) усиливается способность гидроксила к осуществлению связи АОН ... В (В – электроотрицательный атом N, O, F). Помимо степени ковалентности связи А-О на частоту δ ОН оказывает влияние также Н-связь. При наложении Н-связи частота δ ОН обычно повышается. Нами не была обнаружена полоса δ -колебания ОН

группы, возможно из-за ее небольшой интенсивности и наложения на сильные полосы поглощения остова силикагеля.

Изолированный ион OH^- обладает единственной степенью свободы, которой отвечает высокая частота колебаний ($\sim 3700 \text{ см}^{-1}$) по данным [131]. В нашем случае ион OH^- связан с атомом Si преимущественно электростатически. Дейтерирование Si-OH происходит с $K=1,358$, что согласно [47] также свидетельствует о наличии иона OH^- . Атомы водорода в ионах OH^- не способны к образованию H-связей значительной силы и их отсутствие может служить указанием на существование гидроксила в форме OH^- [47].

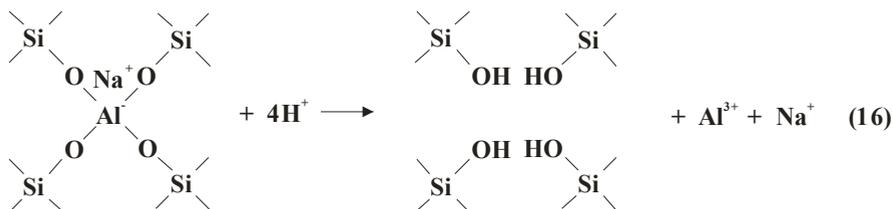
Это положение подтвердилось в опытах, где изучалось взаимодействие Ru с гидроксильными группами кремнезема. Действительно, в том случае, когда на поверхности силикагеля присутствуют только гидроксилы, с полосой 3750 см^{-1} , Ru взаимодействует с поверхностью очень слабо. Фороткачка в течение 2 минут при 20°C полностью его удаляет. Полоса 3750 см^{-1} имеет такую же I_n , как и до напуска Ru. Аналогичный результат был получен в [132] при адсорбции более сильного основания – аммиака. Такой эффект может наблюдаться в том случае, если OH группа не обладает сколько-нибудь значительными кислотными свойствами. А это означает, что эта OH группа обладает электроно-донорными или основными свойствами. Таким образом, полосу поглощения 3750 см^{-1} можно интерпретировать как колебание ν O-H иона гидроксила OH^- .

По данным [47, 54, 105] ионы OH^- в спектрах силикатов характеризуются острыми полосами поглощения с малой полушириной (не более 50 см^{-1}). Полосы ионов OH^- проявляются в спектре уже при небольшой дегидрации образца. Протонизация атома водорода в ионе OH^- зависит от характера связи OH^- с атомом металла.

В пользу интерпретации гидроксильных с полосой 3750 см^{-1} как ионов OH^- можно отнести факт неизменности этой полосы при адсорбции катионов натрия. Атом водорода в ионе OH^- , как показал Вейль [133] затянут внутрь электронной оболочки атома кислорода и такой гидроксил имеет сферическую форму [65]. По этой причине протон этого гидроксила обмену на другие катионы не подвергается. Ион H^+ , проникая в электронную оболочку иона O^{2-} , в результате поляризации уменьшает диаметр иона таким образом, что ион OH^- приобретает размеры, сходные с размерами иона фтора F^- . Поэтому ионы OH^- и F^- могут изоморфно замещать

друг друга [63, 65, 134]. Отсюда становится понятным легкость замещения гидроксидов, характеризующихся полосой 3750 см^{-1} , анионами фтора при обработке кремнезема фторсодержащими веществами.

Изучение спектров цеолита NaY, являющегося каркасным алюмосиликатом, показало, что после вакуумирования при $500\text{ }^\circ\text{C}$ полосы структурных OH групп отсутствуют. Когда из решетки кристалла выводится некоторое количество ионов алюминия по схеме 16, предложенной в [135] в кристалле образуется дефект.



В спектре деалюминированного цеолита появляется острая интенсивная полоса поглощения с частотой 3750 см^{-1} . Причем ее I_n тем больше, чем больше ионов Al^{3+} выводится из решетки кристалла. Полоса 3750 см^{-1} имеет малую полуширину и не изменяется при адсорбции как ионов Na^+ , так и молекул P_2O_5 . На этом основании заключаем [102, 110, 136], что полоса 3750 см^{-1} в спектре цеолита принадлежит иону OH^- , как и в случае силикагеля. Отсутствие других полос поглощения гидроксидов в спектре каркасного силиката с выведенными ионами алюминия свидетельствует о том, что ионы OH^- характерны только для каркасной (трехмерной) структуры.

В [137], используя временной метод аннигиляции позитронов, нами были развиты представления о том, что В-центр, обладающий протоно-донорными свойствами, можно рассматривать как электроно-акцепторный центр. Причем, чем больше протоно-донорные свойства, тем больше и электроноакцепторные.

В свете изложенной концепции, экспериментально показано, что OH группа силикагеля с частотой колебаний 3750 см^{-1} , не обладающая электроно-акцепторными свойствами, не обладает и протоно-донорными свойствами [137]. Лишь при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ эта OH группа обнаруживает слабую акцепторную способность. Эти факты также свидетельствуют в пользу представлений о гидроксиде с частотой колебаний 3750 см^{-1} , как о группе $(\text{OH})^-$, обладающей слабыми основными свойствами. Предположение о существовании связанной воды в

форме ионов гидроксила на поверхности силикагелей было описано Шапиро и Вейсом [138].

Из проведённых экспериментов следует, что:

- гидроксилы, характеризующиеся полосой 3750 см^{-1} , можно считать ионами OH^- . Эти гидроксилы являются донорами электронов, т. е. обладают слабыми основными свойствами;
- гидроксилы, ответственные за образование Н-связи с Ру, характеризующиеся полосами ~ 3630 и 890 см^{-1} , обладают слабыми кислотными свойствами; протон этих гидроксидов является обменным при взаимодействии с катионом металла.

Согласно [123], существует два метода измерения основной силы: индикаторный метод и метод адсорбции паров фенола. Мы в своих опытах в качестве адсорбата использовали фенол – слабую кислоту, устойчивую при относительно высоких температурах. Пары фенола адсорбируются на поверхности до насыщения, а затем систему вакуумируют при повышенных температурах (100, 200, 300, 380 °С). Считают, что твердое тело, с которого адсорбированный фенол с трудом десорбируется даже при более высоких температурах, имеет высокую основную силу. Принята следующая классификация окислов металлов в соответствии с их основной силой:

- сильные (СаО);
- умеренные (ВеО, MgO, ZnO);
- слабые (силикагель, алюмосиликаты) [139, 140].

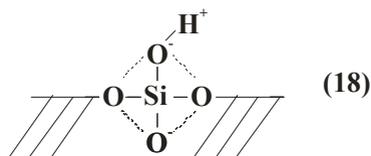
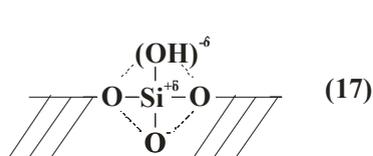
После адсорбции фенола на образце силикагеля, прокаленного при 600 °С, полоса ОН групп 3750 см^{-1} исчезла из спектра. Восстановление первоначальной In полосы 3750 см^{-1} произошло только после вакуумирования образца при 160 °С. Отсюда следует, что ОН группы, с частотой 3750 см^{-1} , обладают слабоосновными свойствами. Оценить величину основности нам пока не удалось, поэтому этот слабоосновный гидроксил следует обозначать $\equiv \text{Si}^{+\delta}-(\text{OH})^{-\delta}$. Однако, в схемах для простоты написания, будем опускать знак « δ », хотя мысленно всегда будем иметь его в виду.

7 ПЕРВИЧНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ГЛОБУЛЫ СИЛИКАГЕЛЯ.

Анализ ИК-спектроскопических литературных данных привел к следующему заключению. В спектрах образцов самого разного происхождения: силикагели, аэросилы, пористые стекла и т. д., всегда присутствуют три полосы поглощения 3750 , ~ 3660 и 3520 см^{-1} . Максимумы последних двух размыты. Отсюда следует, что если бы силикагель был действительно аморфным, то не должны были бы наблюдаться дискретные полосы поглощения, лежащие в одних и тех же местах спектра. С другой стороны, в спектрах кристаллов, например, силикатов или цеолитов с поливалентными катионами и к Н-форме, в области О-Н колебаний наблюдаются острые полосы поглощения. Из этого сравнения можно предположить, что силикагель не является аморфным, а имеет определенным образом упорядоченную структуру с ближним порядком расположения атомов, поскольку рентгеноструктурные данные указывают на отсутствие дальнего порядка (т. е. отсутствие кристаллической структуры).

Основные усилия исследователей до последнего времени были направлены на выяснение свойств и строения ОН группировок. Однако вопрос о том, где находятся эти группы ОН и к какому элементу структуры силикагеля они принадлежат, ранее никем не рассматривался. Попытаемся привести в соответствие ОН-группы силикагеля – предполагаемой его структуре.

Существование на поверхности кремнезема кислотных и основных ОН-групп, обеспечивающих тетраэдрическую конфигурацию поверхностных атомов Si (схемы 17 и 18), приводит к требованию существования в структуре различной упаковки этих тетраэдров:



Для выяснения кристаллохимических особенностей «структуры» силикагеля, были изучены спектры в области Si-O колебаний остова кремнезема. Спектр силикагеля (рис. 10, кривая 8) характеризуется сильными полосами 1200 , 1080 и 455 см^{-1} , более слабыми полосами у 960 и 800 см^{-1} и очень слабыми полосами около 630 и 560 см^{-1} . Полосы в области $1200\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$

принадлежат ν_{as} колебаниям связи Si-O тетраэдров SiO_4 , а полосы в области $900\text{-}500\text{ см}^{-1}$ принадлежат ν_s колебаниям связи Si-O. Полоса 455 см^{-1} характеризует δ -колебание SiO_4 тетраэдра [47, 141-143]. Поглощение в области $980\text{-}880\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания Si-(OH) трех типов гидроксидов, где гидроксил колеблется как единая масса [102, 106-108].

Общий вид спектра указывает на наличие структуры с конденсированными SiO_4 тетраэдрами [47]. Сравнение спектра силикагеля со спектрами каркасных силикатов показывает, что он имеет много общих черт со спектрами кристобалита и кварца (рис. 10). Интенсивная полоса $1090\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ характерна для обеих модификаций кремнезема. Эта особенность также отмечалась в [141]. Однако для кварца характерен дублет при 778 и 795 см^{-1} , который явно не проявляется к спектре силикагеля, а полоса около $600\text{-}620\text{ см}^{-1}$ характерная для кристобалита (кривая 2), имеет очень слабую I_n .

Определение структуры кремнезема рентгеноструктурным методом не всегда приводит к однозначным результатам. Устанавливая усредненные данные, рентгеноструктурный анализ не может выявить возможного наличия малых областей с более упорядоченной структурой («кварцевой» или «кристобалитной»).

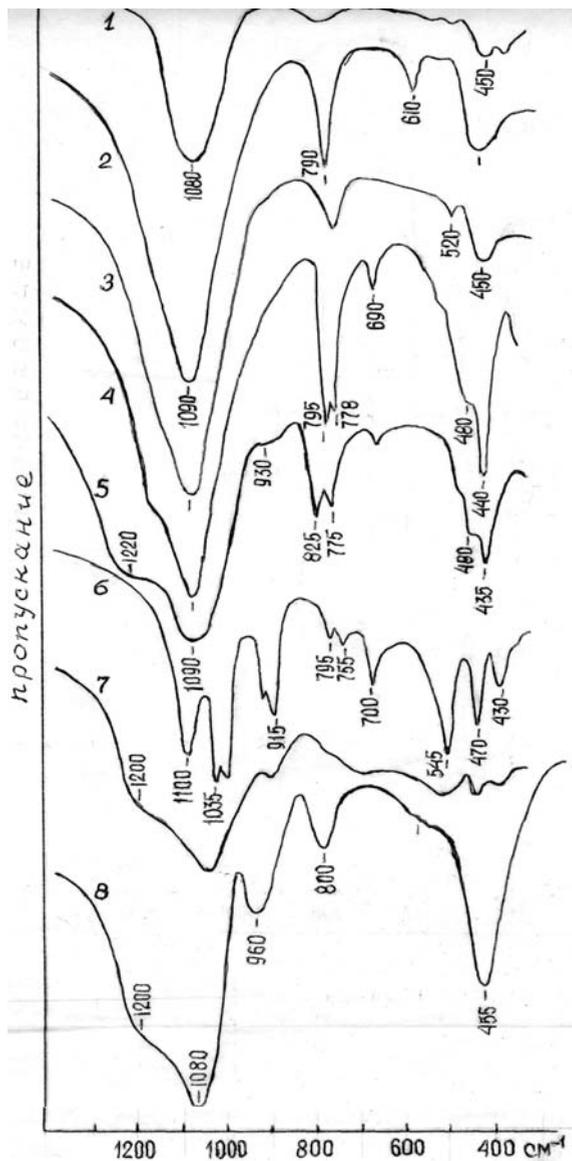


Рис. 10. ИК-спектры:

1 - плёнка SiO_2 на монокристалле кремния, 2 - кристобалита, 3 - тридимита, 4 - кварца, 5 - молотого кварца, 6 - каолинита, 7 - молотого каолинита, 8 - силикагеля, полученного в кислой среде

Тем не менее, рентгеноструктурные исследования [144] показали, что в стеклообразном кремнеземе имеются кристаллиты кристобалита, имеющие средний линейный размер около 15 Å. В такой кристаллит входит десяток SiO₄ тетраэдров. В [145] были проведены нейтронографические исследования структуры стеклообразного кремнезема. Большая разрешающая способность нейтронно-графического метода позволила обнаружить, что в стекле присутствуют упорядоченные области размером 15-20 Å. Данные ЭПР [3] подтверждают вышеприведенные результаты о существовании в стеклообразном SiO₂ двух или более структур.

С другой стороны, обращает на себя внимание присутствие сильной и широкой полосы с частотой около 1200 см⁻¹, которая отсутствует в спектрах кристаллических порошков кристобалита, тридимита и кварца (рис. 10, кривые 2, 3, 4). Эта полоса отсутствует и в спектре пленки SiO₂ толщиной ~1000 Å, полученной на монокристалле кремния (кривая 1). Появление этой полосы в спектре силикатов свидетельствует о существовании в сложном силикатном анионе углов SiOSi близких к 180° [47]. Наиболее характерна эта полоса для силикатов, содержащих ленты, образованные из двух волластонитовых цепей [62], например, ксонотлит, Ca₆(Si₆O₁₇)(OH₂). Идеализированная схема строения ксонотлитовой ленты показана на рис. 11, взятом из [47]. Ксонотлитовые ленты (Si₆O₁₇) могут считаться продуктом сшивания цепей волластонитового типа поперечными мостиками Si-O-Si. Особенностью этих лент являются распрямленные до ∠SiOSi=180° поперечные мостики. Частота 1200 см⁻¹ принадлежит ν_{as} колебанию спрямленной силиконовой группы SiOSi, атом кислорода которой играет роль мостика между «волластонитовыми» цепочками.

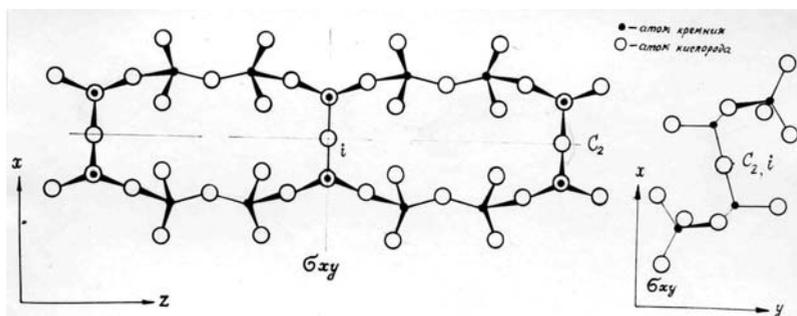


Рис. 11. Идеализированная схема строения ксонотлитовой ленты по [47]. Элементы симметрии: C₂ и σ_i – оси и плоскости; i – центр инверсии.

Однако, после тонкого помола в вибромельнице кристаллического порошка кварца, в спектре (рис. 10, кривая 5), кроме полос характерных для кварца, появилась широкая интенсивная полоса с центром около 1200 см^{-1} и полоса $\sim 930\text{ см}^{-1}$. Последняя полоса принадлежит валентным колебаниям Si-(OH), где гидроксил колеблется как единая масса. Отсюда следует, что в результате измельчения кварца на поверхности частиц появились гидроксильные группы и их количество оказалось достаточным для обнаружения методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что эти гидроксилы являются катионными, т. е. их протон может быть обменен на любой катион металла.

Появление полосы $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что на поверхности кристаллов появились фрагменты из SiO_4 тетраэдров углы между которыми равны 180° . Эти фрагменты могут состоять из двух соединенных тетраэдров (димер) или трех соединенных тетраэдров (тример), которые можно назвать цепочками. Кристаллохимический анализ этих цепочек показывает, что углы Si-O-Si между смежными SiO_4 тетраэдрами равны 180° . Эти цепочки могли появиться при разломе 6-членного кольца, основной структурной единицы кварца, в котором углы Si-O-Si между смежными SiO_4 тетраэдрами составляют $140\text{--}150^\circ$. Размытый максимум полосы 1200 см^{-1} может свидетельствовать о целом наборе структур с углами Si-O-Si равными 180° и близкими к этой величине.

На вновь образованных димерах или тримерах в присутствии паров воды, имеющих в воздухе, появились гидроксильные группы с частотами O-H колебаний, лежащими в диапазоне $3630 - 3660\text{ см}^{-1}$. В результате дробления кристалла кварца существенно увеличивается количество кристалликов, их поверхность и шероховатость ($S_{\text{уд}} = 58\text{ м}^2/\text{г}$), благодаря чему появилась возможность обнаружения поверхностных структур, отличающихся от объема кристалла, методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что основная полоса $\nu_{\text{ас}}$ колебаний Si-O-Si 1090 см^{-1} своего положения не изменила, как и остальные полосы Si-O колебаний кристалла (рис. 10, кривые 4, 5). Эти результаты позволяют поставить вопрос о разделении объемной колебательной моды и поверхностной колебательной моды микрокристалла.

Итак, в микрокристалле (или микрочастице) можно выделить собственно объем кристалла (частицы) и его поверхностную или периферийную (ПРФ) часть. С позиций спектроскопии можно допустить, что в силикатах существует колебательная мода объема кристалла ($\sim 1080 - 1100\text{ см}^{-1}$, назовем ее «объемная мода») и колебательная мода

поверхности кристалла ($1180-1220 \text{ см}^{-1}$, назовем ее «поверхностная мода»).

В спектрах более сложных структур кристаллических слоистых алюмосиликатов, таких как каолинит, монтмориллонит, антигорит и др. в районе $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ полос поглощения не наблюдается (рис. 10, кривая 6). Однако, после помола слоистого кристалла каолинита, по данным [146], после того как он приобрел рентгеноаморфное состояние, в ИК-спектре появилась полоса поглощения $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (кривая 7), что было истолковано автором [146] как образование силикатной структуры, похожей на силикагель (кривая 8).

Мы интерпретируем эти данные следующим образом. Основной строительной единицей силикатной части глинистых материалов является шестичленное кольцо из SiO_4 тетраэдров. В результате помола произошло разрушение 6-членного кольца каолинита и появились короткие цепочки из SiO_4 тетраэдров с углом между ними равным $\sim 180^\circ$, который и приводит к появлению в спектре полосы $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, в кристаллах, размеры которых достаточны для регистрации методом рентгенофазового анализа, поверхностная мода в ИК-спектрах не регистрируется из-за малой поверхности образца, но как только производится дробление кристалла, то благодаря резко выросшей поверхности образца, становится возможной регистрация в ИК-спектрах поверхностной моды или поверхностных структур, образовавшихся при разрушении 6-членных колец из SiO_4 тетраэдров.

Можно допустить, что в дисперсных силикатных материалах, обладающих высоко развитой поверхностью, каковыми являются силикагели, аморфные алюмосиликаты, цеолиты и т. д., имеется возможность по их колебательным спектрам различать объем кристалла или частицы, имеющих 3-мерную структуру, и поверхность кристалла или частицы, которая имеет одно- или двухмерные структуры, которыми оканчивается кристалл или частица.

Таким образом, полоса $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ в спектрах силикагелей и аморфных синтетических алюмосиликатов принадлежит структурам малых коллоидных размеров, расположенным на поверхности микрокристалла или микрочастицы.

Итак, мы допускаем, что силикагель состоит из двух типов кремнекислородных структур:

- трехмерной плотной сетки, типа кристобалита;
- одномерных цепочек и двухмерных лент из SiO_4 тетраэдров. Полагаем, что двум типам структур

отвечают два типа гидроксильных групп – основные и кислотные.

Из кристаллохимических рассуждений, проведенных выше, следует вывод о том, что ион $(OH)^-$, с частотой колебаний 3750 см^{-1} , принадлежит той части структуры силикагеля, которая имеет каркасное строение или трехмерную сетку, тогда к цепочечно-ленточной части структуры логично отнести слабокислотные катионные $Si-O-H^+$ группы с частотами $3660 - 3630\text{ см}^{-1}$.

Методом ЯМР²⁹ Si высокого разрешения в твердой фазе нами [147] был исследован образец 1 исходного силикагеля и образец 2 после его прокаливания при $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12, кривые 1, 2, соответственно). На основании работы [148] дана интерпретация этих спектров. Линии при химических сдвигах -110,8; -101,2 и -91,6 м. д. принадлежат соответственно ядрам Si кристобалитной структуры (рис. 12а), атомам Si, связанным с силанольными (б) и дисиланольными группами поверхности кремнезема (в).

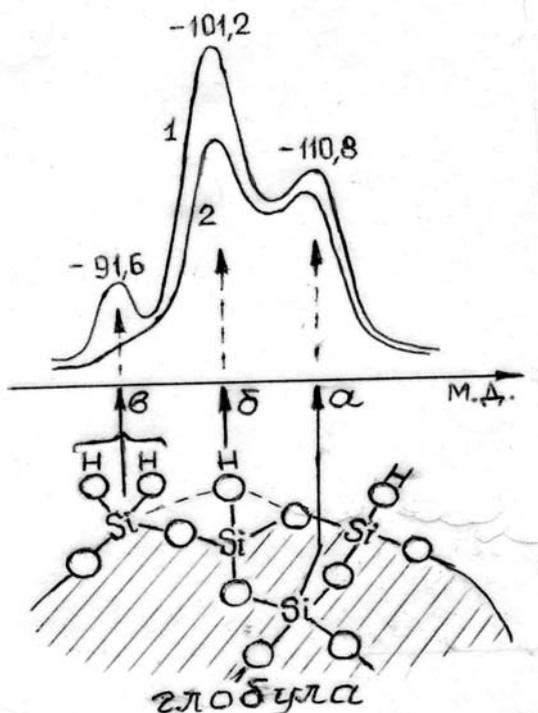


Рис. 12. Спектры ЯМР²⁹ Si исходного силикагеля (1) и после его прокаливания при $550\text{ }^\circ\text{C}$ (2).

Таким образом, прямыми измерениями доказано существование в СГ плотной структуры кристобалитного типа, а также силанольных и, что особенно важно, дисиланольных групп, принадлежащих цепочно-ленточной части глобулы СГ. Ранее Пери [149a] были приведены доказательства существования в кремнеземе дисиланольных групп ОН, которые как мы полагаем, должны иметь место в цепочных структурах.

Из ЯМР спектра образца 2 следует, что при термообработке произошло дегидроксилирование поверхности, исчезли дисиланольные группы (-91,6 м. д.) и уменьшилось число силанольных групп (уменьшилась интенсивность линии -101,2 м. д.).

Эти данные соотносятся со спектральными результатами, где при такой же термообработке СГ, в спектре исчезают полосы 3520 и 3630 см^{-1} и уменьшается интенсивность полосы 3750 см^{-1} . Сопоставляя эти данные, можно заключить, что свободные гидроксильные группы с полосой 3750 см^{-1} принадлежат атомам Si с сигналом -101,2 м. д., а гидроксилы с полосой поглощения $\sim 3630\text{ см}^{-1}$, принадлежат атомам Si с сигналом -91,6 м. д.

Итак, ион OH^- (3750 см^{-1}) – приписан каркасной структуре. Кислотная ОН группа ($\sim 3630\text{ см}^{-1}$) – приписана цепочно-ленточной структуре. Полосы 3720 и 3520 см^{-1} интерпретированы как колебания иона OH^- и кислотной Si-O-H группы, возмущенных взаимной H-связью.

В ходе синтеза СГ происходит процесс полимеризации кремневой кислоты. При конденсации (Si, O)-тетраэдров в первую очередь будут образовываться простейшие структуры с низкой энергией связи (Si, O)-цепочки. Далее они конденсируются в двумерные структуры-ленты и трехмерные структуры каркасного типа [149].

Известно [1], что глобулы имеют сферическую форму. Однако, в силу того, что любые реальные системы не являются идеальными, мы считаем, что глобула не является шаром с гладкой поверхностью. В процессе полимеризации (Si, O)-цепочек происходит образование трехмерного ядра (кристобалитного типа) и часть лент или цепочек (периферийные структуры) остается на поверхности сферической частицы. В кристаллохимии известно несколько типов (Si, O)-цепочек [63, 120]. В соответствии с этим предположением первичную частицу SiO_2 можно представить схемой (рис. 13).

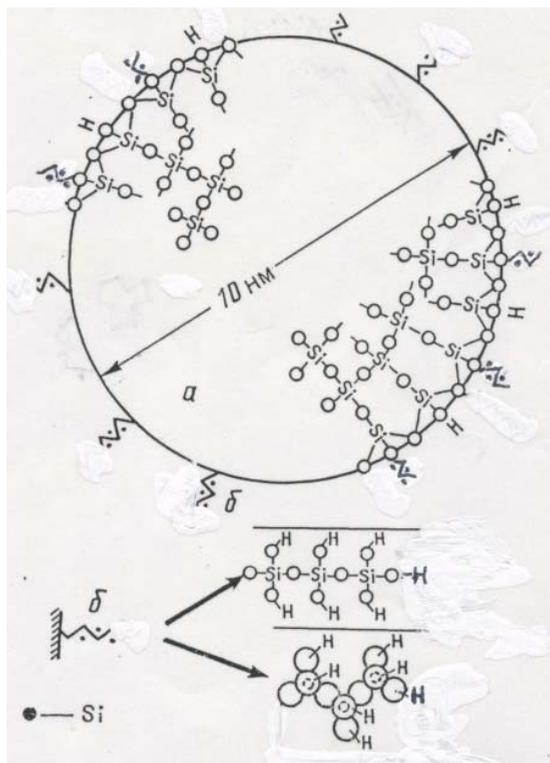


Рис. 13. Первичная модель глобулы кремнезема.
 а – ядро, б – периферийные структуры.

8 МИКРО- И МАКРОМОДЕЛИ ГЛОБУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ.

Кроме вопросов, затронутых в предыдущих разделах, ещё одно положение остаётся без внимания исследователей. Известно, что силикагель – это синтетический силикат, который может быть синтезирован как в щелочных, так и в кислотных средах. До начала наших работ по изучению химии поверхности и строения активных центров силикатов мало обращалось внимания на предысторию изучаемого образца, а именно при каких условиях синтеза был получен образец. Усилия исследователей в основном были направлены на поиски центров адсорбции. Отсутствовала связь между строением и свойствами поверхности и условиями синтеза силиката (величина pH среды осаждения, исходное сырьё, метод синтеза).

Из работ исследователей, занимающихся вопросами синтеза силикагелей, и практиков было известно, что силикагели, несмотря на то, что они имели общую химическую формулу – SiO_2 , полученные в щёлочах и кислых средах, имеют существенные различия в макропараметрах (Суд., Впор., прочность и т.д.). Из этого с необходимостью следовало, что различие должно проявиться и в микропараметрах, т.е. строении глобулы, её поверхности, её размерах и способах образования макроструктуры.

Из анализа литературных данных следует что, большей частью исследователи, занимавшиеся изучением химии поверхности силикагеля, имели дело с образцами, полученными в щёлочной среде и с пирогенными кремнезёмами. В связи с этим, несмотря на то, что в первом приближении были получены данные, в частности ИК-спектры кремнезёмов, согласующиеся между собой, однако при более детальном изучении спектров обнаруживались малозаметные отличия. Для их объяснения нами было обращено внимание на связь между способом синтеза и ИК-спектром этого образца. Мы впервые обнаружили и объяснили различия в спектрах образцов силикагелей, полученных в кислых и щелочных средах.

8.1 Строение глобулы силикагеля, синтезированного в щелочной среде.

С целью детализации модели строения глобулы СГ, представленной на рис. 13 нами были проведены эксперименты с образцами, синтезированными в щелочных и кислотных

средах. Из литературных данных было известно, что СГ, приготовленные в этих средах, достаточно сильно отличаются по своим свойствам, хотя, как отмечали все исследователи, по химическому составу отличий не было.

Образцы СГ, осажденные в кислой, нейтральной и щелочных средах, для сокращения будем называть, соответственно, кислым, нейтральным и щелочным СГ. Мы считали, что исследования «кислых» и «щелочных» силикагелей, помогут пролить свет на отличия в строении этих образцов и глубже понять механизм синтеза дисперсных кремнеземов.

8.1.1 Данные РФЭ-спектроскопии.

Исследовались образцы СГ, приготовленные из растворов силиката натрия (жидкое стекло $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,7$) и соляной кислоты при pH 8,5.

Для изучения химического состава поверхности гранул СГ, применяли рентгенофотоэлектронную (РФЭ) спектроскопию. Для получения данных о распределении элементов по глубине гранулы образца, проводили «травление» поверхности низкоэнергетическими ионами Ar^+ , скорость «травления» составляла: $\sim 10 \text{ \AA}/\text{мин}$.

Данные РФЭ-спектров для образца СГ свидетельствуют (рис.14а), что величина атомного отношения O/Si на поверхности глобулы равна 2,40. Послойное травление образца СГ ионами Ar^+ с определением химического состава каждого слоя показало, что по мере увеличения времени травления (или по мере проникновения внутрь глобулы СГ) величина O/Si уменьшается. Однако это отношение уменьшается не монотонно, а ступенчато. За первые 30 секунд травления величина O/Si уменьшается с 2,40 до 2,18, за последующие 30 с - с 2,18 до 2,0 и далее это отношение остается неизменным.

Изменение концентрации натрия по глубине образцов симбатно изменению концентрации кислорода (рис.14б). Для отмытого от натрия образца СГ отношение Na/Si уменьшается за первые 30 секунд травления с 0,047 до 0,034, при увеличении времени травления до 60 секунд отношение Na/Si уменьшается до значения 0,017, которое остается в дальнейшем постоянным. Для образцов СГ с адсорбированными катионами натрия (Na -СГ) и неотмытым от солей (C -СГ) поверхностный слой глобулы имеет $\text{Na}/\text{Si} = 0,15$ и 0,19 соответственно. Далее величина отношения убывает до 0,017, после чего остается неизменной. Из этих данных видно, что в объеме глобулы СГ концентрация натрия в несколько раз меньше, чем на поверхности глобулы.

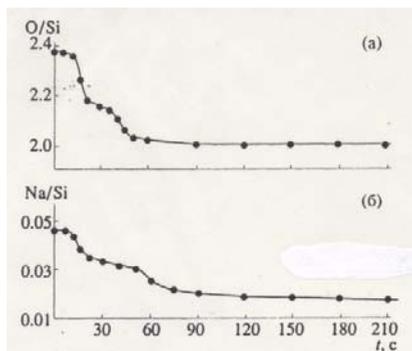


Рис.14. Зависимость атомных отношений O/Si (а) и Na/Si (б) от времени травления ионами Ar^+ .

Проведенные эксперименты позволяют сделать уточнения ранее предложенной модели строения кремнезема [150, 151]. Можно предположить, что шарообразная глобула СГ имеет различную плотность упаковки тетраэдров SiO_4 в центре и на поверхности. Согласно рис.14, можно выделить в глобуле СГ по крайней мере три области различных концентраций кислорода и натрия, которые можно условно связать с тремя различными упаковками SiO_4 -тетраэдров.

В самом деле, для центральной области (I) глобулы (рис. 15а) отношение $O/Si=2$. Такая величина соответствует стехиометрии трехмерных или каркасных структур типа кварца, кристобалита или тридимита. Как известно, эти структуры характеризуются плотной упаковкой тетраэдров. В этой области наблюдается незначительное (на уровне примесей) количество натрия. Следующая область (II) глобулы СГ характеризуется величиной O/Si от 2,0 до 2,2, где на один атом кремния приходится несколько больше, чем два атома кислорода, то есть стехиометрия кварца точно не выполняется. Поэтому можно заключить, что эта область имеет более рыхлую упаковку SiO_4 -тетраэдров, чем ядро. Разрыхление упаковки SiO_4 -тетраэдров обязательно присутствию в этой области большего количества натрия, чем в центральной части глобулы СГ. И, наконец, третья внешняя область (III) глобулы СГ характеризуется как наибольшей концентрацией натрия, так и наибольшей величиной отношения O/Si (смотри рис. 14а, б). Из кристаллохимии известно, что такое количество кислорода характерно для одномерных цепочечных силикатных структур, которыми могут быть димеры Si_2O_7 , тримеры Si_3O_{10} и т.д. Поскольку максимальные концентрации кислорода и натрия изменяются симбатно в течение первых 30 секунд травления, можно заключить, что Na^+ располагается на цепочечных структурах.

Таким образом, на основании данных РФЭ-спектров заключаем, что глобула СГ не является однородной. Она состоит из нескольких областей, различающихся по плотности упаковки SiO_4 -тетраэдров и по типу Si,О-структур. В общем виде глобула СГ представляет собой трехмерную частицу со структурой типа кварца или кристоболита, на поверхности которой расположены одномерные Si,О-цепочки – димеры, тримеры и мономеры кремневой кислоты или силиката натрия (рис. 15) [152].

Поскольку синтез кремнезема проходил в щелочной среде, то кроме димеров в растворе должны находиться и мономеры, что доказано экспериментально в работе [153]. На рис. 15г показаны димер и мономер после водной отмывки от натрия. В пользу присутствия на поверхности мономера, имеющего три ОН-группы говорят данные работы [40], выполненной с помощью метода ЯМР. Количество мономеров с тремя гидроксилами не велико, примерно 6% от общего числа гидроксиллов.

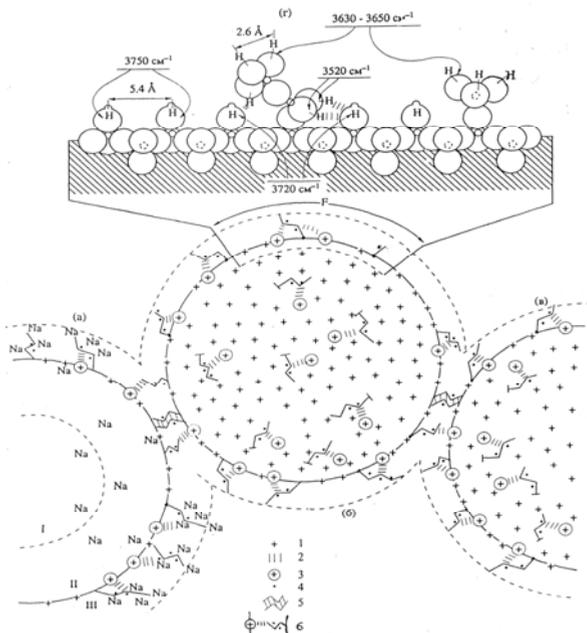


Рис.15. Структура глобул силикагеля (СГ):

а - глобула неотмытого СГ (в разрезе); б, в – поверхность глобул отмытого СГ; г – детализированный фрагмент поверхности F глобулы б. 1 – анион OH^- ; 2 – водородная связь; 3 – анион OH^- , возмущенный водородной связью; 4 – атомы Si в цепочках; 5 – димерные силикатные мостики со связями Si-O-Si между глобулами СГ; 6 – водородные связи между глобулами.

8.1.2 Механизм образования димера (олигомера) и частицы кремнезоля в щелочной среде.

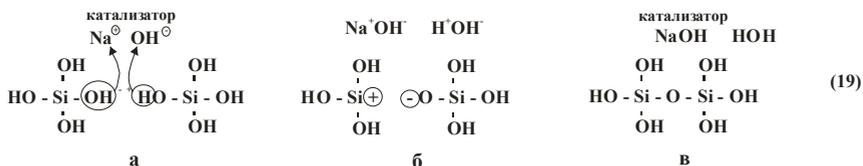
Развивая наш метод рассмотрения процессов синтеза силикатов на молекулярном уровне, и используя концепцию ионных пар, попытаемся на качественном уровне, проанализировать механизм полимеризации кремнезема с позиций, отличающихся от теоретических схем механизма этой реакции наиболее полно представленных Р. Айлером [1].

Рассмотрим механизм реакции полимеризации при образовании димеров из мономеров кремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ в щелочной среде. Все рассуждения будут построены на электростатических взаимодействиях между двумя частицами (концепция ионных пар) [2]. Несмотря на кажущуюся простоту такого подхода нам удалось объяснить ряд экспериментальных фактов не нашедших своего объяснения до сего дня.

Итак, имеем два мономера кремневой кислоты. Известно, что $\text{Si}(\text{OH})_4$ очень слабая кислота. Это означает, что протон OH группы очень слабо выдвинут на периферию электронной оболочки кислорода. Можно считать, что в кремнекислоте OH группа обладает нулевой кислотностью. Это значит, что относительно основания – она кислота, а относительно кислоты – она основание.

Для осуществления реакции полимеризации необходимо присутствие катализатора, которым, как принято считать, является ион OH^- . Однако присутствие противоиона или катиона оставалось без внимания и ему не отводилось никакой роли. Считаем, что реакция полимеризации, так же как и реакция расщепления, возможна только в том случае, когда в качестве катализатора выступает ионная пара катион (кислота) – анион (основание) [2]. Реакция полимеризации может идти в щелочной среде, там где есть как анион OH^- , так и противоион Na^+ или NH_4^+ и т.д.. В системе, состоящей из двух мономеров и раствора щелочи, должен соблюдаться баланс зарядов, и система должна стремиться к электронейтральности. Ион OH^- , являясь основанием и обладая исключительными свойствами притягивать протон от другой молекулы с образованием молекулы воды, отрывает один из протонов мономера (схема 19а). В силу того, что ион OH^- имеет заряд -1 , а водород OH группы мономера имеет заряд $+\delta$, где $\delta < 1$, поэтому заряд малой величины будет стремиться к заряду большей величины противоположного знака. В результате образуется молекула воды (1-я стадия), а на атоме кислорода мономера – заряд -1 (схема 19б). С другой стороны, катион Na^+ , являясь кислотой [2], будет притягивать к себе целиком OH группу, от второго мономера, которая по отношению к катиону Na^+ будет выступать

как анионная, так как связь между атомом кремния и OH-группой преимущественно ионная, с малой долей ковалентности. В результате на $\equiv\text{Si}(\text{OH})$ -группе образуется заряд $-\delta$, где $\delta < -1$. Анион $(\text{OH})^{-\delta}$, удаляясь под действием поля катион Na^{+1} от мономера «забирает» свои электроны из связи $\text{Si}(\text{OH})$, вследствие чего анион OH приобретает заряд -1 и в конце концов образуется ионная пара Na^+OH^- (2-я стадия, схема 19б).



Практически эти стадии происходят одновременно. В результате, электрический баланс зарядов сохранился – появилась нейтральная молекула воды, нейтральная ионная молекула NaOH и два заряда плюс и минус на двух соседних частицах, которые тотчас же нейтрализуются с образованием димера $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ (схема 19в).

Известно, что протонизация OH групп в димере будет больше, чем в мономере. Поэтому в дальнейшем скорость процесса полимеризации с образованием олигомеров будет возрастать, поскольку как мы утверждаем, что чем большей кислотностью обладает одна частица и большей основностью обладает другая частица, тем с большей скоростью идёт процесс полимеризации.

В процессе полимеризации выделяется молекула H_2O при воссоединении двух частиц. В процессе же деполимеризации или растворения, как мы увидим ниже, поглощается молекула воды при разделении полимерной частицы на два фрагмента.

Далее к первичному димеру присоединяются другие димеры и мономеры по тетраэдрическому направлению связей (рис.16).

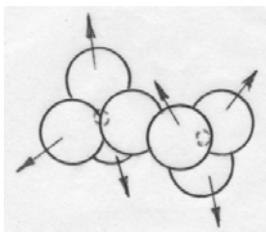
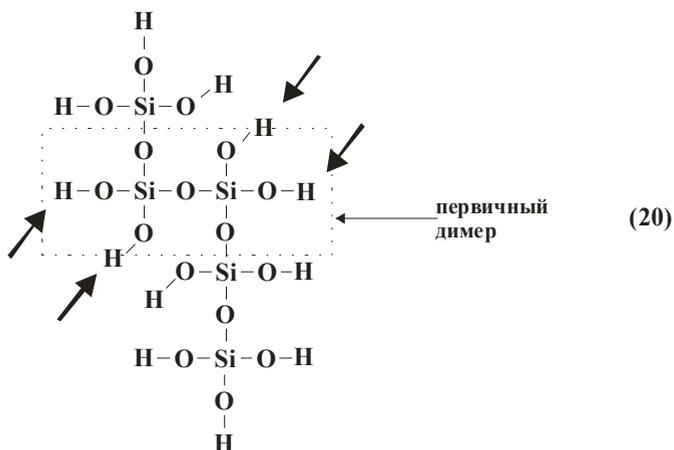


Рис. 16. Объемная модель димера Si_2O_7

Стрелками показаны тетраэдрические направления присоединения других димеров.

На схеме 20 стрелками показаны пути присоединения мономеров и димеров к первичному димеру, после присоединения к нему одного мономера сверху и одного димера снизу.



Рассмотрение объемной модели из шаров показывает, что структурное образование из 20-30 тетраэдров имеет сфероидальную форму, а это означает то, что произошло формирование 3-мерной объемной плотной частицы золя, которая обладает уже другими свойствами по сравнению с димерами.

Выше отмечалось, что в 3-мерных силикатных структурах типа кварца нет необходимости в компенсирующих катионах. Следовательно, на поверхности сферической частицы будут располагаться только анионы, а это есть группы OH^- . Осуществился закон диалектики – произошел переход количества в качество. Действительно, каждый димер, являясь одномерной структурой, в отдельности, обладал кислотными свойствами, т.е. имел положительный заряд на катионной Si-O-H^+ -группе, тогда как конденсация n -ого количества димеров привела к образованию 3-мерной плотной частицы, Поверхность такой частицы по данным [1] заряжена отрицательно. Мы считаем [149, 152], что отрицательный заряд образован ионами $(\text{OH})^-$, расположенными на поверхности частицы золя и которые регистрируются в ИК-спектре полосой $3740\text{-}3750\text{ см}^{-1}$.

8.1.3 Механизм взаимодействия димера с частицей золя

Поскольку, изучаемые выше образцы силикагелей были получены путём взаимодействия раствора силиката натрия

(жидкого стекла) с кислотой, представляло интерес рассмотреть механизм этого процесса.

Что же представляет собой жидкое стекло и как происходит формирование частиц золя и далее гидрогеля поликремневых кислот.

Известно [154], что в растворе жидкого стекла присутствуют мономеры, димеры, тримеры и небольшие объемные частицы каркасного типа. В [155] высказывается мнение, что жидкое стекло представляет собой водный раствор NaOH, в котором находятся цепочки силиката натрия и частички золя поликремневых кислот. Исходя из этого, рассмотрим, как же может произойти самопроизвольное образование частичек золя в сильнощелочной среде, содержащей цепочки метасиликата натрия, поскольку никаких специальных действий по получению золя не предпринималось.

В дальнейшем для простоты изложения Si₂O-цепочки будем называть димером. Известно [1, 155], что цепочки длиннее тетрамера имеют склонность к циклизации, поэтому в растворе длинных одномерных цепей не существует. Несмотря на сильно щелочную среду раствора жидкого стекла, в нем все-таки имеется некоторое количество, хотя и небольшое, диссоциированных молекул воды, а значит и протонов H⁺. По мере старения жидкого стекла происходит статистическое накопление протонов H⁺. Последние стремятся заместить катионы натрия в силикатных цепочках. По мере протекания этого процесса образуются мономеры, димеры, тримеры кремневой кислоты. Эти олигомеры под действием ионов (OH)⁻ среды полимеризуются, по схемам 19 и 20 образуя силикатные циклические тетрамеры, октамеры и более сложные частицы [1] с плотной Si₂O-структурой. Происходит образование трехмерной первичной частицы золя. Присутствие трехмерных силикатных частиц в растворе жидкого стекла наблюдали в [153].

Итак, раствор силиката натрия (жидкого стекла), состоит из частичек золя (трехмерные структуры) на поверхности которых имеются анионные Si-(OH)⁻-группы, цепочек силиката натрия (одномерные структуры) и раствора щелочи NaOH. В зависимости от времени старения жидкого стекла и температуры раствора количество и размер частиц золя будут увеличиваться.

Известно, что в сильно щелочных средах в растворе присутствуют силикатные мономеры. По мере понижения pH в растворе уже будут присутствовать димеры, которые являются наиболее представительными и устойчивыми структурными

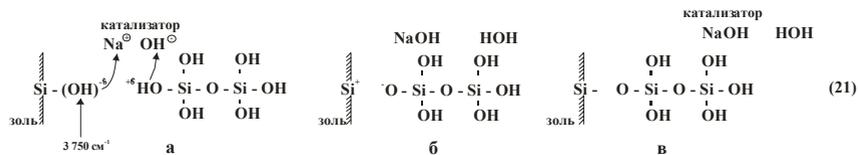
единицами в слабощелочных, нейтральных и слабокислых растворах.

Рассмотрим, что же будет происходить в растворе при соединении кислоты и щелочи в виде силиката натрия. При добавлении раствора кислоты (в меньшем количестве) в раствор силиката натрия (в большем количестве) в месте соприкосновения двух растворов будет находиться максимальное количество протонов кислоты. По мере удаления от места соприкосновения в радиальном направлении, количество протонов кислоты будет убывать. Что же происходит в центре соприкосновения двух растворов?

Большое количество протонов будет приводить к полному замещению катионов натрия и получению полностью декатионированных димеров (олигомеров). При продвижении в радиальном направлении от центра слияния растворов будут иметь место димеры с одним, двумя, тремя, четырьмя и т.д. катионами натрия вплоть до наступления момента, когда протонов не будет в данной области раствора и димеры будут иметь 6 катионов натрия, что является цепочкой исходного силиката натрия.

Рассмотрим поэтапно, что же происходит в общем растворе. Частицы золя, уже имеющиеся в жидком стекле, имеют на своей поверхности анионные $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группы, которые придают частице отрицательный заряд. Полностью декатионированные димеры с катионными $\text{Si}-\text{OH}^+$ -группами придают димеру положительный заряд. В растворе также имеется катализатор реакции полимеризации – ионная пара Na^+ и OH^- .

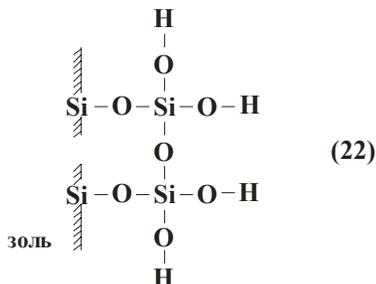
После формирования сфероидальной частицы золя в щелочной среде к ее поверхности будут присоединяться мономеры, димеры и другие олигомеры. На схеме 21 показан механизм присоединения димера к первичной частице золя.



В общем смысле этот механизм аналогичен механизму образования димера из мономеров, с тем лишь отличием, что образование молекулы воды идёт за счет отщепления аниона $(\text{OH})^-$ от поверхности частицы золя, а не от второго мономера (схема 21а). Как первая стадия, так и вторая стадия этой реакции будет протекать несколько легче в энергетическом смысле, поскольку величина заряда $+\delta$ на гидроксиле димера и

величина заряда $-\delta$ на гидроксиле золя ($\nu_{\text{OH}^{-\delta}} = 3\,750\text{ см}^{-1}$) будут иметь большее значение, чем в случае взаимодействия двух мономеров.

На следующем этапе происходит взаимодействие и последующая нейтрализация положительного (на поверхности частицы золя) и отрицательного (на димере) зарядов с образованием новой связи Si-O-Si между димером и частицей золя (схема 21в). По такому механизму димер может присоединиться к частице золя плашмя (схема 22).



С химической точки зрения реакция полимеризации представляет собой не что иное, как реакцию нейтрализации между кислотой (димер) и основанием (частица золя) в присутствии катализатора иона $(\text{OH})^-$ и противоиона Na^+ , которые необходимы в случае пары из слабого основания и слабой кислоты. В случае же сильной кислотно-основной пары катализатор, по-видимому, не требуется.

Анализ объемных моделей частицы золя и димера приводит к следующим выводам. Из модели следует, что полностью декатионированный димер в соответствии со своим геометрическим строением будет взаимодействовать своими двумя (из шести) катионными Si-O-H⁺-группами с двумя анионными Si-(OH)⁻-группами поверхности частицы золя. В результате такого взаимодействия по вышеописанному механизму схемы 22 происходит наслаивание димера на поверхность частицы золя через связи Si-O-Si. Теперь этот димер становится уже поверхностью золя и он будет обладать анионными Si-(OH)⁻-группами. Присоединение n -ого количества таких димеров вокруг первичной частицы золя приведет к увеличению размера частицы (рис. 17, где R_1 – радиус частицы золя, а R_2 – увеличенный размер частицы золя после наслаивания n -го количества декатионированных димеров). Увеличение размера частицы золя будет продолжаться до тех пор, пока в растворе не будут израсходованы все декатионированные димеры.

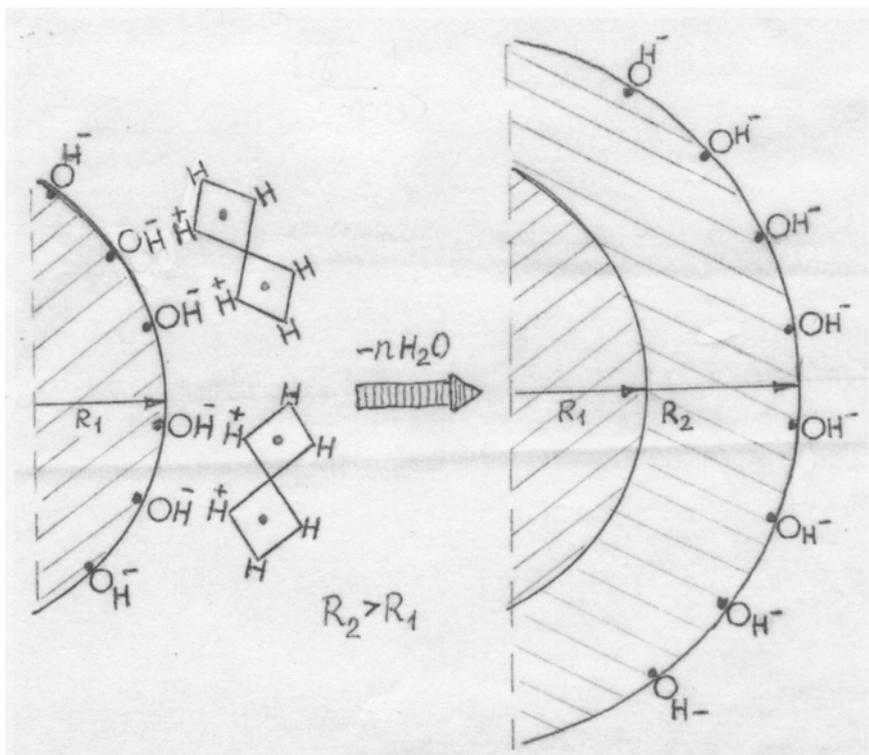


Рис. 17. Схема увеличения размера частицы золя при взаимодействии с димерами (атомы кислорода в вершинах тетраэдров не показаны).

В кислой среде увеличение размера частиц золя не происходит из-за чрезвычайно малого количества ионов OH^- , инициаторов образования связей Si-O-Si . Ионов OH^- хватает только лишь для образования связей Si-O-Si между двумя частицами золя и димером расположившимся между ними и то не во всех возможных точках контакта. В то же время образуется большое количество H -связей как между димерами, так и между димером и частицей золя.

8.1.4 Детализация строения гидроксильного покрова щелочного силикагеля по данным ИК-спектроскопии

Исследовались три типа щелочных образцов:

- силикагель, не отмытый от солей (С-СГ);
- силикагель, отмытый от солей (СГ);
- силикагель с адсорбированными из раствора NaOH катионами натрия (Na-СГ).

Рассмотрим данные ИК- спектроскопии. На рис. 18 приведены спектры образцов СГ, Na-СГ и С-СГ. После удаления молекулярно-адсорбированной воды (полосы поглощения 3400, 1635 см^{-1}) в спектре СГ (рис. 18а) наблюдаются п.п., принадлежащие ОН-группам СГ (3520, 3630, 3720 и 3750 см^{-1}), что находится в соответствии с [150, 151]. По мере повышения температуры вакуумирования образца СГ происходит уменьшение интенсивности п.п. 3720 и 3520 см^{-1} , при одновременном увеличении In п.п. 3750 см^{-1} . При 400 °С п.п. 3720 и 3520 см^{-1} практически полностью исчезают из спектра, а In п. п. 3750 см^{-1} возрастает на 20% по отношению к первоначальной и имеет максимальную величину. Одновременно с этими процессами происходит уменьшение In п.п. 3630 см^{-1} и более четко проявляется п. п. 3680 см^{-1} . После вакуумирования образца СГ при 500 °С в спектре кроме п. п. 3750 см^{-1} , присутствует слабая п.п. 3680 см^{-1} которую большинство исследователей относят к труднодоступным гидроксилам, расположенным внутри глобулы СГ [6].

В спектрах С-СГ и Na-СГ после удаления молекулярно-адсорбированной воды наблюдается широкая п.п. от 3700 до 3400 см^{-1} , напоминающая п.п. адсорбированной воды. Однако при дифференциальной записи спектров было обнаружено, что молекулярная вода после вакуумирования С-СГ при 50 °С отсутствует. Поэтому широкую полосу, наблюдающуюся в спектре 2 (рис. 18б, в) следует отнести к поглощению ОН-групп образцов. Это объясняется тем, что большое количество катионов натрия, адсорбированного на поверхности СГ, может создать структуры, напоминающие гидроксидные. Известно [156], что в гидроксиде натрия каждый катион натрия окружен семью анионами (OH^-). Поскольку натрий находится в различных энергетических состояниях на неоднородной поверхности, то это приводит к большому набору частот колебаний анионов (OH^-) от 3740 до 3400 см^{-1} , связанных с катионами натрия.

Полоса поглощения 3750 см^{-1} в спектре 2 (рис. 18 в) в явном виде не проявляется. Вакуумирование образца С-СГ от 50 до 400 °С приводит к практически полному удалению поглощения в области 3700 - 3500 см^{-1} . Сравнение спектров образцов СГ и С-СГ (рис. 18а, в) показывает, что при 200 °С в спектре С-СГ п.п. 3500 и 3720 см^{-1} имеют слабую In, намного меньшую, чем для СГ. Кроме того, в спектрах Na-СГ и С-СГ отсутствуют п.п. 3630 и 3680 см^{-1} (рис. 18б, в, кривые 5, 6). При 300 и 400 °С спектры Na-СГ и С-СГ претерпевают существенные изменения.

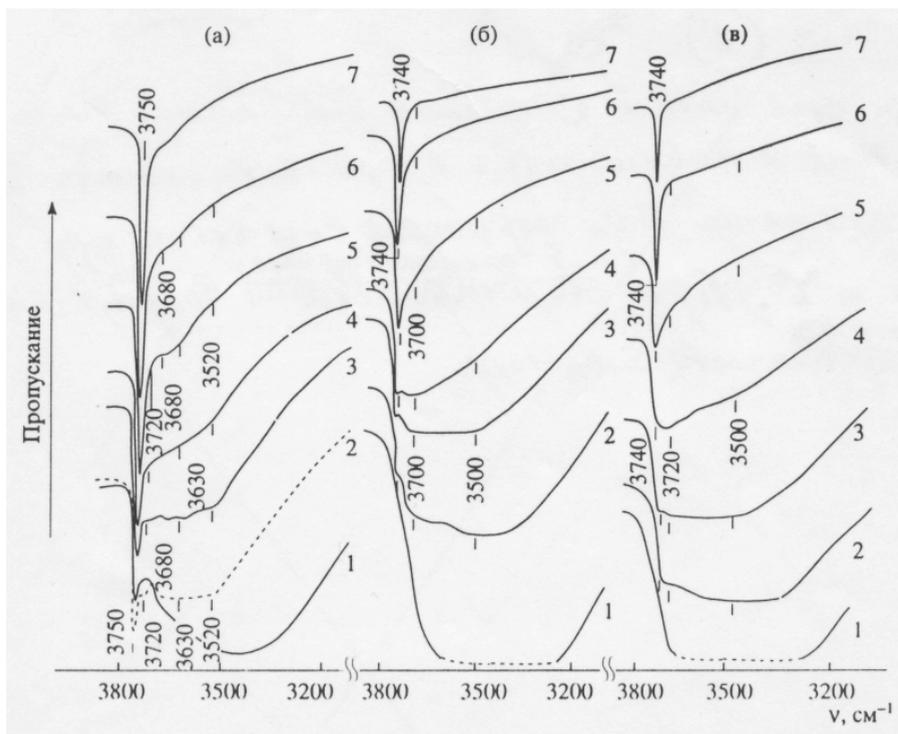


Рис. 18. ИК-спектры образцов СГ (а), Na-СГ (б), С-СГ (в).

до вакуумирования - 1
 после вакуумирования при $T, ^\circ\text{C}$: 2 - 25; 3 - 100; 4 - 200; 5 - 300;
 6 - 400; 7 - 500.

Удаляется большая часть гидроксидов ($3700 - 3500 \text{ см}^{-1}$), в то время как на чистом СГ при таких же условиях вакуумирования поглощение в этой области имеет значительную величину. В этот момент четко проявляется п.п. 3750 см^{-1} в образцах Na-СГ и С-СГ. В процессе термовакуумирования изменение \ln п.п. 3750 см^{-1} очень незначительно (2 %). В спектрах Na-СГ и С-СГ интенсивность п.п. 3750 см^{-1} в 2,5 раза меньше по сравнению с образцом СГ. Следует обратить внимание, что до $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектрах образцов Na-СГ и С-СГ кроме п.п. 3750 см^{-1} малой интенсивности наблюдается значительное поглощение в районе $3735 - 3720 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами чистого СГ.

Рассмотрим теперь более детально состояние гидроксильного покрова поверхности глобулы после отмычки гидрогеля от натрия. Для этого нами был построен из шаров

фрагмент глобулы (рис. 15г) – сама глобула СГ имеет структуру типа кристоболита.

Рассмотренный фрагмент соответствует максимально декатионированной поверхности глобулы СГ. Из этой модели следует, что изолированные ОН-группы должны располагаться на расстоянии 5,4 Å друг от друга. Такое же расстояние между свободными гидроксильными СГ было определено методом ПМР [40]. В ИК-спектре этим ОН-группам соответствует частота 3750 см⁻¹. Такие Si-(ОН)-группы или анионные гидроксилы [150, 151] создают отрицательный заряд на поверхности кристоболитной части глобулы СГ. Кроме того, из модели видно, что не все атомы кремния, принадлежащие поверхности, будут гидроксильрованы. Это также подтверждается данными ЯМР [148].

В средней части фрагмента рис. 15г показана гидроксильрованная цепочка (димер), присоединенная к поверхности глобулы СГ на место одного из ионов (ОН)⁻. Из структурной модели поверхности СГ следует, что размеры димера сопоставимы с расстоянием между ионами (ОН)⁻. Это привело нас к заключению: независимо от расположения Si, О-цепочки на поверхности глобулы между ионами (ОН)⁻ димерная цепочка будет взаимодействовать с тремя ионами (ОН)⁻, как показано на рис. 19в. Расстояние между катионной ОН-группой цепочки и ионом (ОН)⁻ составляет 2,0-2,5 Å, что создает возможность для образования Н-связи. Ион (ОН)⁻ в этом случае имеет частоту 3720-3730 см⁻¹, катионный гидроксил цепочки – 3500-3520 см⁻¹, в то время как частота колебаний катионных гидроксидов димера, не связанных Н-связью, лежат в диапазоне 3630-3650 см⁻¹.

Из нашей модели следует, что расстояние между протонами катионных гидроксидов цепочек составляет 2,6 Å как в случае парных, так и тройных гидроксидов (рис. 15г), что согласуется с данными [40], где методом ПМР было показано, что на максимально гидроксильрованной поверхности СГ кроме изолированных гидроксидов, находящихся на расстоянии 5,2-5,4 Å друг от друга, имеются парные гидроксилы, принадлежащие одному атому Si, расстояние между протонами которых составляет 2,52-2,60 Å.

На поверхности глобулы щелочного СГ димеры могут находиться в двух положениях:

- торцом, где кроме одной Si-O-Si связи поддерживаются в таком положении Н-связями;
- плашмя или горизонтально поверхности глобулы, образуя с ней силоксановые связи.

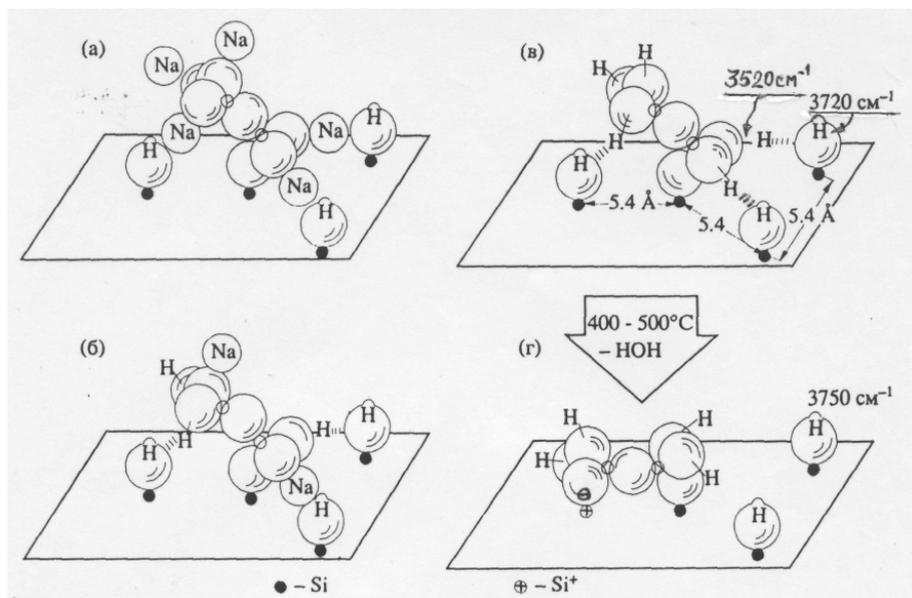


Рис. 19. Модели расположения димера Si_2O_7 и его взаимодействие с ионами OH^- поверхности глобулы.

- а – димер с пятью катионами Na^+ ;
- б – димер с двумя катионами Na^+ и тремя гидроксилами;
- в – димер с пятью катионными гидроксилами;
- г – влияние температуры на пространственную ориентацию димера на поверхности глобулы.

Рядом с димером (олигомером), играющим роль мостика между глобулами со связями Si-O-Si, в зазоре между глобулами будут находиться также димеры (олигомеры), образующие Н-связи между глобулами (рис. 15), которые в спектре так же проявляются полосами 3500-3520 и 3710-3730 cm^{-1} .

Если порошок СГ подвергать прессованию, то при увеличении давления в ИК-спектрах наблюдается увеличение интенсивности полосы 3520 cm^{-1} и уменьшение интенсивности полосы 3750 cm^{-1} . Такой же эффект наблюдался ранее в [157]. Этот факт мы объясняем тем, что под действием внешних сил происходит сближение первичных глобул. При этом происходит образование новых Н-связей между цепочками соседних первичных глобул, которые до их сближения еще не контактировали между собой. Участие этих цепочек в Н-связи передает возмущение на ионы $(\text{OH})^-$ (3750 cm^{-1}),

расположенные на ядре у основания цепочек, вступивших во взаимодействие, и In полосы 3750 см^{-1} уменьшается.

В случае образца СГ, осажденного при $\text{pH} > 7$, т.е. при недостаточном количестве протонов, димеры, присоединенные одним концом к поверхности и имеющие пять катионов натрия, не образуют Н-связи с ионами $(\text{OH})^-$ поверхности глобулы. Эти ионы $(\text{OH})^-$ будут возмущены близко расположенными катионами натрия (рис. 19а). Кроме того, в реальной системе имеют место частично декатионированные цепочки, для которых характерным является наличие как катионов натрия, так и катионных ОН-групп, взаимодействующих с ионами $(\text{OH})^-$ посредством водородной связи (рис. 19б). Поэтому в ИК-спектрах образцов, содержащих натрий в димерах, наблюдаются слабые полосы, соответствующие Н-связанным гидроксилам (п.п. 3500 и 3720 см^{-1}).

Данная модель поверхности глобулы СГ позволяет легко объяснить механизм де- и регидроксилирования и причину увеличения In п.п. 3750 см^{-1} для отмытого от катионов натрия СГ и отсутствие увеличения In п.п. для Na-СГ и С-СГ в ИК-спектрах в процессе термовакуумирования. Для максимально гидрокселированных поверхностей термообработка при $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к удалению молекул H_2O за счет отщепления протона катионного гидроксила и иона $(\text{OH})^-$. На свободном конце димера образуется отрицательный заряд, который будет притягиваться положительно заряженным атомом кремния, от которого удален ион $(\text{OH})^-$ (рис. 19в, г). За счет этого электростатического взаимодействия димер изменяет свое положение в пространстве. Теперь он контактирует с двумя атомами кремния на поверхности. Вследствие этого расстояние между вторым концом димера и двумя ионами $(\text{OH})^-$ увеличивается, что приводит к разрыву водородных связей (рис. 19в, г). С ионов $(\text{OH})^-$, имевших $\nu = 3720\text{ см}^{-1}$, снимается возмущение, и они остаются на поверхности в свободном состоянии с $\nu = 3750\text{ см}^{-1}$. Однако образование силоксановой связи между ионом Si^+ и отрицательным концом димера при $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ еще не происходит. Подтверждением дипольного взаимодействия димера с поверхностью является обратимость процесса регидроксилирования при взаимодействии молекул воды с таким участком поверхности.

Прокаливание до $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию силоксановой связи между димером и поверхностью. В том случае процесс регидроксилирования становится невозможным, потому что димер наслаивается на поверхность, образуя связь Si-O-Si, становясь частью кристаболитной структуры.

Для образцов Na-СГ и С-СГ In п.п. 3750 см^{-1} практически не увеличивается по той причине, что катионы натрия остаются на своих местах и возмущение с ионов $(\text{OH})^-$ не снимается. Небольшая In п.п. 3750 см^{-1} в катионзамещенных СГ, имеющих катионы натрия, по сравнению с чистым СГ объясняется не замещением ОН-группы с $\nu = 3750\text{ см}^{-1}$ на катионы натрия, как принято в [1, 24], а возмущением этих ОН-групп близко расположенными катионами, находящимися в силикатных цепочках (рис. 19а).

Итак, на поверхности трехмерной структуры СГ находятся гидроксилы анионного типа – ионы $(\text{OH})^-$ с $\nu = 3750\text{ см}^{-1}$. На цепочечных структурах расположены парные и тройные гидроксилы катионного типа Si-O-H^+ с $\nu = 3630\text{-}3650\text{ см}^{-1}$. Между этими разноименно заряженными, близкорасположенными ОН-группами образуется водородная связь. В этом случае ионы $(\text{OH})^-$ приобретают $\nu = 3710\text{-}3730\text{ см}^{-1}$, а катионные гидроксилы – $3500\text{-}3520\text{ см}^{-1}$. Полоса $3660\text{-}3680\text{ см}^{-1}$, которую обычно приписывают внутриглобульным гидроксилам, принадлежит приповерхностным гидроксилам, которые образуются в результате отмывки катионов натрия из глобулы СГ (рис. 15а, область II). Обработка при $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к удалению этих гидроксидов и уплотнению структуры, после чего эти гидроксилы не восстанавливаются.

Модель строения СГ выглядит следующим образом. Глобула СГ представляет собой шарообразную частицу. Ядро глобулы состоит из плотно упакованных SiO_4 -тетраэдров и напоминает структуру кристобалита. Ближе к поверхности, в радиальном направлении структура имеет некоторое количество дефектов (пустот), которые придают поверхностной области глобулы более рыхлый или микропористый характер. В литературе [1] имеются данные о том, что даже для первичных частиц SiO_2 , считающихся непористыми, пористость составляет 5-10 % объемных (по отношению к молекуле N_2). И, наконец, на внешней поверхности глобулы расположены одномерные структуры – силикатные мономеры, димеры или тримеры, прикрепленные к глобуле одним концом, можно сказать торцом, и они же, но лежащие на поверхности глобулы плашмя, образуя связи Si-O-Si с ядром. Нельзя исключить, что на поверхности могут находиться и n-членные кольца из SiO_4 -тетраэдров, которые тоже образовали связи Si-O-Si с поверхностью глобулы (ядра).

Если синтез СГ происходит в щелочной среде, то в ней кроме димеров присутствуют и мономеры. В связи с этим на поверхности глобулы возможно присутствие мономера, который будет иметь три катионных гидроксидов. По-видимому,

количество таких мономеров будет невелико. Это хорошо коррелирует с большими величинами теплот адсорбции первых порций воды на максимально гидроксильированной поверхности СГ, именно то, что наблюдали авторы [18]. Действительно, образование трех Н-связей гидроксильов с тремя молекулами воды, каждая из которых имеет $E_{св} \approx 5$ ккал/моль, приведёт к выделению ~ 15 ккал/моль.

8.2 Структура глобулы силикагеля, синтезированного в кислой среде.

Для большей наглядности в установлении отличий в свойствах кислого и щелочного СГ были получены их РФЭ-спектры кислого СГ и сопоставлены с данными щелочного СГ.

Время конденсации до образования геля составляло 10 с для щелочного (рН $\sim 8,5$) и 12 суток для кислого (рН $\sim 2,5$) СГ. Изучались образцы СГ, не прошедшие синерезиса.

8.2.1 Данные РФЭ-спектроскопии.

Из рис. 20а видно, что атомное отношение O/Si на поверхности кислого СГ составляет 2,2. С ростом времени послойного травления образца ионами Ag^+ это отношение уменьшается. За первые 35 с травления оно падает от 2,2 до 2,0. В отличие от щелочного образца [152], где наблюдалось ступенчатое падение величины O/Si, в случае кислого образца она убывала монотонно. Натрий в кислом СГ после отмывки водой присутствует в примесных количествах и отношение Na/Si = 0,016 (рис. 20б). Концентрация натрия как в объеме, так и на поверхности глобулы остается постоянной на уровне примесей.

Выше было высказано предположение, что первичную глобулу щелочного СГ можно условно разделить на три области (рис. 20). Первая область – это ядро, которое состоит из плотной трехмерной структуры типа кварца или кристоболита и практически не содержит натрия.

Диаметр ядра, по данным электронной микроскопии, составляет 80-100 Å [1]. Вторая область является трехмерной, она, по данным РФЭС (рис. 20), имеет размер 5-8 Å и образуется в результате наслаивания на ядро силикатных цепочек или олигомеров, содержащих некоторое количество натрия, что придает этой структуре более рыхлый характер. В направлении к периферии второй области содержание натрия увеличивается. Здесь и далее олигомерами мы будем называть одномерные силикатные цепочки (димеры Si_2O_7 , тримеры Si_3O_{10} , циклические структуры). Наконец, в третьей области количество натрия настолько велико, что образование

трехмерной силикатной сетки невозможно. Поэтому данная область состоит из дву- и (или) одномерных силикатных структур, ее размер $\sim 5 \text{ \AA}$. Другими словами, на поверхности шарообразной глобулы щелочного СГ имеются силикатные цепочки, образуя только одну связь типа Si-O-Si с трехмерной структурой.

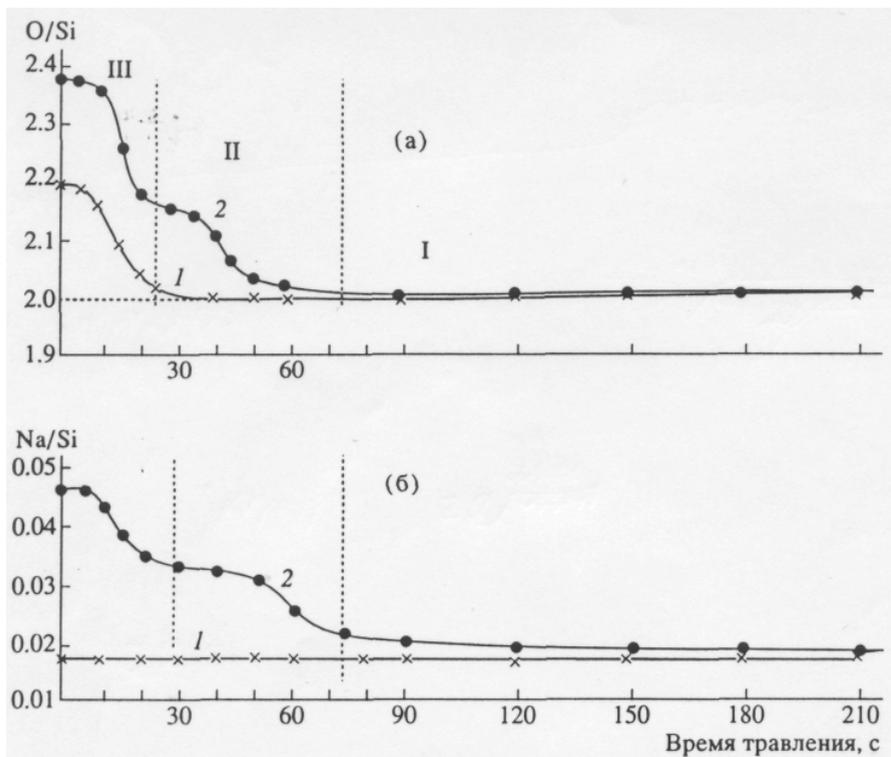


Рис. 20. Зависимость атомных соотношений O/Si (а) и Na/Si (б) от продолжительности травления ионами Ag^+ поверхности силикагелей, синтезированных при кислых (1) и щелочных (2) рН.

I – внутренняя, II – средняя, III – наружная области глобулы.

Опираясь на модель строения первичной частицы силикагеля, которая была предложена выше и учитывая данные, представленные на рис. 20 в объеме глобулы кислого СГ можно выделить только две области с разной концентрацией кислорода. Внешняя область глобулы размером

$\sim 8 \text{ \AA}$ характеризуется отношением O/Si от 2,2 до 2,0. Такой стехиометрии соответствуют двумерные и одномерные силикатные олигомеры. Во внутренней области глобулы кислого СГ отношение O/Si не изменяется и равно 2,0, что характерно для трехмерных структур кварца или кристоболита. По данным электронной микроскопии, эта область имеет диаметр 30-50 \AA [1].

Таким образом, анализ РФЭ-спектров позволяет считать, что глобула кислого СГ не является однородной по всему своему объему. Она состоит из плотного ядра, имеющего трехмерную структуру типа кварца или кристоболита. На поверхности ядра неупорядоченно расположены различного рода олигомеры кремнекислоты, имеющие двумерную слоистоленточную структуру [158].

8.2.2 Данные ИК-спектроскопии. Сравнение спектров кислого и щелочного силикагеля.

Ранее нами было высказано предположение, что на поверхности трехмерной структуры глобулы СГ находятся свободные анионные гидроксилы $\text{Si}(\text{OH})^-$, частота колебаний которых лежит в интервале 3740-3750 см^{-1} .

В цепочечных структурах имеются гидроксилы катионного типа $\text{Si}-\text{O}-\text{H}^+$ с частотой колебаний 3630-3650 см^{-1} . Если разноименно заряженные гидроксилы располагаются достаточно близко, то между ними образуется Н-связь. В этом случае частота колебаний ионов $\text{Si}(\text{OH})^-$ становится равной 3710-3730 см^{-1} , а катионных гидроксидов – 3500-3520 см^{-1} . Полосу 3660-3680 см^{-1} приписывают внутриглобульным гидроксилам, которые образуются в результате отмывки натрия из приповерхностных слоев (область II) глобулы СГ.

На рис.21 приведены спектры образцов кислого и щелочного СГ, снятые в одинаковых условиях. После удаления при 25-100 °С молекулярно сорбированной воды (3400, 1635 см^{-1}) в спектре кислого СГ наблюдается очень широкая полоса 3700-3200 см^{-1} , принадлежащая Н-связанным гидроксилам, и более слабая, чем в спектре щелочного СГ полоса 3740 см^{-1} , приписываемая свободным анионам $\text{Si}(\text{OH})^-$ [150]. В спектрах щелочного СГ после десорбции (рис. 21б, кривые 1, 2) четко наблюдается интенсивная полоса, принадлежащая свободным анионам $\text{Si}(\text{OH})^-$, и широкая полоса Н-связанных гидроксидов 3500 см^{-1} .

По мере повышения температуры вакуумирования щелочного СГ интенсивность полосы 3524 см^{-1} уменьшается и при 400 °С она практически исчезает из спектра. Одновременно интенсивность п.п. 3745 см^{-1} достигает своего максимума. При

температурах от 200 до 600 °С появляется, а затем исчезает п.п. 3676 см⁻¹, принадлежащая внутриглобульным гидроксилам.

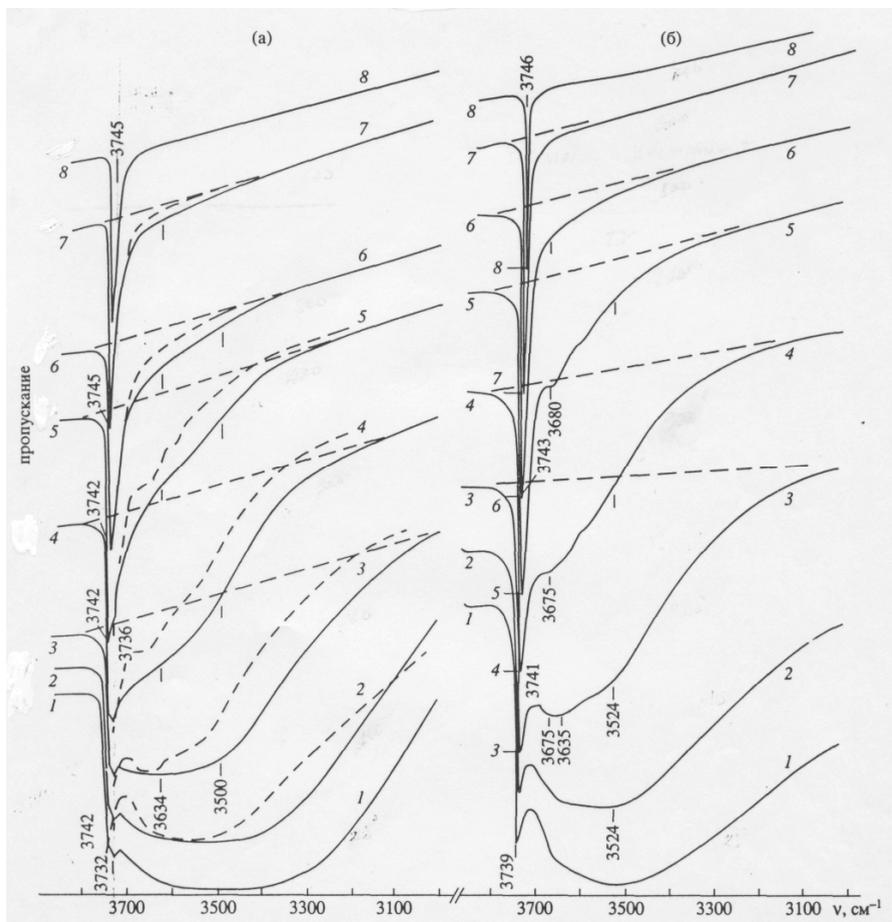


Рис. 21. ИК-спектры образцов силикагелей, синтезированных при кислых (а) и щелочных (б) рН, после вакуумирования при температурах, °С:

1 – 25, 2 – 100, 3 – 200, 4 - 300, 5 – 400, 6 – 500, 7 – 600, 8 – 700.

Сопоставление двух спектров (кривые 2 на рис. 21а и б) свидетельствуют о том, что в спектрах кислого СГ присутствуют две полосы Si-(OH)⁻ групп, с частотой 3745 и 3732 см⁻¹. Первая принадлежит свободным гидроксилам, а вторая – гидроксилам, образовавшим Н-связи с димерами

(олигомерами). В кислом СГ имеется гораздо больше Н-связанных гидроксидов и меньше свободных анионов (ОН)⁻, чем в щелочном СГ. На рис. 21а для облегчения сопоставления пунктиром нанесены фрагменты спектров щелочного СГ. В спектрах кислого СГ при 200 °С происходит значительное сужение полосы Н-связанных гидроксидов, исчезает низкочастотное крыло с центром около 3300 см⁻¹. Одновременно уменьшается In п.п. 3732 см⁻¹. При тех же равных условиях в спектре щелочного СГ наблюдается увеличение In п.п. 3740 см⁻¹ (рис. 22).

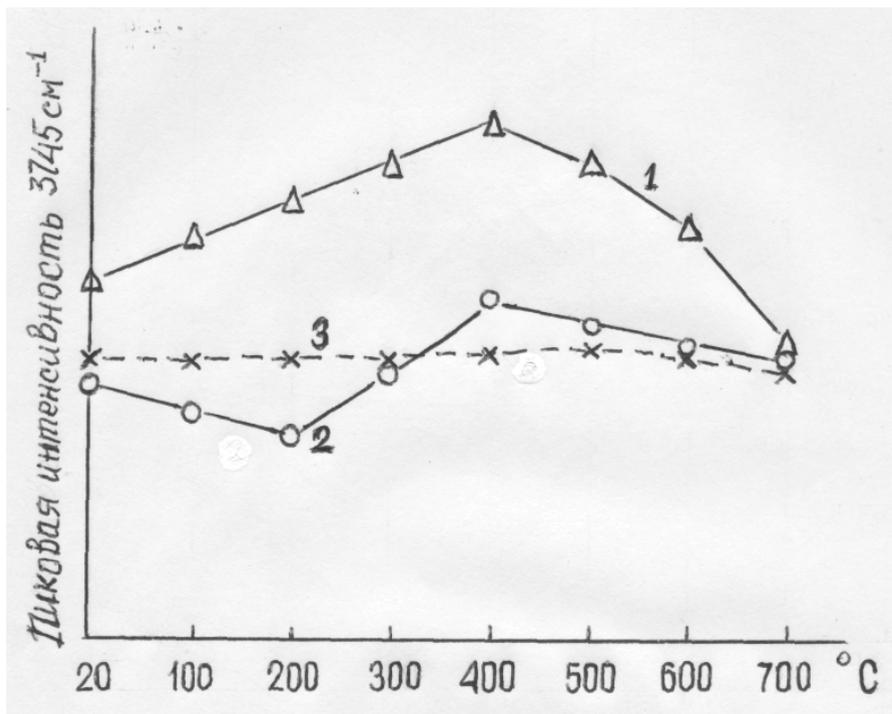


Рис. 22. Изменение интенсивности полосы поглощения 3745 см⁻¹ в зависимости от температуры обработки образцов кремнезёма.

Образец, полученный из силиката натрия: 1 – в щелочной среде; 2 – в кислой среде, 3 – образец получен гидролизом из SiCl₄.

Кроме того, в спектрах щелочного СГ происходит «структурирование» низкочастотной полосы: появляются п.п. 3675, 3635 и 3524 см⁻¹. В спектрах же кислого СГ такого «структурирования» не наблюдается и, кроме того, отсутствует

полоса внутриглобульных гидроксидов 3675 см^{-1} . При $400 \text{ }^\circ\text{C}$ In п.п. 3740 см^{-1} кислого СГ достигает своего максимума и затем очень слабо убывает по мере дальнейшего повышения температуры. Более того, в СГ, полученном в сильно кислой среде (рН ~ 1) гидролизом SiCl_4 , In полосы 3745 см^{-1} остается неизменной до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. В отличие от этого In данной полосы в случае щелочного СГ резко падает.

Все эти различия свидетельствуют о разном устройстве поверхности глобул кислого и щелочного СГ. Как же можно объяснить описанные изменения в ИК-спектрах кислого СГ?

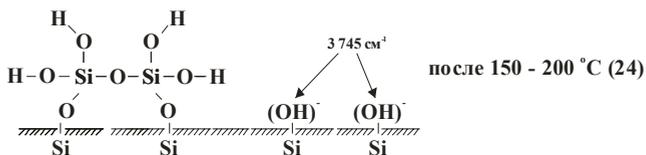
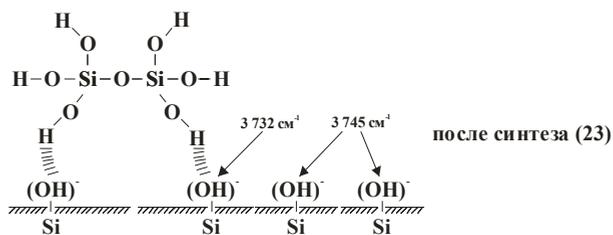
Поскольку синтез СГ в данном случае происходит в кислой среде, то декатионированные силикатные цепочки можно рассматривать как молекулы силоксанов. Известно [159, 160], что силанольная группа молекул силоксанов имеет частоту колебаний $3660\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$. Это как раз соответствует той частоте, которой характеризуются внутриглобулярные гидроксиды в структуре СГ, т.е. группы Si-O-H^+ , возникающие после обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ в процессе водной отмывки в силоксановой цепочке, включаемой в процессе гелеобразования в приповерхностную область глобулы. Мы считаем, что увеличение глобулы происходит путем наслаивания силоксановых цепочек на первичную частицу золя. Олигомеры же, прикрепленные к поверхности глобулы, максимально декатионированы и включают 3-5 и более групп Si-O-H^+ , для них характерны более низкие частоты колебаний $3650\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$.

С другой стороны, известно [1], что область рН 1-4 весьма благоприятна для образования Н-связанных комплексов кремнекислоты. Н-связанные или ассоциированные молекулы силоксанов характеризуются п.п. $\sim 3200\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$ [159, 160]. Кроме того, в спектрах кристаллических поликремневых кислот, имеющих слоистую структуру, также наблюдается интенсивная полоса 3200 см^{-1} , принадлежащая межслоевым Н-связанным гидроксидам [161]. Если провести аналогию слоистых силикатных структур со структурой кислого СГ, то широкую полосу $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к межслоевым Н-связям в структуре СГ. Это свидетельствует о том, что в кислом СГ (высушенном не выше $120 \text{ }^\circ\text{C}$) имеются некоторые слоистоподобные кремнекислородные структуры, которые связаны между собой Н-связями. При $200 \text{ }^\circ\text{C}$ эти Н-связи разрушаются, полоса $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ исчезает. Уменьшение же In п.п. 3740 см^{-1} , отвечающей свободным Si-(OH)^- -группам, может свидетельствовать о перераспределении некоторых поверхностных подвижных элементов структуры. По-видимому, силикатные олигомеры, частично изменяя свое положение, начинают взаимодействовать с Si-(OH)^- -группами.

Создается впечатление, что окончательное формирование глобулы происходит только после просушивания при 150-200 °С, когда между слоистыми частицами олигомеров и между ними и ядром (частицей золя) образуется Si-O-Si связи. Этим процессом объясняется выделение большого количества воды с образцов кислых СГ при их термообработке [9]. Увеличение In полосы 3745 см⁻¹ (рис. 22) в спектре кислого СГ при температуре от 200 до 400 °С, может свидетельствовать о том, что некоторая часть димеров расположилась на поверхности глобулы торцом, и образует Н-связи с анионными Si-(OH)⁻-группами, которые имеют частоту 3732 см⁻¹. Однако в процессе просушивания Н-связи разрушаются как показано на рис. 21 и ионы Si-(OH)⁻ с частотой 3732 см⁻¹ исчезают из спектра и остаются только свободные Si-(OH)⁻-группы с частотой 3745 см⁻¹ (рис. 21, кривые 5, 6).

В случае проведения дегидратации на образце кислого СГ, который уже был подвергнут после синтеза просушиванию при 120-150 °С, уменьшения интенсивности полосы 3745 см⁻¹ практически не происходит, поскольку уже произошло уплотнение декатионированных олигомеров с образованием связи Si-O-Si за счет разрушения Н-связей.

В образце СГ, полученном из SiCl₄, протяженные частицы, представляющие собой ассоциированные или Н-связанные слоистые олигомеры, располагаются плашмя на поверхности частицы золя (ядра), через образование Si-O-Si связей и неизменность In полосы 3745 см⁻¹ может свидетельствовать об отсутствии олигомеров, образующих с Si-(OH)⁻-группами Н-связи, т.е. нет олигомеров расположенных торцом к поверхности глобулы (схемы 23, 24).



Отметим, что In полосы 3745 см^{-1} от 400 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектрах кислых СГ практически не изменяется в отличие от сильного убывания в случае щелочного СГ. Этот факт можно объяснить тем, что количество Si-(OH)⁻-групп на поверхности кислых образцов гораздо меньше, чем на щелочных. В то же время расстояния между Si-(OH)⁻-группами на кислых СГ должны быть больше, потому для их удаления требуется затратить гораздо больше энергии, чем в случае щелочных СГ.

8.3 Макроструктура щелочного и кислого силикагеля.

Макроструктура гидрогеля формируется из первичных глобул. Ранее считалось [1], что такое взаимодействие осуществляется за счет дисперсионных сил, однако трудно было объяснить большую прочность связи между глобулами. При достижении определенного размера глобулы силикагеля объединяются друг с другом. Мы считаем, что вероятнее всего взаимодействие между глобулами осуществляется через димер с образованием силоксановых связей. По [1] число соседних глобул, окружающих центральную глобулу, в среднем равно 3-4. Образуется пространственный трехмерный каркас, который представляет собой макроструктуру СГ. Пустоты между объединенными глобулами являются пораами.

В щелочном СГ большая часть димеров расположена торцом по отношению к поверхности глобулы и меньшая часть – расположена плашмя. Часть димеров играет роль связующих мостиков между глобулами, а другая часть димеров располагается на поверхности глобулы, находясь внутри пор геля (рис. 23а).

Существенным является то, что димеры, являющиеся мостиками, и димеры, расположенные на поверхности глобул, содержат значительное количество натрия. В мостиках может быть до четырех катионов натрия, а в поверхностных димерах – до пяти. В процессе водной отмывки катионы натрия удаляются и на их месте появляются катионные слабокислотные Si-O-H⁺-группы с полосами поглощения расположенными в диапазоне $3660\text{-}3620 \text{ см}^{-1}$.

На основании проведенных экспериментов и высказанных положений заключаем, что необходимым условием полимеризации СГ при $\text{pH} > 7$ является присутствие кислотно-основной пары, а движущей силой являются ионы (OH)⁻ щелочной среды. Большое количество ионов (OH)⁻ способствует формированию гидрогеля с небольшим временем его образования. Протоны, вносимые в систему, при действии

кислоты на жидкое стекло, выполняют только роль обменных катионов по отношению к силикату натрия, переводя его в кремневую кислоту.

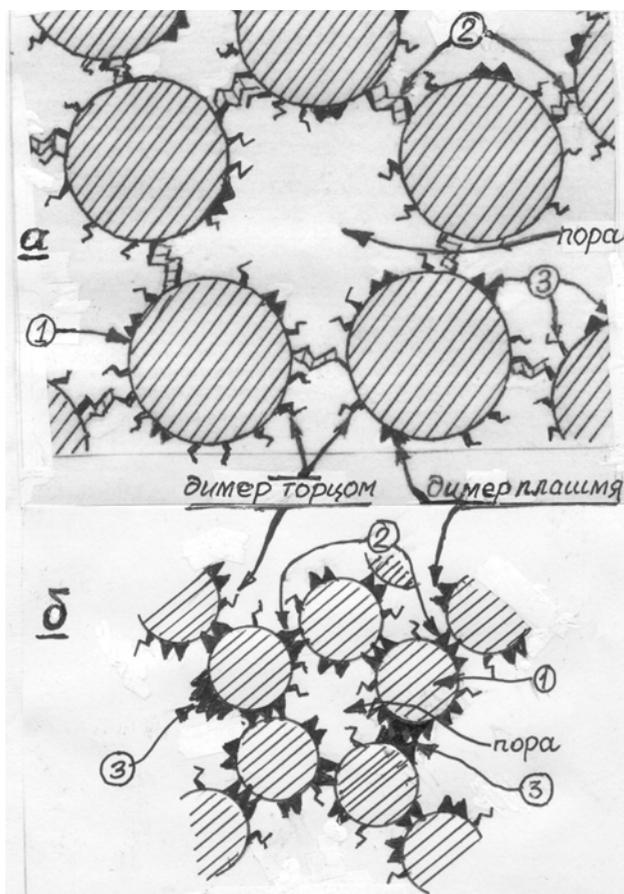


Рис. 23. Фрагмент макромодели силикагеля (двумерное изображение).

а – щелочного:

1 – первичная глобула, 2 – соединительные мостики из димеров, 3 – димеры на поверхности глобул.

б – кислого:

1 – первичная глобула, 2 – соединительные мостики из однослойных димеров, 3 – соединительные мостики из двухслойных димеров.

Модель кислого силикагеля показана на рис. 23б. Глобулы кислого СГ, имея меньший размер, чем щелочного СГ, связаны между собой мостиками, состоящими из однослойных или двухслойных олигомеров кремнекислоты, которые расположены плашмя относительно поверхности глобулы и лишь небольшое количество димеров могут быть расположены торцом.

Необходимым условием для осуществления реакции полимеризации кремнекислоты в кислых средах является наличие кислотно-основной ионной пары. Движущей силой как и в случае щелочного СГ является присутствие ионов $(\text{OH})^-$, но не ионов H^+ . Очень малое количество ионов $(\text{OH})^-$ в кислой среде приводит к затрате весьма большого количества времени (до нескольких суток) для образования гидрогеля. Малое количество связей Si-O-Si между глобулами кислого СГ и большое количество Н-связей придает малую прочность (так называемую «эластичность») макроструктуре геля. Упрочнение структуры происходит только после просушивания гидрогеля при 150-180 °С.

Кислые СГ практически не содержат натрия (после отмывки от солей) и имеют плотную структуру (отсутствуют внутриглобульные ОН-группы). Поэтому они имеют стеклообразный вид и обладают большей механической прочностью, которая обеспечивается многоточечным контактом перешейков и глобул. Силикагели, синтезированные при кислых рН, отличаются небольшим размером глобул, малым объемом пор и большой удельной поверхностью.

Щелочные СГ содержат некоторое количество натрия в структуре (после отмывки от солей), в основном в приповерхностной области. Тщательная водная отмывка способствует замене Na^+ на H^+ и образованию внутриглобулярных групп Si-O-H⁺. По этой причине глобула щелочного СГ является рыхлой и имеет белый цвет, напоминая цвет мела, ибо свет рассеивается на неоднородностях структуры, обусловленных первоначальным присутствием катионов натрия. Низкая прочность макроструктуры щелочных СГ объясняется малым количеством точек контакта между глобулами. Силикагели, синтезированные при щелочных рН, отличаются большим размером глобул, большим объемом пор и малой удельной поверхностью.

8.3.1 Текстуальные характеристики кислого и щелочного СГ.

Рассмотрим макропараметры кислого и щелочного силикагеля.

Было синтезировано шесть образцов СГ при рН от 2,5 до 9,6. Результаты измерений $S_{уд}$, V_n и распределения пор по радиусам (R) для этих образцов приведены в табл. 1.

Полученные данные о текстуре СГ, не прошедших синерезиса, согласуются с результатами [162]. Изотерма адсорбции азота на образце 1 представляет собой классическую изотерму типа I (по классификации Брунауэра), что свидетельствует об узкопористости этого образца. Действительно, как показывает кривая распределения пор по радиусам, поры в нем являются однородными и имеют радиус ~ 10 Å. На образцах 2 и 3 наблюдается тот же тип изотермы, но с небольшим гистерезисом. Эти образцы также являются монопористыми, но поры в них имеют несколько больший размер (табл. 1). Изотермы адсорбции образцов 4-6 относятся к типу IV, причем петля гистерезиса все больше увеличивается в указанном порядке. С увеличением рН растет размер пор, а следовательно, и размер частиц.

Таблица 1. Влияние рН среды на текстуру силикагелей.

Образец	рН среды осаднения	$S_{уд}$, м ² /г	V_n , см ³ /г	R , Å
1	2,5	680	0,32	10
2	4,0	630	0,28	12
3	5,0	580	0,38	14
4	6,0	520	0,82	20
5	8,5	380	0,72	33
6	9,6	248	0,54	42

На рис. 24 показана зависимость V_n и $S_{уд}$ от величины рН среды осаднения гелей. Пунктиром обозначены участки кривых, взятые из литературы [1, 162, 163]. Общий вид кривых на рис. 24 совпадает с аналогичными зависимостями, полученными в [162].

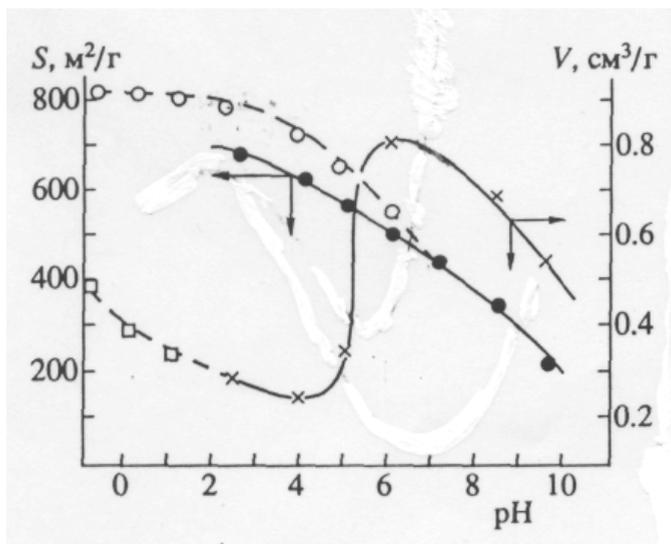


Рис.24. Зависимость удельной поверхности и объема пор силикагелей от pH среды осаждения.

Однако до настоящего времени остается без удовлетворительного объяснения зависимость объема пор от pH среды осаждения.

Основным фактором, определяющим величину $S_{уд}$, является размер частиц. Согласно корпускулярной теории Айлера [1], частицы, образовавшиеся на стадии золя, сохраняют свой размер в структуре геля. Существует подтверждение [162], что величина pH влияет главным образом на размер частиц, который устанавливается еще до того, как начинает формироваться гель. В области pH от -1 до +5 объем пор должен был оставаться более или менее постоянным, потому что средние размеры элементарных частиц в этом диапазоне pH изменяются весьма мало. Однако при самых низких pH объем пор увеличивается до $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как размер частиц геля является наименьшим. Остается неясным, почему слабое уменьшение $S_{уд}$ при pH 4,5-6,0 сопровождается резким возрастанием объема пор $V_{п}$. Не ясны также причины уменьшения объема пор при $\text{pH} > 6$. Ответить на все эти вопросы невозможно без четкого понимания механизма полимеризации кремневой кислоты. Каким же может быть механизм образования частиц золя и затем геля при получении СГ из жидкого силиката натрия?

8.3.2 Механизм образования геля поликремневой кислоты из силиката натрия в диапазоне рН от -1 до +10.

Попытаемся рассмотреть механизм полимеризации и затем деполимеризации кремнезема. Из литературных данных следует, что реакция полимеризации или конденсации кремнекислоты проходит в присутствии катализаторов как ионов $(OH)^-$ так и ионов H^+ . Однако, Пеннер [164] обнаружил, что в области рН от -0,441 до 0,863, где, как известно, скорость реакции пропорциональна концентрации ионов H^+ , энергия активации составляла $\sim 9,5$ ккал/моль, тогда как при рН 4,64, скорость реакции пропорциональна содержанию ионов $(OH)^-$, энергия равнялась 16,1 ккал/моль. Это убедительно подтверждает, что в зависимости от величины рН должны иметь место два совершенно различных механизма полимеризации.

Имеются многочисленные данные о полимеризации силикатов или силикатных частиц [1], а также силоксанов [155], и везде отмечается, что для проведения реакции полимеризации, необходимо присутствие катализатора иона $(OH)^-$. Однако, каков механизм этой реакции автору не удалось обнаружить ни в одной работе (предлагались лишь схемы реакций).

Рассмотрим несколько случаев образования геля в зависимости от рН среды осаждения (таблица 2) опираясь на данные полученные в разделах 8.1.2 и 8.1.3

Таблица 2. Влияние рН среды осаждения на макроструктурные параметры силикагелей.

рН среды осаждения	Размер частиц, Å	$S_{уд}$, м ² /г	V_n , см ³ /г	Тип строения перешейка, его размер (Å)
(-1)-(+3)	10-20	800-650	0,5-0,3	двухслойный олигомер, ~ 8
3-4,5	15-25	600-500	0,3-0,25	однослойный димер-тример, плашмя, $\sim 5,2$
4,5-6,5	30-40	500-480	до 0,82	димер, торцом, ~ 10
6,5-10	50	450-250	0,80-0,50	димер, мономер, $\sim 5,2$

* $S_{уд}$, V_n – усредненные величины из литературных и наших данных

Диапазон рН от -1 до +3 (случай 1). Кислая среда способствует полному удалению натрия из силикатных олигомеров жидкого стекла, т.е. образованию катионных гидроксидов $Si-O-H^+$. Известно [155], что в кислой среде декатионированные олигомеры увеличивают свою длину, образуя димеры, тримеры и большие по размеру циклические разновидности – тетра-, пента- и другие высшие олигомеры. В

сильнокислой среде, особенно при $\text{pH} = 1-4$, высшие олигомеры, обладающие катионными гидроксиллами, легко образуют ассоциаты с помощью Н-связей [1]. Могут образовываться двух-, трех- и более слойные ассоциаты (n -слойные олигомеры).

Силикатный n -слойный олигомер можно себе представить как частицу, имеющую общий положительный заряд, что обусловлено наличием большого количества протонизированных групп Si-O-H^+ , обладающих положительными зарядами. Имея такие группы, n -слойный олигомер будет взаимодействовать с анионными группами поверхности первичных частиц (п.ч.) золя Si-(OH)^- , имевшимися изначально в жидком стекле, сначала через Н-связи, а затем под действием катализаторов полимеризации – анионов $(\text{OH})^-$, Cl^- , F^- , SO_4^{2-} и др. – с их противоионами с образованием связи Si-O-Si . За счет наслаивания n -слойных олигомеров на п. ч. кислого золя увеличивается размер частиц последнего (рис. 25а), но весьма ограниченно, т.к. в сильно кислой среде не хватает основных анионов OH^- , инициирующих образование связей Si-O-Si .

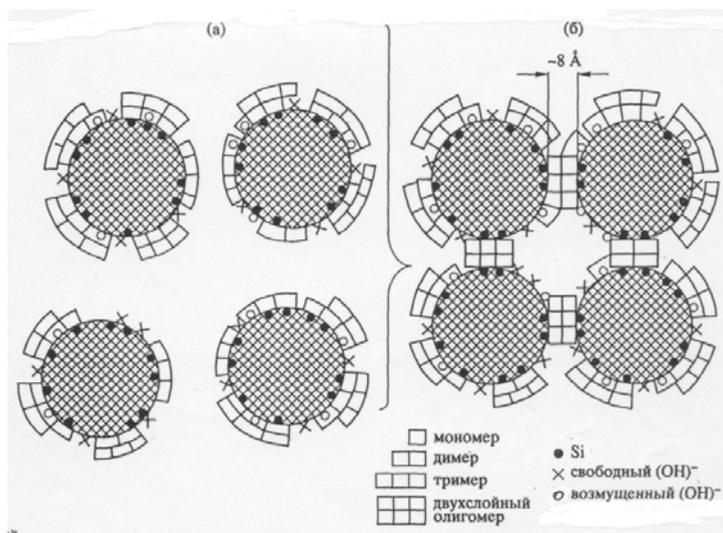


Рис. 25. Схемы строения глобул силикагелей, синтезированных при pH от -1 до +3.

а – микроструктура, б – макроструктура.

При сближении двух таких частиц (рис. 25б) олигомер, уже принадлежащий одной частице и имеющий на другой своей стороне аналогичные катионные группы Si-O-H^+ , может образовать связь с другой п. ч. исходного золя по механизму, описанному выше. Со временем все имеющиеся частицы окажутся связанными между собой. Так образуется гель. Из-за малого количества в растворе катализаторов полимеризации – ионов OH^- (при $\text{pH} \sim 2,5$ количество этих ионов составляет $10^{-11} - 10^{-12}$ г-молекула/л) – время гелеобразования значительно увеличивается (до нескольких суток).

На рис. 25а, б представлена формальная схема увеличения размера частиц золя и образования геля. Видно, что двухслойный олигомер, являющийся перешейком между частицами с размером 15-25 Å, имеет значительную величину ($\sim 8-10$ Å). Известно, что $S_{\text{уд}}$ зависит от размера первичных частиц (глобул). Однако прямой зависимости объема пор $V_{\text{п}}$ от размера частиц не обнаружено, она имеет сложный характер, показанный на рис. 24 и в работах [1, 162]. По нашему мнению, величина $V_{\text{п}}$ должна зависеть главным образом от размеров перешейков, соединяющих глобулы. В правильности этого заключения убедимся ниже.

Из-за геометрического несоответствия расположения всех групп Si-O-H^+ n -слойных олигомеров центрам анионного типа Si-(OH)^- на поверхности п. ч. золя эти олигомеры могут образовывать лишь часть связей Si-O-Si с поверхностью (не менее двух, как показало модельное рассмотрение). Другая же часть групп Si-O-H^+ вызывает только возмущение близко расположенных групп Si-(OH)^- . Поэтому в спектре кислого СГ п. п. 3745 см^{-1} свободных анионов Si-(OH)^- имеет небольшую интенсивность. В результате высушивания кислого СГ при температурах до $150-200$ °С происходит разрушение Н-связей между слоями олигомеров (исчезает п. п. 3300 см^{-1}), и на их месте образуются прочные связи Si-O-Si , что соответствует уплотнению поверхностного силикатного слоя, возможно с некоторыми смещениями. Последнее, в свою очередь, приводит к возмущению бывших свободных групп Si-(OH)^- . Это сопровождается дальнейшим уменьшением интенсивности полосы поглощения 3745 см^{-1} , что видно из рис. 22. На основании изложенного, мы считаем, что по такому механизму происходит наслаивание и уплотнение n -слойных олигомеров и формирование глобул СГ, синтезированных в кислой среде.

Диапазон pH от 3 до 4,5 (случай 2). По мере ослабления кислотности среды степень ассоциации олигомеров, а также размер самих олигомеров уменьшается [1, 155]. Мы предполагаем, что при указанных pH в растворе присутствуют

преимущественно однослойные олигомеры с максимальной степенью декатионирования. Рассмотрим подробнее механизм взаимодействия однослойных олигомеров с п.ч. золя, на которой расположены анионные группы $\text{Si}-(\text{OH})^-$. Расстояние между этими группами, равное $\sim 5,4 \text{ \AA}$ [152], является геометрическим фактором для силикатных олигомеров, которые наслаиваются на п.ч. золя, т.е. олигомер должен иметь размер $\sim 5,4 \text{ \AA}$ (что как раз соответствует длине димера) или размер, кратный этой величине.

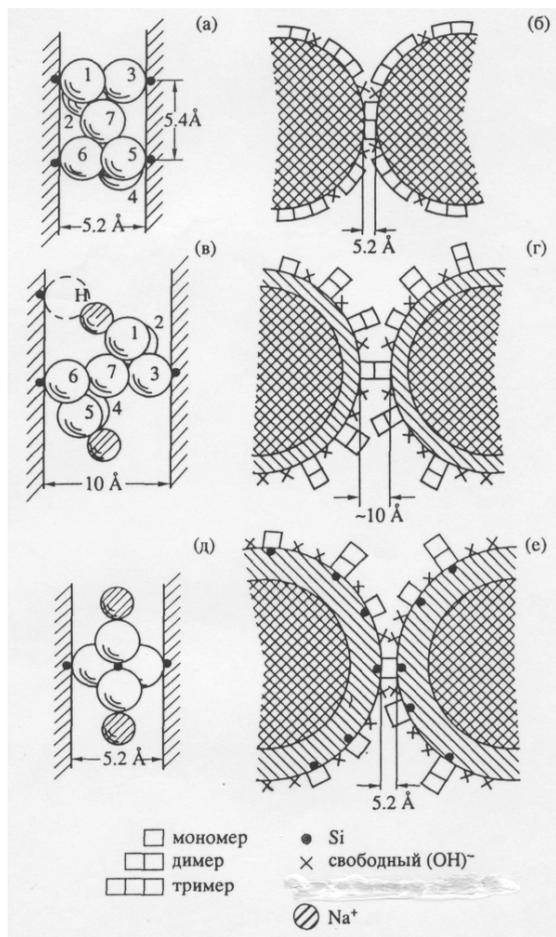


Рис. 26. Модели перешейков синтезированных силикагелей.
 при рН а,б – от 3 до 4,5; в, г – от 4,5 до 6,5; д, е – от 6,5 до 10.

Рассмотрим модель поверхности кристоболита и силикатных олигомеров, изображаемых в виде шаров. Для простоты ограничимся взаимодействием силикатного димера с поверхностью п.ч. золя. Если димер полностью декатионирован, то, хотя в нем имеется шесть групп Si-O-H^+ , он может образовать только две связи, сначала водородные, а затем силосановые, располагаясь боком или плашмя через свои атомы O_1 и O_6 или O_2 и O_6 на поверхности одной первичной частицы (рис. 26а). При приближении другой п.ч. этот же димер аналогичным образом может образовать еще две силосановые связи через атомы O_3 и O_5 или O_3 и O_4 (рис. 26а). Таким образом, димер, располагаясь плашмя между двумя п.ч., связывает их четырьмя силосановыми связями (рис. 26б). Замена димера на тример не вносит принципиальных изменений в механизм присоединения олигомера к п.ч. золя. Количество гидроксил-ионов, служащих катализаторами полимеризации, при таких рН среды значительно возрастает (при рН = 4,5 содержание ионов $(\text{OH})^-$ составляет 10^{-11} - 10^{-9} г-молекула/л, что существенно снижает время гелеобразования). При наличии однослойных перешейков и n -слойных олигомеров, как и в случае 1 (рис 25б), образуется не менее четырех прочных связей Si-O-Si между частицами кислых СГ. Большая прочность кислых СГ отмечена в [1, 9].

Анализ случаев 1 и 2 показывает, что при не сильно отличающихся размерах частиц незначительное уменьшение $S_{\text{уд}}$ сопровождается заметным сокращением объема пор (табл. 1, 2, рис. 24). Это может произойти только за счет изменения размера перешейка. Отсюда очевидно, что $S_{\text{уд}}$ зависит только от размера частицы, а $V_{\text{п}}$ – от размера перешейка. Экспериментально наблюдаемое уменьшение объема пор при мало меняющейся удельной поверхности (при рН от -1 до +4) до сих пор не получало объяснения в литературе [1, 9, 162].

Диапазон рН от 4,5 до 6,5 (случай 3). При переходе в нейтральную область декатионирование силикатных цепочек резко уменьшается. Мы считаем, что при этом в растворе присутствуют еще более короткие олигомеры, чем в случае 2. Чем больше натрия имеется в силосановой цепочке, тем она короче [1, 155].

Вернемся к рассмотрению силикатного димера, тем более, что в данной области рН присутствие димера наиболее вероятно [1]. Чем больше степень декатионирования димера, тем шире возможность его участия в процессе наслаивания на п.ч. золя жидкого стекла, т.е. в увеличении размера частицы. Механизм наслаивания описан выше, а также в [152]. Димеры, содержащие некоторое количество натрия, составляют

приповерхностную область частицы, что показано косой штриховкой на рис. 26г. Сетчатой штриховкой обозначены размеры п.ч. золя жидкого стекла на рис. 25а и б, а с учетом наслоения полностью декатионированных олигомеров – на рис. 26 б,г,е. Если катионы Na^+ расположены около 1, 2, 3, 4 и 5-го атомов кислорода, то возможно образование только одной силоксановой связи – через O_6 и димер будет принадлежать только одной частице (рис. 19а). Этот димер не может быть перешейком, связывающим две частицы.

Если на одном конце димера находятся три группы Si-O-N^+ , а на другом – три катиона Na^+ , то такой димер из-за несоответствия геометрическому расположению Si-(OH)^- -групп поверхности может образовать только одну силоксановую связь, а две оставшиеся Si-O-N^+ -группы образуют Н-связи с близлежащими анионами $(\text{OH})^-$ поверхности. Такой димер также не может служить соединительным перешейком и будет принадлежать только одной частице.

Если же у димера удалены только два катиона Na^+ , но находящиеся на противоположных концах, например у O_6 и O_3 , то такой димер может быть связующим перешейком и будет располагаться между частицами вертикально или почти торцом (рис. 26в). Кроме того, димер окажется ориентированным в азимутальной плоскости благодаря взаимодействию между катионом Na^+ и анионом Si-(OH)^- поверхности частицы (рис. 26в пунктир). Две силоксановые связи образуются через атомы O_6 и O_3 . Такой СГ обладает гораздо более низкой прочностью, чем кислый СГ. Итак, для того, чтобы димер расположился торцом между двумя частицами, необходимо, чтобы на каждом его конце было по крайней мере по одной группе Si-O-N^+ .

В соответствии с рис. 26г, во-первых, размер самой глобулы СГ становится больше, чем в случае 2, поскольку «строительным материалом», служащим для достраивания п.ч., являются силикатные олигомеры с большим содержанием натрия, что способствует формированию более рыхлой внешней области (косая штриховка). В то же время удельная поверхность при этом становится меньше, чем в случае 2. Во-вторых, димер, располагаясь торцом, раздвигает частицы геля на величину, вдвое большую, чем в случае 2, что вызывает резкое увеличение объема пор.

Уменьшение количества связей Si-O-Si между перешейком и глобулой приводит к уменьшению прочности СГ. Увеличение содержания в растворе гидроксил-ионов при переходе от кислых рН к щелочным способствует уменьшению времени гелеобразования [1, 9, 163] (до нескольких секунд).

Диапазон рН от 6,5 до 10 (случай 4). Известно [1, 155], что в щелочной среде в растворе начинают преобладать наиболее короткие олигомеры и в значительной степени мономеры. Однако степень декатионирования олигомеров уменьшается с ростом рН раствора. При осуществлении синтеза СГ в щелочном варианте возникает дефицит протонов. Поэтому полностью декатионированных олигомеров становится гораздо меньше, чем частично декатионированных. Первые из них сразу же расходуются на увеличение размера п.ч. золя, имевшихся в жидком стекле, участвуя в наращивании плотного ядра. Частично же декатионированные олигомеры участвуют во вторичном процессе увеличения размера глобулы, привнося в ее структуру натрий и формируя рыхлую приповерхностную область (косая штриховка на рис. 26е). В дальнейшем при отмывке на месте натрия возникают силанольные группы, характеризующиеся частотой колебаний $3660-3680 \text{ см}^{-1}$, которые принято называть внутриглобулярными.

Последним звеном в формировании первичной глобулы служит натрийсодержащий олигомер с одним катионным гидроксидом. Через этот гидроксил олигомер может образовывать только одну связь Si-O-Si с глобулой. Из четырех рассмотренных случаев именно при $\text{pH} > 7$ формируются наиболее крупные глобулы.

Чем выше рН, тем большее количество мономеров присутствует в растворе [1]. Полностью декатионированный мономер идет на увеличение размера глобулы, судьба же частично декатионированного мономера двойка. При одном варианте, когда мономер имеет три катиона Na^+ , он может расположиться только на поверхности глобулы, образовав с ней связь Si-O-Si. При втором варианте, когда мономер имеет два или один катион Na^+ , он может служить связующим перешейком между двумя частицами (рис. 26 д и е). Этот перешеек имеет две точки контакта с глобулами. Такой СГ должен быть прочным, что и наблюдается на опыте [1, 9].

Известно [1, 9, 162], что чем выше рН среды, тем больше размер глобул. Из предложенной макромодели видно, что с увеличением размера глобул $S_{\text{уд}}$ падает, уменьшается и величина $V_{\text{п}}$, поскольку сокращается размер перешейка.

Описанные модельные представления (рис. 25, 26) позволяют полностью объяснить все особенности строения силикагелей при различных значениях рН среды осаждения. В частности, легко объясняется разная интенсивность п.п. 3740 см^{-1} кислого и щелочного СГ. Из схемы (рис. 25б) видно, что свободных Si-(OH)-групп на поверхности кислого СГ значительно меньше, чем на поверхности щелочного СГ. Видно также, что при кислых рН,

когда олигомеры максимально декатионированы, рост частицы и образование перешейка происходит за счет наслаивания олигомеров на п.ч. золя, т.е. вследствие горизонтальной ориентации олигомеров по отношению к поверхности частицы золя. При щелочных рН степень декатионирования олигомеров резко уменьшается, и рост глобулы происходит двумя путями. Олигомер с большей степенью декатионирования наслаивается на поверхность п.ч. золя, олигомеры же с меньшей степенью декатионирования располагаются по отношению к поверхности глобулы вертикально.

8.3.3 Получение гидрогеля из кремнекислоты.

Рассмотрим механизм образования геля из кремнекислоты. Если золь был получен из кислой среды, то его частицы положительно заряжены. Имеются данные, (И. Г. Борщов, 1869 г.) свидетельствующие о том, что в кислых средах коллоидные частицы имеют не сферическую, а палочковидную или пластинчатую форму. В работе [165] в кислых растворах наблюдалось формирование волокнистых или сетчатых структур. Мы считаем, что эти частицы состоят из силикатных цепочек, имеющих катионные гидроксилы с протонизированными ОН-группами, которыми и обусловлен положительный заряд частичек золя.

Зависимость времени устойчивости зольей или времени образования гелей от величины рН показано в общем виде на рис. 27 (I), взятом из [1].

Кривая ABC характеризует поведение кремнезоля при отсутствии в системе солей. Наибольшее время гелеобразования наблюдается примерно при рН = 1,5-3, тогда как наименьшее время образования геля наблюдается в области рН = 5-6. Выше рН = ~7 гель вообще не образуется, так как в этом случае, как отмечает Айлер, частицы кремнезема заряжаются, и происходит только лишь их рост.

Кривая DEF отражает поведение кремнезема, когда в системе присутствуют электролиты, такие как NaCl или Na₂SO₄, с концентрацией выше 0,2-0,3 н. Как отмечал Айлер, присутствие соли вызывает понижение заряда на поверхности частиц. При низких рН и концентрация ионов водорода, и присутствие солей оказывают очень небольшое влияние на процесс образования геля из зольей. В нейтральной среде наиболее быстрый процесс образования геля наблюдается в случае присутствия соли (область E).

Айлер [1] отмечает, что коллоидная форма кремнезема является носителем заряда. В связи с этим логично рассмотреть вопрос о природе зарядов на частицах силикатного золя.

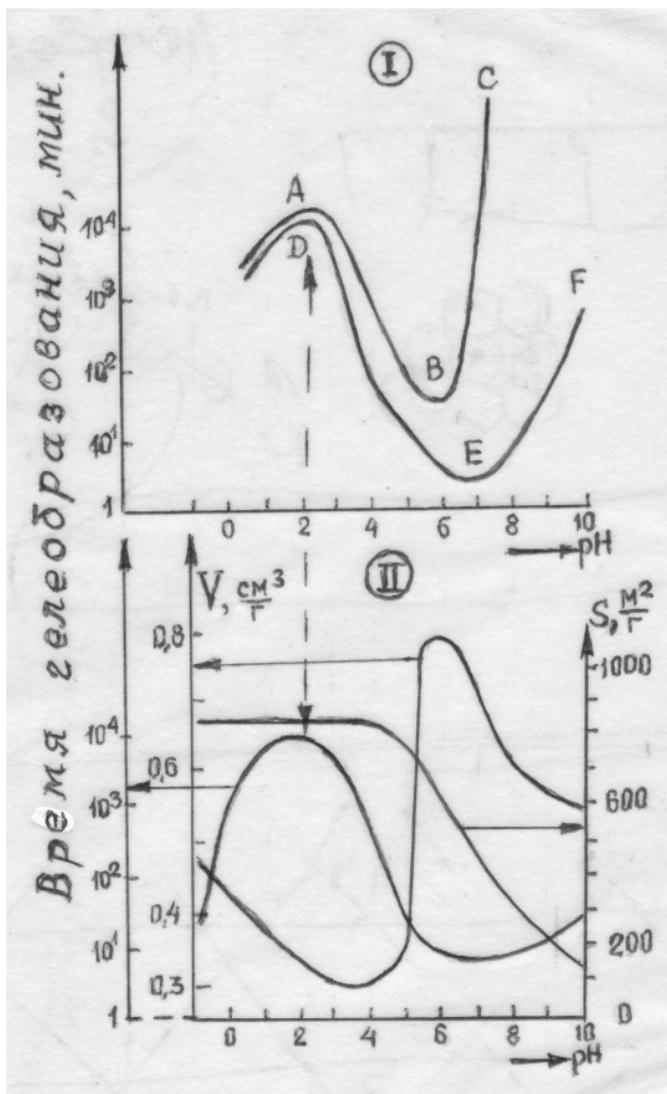


Рис. 27. Зависимость образования и устойчивости геля от значения pH.

- I – влияние pH раствора на процесс гелеобразования кремнезема из кремнекислоты в отсутствие (кривая ABC) и в присутствии (кривая DEF) солей натрия по Айлеру [1];
 II – влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема из силиката натрия по Оккерсе [162].

Из литературных данных известно, что частицы золя, полученные при $\text{pH} > 2$, несут отрицательный заряд, а частицы золя, полученные при $\text{pH} < 2$, несут положительный заряд. При $\text{pH} \approx 2$ на частицах кремнезема заряда нет, это так называемая изоэлектрическая точка.

Выше мы отмечали, что на поверхности частиц золя, полученного из силиката натрия, имеются гидроксильные группы, которые в ИК-спектре регистрируются полосой 3750 см^{-1} . В разделе 6 была дана интерпретация этой полосы, а именно, что она принадлежит анионным $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группам, которыми и обусловлен отрицательный заряд всей частицы.

Представляло интерес проследить имеются ли такие $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группы на золе кремнезема, полученного в сильно кислой среде. Для этого нами был получен образец кремнезема путем гидролиза SiCl_4 ($\text{pH} \approx 1$). В спектрах такого образца присутствует полоса 3750 см^{-1} средней интенсивности и широкая очень интенсивная полоса 3200 см^{-1} . Первая полоса принадлежит $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группам, а вторая – межслоевым Н-связям между олигомерами кремнезема. Электрофоретические измерения показали, что частицы такого золя несут положительный заряд. Несмотря на то, что на поверхности частиц имеются анионные $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группы, которые ответственны за отрицательный заряд, однако общий измеренный заряд на частице имеет положительный знак.

Объяснение этого экспериментального факта может быть следующим. Широкая интенсивная полоса 3200 см^{-1} принадлежит катионным гидроксилам димеров (олигомеров) взаимодействующих между собой через Н-связи. Это свидетельствует о том, что имеются *n*-слойные комплексы, по всей видимости, протяженные. Эти комплексы тоже через Н-связи взаимодействуют с $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группами поверхности частицы. При этом в ИК-спектре таких образцов наблюдаются две полосы поглощения 3745 и 3735 см^{-1} . Первая принадлежит свободным анионным $\text{Si}(\text{OH})^-$ -группам, а вторая таким же гидроксилам, но образовавшим Н-связь с катионными гидроксильными олигомерами по схеме 23.

Полоса 3735 см^{-1} исчезает из спектра при $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. когда разрушаются Н-связи и на их месте образуются связи Si-O-Si. Катионные гидроксилы, имея положительный заряд, могут обеспечить положительный заряд всей частице. Мы видим, что на поверхности частицы есть носители отрицательного заряда, а общий заряд частицы все же положительный. Это возможно только в том случае, когда количество положительных зарядов больше, чем отрицательных.

Отсюда следует, что на частицах золя, полученных в сильно кислой среде, олигомеров, имеющих кислотные катионные Si-O-H^+ -группы, больше, чем анионных Si-(OH)^- -групп, с отрицательным зарядом.

Далее заключаем, что и на частицах золя, полученных в щелочной среде, кроме анионных Si-(OH)^- -групп, обуславливающих отрицательный заряд, присутствуют также димеры, имеющие положительный заряд на катионных Si-O-H^+ -группах, однако количество последних меньше, чем носителей отрицательного заряда. Это хорошо видно на модели глобулы силикагеля (рис.15). Сравнение интенсивности полосы 3750 см^{-1} , принадлежащей анионным Si-(OH)^- -группам, в спектрах кислого и щелочного геля, свидетельствует о большем количестве Si-(OH)^- -групп в щелочном геле. Заметим, что в щелочной среде образование Н-связей невозможно, поэтому димеры с катионными гидроксилами с частотой колебаний $3630\text{-}3660 \text{ см}^{-1}$ будут находиться на поверхности частицы на расстояниях больших 3 \AA от свободных Si-(OH)^- -групп, что делает невозможным образование с ними Н-связей.

И последнее, в области нулевого заряда при $\text{pH} = \sim 2$ на поверхности частицы золя будет находиться равное количество анионных Si-(OH)^- -групп и катионных Si-O-H^+ -групп (рис. 28).

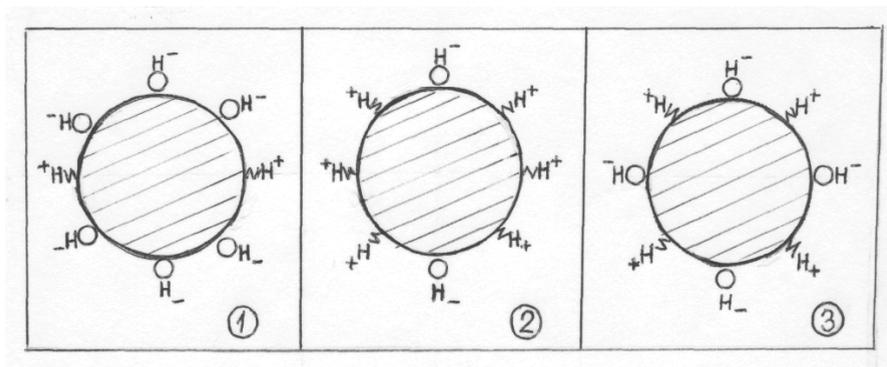


Рис. 28. Схема, поясняющая происхождение зарядов на частицах золя.

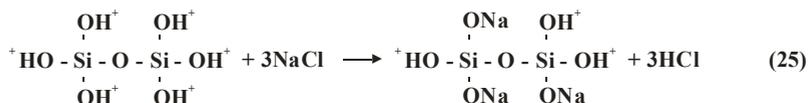
- 1 – щелочной золь-отрицательный заряд,
- 2 – кислый золь-положительный заряд,
- 3 – изоэлектрическая точка-нулевой заряд.

В коллоидной химии считается, что наличие зарядов на частицах золя не позволяет одной частице приблизиться к

другой частице и поэтому не происходит их соединение, т.е. гель не образуется. Однако если посмотреть на график зависимости времени застудневания геля от заряда на частице золя (рис. 27), то видно, что частицы с нулевым зарядом (при pH = 2-3) образуют гель при максимальном времени, через 7 суток, по сравнению с заряженными положительным и отрицательным состоянием частиц золя, хотя должно быть наоборот, а именно, если на частицах нет заряда, то они должны быстро и беспрепятственно взаимодействовать между собой, образуя гель, чего не наблюдается в эксперименте. Следовательно, нельзя придавать решающего значения зарядам на частицах при рассмотрении вопроса о гелеобразовании.

Нами на один рисунок 27 сведены зависимости времени образования гелей от pH среды для чистой кремнекислоты (I) и для жидкого стекла (II). Из сравнения видно, что график времени гелеобразования практически один и тот же, что для кремнекислоты + NaCl, что для силиката натрия + кислота.

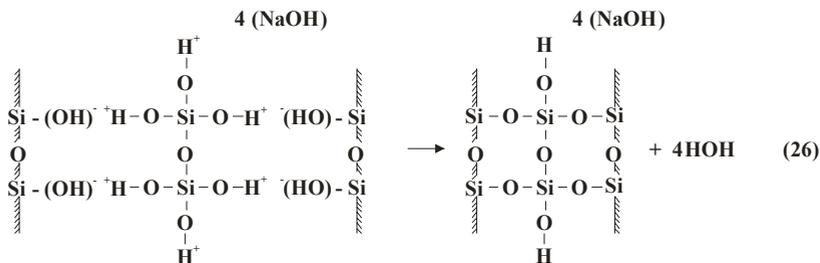
Действительно, после добавления к кремнекислоте солей натрия, в растворе кроме диссоциации, например, NaCl, происходит диссоциация кремнекислоты. Далее при достаточно большой концентрации соли (0,2-0,3 н.) происходит ионный обмен по схеме 25.



В результате образовался димер частично катионированный (содержит катионы натрия) и частично декатионированный (содержит ионы водорода), а это есть не что иное, как частично декатионированный димер силиката натрия. Такой димер, как отмечалось выше, кроме присоединения к поверхности частицы через Si-O-H⁺-группу, может выполнять функцию соединительного мостика между соседними глобулами, т.е. происходит образование истинного геля. В связи с этим, по причине присутствия частично декатионированных димеров, время гелеобразования в этом случае будет наименьшим. В интервале pH = 6-7 происходит взаимодействие между глобулами через димеры, которые имеют такое количество натрия (2-4 Na⁺) и такое их расположение (симметричное), что димер располагается торцом к поверхностям двух частиц, в связи с чем объем пор геля резко возрастает (рис. 27II), размер частиц увеличивается, а S_{уд} падает.

Мы считаем, что для случая кремнекислоты в диапазоне $\text{pH} = 2-5$ добавление солей натрия не влияет на время гелеобразования потому, что количество катионов натрия мало по сравнению с количеством протонов в растворе и в олигомерах. При величинах $\text{pH} = 2-5$ количество катализаторов полимеризации ионов OH^- еще относительно мало, поэтому время гелеобразования достаточно большое.

Для чистой кремнекислоты наименьшее время гелеобразования наблюдается при $\text{pH} 6$. При этом значении pH в растворе имеется уже достаточное количество ионов $(\text{OH})^-$, с помощью которых происходит реакция полимеризации по уже известной схеме:



При величинах $\text{pH} = 5-6$ скорость процесса полимеризации превышает скорость процесса деполимеризации или растворения, поэтому еще возможно образование геля. Однако как только pH раствора становится больше 6 скорость растворения начинает преобладать над скоростью полимеризации из-за значительного увеличения количества ионов $(\text{OH})^-$, а при $\text{pH} = 7$ и выше начинается процесс интенсивного растворения декатионированных димеров (олигомеров).

Заметим, что в противоположность декатионированному димеру (олигомеру), димер, имеющий катионы натрия, не будет подвергаться растворению ни в воде, ни в щелочи. Механизм растворения или деполимеризации кремнезема в воде и в щелочи детально будет изложен в следующем разделе.

Итак, при формировании геля из чистой кремнекислоты при $\text{pH} \geq 7$, в первую очередь растворяются перешейки и эти силикатные олигомеры наслаиваются на частицы золя, увеличивая их размер. При этом происходит одновременно два процесса: деполимеризация (растворение) и полимеризация (наслоение с увеличением размера глобулы). Эти реакции происходят в присутствии ионной пары катализатора (Na^+OH^- , NH_4^+OH^- и др.), но первоначальной движущей силой являются ионы $(\text{OH})^-$. Чем больше pH среды, т.е. чем больше ионов $(\text{OH})^-$, тем быстрее идет растворение, тем в большей мере скорость

деполимеризации будет превалировать над скоростью полимеризации, в противном случае должен образоваться гель, а этого не происходит. Механизм увеличения размера (наслоения) глобулы уже был описан.

Из сказанного можно сделать некоторые выводы. При формировании геля в кислой области рН от 7 до 2 одновременно происходят два процесса:

- ион $(\text{OH})^-$ работает как катализатор полимеризации с образованием Si-O-Si связей, но так как количество ионов $(\text{OH})^-$ очень мало, то количество силоксановых связей так же будет мало, и как следствие время гелеобразования будет весьма большим;
- с помощью большого количества Н-связей происходит образование *n*-слойных димеров, которые опять же через Н-связи взаимодействуют с поверхностью частицы золя, т.е. чем ниже рН, тем больше образуется Н-связей как между димерами, так между последними и частицей силиката.

Таким образом, в области рН = 7-1 будет формироваться смешанная структура, которую формально можно разделить на две части – одна часть имеет связи Si-O-Si, а другая часть имеет Н-связи. При смещении рН от 7 к 1 доля Si-O-Si связей между частицами будет уменьшаться, а доля Н-связей будет возрастать (рис. 29). Этим и объясняется большая лабильность структуры кислого гидрогеля. Окончательное формирование структуры геля, полученного из силиката натрия в кислой области, и геля из чистой кремнекислоты в той же кислой области рН происходит только в процессе термообработки гидрогеля при $T = 150-200\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. когда разрушаются сильные Н-связи и конструкция $\equiv\text{Si-O-H}\cdots\text{OH-Si}\equiv$ переходит в Si-O-Si.

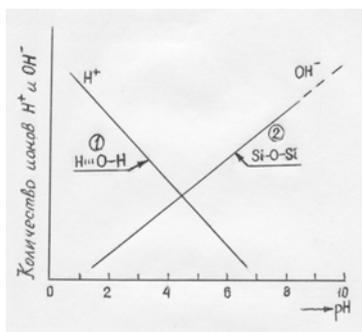


Рис. 29. Зависимость типа связи от величины рН.

1 – водородные связи, 2 – силоксановые связи.

8.4 Механизм растворения кремнезема в воде

Механизм растворения кремнезема в воде, как отмечает Р. Айлер [1], до сего времени не изучен. Существуют представления о том, что процесс растворения требует присутствия катализатора [1]. Под катализатором подразумевается вещество, способное хемосорбироваться на поверхности кремнезема и повышать координационное число (к.ч.) поверхностных атомов кремния более четырех, ослабляя, таким образом, их кислородные связи с лежащими ниже атомами кремния. Гидроксил-ион представляется единственным в своем роде катализатором в щелочных растворах, как и плавиковая кислота - в кислых [1].

В [166] рассмотрены работы, в которых механизм растворения кремнезема под действием HF , H_3PO_4 , кислого ацетилацетона и других веществ, связывается с образованием атома кремния, координированного шестью атомами фтора или кислорода. Однако, как отмечает автор [1], невозможно понять, как происходит растворение стишовита в присутствии гидроксил-иона, в котором атом кремния уже имеет максимальное к.ч., равное шести.

Скорость растворения после быстрого начального периода становится постоянной и для данного вида кремнезема имеет свое значение. Для аморфного кремнезема характерно существование быстрорастворимого внешнего слоя [1].

С позиций развиваемых нами представлений о строении глобул аморфного кремнезема [152, 158] быстрорастворимым внешним слоем являются периферийные (ПРФ) структуры - мономеры, димеры и т.д., расположенные на плотном ядре глобулы, которые приблизительно можно представить как иглы на каштане. Более медленная стадия растворения характерна для плотного ядра глобулы.

Попытаемся на схеме, представленной на рис. 30, рассмотреть механизм растворения аморфного гидратированного кремнезема в воде (рН 7,0). Для осуществления процесса растворения кремнезема необходимо присутствие ионной пары: аниона – OH^- (гидроксил-ион) и катиона – H^+ (протона), которые существуют в чистой воде при рН 7,0 в известных соотношениях. Ион гидроксила OH^- обладает сильноосновными свойствами и характерен тем, что способен присоединять к себе протон от других частиц с образованием молекулы H_2O . С другой стороны, протон, в силу своей специфичности, стремится притянуть к себе электроны, особенно в местах, где имеется повышенная электронная

плотность, например, в двойной связи, или стремится внедриться в эту связь.

Итак, растворение кремнезема в воде происходит в два этапа.

На *первом этапе* происходит растворение периферийных структур – это быстрое растворение. Рассмотрим фрагмент глобулы, на поверхности которой для простоты взят один структурный мономер H_3SiO_4 и одна ионная пара $-1 OH^- - H^+$ (рис. 30 а).

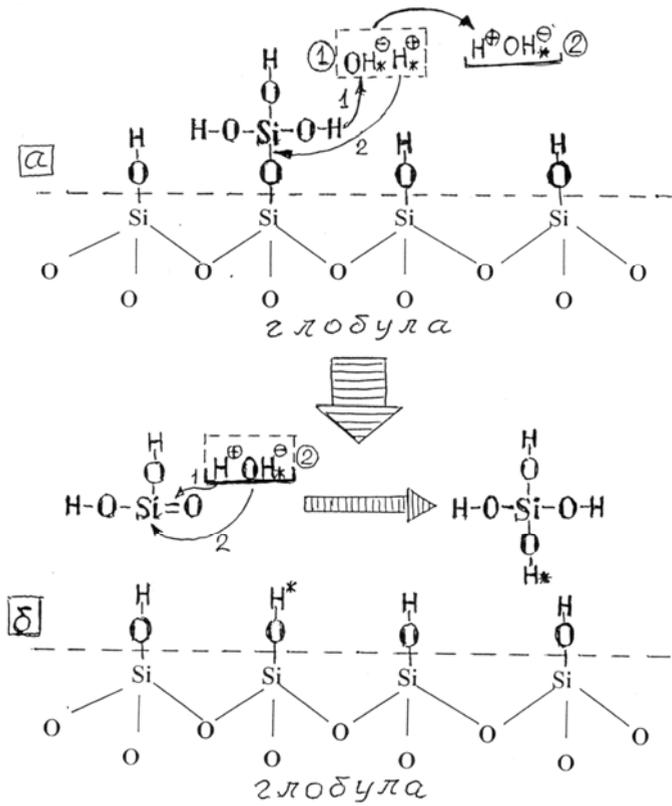


Рис. 30. Схема этапа быстрого растворения кремнезёма в воде.

Происходящий процесс можно условно разделить на две стадии. На первой стадии гидроксил – ион оттягивает от одной из Si-OH групп протон. Молекулы воды окружающей среды благодаря своей полярности, находясь около связи O-H, и выполняя роль «клина», способствуют отторжению протона и его присоединению к иону OH⁻. Образуется молекула воды или

ионная пара -2. В это время в структурном мономере происходит перераспределение электронной плотности в сторону ее увеличения по связи Si-O, прилегающей к поверхности глобулы, либо по связи Si-OH (анализ этих вариантов показывает, что нет никакой разницы в конечном результате, а именно, в получении растворенного мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$).

На второй стадии протон первичной ионной пары -1 атакует связь Si-O повышенной кратности (рис. 30 а), образуя новую Si-OH группу поверхности глобулы, а в раствор переходит неустойчивая молекула H_2SiO_3 (рис. 30 б). Далее протон ионной пары -2 взаимодействует со связью Si=O, образуя Si-OH группу, а анион OH^- взаимодействует с положительно заряженным атомом кремния. В результате образуется свободный мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Рассмотрим *второй этап* растворения кремнезема в воде, когда происходит растворение непосредственно плотного ядра глобулы – медленное растворение. После растворения периферийных структур фрагмент поверхности глобулы схематически представлен на рис. 31а.

Принцип и последовательность взаимодействия ионной пары такие же, как на первом быстром этапе растворения. На первой стадии гидроксил – ион, оттягивая протон от Si-OH группы, с помощью раскливающего действия полярных молекул воды окружающей среды, образует молекулу НОН или ионную пару -2. На второй стадии протон ионной пары атакует связь Si-O повышенной кратности и образует новую Si-OH группу (рис. 31б). Вероятно, что эти условно введенные нами две стадии происходят с минимальным интервалом во времени между ними. Далее протон ионной пары -2 атакует связь Si=O, образуя Si-OH группу, а гидроксил – ион взаимодействует с положительно заряженным атомом кремния с образованием еще одной новой Si-OH группы (рис. 31б, в). Из схем а, б, в видно, что на этой стадии растворения потрачена одна молекула воды. Для продолжения процесса растворения новая ионная пара $[\text{H}^+\text{OH}^-]$ – катализатор, функционирует по вышеописанной схеме, что приводит к увеличению количества гидроксильных групп по схеме рис. 31г, д, е.

Из схемы (рис. 31е) видно, что в ходе происходящих процессов пришли к первому этапу растворения (рис. 30а), т.е. к случаю, когда на поверхности присутствует тетраэдр H_3SiO_4 – структурный мономер, механизм растворения которого приведен выше. В результате взаимодействия с парой $[\text{H}^+\text{OH}^-]$ получаем свободный мономер $\text{Si}(\text{OH})_4$ и фрагмент поверхности глобулы, представленной на рис. 31ж.

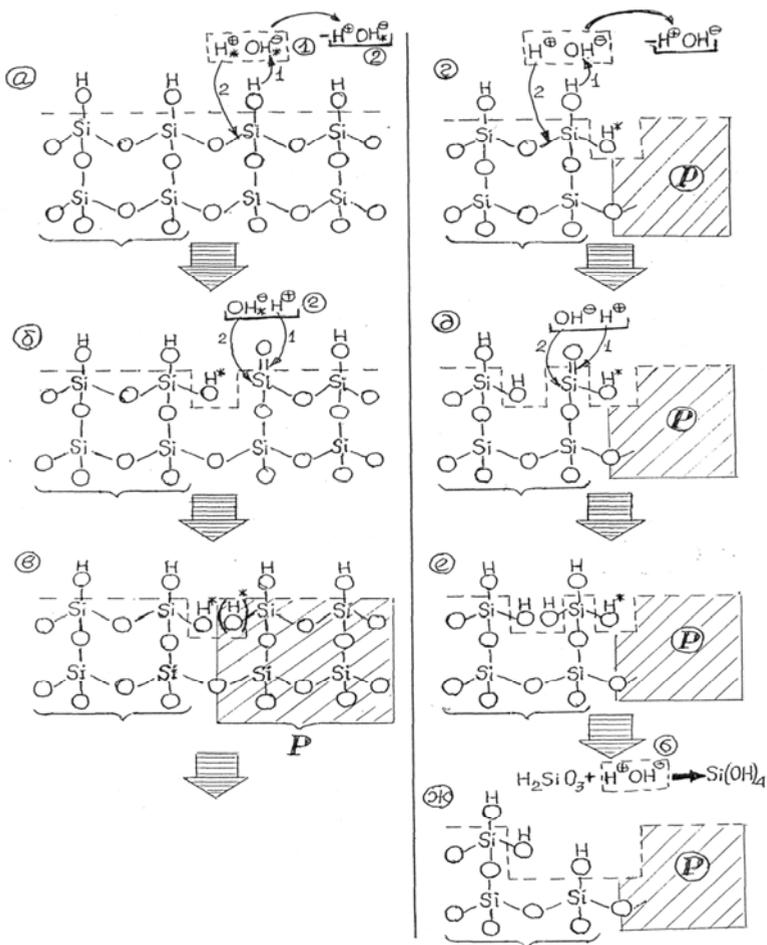


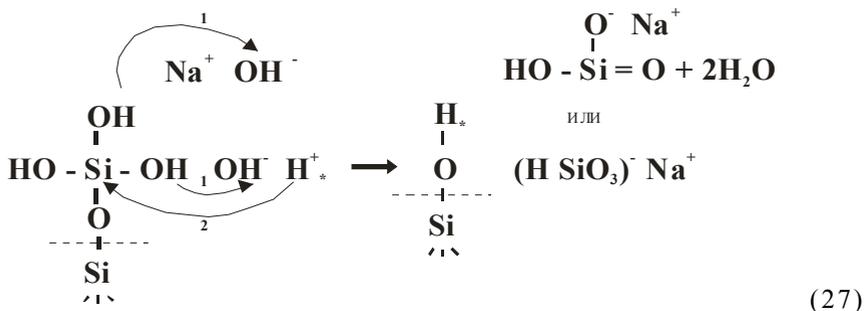
Рис. 31. Схема этапа медленного растворения кремнезёма в воде.

Как отмечает автор [1] различные виды аморфного кремнезема в области нейтрального pH имели одинаковую растворимость, причем растворенной разновидностью почти исключительно была мономерная кислота [167]. Экспериментальные выводы этой работы подтверждаются нашими схемами процесса растворения, представленными на рис. 30 и 31, которые раскрывают сущность механизма растворения кремнезема в воде. Таким образом, инициатором процесса растворения является гидроксил – ион OH^- . Протон

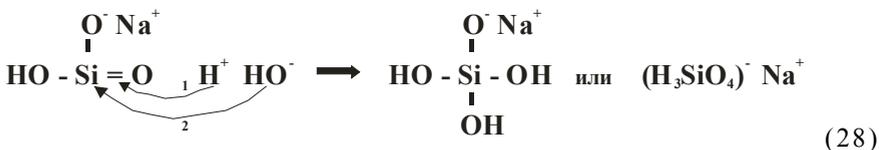
выполняет свою функцию кислоты [2] во вторую очередь, внедряясь в связи с повышенной кратностью и разрывая их.

Анализ механизма растворения кремнезема, изложенного на рис. 30 и 31 привел к пониманию механизма растворения SiO_2 в щелочи.

При увеличении количества гидроксил – ионов OH^- (при повышении pH), что достигается введением в раствор NaOH , NH_4OH и т.д., и уменьшении количества протонов H^+ , процесс растворения происходит по схеме:



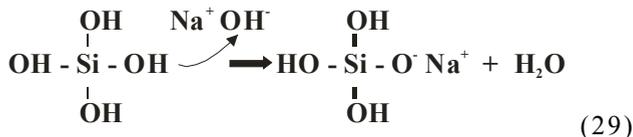
Далее присутствие ионной пары, которая воздействует на $(\text{HSiO}_3)^-$ приводит к образованию $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^- \text{Na}^+$, где ион Na^+ играет роль противоиона (схема 28).



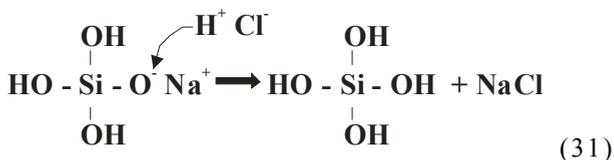
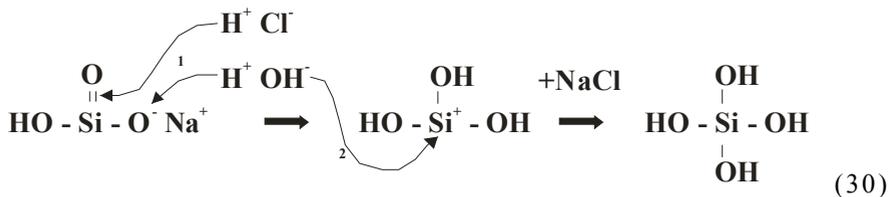
Видно, что в растворе будут находиться силикат – ионы $(\text{HSiO}_3)^-$ и $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$.

Из схем 27 и 28 следует, что растворимость кремнезема будет возрастать при высоких значениях pH из-за образования силикат – ионов, помимо имеющегося в растворе мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$. Уменьшение концентрации H^+ сопровождается увеличением концентрации силикат – ионов, что установлено экспериментами [1].

В щелочных средах возможен еще один вариант образования силикат – иона из мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ по схеме:



В [1] отмечается, что в кислом растворе силикат – ион мгновенно превращается в мономер. В самом деле силикат – ионы образуются в условиях дефицита протонов. Поэтому добавление протонов к силикат – ионам $(\text{HSiO}_3)^-$ и $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$ приводит к образованию мономера по схемам:



где ион Na^+ выполняет роль противоиона.

Из вышеприведенных схем следует, что кроме молекул щелочи или кислоты обязательно в процессе должны присутствовать молекулы H_2O . Они являются поставщиками протонов в случае щелочных растворов и поставщиками гидроксил – ионов в случае кислых растворов.

Итак, в кислой среде, где количество гидроксил – ионов OH^- относительно мало (1-я стадия растворения), растворимость будет низкая, а большое количество протонов H^+ (2-я стадия растворения) должно способствовать высокой скорости образования мономеров $\text{Si}(\text{OH})_4$. Силикат – ионов не должно быть.

Напротив, в щелочной среде, где количество протонов H^+ относительно мало, растворимость должна быть очень высокой за счет образования силикат – ионов, а скорость растворения, т.е. образования мономеров $\text{Si}(\text{OH})_4$ – низкая.

Таким образом, количество растворенного вещества или **растворимость** зависит от количества гидроксил – ионов OH^- (чем больше OH^- , тем больше растворимость), а **скорость**

растворения (т.е. образования $\text{Si}(\text{OH})_4$) имеет прямую зависимость от количества протонов H^+ .

Эти выводы находятся в согласии с экспериментальными данными [1]. Кроме того, в работе [168] отмечалось, что в области рН от 2 до 8 растворимость оставалась практически постоянной, а при более высоких значениях рН быстро возрастала.

Из рассмотрения механизма реакции полимеризации кремнезема следует, что при этом выделяется молекула воды, образующаяся за счет отщепления кислотного и основного гидроксидов от двух участников процесса, при образовании связи Si-O-Si . В противоположность этому, при осуществлении реакции деполимеризации или растворения кремнеземного полимера в воде или щелочи, поглощается молекула воды, которая «расходуется» на восстановление гидроксильных групп на поверхности разрушенного полимера. Этот вывод вселяет уверенность в правильности вышеизложенной концепции о механизме полимеризации.

8.5 Углерод в синтетических силикатах и механизм старения гидрогелей

В серии работ [9, 169-171] изучались вопросы старения силикатных гидрогелей, полученных при разных значениях рН, а также влияние рН промывных вод на формирование структуры силикагелей. Большое внимание было уделено авторами [9, 169-171] гидрогелю, полученному в кислой среде, и последующим изменениям его структуры под действием различных сред. Тем не менее, механизм старения гидрогелей, а также механизм формирования пористости СГ в зависимости от промывки гидрогеля подкисленной, дистиллированной или водопроводной водой остается не ясным по сей день. Нам представлялось логичным, опираясь на наши представления о механизме синтеза СГ, выяснить механизм старения гидрогелей или механизм синерезиса, а также влияния величины рН среды старения гидрогеля SiO_2 на величину удельной поверхности ($S_{уд}$), объема пор ($V_{пор}$) и радиуса пор (R). Под термином «старение» мы понимаем время от образования гидрогеля до получения ксерогеля, т.е. время синерезиса гидрогеля.

Силикагель готовили осаждением из растворов жидкого стекла (силикатный модуль 2,7) с добавлением 1,0 - 1,2N серной кислоты при рН = 8,2. Осаждение проводили путем приема шариков гидрогеля в воду, затем отмывка от солей дистиллированной водой в течение 5 часов и далее (без старения) сушка при 120 °С. Так был приготовлен образец №1.

Последующие образцы после отмывки водой подвергались старению в течение 24 часов:

- образец №2 - в щелочной среде (NH_4OH) при $\text{pH}=11,7$
 - образец №3 - в кислой среде (CH_3COOH) при $\text{pH}=2,5$
- и затем промывались дистиллированной водой и сушились при 120°C . Образец СГ № 4, получен гидролизом SiCl_4 при $\text{pH} = 1,0$ и промыт дистиллированной водой.

В таблице 3 приведены структурные характеристики образцов силикатов, полученных и обработанных при разных условиях.

Таблица 3. Структурные параметры ксерогелей в зависимости от условий их получения и старения

№№	Условия синтеза	Условия обработки при старении	$S_{уд}$ м ² /г	$V_{пор}$ см ³ /г	$R_{пор}$ Å*
1	pH = 8,2	-	401	0,77	33; 10 – малое кол-во
2		NH_4OH , 24 ч, pH = 11,7	395	0,84	33; 36; 40
3		CH_3COOH , 24 ч, pH = 2,5	658	0,65	21; 10 – малое кол-во
4	pH = 1,0	-	695	0,32	10

*Кривые распределения пор по радиусам смотри на рис. 32.

Из таблицы 3 видно, что величины адсорбционно-структурных параметров $S_{уд}$ и $V_{пор}$ для щелочного (№1) и кислого (№4) образцов соответствуют литературным данным [1, 9]. Из рис. 32 следует, что кислый СГ является тонкопористым, о чем свидетельствует узкий интенсивный пик с максимумом $R_0 = 10\text{Å}$. Щелочной СГ имеет достаточно широкий пик с максимумом $R_1^* = 33\text{Å}$ и небольшой пик с максимумом $R_0 = 10\text{Å}$, свидетельствующий о небольшом количестве малых пор в этом образце.

Старение этих образцов в дистиллированной воде в течение 24 часов не меняет их распределение пор по радиусам, что согласуется с [9, 169-171].

Старение в щелочной среде

Из таблицы 3 видно, что для образца № 2 $S_{уд}$ изменилась незначительно, а $V_{пор}$ увеличился с 0,77 до 0,84 см³/г по сравнению с образцом № 1. Из кривых распределения пор по радиусам (рис. 32 кр. 2) видно, что появились три узких пика, которые характеризуют поры с $R_1 = 33\text{Å}$, $R_2 = 36\text{Å}$ и $R_3 = 40\text{Å}$. Малая ширина пиков, в отличие от широкого пика с $R_1^* = 33\text{Å}$ у образца №1, свидетельствует о значительной однородности по размерам трех типов частиц, образующих эти поры. Микропоры с $R_0 = 10\text{Å}$ исчезли полностью.

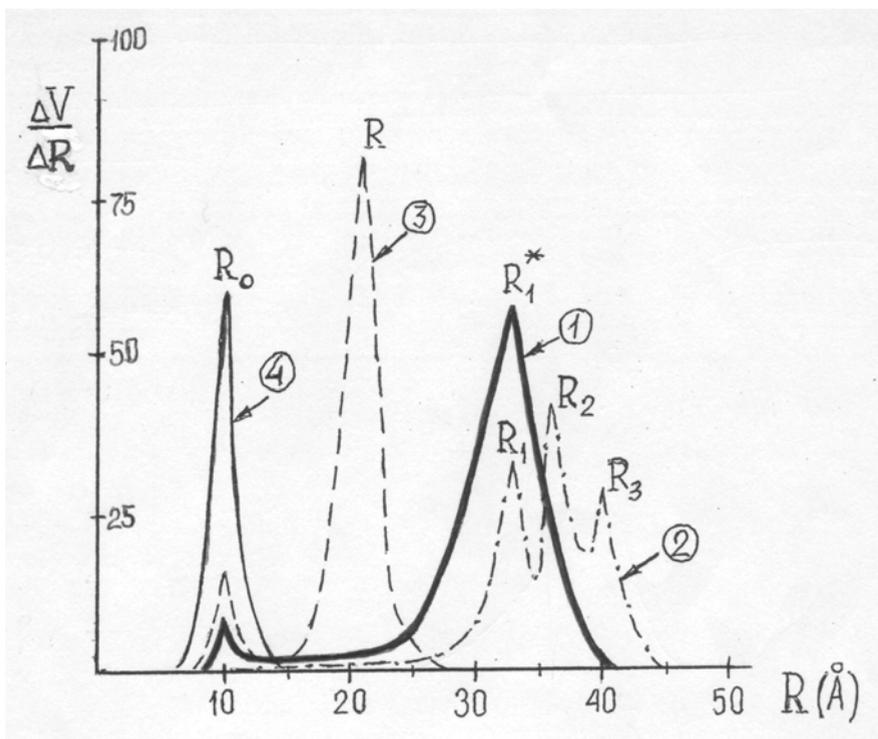


Рис. 32. Кривые распределения пор по радиусам для образцов №№ 1-4 (номера образцов соответствуют образцам табл. 3)

Кроме того, из сравнения кривых 1 и 2, можно предположить, что глобулы, образующие поры с $R_1^* = 33 \text{ \AA}$ (кр. 1), частично разрушились, а из этих «осколков» и малых частиц, образующих поры с $R_0 = 10 \text{ \AA}$, сформировались две новые системы однородных частиц, которые и образуют поры с R_2 и R_3 .

Практически неизменившаяся величина $S_{уд}$ образцов №1 и №2 может быть объяснена тем, что размер частиц, определяющий $S_{уд}$, в среднем не изменился. В разделе 8 была предложена новая модель строения СГ и высказано положение о том, что глобулы соединяются между собой перешейками, представляющими собой силикатные цепочки из тетраэдров $(\text{SiO}_4)_n$, где $n=1,2,3$. Было показано, что объем пор, определяется размером («толщиной») соединительного перешейка.

Опираясь на эти данные, заключаем, что при старении образца № 2 в щелочной среде происходит увеличение размера перешейка между глобулами. Причины увеличения перешейков в процессе старения гидрогеля будут обсуждены ниже.

Старение в кислой среде

Как видно из таблицы 3 образец №3 имеет значительно большую $S_{уд}$ и меньший $V_{пор}$ чем образец № 1. Вместо пор $R_1^* = 33 \text{ \AA}$ (широкий пик) появились поры с $R = 21 \text{ \AA}$ (узкий интенсивный пик) и вдвое увеличилось количество пор с $R_0 = 10 \text{ \AA}$ (рис. 32, кр. 3). Из этого следует, что в процессе кислотной обработки образовались более мелкие частицы и более однородные, чем в образце №1. Увеличилось и количество самых малых частиц, образующих поры с $R_0 = 10 \text{ \AA}$.

Другими словами, выдерживание щелочного образца гидрогеля № 1 в кислоте приводит к его измельчению, т.е. от крупных глобул отделяются небольшие фрагменты. Далее «уменьшенные» глобулы и малые силикатные фрагменты в процессе промывки от кислоты водой (которая является щелочью по отношению к кислоте) под действием ионов $(OH)^-$ воды объединяются, образуя макроструктуру, по механизму полимеризации (конденсации) [1, 152, 158]. Образуется структура, имеющая два размера частиц и, следовательно, два размера пор с $R = 21 \text{ \AA}$ и $R_0 = 10 \text{ \AA}$.

Известно, что растворение силикатов в кислотах не происходит [172]. Однако возникает вопрос - под действием каких сил происходит измельчение частиц в кислой среде? С целью выяснения этого и некоторых других вопросов нами было проведено изучение элементного состава образцов СГ методами РФЭС и химического микроанализа.

Обнаружение углерода в силикатах.

Был изучен элементный состав образцов № 1-4 (табл. 3). Номера образцов в табл. 4 совпадают с номерами образцов в табл. 3.

Из таблицы 4 видно, что поверхность всех образцов имеет отношение $O/Si > 2,0$, т.е. стехиометрия кварца $O/Si = 2,0$ не выполняется. В [152, 158] нами было дано объяснение этому факту, а именно, что на поверхности глобулы имеются периферийные цепочечные силикатные структуры, для которых характерно отношение $O/Si > 2,0$ и часть из которых играет роль соединительных мостиков или перешейков между глобулами. Особый интерес в данном случае представляет обнаружение углерода в образцах СГ.

Таблица 4. Элементный состав поверхности и объема образцов силикагелей

№№ обр.	Атомные отношения			
	РФЭС (поверхность)			Хим. анализ (объем)
	O/Si	Na/Si	C/Si	
1	2,36	0,041	0,076	0,005
2	2,39	0,018	0,102	0,009
3	2,28	0,004	0,001	0,000
4	2,18	0,000	0,000	0,000

Из сравнения данных химического анализа (показывающих общее количество углерода в образце) и данных, полученных методом РФЭС (показывающих количество углерода в приповерхностном слое) следует, что на поверхности находится значительно большее количество углерода, чем в среднем по всему объему.

В образце №2, который подвергался щелочной обработке, величина C/Si возрастает по отношению к образцу №1 (таблица 4). В образце №3, который подвергался кислотной обработке, величина отношения C/Si по данным РФЭС очень незначительная. Химический анализ в этом образце показал отсутствие углерода.

Для проверки и подтверждения этих результатов в таблице 5 приведены данные химического анализа десяти образцов по определению углерода по методике [173-175].

Таблица 5. Количество углерода в образцах силикатов по данным химического анализа

№ обр.	Способ приготовления образца	Углерод, % ат.
1	Щелочной	0,005
2	Обр. № 1 после обработки щелочью	0,009
3	Обр. № 1 после обработки кислотой	0,000
4	Кислый	0,000
5	Карбонатный СГ (КСГ)	0,019
6	КСГ обработан HCl	0,000
7	Цеолит А	0,010
8	Цеолит Y	0,014
9	Цеолит ЦВМ (типа ZSM)	0,017
10	Полисиликат натрия	0,016

Из данных таблиц 3-5 видно, что у образцов, полученных или обработанных в щелочных средах, в структуре

присутствует углерод. У образцов же, полученных или обработанных в кислых средах, углерода в структуре нет.

Подтверждением сделанному выводу является присутствие углерода в образцах, синтезированных в высокощелочных средах - цеолитах типа А и Y, высококремнеземном цеолите ЦВМ (типа ZSM-5) и полисиликате натрия (образцы №№ 7-10 таблица 5).

Из данных таблиц 4 и 5 можно заключить, что, во-первых, гидрогель кремнезема обогащается углеродом на стадии старения в щелочной среде и, во-вторых, основное количество углерода содержится в приповерхностных слоях глобул.

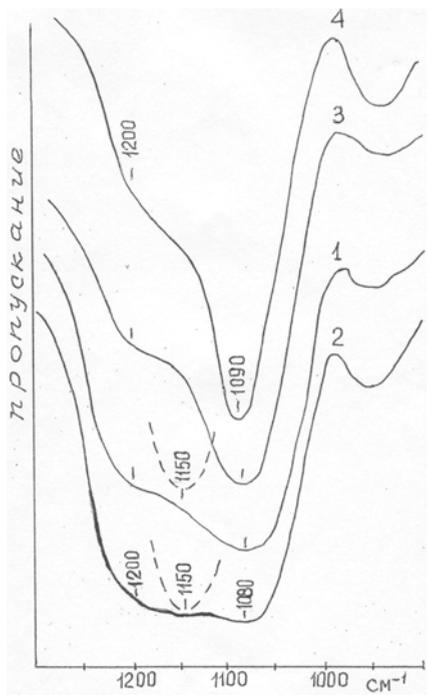
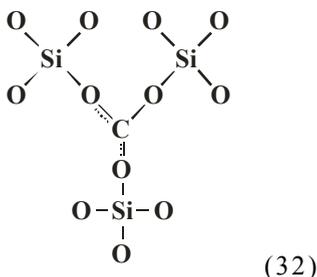


Рис. 33. ИК-спектры образцов силикагелей. Прессовка с KBr, 3 %. Номера спектров совпадают с номерами образцов в табл. 3.)

На рис. 33 приведены ИК-спектры четырех образцов СГ из табл. 3. Полоса 1080 см^{-1} принадлежит антисимметричным валентным колебаниям ν_{as} связи Si-O-Si в глобуле СГ. Полоса $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ на основании [47] представляет собой ν_{as} связи Si-O-Si в структуре, в которой валентный угол $\angle \text{SiOSi}$ равен 180° . Считаем, что эта полоса принадлежит цепочечно-ленточным

силикатным структурам, расположенным на периферии глобулы и структурам, играющим роль соединительных перешейков между глобулами [152, 158]. Интенсивность полосы $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что периферийных силикатных структур в щелочных СГ (кр. 1, 2) присутствует гораздо больше, чем в кислых СГ (рис. 33, кр. 3, 4). Кроме того, как следует из анализа спектров щелочных образцов СГ № 1 и 2 (графическое разделение полос), в них присутствует ещё одна полоса около 1150 см^{-1} , в то время как в спектрах кислых образцов СГ № 3, 4 этой полосы нет. На основании [47, 176] считаем, что полоса $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ принадлежит связи С-О в структуре Si-O-C.

Из проведённых экспериментов следует, что в щелочных СГ имеются структуры карбонатного типа



которые присутствуют в периферийных структурах и соединительных мостиках между глобулами. Логично предположить, что источником углерода является углекислый газ, растворенный в воде, которая используется для приготовления растворов. Известно [172], что растворимость CO_2 резко увеличивается с увеличением щелочности раствора. Отсюда следует, что жидкое стёкло, как один из компонентов синтеза СГ, способствует обогащению раствора двуокисью углерода. Последняя образует с водой угольную кислоту. Также известно [172], что в нейтральных и щелочных растворах, существуют карбонат-ионы CO_3^{2-} и бикарбонат-ионы HCO_3^- . Более того, в твердых телах, например, в ионных кристаллах, встречаются карбонатные структуры [172]. Опираясь на эти данные мы считаем, что при синтезе силикагелей в нейтральных или щелочных средах в растворах присутствуют анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} которые могут встраиваться в структуру SiO_2 .

С другой стороны, известно [177], что кремневая кислота легко выделяется из растворов своих солей другими более сильными кислотами, в том числе и угольной. В основе кислотной теории Льюиса [178] лежат такие же факты, а именно

- кислота или основание вытесняет более слабую кислоту или основание из их соединений. Здесь же следует упомянуть о хорошо известных фактах, о том, что под действием сильных кислот все карбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, воды и углекислого газа [177].

Внедрение карбонат-анионов в структуру силикатов.

Учитывая вышесказанное, попытаемся дать объяснение нашим и некоторым литературным экспериментальным данным. Заметим, что структура гидрогеля существенно отличается от структуры ксерогеля и собственно силикагеля. Мы считаем [152, 158], что гидрогель представляет собой сфероидальные частицы, имеющие плотное силикатное ядро с прочными Si-O-Si связями. На поверхности ядра расположены силикатные олигомеры (димеры, тримеры и т.д.) т.е. периферийные части глобулы, имеющие достаточно рыхлую упаковку из-за присутствия катионов натрия и водородных связей (Н-связей) между олигомерами. Эти Н-связи в процессе последующей сушки переходят в прочные связи Si-O-Si как между ядром и олигомерами, так и между соседними олигомерами. Однако в силикатной системе, которая имела кратковременную водную промывку, и которая только вступила в стадию синерезиса, в структуре имеется достаточное количество катионов натрия и большое количество Н-связей. Поэтому процесс растворения в воде гидрогеля (деполимеризация) будет проходить гораздо легче, чем высушенного ксерогеля. Факт увеличения $V_{\text{пор}}$ при практически неизменной $S_{\text{уд}}$ обр. № 2 (см. табл. 3), можно объяснить тем, что размер частиц не изменяется, а размер перешейков существенно возрастает, что и является причиной увеличения $V_{\text{пор}}$. Механизм этого процесса можно условно представить схематически (рис. 34).

Фрагменты глобулы, в которых находится натрий, можно рассматривать как натриевую соль кремнекислоты. В основном это поверхностные кремнекислородные цепочки, часть из которых играет роль соединительных перешейков между глобулами.

Следует заметить, что в исходном образце № 1, как мы предполагаем, уже имеется некоторое количество карбонатных структур, поскольку синтез проводился в щелочной среде (таблицы 3, 4).

При внесении образца гидрогеля в нейтральную или щелочную среду, в первую очередь происходит растворение поверхностных силикатных цепочек, в том числе и перешейков (рис. 34а, б). Связи между глобулами разрушаются, и в предельном случае глобулы отделяются друг от друга. В растворе же будут находиться силикатные частицы (мономеры,

димеры, тримеры и т.д.), содержащие натрий (рис. 34б), которые являются поставщиками ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} . [1, 172, 177]

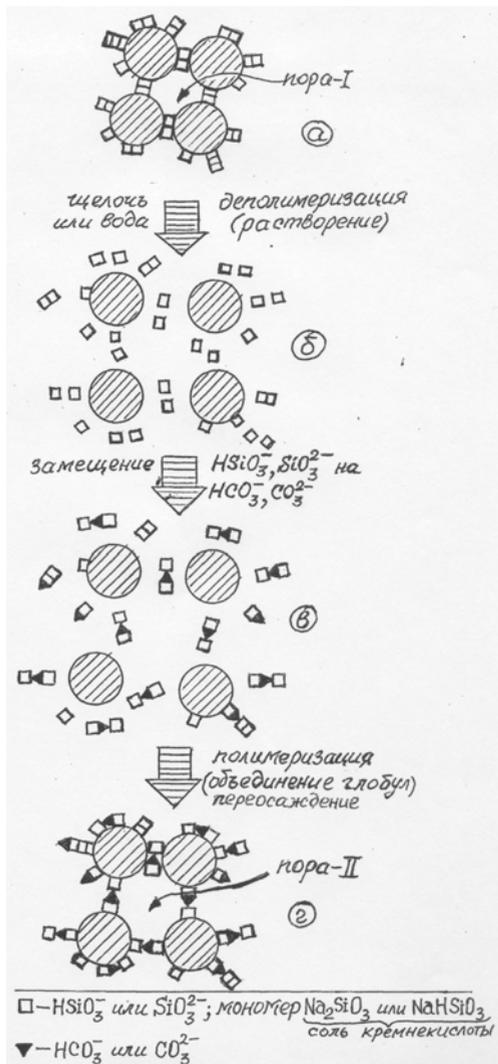


Рис. 34. Схема растворения гидрогеля в щелочной среде и внедрения карбонат-ионов в структуру силиката на примере фрагмента силиката состоящего из четырёх глобул.

Полагаем, что в растворе также имеется некоторое количество угольной кислоты H_2CO_3 , которая диссоциирует на HCO_3^- и CO_3^{2-} . Угольная кислота, являясь более сильной по отношению к кремневой, будет вытеснять последнюю из фрагментов, содержащих натрий, являющихся солью кремнекислоты. Поэтому в растворенных натрий-силикатных фрагментах будет происходить замещение ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} на ионы HCO_3^- или CO_3^{2-} ; а в раствор будут переходить силикат-ионы (рис. 34б).

Количество угольной кислоты в растворе ограничено. Поэтому встраивание в структуру силиката анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} через определенное время прекратится. Далее происходит наслаивание растворенных силикат-ионов (собственно это частицы жидкого стекла) на карбонатсодержащие олигомеры, т.е. идет процесс полимеризации (рис. 34в, г).

Затем, в соответствии с [152, 158] под действием ионов OH^- щелочи или воды происходит следующий

этап в процессе полимеризации, а именно - объединение глобул через увеличенные в размерах перешейки, содержащие карбонатные структуры, покрытые силикатными олигомерами. Карбонатный компонент оказывается как бы частично закапсулированным в силикатном перешейке. В результате такой структурной перестройки увеличение размера глобулы по всей сферической поверхности практически не происходит (рис. 34г). Однако увеличенная в размере силикатная цепочка, играющая роль соединительного перешейка, в соответствии с [152, 158] оказывает существенное влияние на увеличение объема пор. На рис. 34 схематически показано, что пора II (г) больше поры I (а). Из этой схемы становится понятным, почему величина $V_{\text{пор}}$ растет, а $S_{\text{уд}}$ остается практически без изменений.

Подтверждением предлагаемого механизма являются данные РФЭС о том, что большая часть натрия находится в приповерхностном слое и на поверхности, большая часть углерода также находится на поверхности. Кроме того, в результате процесса старения количество натрия в глобуле должно уменьшаться, что и наблюдается экспериментально (см. табл. 4).

Судя по кривым распределения пор по радиусам, можно заключить, что кроме частиц, образующих поры с $R_1 = 33\text{Å}$, образовались несколько более крупные частицы, образующие поры с $R_2 = 36\text{Å}$ и $R_3 = 40\text{Å}$, по-видимому, за счет увеличения размеров перешейков.

Итак, синерезис - это процесс, во-первых, перестройки и, во-вторых, достройки силикатными олигомерами из раствора внешней поверхности глобулы, сопровождающийся внедрением карбонат-ионов в структуру силиката.

Переходим к объяснению второго экспериментального факта - после -выдерживания образца № 1 в уксусной кислоте при $\text{pH} = 2,5$ (образец № 3) наблюдается увеличение $S_{\text{уд}}$ и уменьшение $V_{\text{пор}}$.

Нами было обнаружено, что образец № 1, синтезированный при $\text{pH} = 8,2$ содержит в структуре углерод (табл. 4), как мы предполагаем, в виде карбонат-ионов. Поэтому, как только такой образец попадает в сильнокислотный раствор, происходит растворение карбонатных структур, которые в основном заключены в периферийных цепочках и в перешейках, соединяющих первичные глобулы. Вторичные - более крупные глобулы распадаются на более мелкие - первичные. Это приводит к увеличению $S_{\text{уд}}$ и уменьшению $V_{\text{пор}}$. Объединение мелких первичных глобул происходит по механизму полимеризации,

[152, 158] под действием катализаторов-ионов (ОН)⁻, которые появляются в достаточном количестве в процессе водной промывки от кислоты, в которой пребывал образец.

Такой механизм действия кислоты подтверждается появлением новых пор с $R=21\text{Å}$ и увеличением $R_0 = 10\text{Å}$. Исходные поры с $R_1^* = 33\text{Å}$ исчезли полностью. Отсюда также следует, что крупные глобулы образца №1 измельчились, что объясняется действием кислоты на карбонат-содержащие участки структуры силиката.

Подводя итог можно утверждать, что при синтезе СГ в кислой среде присутствие карбонат-ионов в гидрогеле исключается, поскольку известно [177], что сильные кислоты вытесняют из карбонатов угольную кислоту. Отсюда становится понятным, почему синерезис не идет в кислой среде, а идет только в щелочной среде, и почему скорость (время) синерезиса прямо связана со щелочностью среды, а именно, чем выше щелочное рН, тем быстрее заканчивается синерезис, тем быстрее расходуется углекислота из раствора, тем крупнее будут его макрочастицы.

Силикагель, полученный карбонатным методом

Для проверки предположения о том, что углерод встраивается в структуру силиката, и что источником углерода является углекислота, содержащаяся в растворе, был проведен следующий эксперимент.

Предположим, что СГ, приготовленный карбонатным методом, должен содержать повышенное количество карбонатов. Наш метод получения карбонатного гидрогеля несколько отличался от метода, предложенного в [179]. Суть метода заключалась в следующем. В раствор жидкого стекла (силикатный модуль равен 2,8 и содержание SiO₂ составляло 8%) при интенсивном перемешивании опускались кусочки сухого льда. При достижении рН раствора величины 9,0-9,4, карбонизацию заканчивали. Осажденную кремнекислоту (гидрогель) промывали дистиллированной водой и сушили при 120 °С.

Если наш предполагаемый механизм верен, то такой образец СГ должен был содержать большее количество углерода по сравнению с обычными (предыдущими) образцами. Действительно, химический анализ показал присутствие углерода в этом образце в количестве 0,019 % ат. или 0,30 % вес. (таблица 5).

Однако, после выдерживания этого образца в соляной кислоте при рН = 2 в течение 24 часов, углерода не было обнаружено. Эти данные однозначно свидетельствуют о том,

что карбонат-ионы, являющиеся источником углерода, встраиваются в структуру силиката, а под действием кислоты карбонаты растворяются.

Из данных работы [179] следует, что для образцов СГ, полученных методом карбонизации с повышением температуры и концентрации SiO_2 , объем пор и их радиус возрастают, а $S_{уд}$ практически не меняется. Эти данные свидетельствуют о том, что размер частиц остается приблизительно постоянным, а увеличивается в размере перешеек и периферийные цепочки за счет встраивания CO_3^{2-} . Следовательно, карбонаты преимущественно располагаются на поверхности глобул. Отсюда следует, что ионы CO_3^{2-} не способствуют равномерному наслаиванию олигомеров на глобулу, а участвуют только в образовании поверхностных периферийных цепочечных структур, часть из которых играет роль перешейков между глобулами.

При обработке гидрогеля кислотой, полученного в щелочной или нейтральной среде, происходят параллельно два процесса:

- декатионирование, т.е. замещение Na^+ на H^+ , при этом количество натрия в образце уменьшается;
- растворение карбонатных структур CO_3^{2-} и при этом происходит измельчение частиц.

Во время окончательной промывки водой под действием ионов воды (OH^-) происходит процесс полимеризации (возможно некоторое укрупнение частиц) и объединение в макросистему разобренных глобул.

При обработке гидрогеля щелочью, осажденного в щелочной или нейтральной среде, наблюдается уменьшение количества натрия и увеличение количества углерода в виде CO_3^{2-} карбонатов. В этом случае происходит вытеснение сильной кислотой H_2CO_3 более слабой H_2SiO_3 из ее соли Na_2SiO_3 . Карбонатные структуры встраиваются в SiO_2 , а в раствор переходит силикат натрия. Под действием протонов, имеющихся в растворе, происходит декатионирование силиката натрия, и далее последний, но уже не содержащий натрия, под действием ионов (OH^-) может присоединиться к поверхности глобулы по механизму полимеризации, частично закрывая карбонатные структуры.

Часть же силиката натрия, которая не может подвергнуться декатионированию (т.к. очень мало H^+) остается в растворе. Это и есть разбавленный раствор силиката натрия, который обычно обнаруживается после синерезиса. Растворенные силикатно-натриевые олигомеры не могут

присоединиться к поверхности, т.к. имеют максимальное количество катионов натрия [152, 158].

И под действием кислоты и под действием щелочи для геля, осажденного в щелочной или нейтральной среде, происходит разделение, размельчение частиц (глобул), обменные процессы, а во время промывки водой, происходит процесс объединения (пересаждения) частиц по механизму полимеризации.

В [9] было установлено, что СГ, осажденный в кислой среде, имеет большую $S_{уд} = 650-700 \text{ м}^2/\text{г}$ и небольшой объем пор $V = 0,32-0,34 \text{ см}^3/\text{г}$. Из таблицы 6, взятой из [9], видно, что промывка геля, осажденного в кислой среде, подкисленной водой ($\text{pH} = 3,5-5,5$) не приводит к изменению структурных параметров. Однако при промывке геля водопроводной водой или раствором бикарбоната кальция, т.е. слабощелочной водой ($\text{pH} = 7,5$), наблюдается увеличение объема пор.

Таблица 6. Зависимость объема пор силикагеля от характера промывной жидкости

Промывная жидкость	pH среды	Сорбционный объем пор, V, см ³ /г
Вода:		
• Подкисленная	3,5	0,35
• Дистиллированная	5,5	0,34
• Водопроводная	7,5	0,67
Раствор в дистиллированной воде:		
• CaCl ₂ , мг/л		
✓ 218	5,5	0,35
✓ 400	5,5	0,35
• Ca(HCO ₃) ₂	7,5	0,67

Объяснения наблюдаемому эффекту авторами [9] было дано неудовлетворительное. Используя наши представления о содержании в воде карбонатов и их встраивании в структуру геля, наблюдаемые зависимости становятся легко объяснимы. Действительно, гель, осажденный в кислой среде, не содержит в своей структуре карбонатов и поэтому кислая среда не оказывает на него влияния. В противоположность этому, щелочная среда, содержащая углекислый газ, приводит к перестройке структуры геля с включением в нее карбонатов по механизму, описанному выше.

9 МОДИФИЦИРОВАННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНЕЗЁМА

В этой главе рассматриваются вопросы модифицирования поверхности кремнезема - галоидирование, обработка спиртами и алкилхлорсиланами.

Изучение поверхностных химических реакций на твердых телах представляет большой интерес для решения проблем адсорбции, катализа, адгезии, наполнителей полимерных материалов, приготовления пластичных смазок, загустителем для которых является модифицированный силикагель. Изменение химической природы поверхности кремнезема путем проведения поверхностных химических реакций приводит к изменению адсорбционной активности, как для полярных, так и для неполярных молекул. Гидрофобные свойства модифицированных поверхностей объясняются или уменьшением количества структурных ОН групп или сильным ослаблением потенциала дисперсионных сил притяжения. По мере увеличения размеров радикала, т.е. с ростом расстояния молекул адсорбата от кремнекислородного остова, также уменьшается адсорбционная способность модифицированного силикагеля [6, 121].

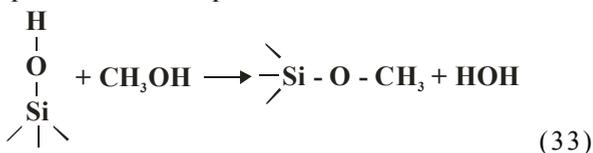
9.1 Краткая история вопроса

В [90, 179а-193] было показано, что обработка поверхности кремнезема фтор- или хлорсодержащими веществами приводит к частичному или полному замещению Si-ОН групп на атомы галогенов. Реакция SiCl_4 с поверхностными ОН группами идет довольно трудно из-за стерических препятствий [99]. Только после высокотемпературной обработки образца (600 °С) удается полностью заменить оставшиеся гидроксилы.

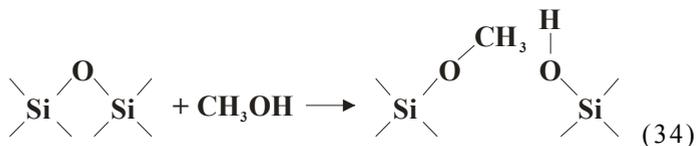
Если же хлорированную поверхность обработать водой, то образование поверхностных ОН групп происходит только при 200 °С [191]. В [189, 190] было обнаружено, что фторированный образец SiO_2 обладал каталитической активностью аналогичной алюмосиликатному катализатору. Позже, возникновение каталитических активных центров на фторированном пористом стекле, было объяснено присутствием примеси окиси алюминия в образце. В [17, 18, 181, 193] отмечалось, что источником В-кислотности на силикагеле являются координационно-связанные молекулы воды. Затягивание неподелённой пары электронов атома кислорода молекулы H_2O на внутренние орбитали Si приводит к

ослаблению О-Н связей, молекула H₂O протонируется. Фторирование силикагеля приводит к усилению В-центров [18, 181, 193]. Степень протонизации молекул H₂O зависит от эффективного заряда центрального атома и природы лигандов, входящих в его первую координационную сферу. Замещение ОН групп на атомы фтора, приводит к росту эффективности заряда центрального атома и к росту протонизации координационно связанных молекул воды и их концентрации [193]. Однако в [179а, 180] заключили, что на поверхности фторированного аэросила нет ни В-, ни L-центров. Таким образом, вопрос о состоянии поверхности при ее фторировании оставался открытым.

Образование эфирных соединений на поверхности кремнезема после обработки его спиртами изучалось неоднократно [24, 38, 100, 194-200]. Мнения всех исследователей в отношении механизма взаимодействия спирта с гидроксильным покровом поверхности SiO₂ совпадают. Например, реакция метилового спирта, в случае гидроксильрованной поверхности идет по схеме:



а в случае дегидроксильрованной поверхности по схеме:

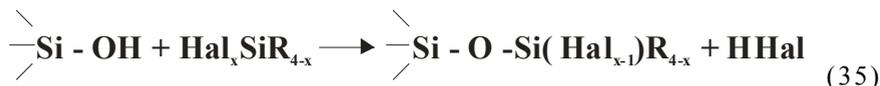


Однако полную замену поверхностных ОН групп кремнеземов на метоксильные произвести не всегда удается. Причина неполной замены ОН групп на метоксильные или бутоксильные [201] на предельно гидроксильрованной поверхности кремнезема объясняется стерическими препятствиями [100]. Предполагается также, что ОН группы могут образовываться на поверхности при реакции за счет содержащейся в спирте воды [70]. Кроме того, ОН группы могут образовываться в самом процессе этерификации поверхности по схеме 34, а их дальнейшее метоксилирование затруднено стерическими препятствиями.

Сидоров показал [39], что можно добиться полного замещения ОН групп на метоксильные (исчезает полоса 3750 см⁻¹) 2 - 3-х кратным прокаливанием образца SiO₂ в

насыщенных парах метанола при 430-470 °С и последующим откачиванием при этой же температуре. Аналогичная реакция была проведена на эросиле [197]. Поверхностные метоксильные группы достаточно термостойки. В вакууме их можно удалить лишь при 450-500 °С [38, 198]. Обратная замена метоксильных групп на гидроксильные идет очень медленно [38, 198]. Изучение взаимодействия н-бутилового спирта с поверхностью кремнезема было проведено в [201-204]. Показано, что хемосорбция спирта возрастает по мере дегидратации кремнезема, что объяснялось наличием "напряженных" силоксановых связей.

Из литературы известно, что наиболее полное вовлечение в реакцию поверхностных ОН групп кремнезема может быть достигнуто при их взаимодействии с метилхлорсиланами [6]. Реакция происходит согласно схеме:



И тем не менее в [205] отмечается, что в силу стерических препятствий не все гидроксильные группы могут быть вовлечены в реакцию с триметилхлорсиланом (ТМХС). Триметилсилильные (ТМС) группы, расположенные рядом с оставшимися ОН группами, возмущают последние. Группы ТМС, привитые к поверхности, термостойки и не удаляются до 500 °С [197]. В [206] установлено, что практически все свободные ОН группы вступают в реакцию с ClSi(CH₃)₃, а соединенные Н-связью в основном не реагируют с ТМХС. Это связано с тем, что для такой реакции необходимо было бы разорвать эту взаимную Н-связь, а теплота реакции с ТМХС составляет только около 11 ккал/моль. Авторы [206] отмечают, что экранировки свободных ОН групп соседними группами ТМС не должно быть, поскольку площадь группы - Si(CH₃)₃ равна 34,8 Å² [207] а площадь свободной ОН группы равна 33 Å² [207]. Однако в реакции с ClSi(CH₃)₂ участвуют как свободные ОН группы, так и связанные взаимной Н-связью.

Обработка поверхности аэросила Me₂SiCl₂ или Me₃SiCl показала, что в реакции участвуют изолированные гидроксилы. При обработке же поверхности MeSiCl₃, в реакции участвуют не только изолированные, но и взаимодействующие друг с другом ОН группы [208].

В [209] спектроскопически исследованы химические реакции хлорсиланов и алкилхлорсиланов с аэросилом. При исследовании взаимодействия аэросила с хлорсиланами ряда Cl_nSi(CH₃)_{4-n}, где n=1-4 [44, 210], было обнаружено, что

реакционная способность структурных ОН групп на поверхности, вакуумированной при 250 °С выше, чем на вакуумированной при 400 °С. В [44, 211] отмечается, что в присутствии молекул воды скорость протекания реакции хлорсиланов с поверхностью SiO₂ резко возрастает. В связи с этим авторы [44, 212], развивая представления о координационном механизме адсорбции воды на поверхности, предполагают, что на гидратированной поверхности аэросила (это при 250 °С) должен присутствовать более подвижный гидролизующий агент, чем свободные или связанные силанольные группы. Под этим агентом они понимают координационно связанные молекулы воды.

Резюмируя результаты перечисленных работ, можно сказать следующее. Установлено, что при галоидировании и этерификации происходит замена свободных гидроксильных групп. Однако не ясными остаются следующие вопросы:

- каков механизм галоидирования поверхности; какое участие в этом процессе принимают гидроксилы, характеризующиеся полосами 3650 и 3520 см⁻¹;
- приводит ли галоидирование к появлению В- или L-центров;
- почему молекулы совершенно различные по своей природе например, спирты и алкилхлорсиланы, взаимодействуют со свободными гидроксильными группами и какую роль играют связанные гидроксилы. Почему, все-таки, не во всех реакциях удается провести полную замену свободных ОН групп, поскольку нельзя полностью согласиться с влиянием стерических факторов на неполноту протекания реакций;
- на каких центрах происходит адсорбция ионов металлов;
- чем объясняются гидрофобные свойства модифицированных поверхностей?

Принципиально новая модель структуры силикагеля, с помощью, которой было объяснено большое количество экспериментальных фактов, сыграла роль "стимулятора", под действием которого происходило изучение свойств поверхности модифицированных образцов и рассмотрение механизмов поверхностных реакций.

9.2 Галоидирование

Рассмотрим свойства фторированного и хлорированного силикагелей. На рис. 35 приведены спектры исходного чистого, фторированного и хлорированного силикагелей. Видно, что I_p в полос поглощения воды в спектрах модифицированных образцов намного меньше, чем у чистого силикагеля. Проанализируем более подробно спектры F- и Cl- силикагелей.

Полосы поглощения $3400, 1640$ и 950 см^{-1} , принадлежащие капиллярно-конденсированной воде в спектрах F- и Cl- силикагелей отсутствуют. Слабые полосы 3450 и 1620 см^{-1} принадлежат молекулам воды, адсорбированным в мономолекулярном или димерном виде. Четко видны полосы $960, 935$ и 890 см^{-1} , принадлежащие ν колебаниям Si-OH связанных, труднодоступных и доступных гидроксидов соответственно. В спектре образца F-силикагеля появилась новая полоса у 740 см^{-1} , а в спектре Cl-силикагеля - полоса у 690 см^{-1} .

Появление этих полос сопровождается в случае хлорирования частичным, а в случае фторирования полным исчезновением полос ν колебаний ионов OH^- 3750 см^{-1} .

На основании этих фактов можно сделать вывод о том, что ионы, F^- и Cl^- заместили ионы OH^- , принадлежащие каркасной части структуры силикагеля. На основании [213] полосу у 740 см^{-1} в спектре F-силикагеля мы приписываем колебанию связи Si-F. А полосу у 690 см^{-1} в спектре Cl-силикагеля - колебанию Si-Cl.

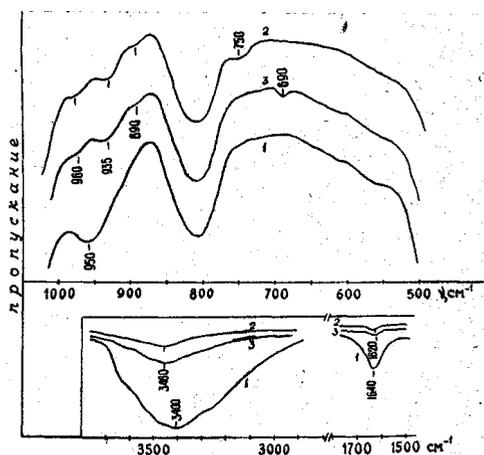


Рис. 35. Спектры силикагеля, (прессовка в KBr, 5 %):

1 - исходного; 2 - фторированного; 3 - хлорированного

На рис. 36 приведены спектры F-силикагеля в процессе термовакуумирования. Сравнение спектров чистого и F-силикагеля (кр. 1, 2), вакуумированных при 50 °С, показывает, что фторирование приводит лишь к исчезновению полосы ионов OH^- 3750 см^{-1} . Остальные полосы гидроксильных групп практически не изменяются. Следовательно, гидрофобные свойства силикагель приобретает благодаря удалению ионов OH^- .

После вакуумирования образца при 50 °С, полос поглощения адсорбированных молекул воды в спектре не наблюдается (на основании анализа дифференциальных спектров образца $\text{SiO}_2\text{-F}$). Полоса около 3500 см^{-1} принадлежит Si-O-H группам, взаимодействующим с ионами OH^- . Полосы 3630 и 3680 см^{-1} (кр.2) принадлежат кислотным Si-O-H группам, расположенным соответственно в доступных и недоступных местах структуры.

Вакуумирование образца при 300 °С приводит к исчезновению полос 3720 и 3520 см^{-1} (взаимодействующие гидроксильные группы). При более высоких температурах происходит резкое уменьшение полос 3630 и 3680 см^{-1} до полного исчезновения при 600 °С. При этом ослабляется полоса 740 см^{-1} , принадлежащая связи Si-F.

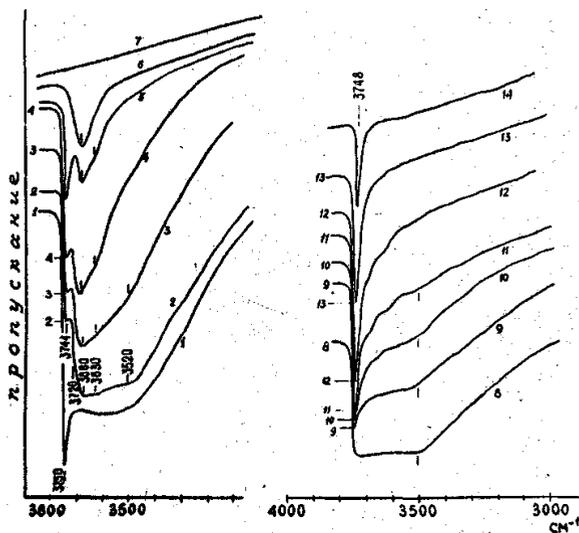


Рис. 36. Спектры гидроксильных групп силикагеля:

1 – исходного вакуумированного при 50 °С; фторированного вакуумированного при t °С: 2 - 50; 3 - 150; 4 - 300; 5 - 400; 6 – 500; 7 - 600. После 28 часового выдерживания в парах воды и вакуумировании при t °С: 8 - 20; 9 - 100; 10 - 200; 11 - 300; 12 - 400; 13 - 500; 14 - 600.

Масс-спектральные данные (рис. 37а) свидетельствуют о том, что наибольшее количество воды выделяется, при 300 °С. Эта вода образуется за счет удаления взаимодействующих между собой гидроксильных групп. Повышение температуры приводит к уменьшению количества выделяющейся воды и выделению фтористого водорода. Наблюдается полная корреляция результатов двух методов.

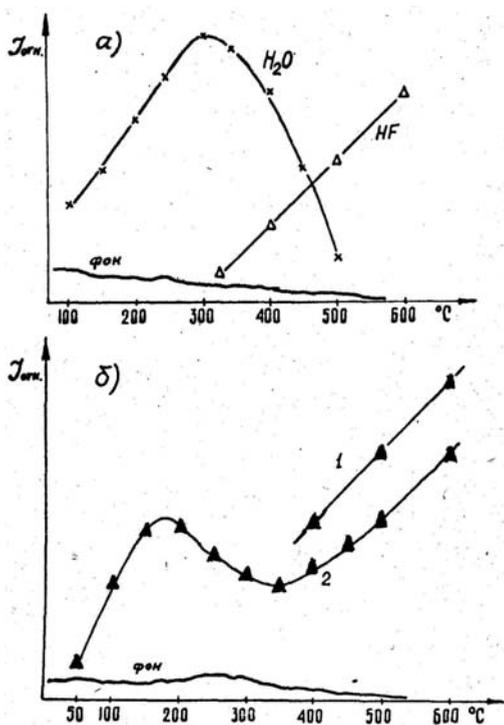


Рис. 37. Данные масс-спектрометрии.

- а) Выделение воды и фтористого водорода при термообработке фторированного силикагеля.
- б) Выделение фтористого водорода при термообработке фторированного силикагеля. Фторирование проводилась в парах HF: 1 – с промежуточной и конечной прокалками при 300 °С, 2 – без прокалок.

Представляло интерес проследить за процессом регидроксиливания образца F-силикагеля, прокаленного до 600 °С. Будет ли обратимо изменение спектра F-силикагеля при

регидроксилировании, как это наблюдается у чистого силикагеля или нет.

Вакуумированный при 600 °С F-силикагель был приведен в контакт с насыщенными парами воды, выдержан 28 часов и откачан при 50 °С (рис. 36 кр. 8) и далее термоваккумирован от 100 до 600 °С.

Оказалось, что спектры такого образца очень похожи на спектры чистого силикагеля (кр. 1, 10-14). Появилась полоса 3750 см⁻¹, которая свидетельствует о появлении на поверхности ионов OH⁻. Следовательно, обработка F-силикагеля парами воды и термическое воздействие приводит к обратной замене ионов F⁻ ионами OH⁻, т.е. происходит дефторирование поверхности. Полная замена ионов F⁻ на ионы OH⁻ достигается 2-3 кратным напуском воды на образец и прокаливанием при t ≥ 200 °С, что согласуется с [191]. Обмен ионов OH⁻ на ионы F⁻ возможен вследствие того, что проникновение протона в электронную оболочку кислорода приводит к тому, что ионы OH⁻ по своим размерам, становятся полным аналогом иона F⁻. [62, 63, 178]

Итак, процесс фторирования силикагеля представляется следующим образом. Ионы F⁻ замещают ионы OH⁻ - каркасной (кристобалитной) части структуры силикагеля. Кислотные Si-O-H группы цепочечно-ленточной части структуры и H-связанные гидроксилы в этом процессе участия не принимают.

Поскольку ионы OH⁻ являющиеся в количественном отношении (~60 %) основными центрами адсорбции для молекул воды, отсутствуют на поверхности F-силикагеля, то гидрофильные или гидрофобные свойства образца обусловлены присутствием или отсутствием ионов OH⁻ на поверхности.

На рис. 38 кр. 2 приведена изотерма адсорбции воды на F-силикагеле. Видно, что образец обладает плохой смачиваемостью. И даже при давлении насыщенных паров воды количество адсорбированной воды на F-силикагеле намного меньше, чем на нефторированом.

Адсорбция Ру на F-силикагеле сопровождается появлением полос Ру 1600 и 1448 см⁻¹ H-связанного с катионными гидроксидными группами. Полос, характеризующих L- и V-кислотность в спектре не обнаружено. Картина была неизменной как в случае гидратированного, так и дегидратированного образца. В [179a] также сделан вывод об отсутствии кислотных центров на F-аэросиле.

Таким образом, L- и V-кислотные центры на поверхности чистого силикагеля отсутствуют. Фторирование или хлорирование силикагеля не приводит к их появлению.

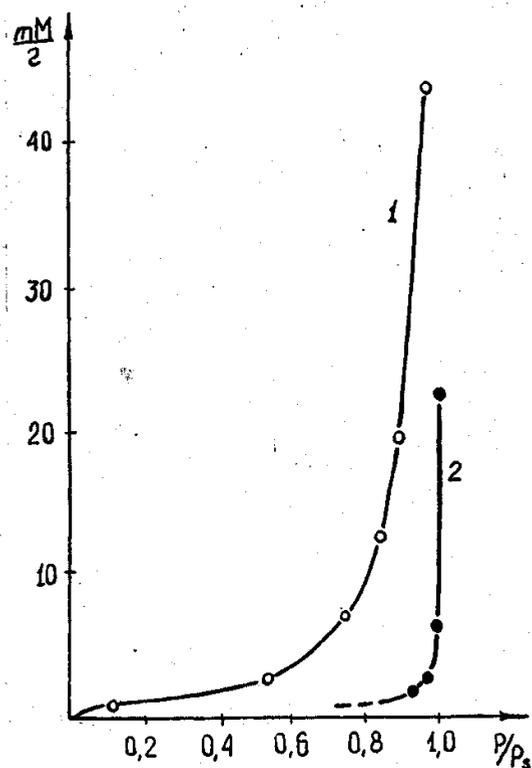


Рис. 38. Изотермы адсорбции паров воды на исходном (1) и фторированном (2) силикагеле.

В [193] делается обратное утверждение. Причина этого разногласия, по-видимому, заключается в следующем. Во всех известных нам работах фторирование силикагеля было неполным. После фторирования образец обычно не подвергался термообработке. Это приводило к тому, что всегда имелось на поверхности определенное количество адсорбированных молекул HF. При гидратации этот образец может обладать кислотностью [181]. Но если силикагель в процессе фторирования подвергается термической обработке ($\geq 400^\circ\text{C}$), то кислотности не обнаруживается. Таким образом, обнаруженная в некоторых работах В-кислотность, обусловлена не кислотными центрами твёрдого тела, а адсорбированными молекулами кислоты. Эти предположения подкрепляются масс-спектральными данными. На рис. 376, кр.

2 показано выделение HF при термообработке силикагеля, который обрабатывался парами HF без промежуточного прокаливания (2-ой образец).

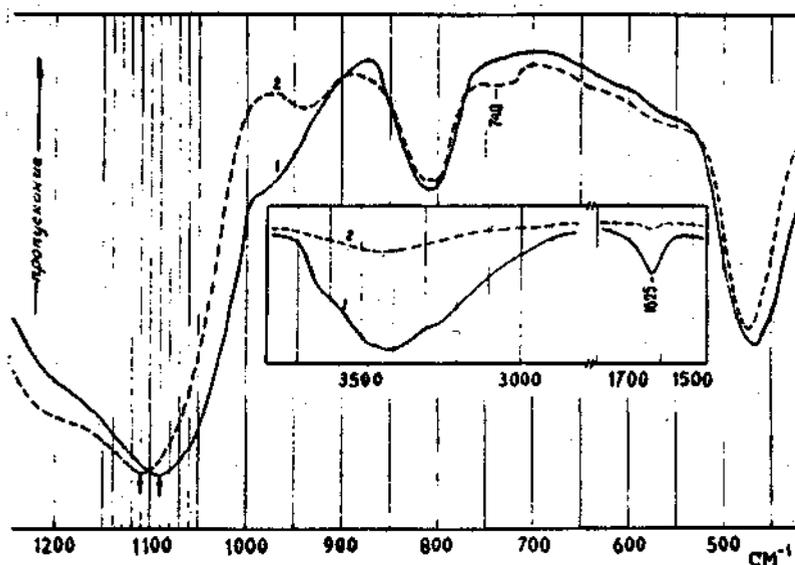


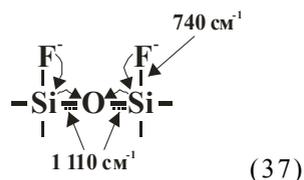
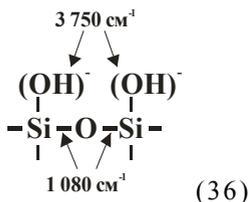
Рис. 39. ИК-спектры поглощения исходного (1) и фторированного (2) силикагеля (прессовка с KBr, 3%).

На рис. 39, кр. 2 приведён спектр СГ после обработки образца парами фтористого водорода. В спектре фторированного СГ наблюдается высокочастотное смещение всех полос поглощения состава кремнезёма. Наибольшее смещение от 1080 до 1110 см^{-1} претерпевает основная полоса, принадлежащая кристобалитному ядру. В спектре так же появляется полоса $\sim 740\text{ см}^{-1}$, характеризующая связь Si-F. При этом происходит исчезновение п.п. 3750 см^{-1} анионных $\text{Si}(\text{OH})^-$ групп. Обмен анионов происходит достаточно полно.

Наблюдающееся смещение спектра фторированного СГ может быть объяснено концепцией [45]. Согласно ей повышение частоты Si-O-Si колебаний кристобалитного ядра фторированного СГ, является следствием повышения порядка связи кремний-кислород за счёт использования вакантных 3d-орбиталей кремния, которые акцептируют электроны, поставляемые анионом F^- , обладающим большим электронодонорными свойствами, чем анион $(\text{OH})^-$. Повышение порядка

связей Si-O подтверждается анализом межатомных расстояний [214] и динамических коэффициентов [215].

Повышение частоты колебаний Si-O-Si можно представить следующими схемами:



Поскольку кристобалитное ядро является доминирующей структурой в глобуле СГ, а ПРФ структуры генетически связаны с ядром, то небольшое повышение частоты колебаний Si-O-Si наблюдается для всех основных полос поглощения скелета кремнезёма.

Таким образом, гидрофобные свойства галоидированных образцов обусловлены удалением с поверхности силикагеля основных центров адсорбции воды анионных OH⁻-групп, в результате поверхностных химических реакций.

9.3 Этерификация

При обработке кремнезёмов спиртами при высоких температурах кроме процесса этерификации может протекать также и процесс дегидроксилирования. Учитывая это, обработка силикагеля н-бутиловым спиртом и высшими жирными спиртами (ВЖС) проводилась в автоклаве (табл. 7, обр. Б). Как показывает химанализ, автоклавные условия модифицирования способствуют более полному протеканию реакции групп OH с молекулами спирта.

Взаимодействие поверхности силикагелей с органическими молекулами изучалось по изменению ИК-спектров образцов. На рис. 40 приведены ИК-спектры чистого и модифицированного н-бутиловым спиртом (Б-SiO₂) силикагелей, подвергшихся термовакуумированию.

Спектр модифицированного образца, вакуумированного при 50 °С (кривая 3), характеризуется интенсивным поглощением СН - групп, относящихся к привитым на поверхности эфирным группам. Полосы 2970 и 2910 см⁻¹ принадлежат ν-колебаниям СН₃-групп. Полосы 2940 и 2880 см⁻¹ ответственны за колебания СН₂-групп. Полосы поглощения адсорбированных молекул воды после вакуумирования образца при 50 °С в спектре отсутствуют.

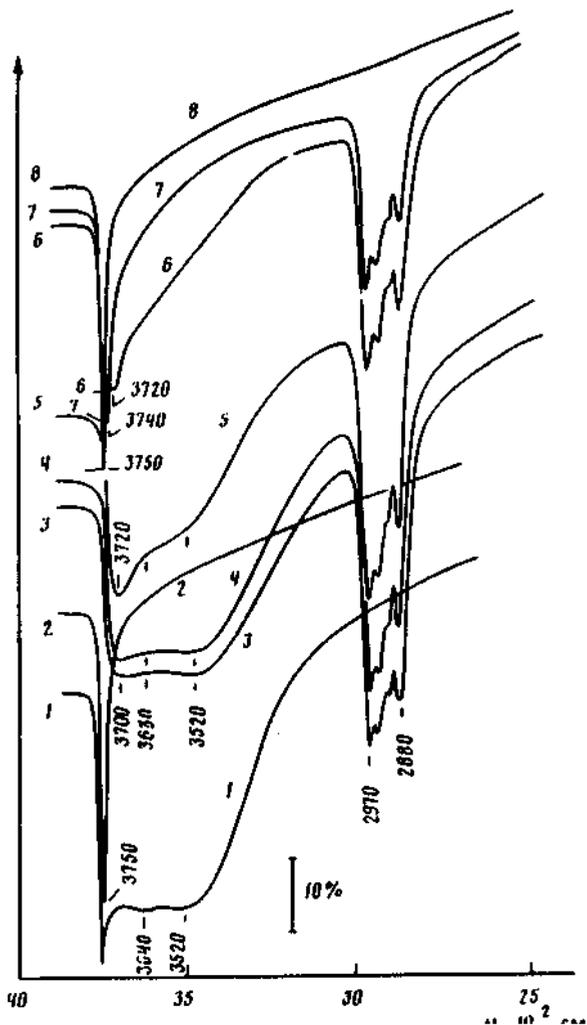


Рис. 40 Спектры силикагеля после вакуумирования при t , °С: немодифицированного 1 - 50, 2 - 500, модифицированного и-бутилоном спиртом 3 - 50, 4 - 100, 5 - 200, 6 - 300, 7 - 400, 8 - 500

В спектре Б-SiO₂ интенсивность п.п. катионных гидроксидов $\sim 3630 \text{ см}^{-1}$ значительно меньше, чем в спектре чистого SiO₂. Полоса 3520 см^{-1} , принадлежащая Н-связанным катионным гидроксидам, остается без изменений. В спектре наблюдается полоса 3700 см^{-1} и отсутствует п.п. 3750 см^{-1} .

В процессе термовакуумирования образца Б-SiO₂ от 20 до 500 °С наблюдается уменьшение интенсивности п.п. ν-колебаний СН-групп. Из рисунка 41 видно, что интенсивность п.п. ν-колебаний СН-групп до 200 °С убывает незначительно, выше 200 °С происходит существенное уменьшение интенсивности этих полос до полного исчезновения при 500 °С.

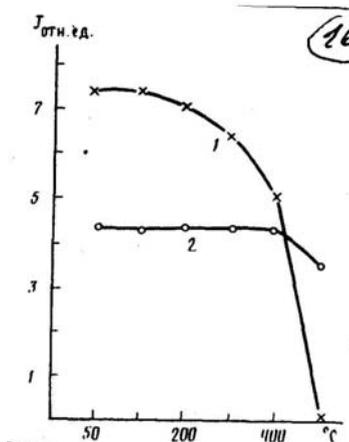


Рис. 41. Изменение интенсивности полосы поглощения 2970 см⁻¹ СН₃-групп силикагеля, модифицированного н-бутиловым спиртом (1) и Si(CH₃)₃Cl (2) при вакуумной термообработке.

Проследим, как изменяется при термовакуумировании спектр Б-SiO₂ в области ν-колебаний ОН-групп. При 300 °С, когда начинается разрушение бутокси групп, в спектре наблюдается полоса 3720 см⁻¹, при 400 °С 3 740 см⁻¹, а при 500 °С 3750 см⁻¹. При этом с повышением температуры термообработки интенсивность этой полосы увеличивается (рис. 40, кривые 6-8). Именно при 500 °С в спектре полностью исчезают полосы СН-колебаний бутокси групп (рис 40, кривая 8).

Изменения спектров можно объяснить следующим образом. Взаимодействие SiO₂ с бутиловым спиртом осуществляется через катионные гидроксильные группы ПРФ структуры. Поэтому поглощение при ~3630 см⁻¹ в спектре Б-SiO₂ имеет меньшую величину по сравнению с чистым SiO₂. Поскольку посадочная площадка С₄Н₉О-группы составляет 0,37 нм², что в несколько раз больше размера ОН-группы, то бутокси группа может произвести возмущающее действие на несколько анионных ОН-групп (3 750 см⁻¹) глобулы SiO₂,

которые не участвовали в этом модифицировании. Этим анионным ОН-группам, находящимся в возмущенном состоянии, в спектре соответствует полоса 3700-3720 см^{-1} . С повышением температуры по мере удаления бутокси групп в результате их разрушения происходит снятие возмущения с анионных гидроксидов глобулы SiO_2 . При 500 $^{\circ}\text{C}$, когда с поверхности силикагеля все бутокси группы удалены и в спектре мы не наблюдаем соответствующих им п.п. анионные $(\text{OH})^-$ -группы приобретают частоту 3750 см^{-1} . Сравнение спектров чистого и Б- SiO_2 вакуумированных при 500 $^{\circ}\text{C}$ (кривые 2, 8), показывает, что интенсивность полосы 3750 см^{-1} в обоих случаях практически одинаковая.

Таким образом, процесс модифицирования SiO_2 бутиловым спиртом можно объяснить участием в данной реакции катионных ОН-групп ПРФ структуры с частотой 3630 см^{-1} . Гидроксиды, связанные Н-связью, с частотой колебания 3520 см^{-1} участия в этом процессе не принимают. Свободные гидроксильные группы с частотой колебания 3750 см^{-1} также не принимают участия во взаимодействии со спиртами, но находятся в возмущенном состоянии из-за присутствия бутокси групп.

9.4 Реакции с алкилхлорсиланами.

Взаимодействие ОН групп силикагеля с алкилхлорсиланами рассмотрим на примере образца силикагеля, модифицированного триметилхлорсиланом (ТМХС). Образцы, взятые для исследования, представлены в таблицах 7 и 8. В спектре (рис. 42, кр. 1) присутствуют:

- полосы поглощения групп ТМС – 1260, 848, 760 см^{-1} [247]
- очень слабые полосы адсорбированных молекул воды 3 460 и 1 620 см^{-1}

В спектре ТМС-силикагеля присутствуют п.п. ТМС-групп – 1260, 848, 760 см^{-1} и слабые полосы адсорбированных молекул воды – 3460 и 1620 см^{-1} (рис. 42, кривая 1). Полосы 2970 и 2910 см^{-1} принадлежат колебаниям С-Н связей CH_3 -привитых групп. В спектре SiO_2 обработанного ТМХС, обнаружена полоса 690 см^{-1} , которая на основании опытов по взаимодействию SiO_2 с HCl отнесена к колебанию связи Si-Cl на поверхности силикагеля.

Следует отметить, что в спектре модифицированного образца наблюдается значительное уменьшение поглощения в районе $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром немодифицированного кремнезёма.

Таблица 7. Условия приготовления образцов силикагелей

№№	Синтез
Осаждение из растворов Na_2SiO_3 и H_2SO_4 при pH 8,2 активация в растворе сернокислого аммония, отмывка дистиллированной H_2O *	
1	Сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C и разрежении 0,1 тор
Б	Модифицирование отмытого гидрогеля без предварительного подсушивания н-бутиловым спиртом при $230-260^\circ\text{C}$ в автоклаве (15 атм.), сушка в вакуум-сушильном шкафу при $130-150^\circ\text{C}$
2	Модифицирование отмытого гидрогеля без предварительного подсушивания в избытке раствора ТМХС при комнатной температуре, отмывка дистиллированной H_2O , сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C
3	Сушка в вакуум-сушильном шкафу при 70°C и разрежении 0,1 тор, модифицирование в избытке раствора ТМХС при комнатной температуре, отмывка дистиллированной H_2O , сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C
4	Сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C и разрежении 0,1 тор, модифицирование в избытке раствора ТМХС при комнатной температуре, отмывка дистиллированной H_2O , сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C
5	Обработка отмытого гидрогеля 0,1 Н раствором NaOH в течении 15 мин., отмывка дистиллированной H_2O , сушка в вакуум-сушильном шкафу при 130°C

*Общая для всех образцов стадия синтеза.

Как упоминалось в предыдущем разделе полоса 1150 см^{-1} принадлежит связи C-O в структуре Si-O-C, т.е. в образце присутствовали карбонатные структуры. Поскольку обработка кремнезёма ТМХС-ом проводилась в жидкой фазе и среда имела сильную кислотность (pH ~ 1), то в процессе обработки под действием кислоты произошло растворение карбонатных структур, и полоса $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ исчезла из спектра (рис. 42, кр. 1).

Вакуумирование ТМС-силикагеля при 50°C (рис. 42, кривая 2) приводит к удалению с его поверхности адсорбированных молекул воды - исчезают слабые полосы 3460 и 1620 см^{-1} . П.п. 3520 см^{-1} имеет приблизительно такую же интенсивность, как и у немодифицированного образца. Поглощение катионных гидроксидов в области $\sim 3630\text{ см}^{-1}$ имеет гораздо меньшую интенсивность по сравнению с чистым SiO_2 .

Полоса анионных гидроксидов 3750 см^{-1} в спектре ТМС-силикагеля отсутствует, однако наблюдается полоса $3700-3720\text{ см}^{-1}$.

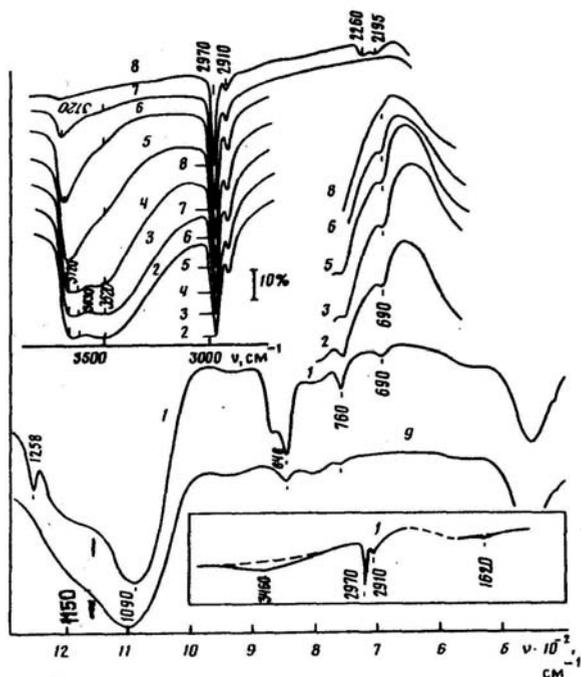


Рис. 42. Спектры силикагеля, модифицированного триметилхлорсиланом, (прессовка в KBr, 5 %):

1 – модифицированный образец, 9 – после адсорбции катионов натрия и последующей обработки триметилхлорсиланом; образцы без связующего после вакуумирования при $t^{\circ}\text{C}$: 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 300, 6 – 400, 7 – 500, 8 – 600.

В процессе термовакуумирования ТМС-силикагеля интенсивность п.п. ν -колебаний связей С-Н привитых CH_3 -групп практически не изменяется до 400° (рис.41), и лишь при болс высоких температурах начинается разрушение ТМС-групп.

При термовакуумировании ТМС-силикагеля с ростом температуры интенсивность полосы 3520 см^{-1} убывает и при 500° данная полоса имеет слабую интенсивность. Интенсивность полосы 3720 см^{-1} уменьшается с ростом температуры и при 600° исчезает почти полностью. Однако в отличие от процесса термовакуумирования B-SiO_2 для ТМС-силикагелей с ростом температуры в ИК-спектре появление полосы 3750 см^{-1} мы не наблюдаем. При термообработке выше

500° в спектре ТМС-силикагеля обнаружены полосы 2195 и 2260 см⁻¹, которые на основании [160] мы относим к колебаниям Si-H₃ и Si-H групп, соответственно.

Вакуумная термообработка модифицированных образцов показала, что ТМС-группы удерживаются на поверхности до температуры выше 600°, то же самое относится и к атомам хлора, поскольку полоса 690 см⁻¹ (связь Si-Cl) сохраняется в спектре до 500°. Как видно из спектров и рис. 41, термическая устойчивость ТМС-групп значительно превышает термостойкость бутоксигрупп.

Принципиальное отличие выбранных условий модифицирования от ранее известных состоит в том, что модифицированию раствором ТМХС подвергался не ксерогель, а гидрогель, т.е. система, структура которой находится еще в стадии формирования, когда между SiO-цепочками или лентами взаимодействующих глобул образовалось небольшое количество силоксановых связей. В этом случае имеется свободный доступ к поверхности каждой глобулы SiO₂. Это дает возможность осуществить более высокую плотность прививки модификатора по сравнению с имеющимися литературными данными, в которых модифицировались силикагели, имеющие большое количество силоксановых связей между глобулами, что уменьшает количество "посадочных" мест, доступных для модификатора.

На основании данных ИК-спектров и модели кремнезема процесс модифицирования поверхности SiO₂ ТМХС представляется нам следующим образом. Поскольку реакция модифицирования силикагеля ТМХС проводилась в жидкой фазе, то катионы [Si(CH₃)₃]⁺ обмениваются с протонами катионных ОН-групп ПРФ структуры SiO₂. В связи с этим в спектре модифицированного образца мы наблюдаем заметное уменьшение поглощения при ~ 3630 см⁻¹.

Анионные гидроксилы, принадлежащие кристобалитной части SiO₂ с частотой колебаний 3750 см⁻¹, в процессе модифицирования частично обмениваются на ионы Cl⁻. Основная часть анионных гидроксидов (3750 см⁻¹) будет находиться в возбужденном состоянии, вызванном близлежащими ТМС-группами, которые образуют Н-связь с анионами (ОН)⁻, поэтому в спектре модифицированного образца мы наблюдаем полосу 3720, а не 3750 см⁻¹. По мере разрушения ТМС-групп процесс отрыва метильных групп сопровождается одновременным образованием на SiO-цепочках глобулы групп Si-H₃ с полосой 2195 см⁻¹, которую мы наблюдаем в спектре при 600°. В результате дегидроксилирования анионных гидроксидов (3750 см⁻¹)

глобулы SiO₂ и разрушения ТМС-групп происходит образование групп Si-H (полоса 2260 см⁻¹), принадлежащих кристобалитной части SiO₂. Не исключено также, что при высоких температурах (> 600°) происходит образование силоксановой . связи между трехмерной структурой и SiO-цепочкой глобулы SiO₂.

Таблица 8. Характеристики исходных и ТМС-силикагелей.

(номера образцов соответствуют номерам в табл. 7)

№	S _{уд} [*] , м ² /г	Содержание ОН-групп, групп/нм ²			Углерод, %	ТМС- группы, групп/нм ²
		Общее кол-во	Анионные 3 750 см ⁻¹	Катионные 3 630-3 650 см ⁻¹		
1	400	4,56	0,49	-	4,07	-
2	520	0,64	0,28	-	0,36	9,58
3	330	1,16	0,21	-	0,95	5,79
4	245	1,76	0,16	-	1,60	3,73

* Величину удельной поверхности определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Концентрацию ТМС-групп на поверхности SiO₂ определяли на основе элементного анализа на содержание углерода.

Как и при модифицировании бутиловым спиртом, во взаимодействии с алкилхлорсиланами не принимают участие труднодоступные и связанные гидроксилы ПРФ структуры SiO₂ с частотой колебаний 3680 и 3520 см⁻¹, соответственно. Однако в случае ТМС-SiO₂ нет обратимости восстановления ОН-групп, как в случае Б – SiO₂.

Согласно нашей модели строения глобулы кремнезема, слабокислотные Si-O-H группы (3630 см⁻¹) принимают участие как в процессе адсорбции катионов Na⁺, так и в реакции с молекулами ТМХС. Для подтверждения этого положения был проведен следующий опыт. На чистом образце SiO₂ сначала была проведена адсорбция катионов Na⁺. Затем этот же образец был обработан ТМХС. Из спектров (рис. 42 кривая 9) видно, что п.п. групп - Si(CH₃)₃ - 1260, 848, 760 см⁻¹ образца, на котором предварительно были адсорбированы катионы Na⁺, имеют очень слабую интенсивность по сравнению со спектрами образца, на котором натрий отсутствует (рис 42, кривая 1). Таким образом, этот опыт является прямым доказательством того, что катионы Na⁺ занимают те же места на поверхности SiO₂, что и группы ТМС, а именно катионные гидроксилы ПРФ части структуры SiO₂.

Нами была сделана попытка количественной оценки числа ОН-групп разных типов, находящихся на поверхности SiO_2 .

Были исследованы чистые образцы SiO_2 с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 400 $\text{м}^2/\text{г}$ и модифицированные раствором ТМХС с $S_{\text{уд}}$ 520, 330 и 245 $\text{м}^2/\text{г}$ (условия приготовления образцов см. в табл. 7).

На основании экспериментальных данных получено (табл. 8), что общее содержание ОН-групп в чистом SiO_2 , высушенном при 130° составляет 4,56 групп/ нм^2 . Свободные анионные гидроксилы кристобалитной части глобулы SiO_2 с частотой 3750 см^{-1} составляют 10,7% общего количества ОН-групп (прокаливание до 800°C). Катионных ОН-групп, принадлежащих ПРФ структуре и связанных Н-связями, характеризующихся полосами 3630-3650 и 3520 см^{-1} соответственно, на поверхности чистого силикагеля содержится около 4,07 групп/ нм^2 .

В образцах, модифицированных ТМХС без предварительной сушки перед модифицированием, т.е. в образцах, которые не были подвергнуты температурной обработке (образец 2, табл. 7 и 8), общее количество оставшихся на поверхности ОН-групп составило 0,64 групп/ нм^2 , т.е. в процессе модифицирования не все ОН-группы замещаются ТМС-группами. Согласно предлагаемой модели силикагеля, в этом процессе не участвуют связанные Н-связью катионные гидроксилы с частотой колебания 3520 см^{-1} и анионные гидроксилы с частотой колебания 3750 см^{-1} . Модифицированию подвергаются в основном катионные гидроксилы с частотой колебания 3630-3650 см^{-1} . По экспериментальным данным число ТМС-групп для образцов, модифицированных без предварительной сушки, составило 3,81 групп/ нм^2 , для образцов, подсушенных при 70° (образец 3, табл. 7 и 8), - 3,32 групп/ нм^2 , для образцов с предварительной сушкой при 130° перед модифицированием (образец 4, табл. 7 и 8) - 2,75 групп/ нм^2 .

С позиций нашей модели строения SiO_2 экспериментальные данные по модифицированию образцов с различной предварительной подготовкой (с сушкой или без нее перед модифицированием) мы объясняем следующим образом. При модифицировании «мокрых» систем во взаимодействии с ТМС-группами принимает участие максимально возможное количество катионных ОН-групп ПРФ структуры SiO_2 . Сушка гидрогеля при 70°C перед модифицированием приводит к уплотнению структурного каркаса SiO_2 за счет образования новых дополнительных силоксановых и Н-связей между катионными ОН-группами ПРФ структуры соседних глобул. В результате этого процесса уменьшается количество центров,

взаимодействующих с ТМС-группами. Сушка гидрогеля при 130° С перед модифицированием приводит к возникновению большего количества новых силоксановых связей между наиболее длинными Si, О-цепочками ПРФ структур соседних глобул. В этих условиях количество ОН-групп, участвующих в катионном модифицировании, сокращается в еще большей степени.

Таким образом, на основании принципиально новой модели строения кремнезема показано, что модифицирование поверхности силикагеля происходит по двум направлениям в зависимости от типа модификатора:

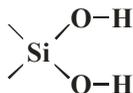
- при катионном модифицировании обмену подвергаются только протоны катионных гидроксидов ПРФ структуры с частотой 3 630 см⁻¹;
- при анионном модифицировании обмениваются лишь анионные гидроксилы кристобалитной структуры глобулы SiO₂ с частотой 3 750 см⁻¹.

При "смешанном" модифицировании в обменных поверхностных реакциях участвуют и катионные и анионные гидроксилы.

Для подтверждения предлагаемой схемы модифицирования кремнезёма был применён метод ЯМР²⁹Si (39,74; 25 МГц) высокого разрешения в твёрдой фазе. Были исследованы образцы: СГ-1 – чистый силикагель, СГ-2 – силикагель, модифицированный раствором ТМХС.

В спектре ЯМР²⁹Si образца СГ-1 обнаружены линии при химических сдвигах: -110,8; -101,2; -91,6 м.д., которые соответственно принадлежат кристобалитной структуре, атомам Si, связанным с одной силанольной; и дисиланольными группами поверхности.

В разделах 7 и 8 было показано, что первичная частица кремнезёма представляет собой комбинацию кремнекислородных структур двух типов: ядро представляет собой трехмерную кремнекислородную сетку кристобалитного типа (-110,8 м.д.), на поверхности ядра находятся ПРФ структуры, генетически связанные с ядром - цепочечные или ленточные структуры. Ядру принадлежат анионные гидроксилы Si-(ОН)⁻ с частотой 3750 см⁻¹, а катионные дисиланольные гидроксилы



с частотой 3650-3630 см⁻¹, принадлежат ПРФ структурам. Ядрам Si, связанным с силанольными группами с частотой 3750

см^{-1} в спектрах ЯМР²⁹Si, соответствует сигнал при химсдвиге -101,2 м.д.; сигнал при химсдвиге -91,6 м.д. принадлежит ядрам Si, связанным с дисиланольными группами (рис. 43, кривая 1).

В спектрах ЯМР²⁹Si образца СГ-2 наблюдается значительное уменьшение In сигнала при -101,2 м.д. силанольных групп при его смещении до -104,2 м.д. и практически отсутствует сигнал дисиланольных групп поверхности кремнезёма. В спектре образца СГ-2 появляется новый сигнал при 12,3 м.д., принадлежащий ядрам Si, связанным с триметилсилильными группами (рис. 43, кривая 2).

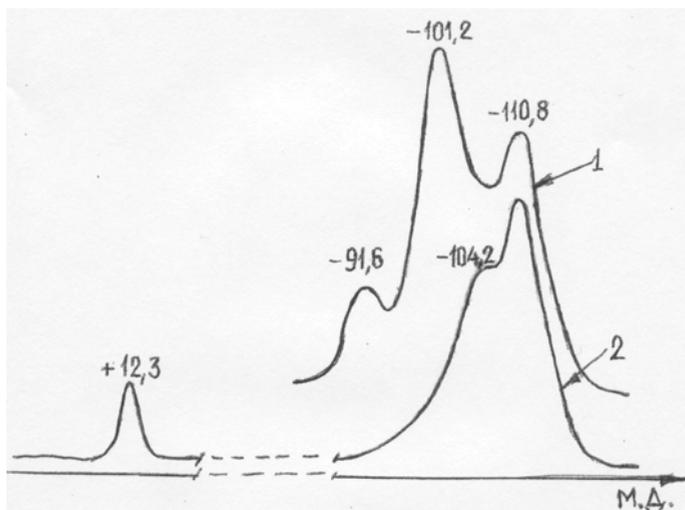


Рис. 43. Спектры ЯМР²⁹Si исходного силикагеля (1) и после его обработки триметилхлорсиланом (2).

Эти данные подтверждают механизм модифицирования, предложенный выше, а именно, TMS^+ -катионы обмениваются с протонами дисиланольных групп, поэтому в спектрах ЯМР мы не обнаруживаем сигнала, соответствующего этим группам. Часть свободных анионных гидроксидов $\text{Si}(\text{OH})^-$, принадлежащих ядру, будет находиться в возмущённом состоянии под влиянием близкорасположенных ТМС-групп (в ИК-спектре им соответствует полоса 3720 см^{-1}), другая часть этих анионных гидроксидов заменена на анионы Cl^- от ТМХС (в спектре полоса $\sim 690 \text{ см}^{-1}$ (рис. 42)). Эти воздействия проявляются в уменьшении In сигнала при химсдвиге -101,2 м.д. по сравнению с образцом СГ-1 и его сдвиге до -104,2 м.д.

Таким образом, с помощью спектров ЯМР²⁹Si показано, что при модифицировании поверхности протоны дисиланольных групп, принадлежащих ПРФ структурам, обмениваются с группами ТМС, а не с анионными Si-(OH)⁻ группами. Результаты этих опытов полностью совпадают с данными, полученными методом ИК-спектроскопии.

9.5 Механизм адсорбции воды на силикагеле и природа гидрофобности модифицированной поверхности.

Итак, из приведенных экспериментальных данных следует основной вывод – на поверхности кремнезема присутствует два рода гидроксидов: слабоосновные и слабокислотные.

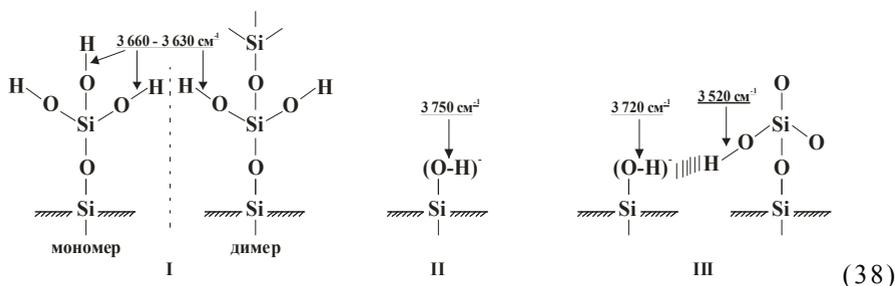
В таблице 9 приведены частоты полос поглощения OH-групп и молекул H₂O, присутствующих в спектрах силикагеля.

Таблица 9. Интерпретация полос поглощения OH_n-групп.

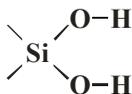
OH _n групп	$\nu, \text{см}^{-1}$ O-H	$\nu, \text{см}^{-1}$ Si-(OH)	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\rho, \text{см}^{-1}$	Вид взаимодействия (состояния)	Температура удаления, t °C
H ₂ O	3400	-	1640	~950	Капиллярная конденсация	Вакуумирование при 20
H ₂ O	3480	-	1620	-	Димерно или мономолекулярно адсорбированное	50 – 100
Si-O ⁻ H ⁺ кислотная	3520	960	не обнаруж.	-	H-связные	300 – 400
	3630	890			Свободные	500
	3680	935			Возмущенные остовом	650 – 700
OH ⁻ основная	3750		не обнаруж.	-	Свободная	>1 000
	3720				H-связанная	300 – 400

Рассмотрим все известные нам центры адсорбции для молекул воды, находящиеся на поверхности чистого силикагеля. На блок-схеме 38 приведены типы центров адсорбции. Как следует из модели глобулы кремнезема, изображенной на рис. 15, на поверхности присутствуют анионные гидроксилы (3750 см⁻¹), катионные гидроксилы (3660-3630 см⁻¹) тройные на мономере и парные на димере, и наконец, H-связанные гидроксилы (3720 и 3520 см⁻¹) анионные с катионными.

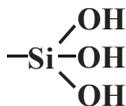
Типы центров адсорбции чистого силикагеля.



В работе [218] было показано, что парные



группы обладают большей кислотностью, чем одиночные гидроксилы. Квантово-химические расчеты [219] также свидетельствуют о том, что одиночная OH группа менее кислотна, чем парные гидроксилы. Опираясь на эти данные можно полагать, что тройные



группы должны быть самыми кислотными. Отсюда следует, что наиболее активными центрами адсорбции будут тройные, затем двойные и наименьшей адсорбционной способностью будут обладать одиночные OH группы СГ.

Адсорбция первых порций воды ($a = 0,18 \mu \text{ моль/м}^2$) [40] на максимально гидроксильированной поверхности кремнезёма происходит на конфигурации из трёх OH групп (схема 39, I) на которой адсорбируются сразу «гроздь» из 3-5 молекул H_2O , что приводит к большим дифференциальным теплотам адсорбции $\sim 15-17$ ккал/моль. Если считать, что теплота адсорбции одной молекулы воды составляет 5 ккал/моль, то становится понятным наблюдение столь высоких величин теплоты адсорбции первых порций воды. В работе [40] отмечалось, что оценка In компонентов сигнала ЯМР при вышеуказанном заполнении показывает, что на 1 молекулу H_2O приходится 1 группа OH, что соответствует нашей схеме (39).

Выше мы уже отмечали, что концентрация первичных центров адсорбции или точнее мест адсорбции по нашей оценке и данным [40] небольшая, порядка $\sim 3 \cdot 10^{17}$ молекул/ м^2 ($\sim 6\%$ от

Из вышеприведённой схемы адсорбции воды на чистом кремнезёме становится легко объяснимым механизм адсорбции воды на модифицированной поверхности кремнезёма и становится понятной природа гидрофобности модифицированных кремнезёмов.

Рассмотрим ИК-спектры (рис. 44) поглощения образцов чистого силикагеля, модифицированного:

- фтором,
- н-бутиловым спиртом,
- высшими жирными спиртами (ВЖС),
- ТМХС.

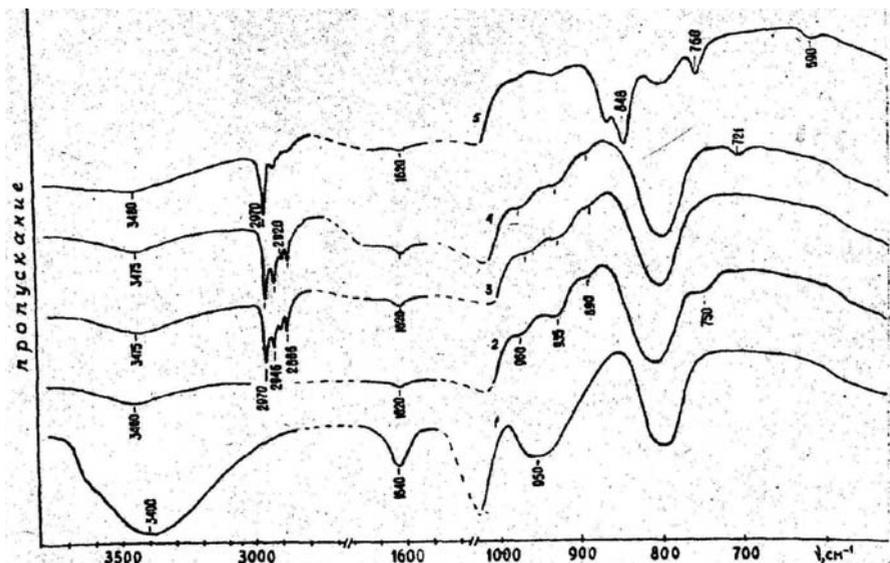


Рис. 44. ИК-спектры силикагеля.

1 - чистого; 2 - фторированного;
 обработанного: 3 - н-бутиловым спиртом; 4 - высшими
 жирными спиртами; 5 - триметилхлорсиланом.

В спектре силикагеля, обработанного ВЖС, наблюдается полоса 720 см^{-1} , которая свидетельствует о наличии на поверхности SiO_2 углеродных цепочек молекул спирта с числом атомов углерода более 6-ти [216]. In полос H_2O 1620 и 3480 см^{-1} в спектре модифицированных образцов (кр. 2-5) значительно меньше, чем в случае немодифицированного (кр. 1). Наблюдается также изменение положения максимума этих полос и их контура (таблица 10).

Таблица 10. Полосы поглощения воды, адсорбированной на силикагеле.

№	Образец силикагеля	ν см ⁻¹	δ см ⁻¹	ρ см ⁻¹	Состояние молекул воды
1	Чистый	3400	1640	950	Капиллярная конденсация
Модифицированный:					
2	бутанолом	3480	1620	нет	Димерно или мономолекулярно сорбирована
3	высшими жирными спиртами				-*-
4	фтором				-*-
5	триметилхлорсиланом				-*-

Из таблицы 10 и рис. 44 следует, что на поверхности модифицированных силикагелей отсутствует капиллярно-конденсированная вода, однако имеется небольшое количество воды сорбированной или в мономолекулярной или в димерной форме. Эта вода адсорбируется на оставшихся после модифицирования в небольшом количестве гидроксилах поверхности.

На рис. 45 представлены изотермы адсорбции паров метанола на чистом силикагеле, обработанном н-бутиловым спиртом (Б-SiO₂) и ТМХС (Т-SiO₂). Видно, что адсорбция метанола резко падает при переходе от образца чистого SiO₂ к Б-SiO₂ и далее к Т-SiO₂. Это говорит о том, что наиболее гидрофобными свойствами обладает образец Т-SiO₂, что хорошо согласуется с ИК-спектрами (рис. 44).

Таким образом, для того, чтобы на поверхности силикагеля была достигнута капиллярная конденсация воды, необходимо присутствие на поверхности кроме кислотных Si-O-H⁺ групп, также и основных групп OH⁻. Опираясь на блок-схему 38 о типах центров адсорбции на чистом силикагеле проанализируем более детально этот вопрос.

Образец № 1 (табл. 10) имеет максимальное количество центров адсорбции. Образцы № 2 и 3 имеют центры адсорбции II-го и III-го типов, образец № 4 имеет центры I-го и III типов, а образец № 5 – имеет только центры III-го типа. Из рис. 44 видно, что во всех образцах, находящихся в одних и тех же условиях, количество воды, судя по интенсивностям полос 3480 и 1620 см⁻¹, пропорционально числу центров адсорбции.

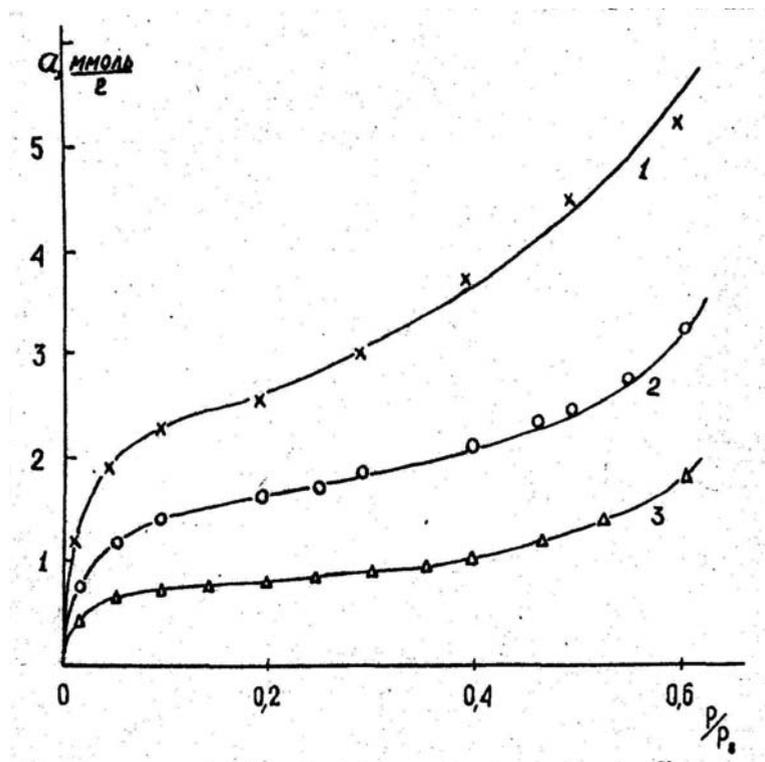


Рис. 45. Изотермы адсорбции паров метанола при 20 °С на исходном (1), обработанном *n*-бутиловым спиртом (2) и триметилхлорсиланом (3) силикагеле.

С помощью предложенной модели структуры силикагеля и механизмов поверхностных реакций, легко объясняется природа гидрофобности модифицированных образцов, например, фторированного силикагеля. Поскольку слабоосновных (анионных) гидроксидов в силикагеле больше, чем слабокислотных, то при замене первых на анионы фтора на поверхности исчезает большое количество основных центров адсорбции воды. В этом случае вода адсорбируется только на слабокислотных ОН-группах, образуя отдельные островки, состоящие из нескольких молекул воды. Однако капиллярной конденсации воды в порах силикагеля не наступает, потому что гидроксильный покров в результате фторирования сильно разрежен и смыкания островков воды не происходит из-за большого расстояния между ними.

Типы центров адсорбции чистого силикагеля, представленные на схеме 39 после модифицирования. (номера образцов из таблицы 10) (40)

I тип	II тип	III тип
$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{---Si---O}^- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{R}^+ \end{array}$	<p align="center">Образцы № 2, 3</p> $\begin{array}{c} (\text{O-H})^- \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si}^+ \text{---} \\ \\ \text{O}^+ \text{H} \parallel (\text{O-H})^- \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{---Si---O}^- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{H}^+ \end{array}$	<p align="center">Образец № 4</p> $\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si}^+ \text{---} \\ \\ \text{O}^+ \text{H} \parallel (\text{O-H})^- \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---O---Si---} \\ \qquad \qquad \quad \\ \qquad \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p align="center">Образец № 5</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si}^+ \text{---} \\ \\ \text{O}^+ \text{H} \parallel (\text{O-H})^- \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$

Модифицирование спиртами приводит к тому, что центров адсорбции I-го типа на поверхности нет. Их место занимают углеводородные радикалы, которые имеют объём соизмеримый с объёмом поры кремнезёма, чем и препятствуют возникновению многослойного водного покрытия и смыканию слоев между соседними гидратированными участками до образования стадий капиллярной конденсации как это происходит на немодифицированном силикагеле. Этим и объясняется значительная гидрофобность силикагелей, обработанных спиртами. Следовательно, центры II и III-го типов, оставшиеся на поверхности, так разобщены углеводородными радикалами, что самостоятельно не могут образовывать стадию капиллярной конденсации воды.

Как следует из рис. 44 и 45 и данных [6, 217], силикагель, обработанный ТМХС, обладает большей гидрофобностью, чем силикагель, обработанный спиртами. На основании наших выводов о механизме взаимодействия молекул ТМХС с ОН-

группами силикагеля и анализа центров адсорбции модифицированного образца, легко объясняется большая гидрофобная способность поверхности. Из схемы 40 видно, что на поверхности модифицированного образца отсутствуют центры адсорбции I-го и II-го типа схемы 39. Число же центров адсорбции III-го типа намного меньше двух первых. Вследствие этого, количество адсорбированной воды, содержащейся в этом образце, будет гораздо меньше, чем в образцах, модифицированных спиртами или галоидами. Таким образом, когда имеет место плохая смачиваемость стенок пор водой, то капиллярная конденсация не наступает. А это связано с большой гидрофобностью модифицированных образцов силикагеля.

В результате проведенных экспериментов, было установлено, что при проведении поверхностных реакций (различного рода модифицирований) обнаруживаются существенные различия в механизмах этих реакций. Например, при фторировании или хлорировании поверхности происходит обмен анионного (внерешеточного) гидроксила OH^- на анион F^- или Cl^- , в то время как слабокислотные гидроксилы в этой реакции не участвуют. С другой стороны, при катионном модифицировании обмену подвергается протон слабокислотной (концевой) OH -группы ($\text{Si-O}^-\text{H}^+ + \text{Na}^+\text{OH}^- \rightarrow \text{Si-O-Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$), а анионные гидроксилы в реакции не участвуют. Таким образом, в зависимости от того, какие свойства мы хотим придать поверхности, необходимо выбирать тот или другой реагент для модифицирования.

Установлено, что обработка силикагеля спиртами происходит путем замещения катионного гидроксила. Анионные гидроксилы участия в этой реакции не принимают. Обработка силикагеля такими реагентами, как триметилхлорсилан, происходит одновременно по двум механизмам: анион Cl^- замещает анионный в соответствии со схемой 39 гидроксил (II), а катионная группа $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ молекулы, замещает протон концевого слабокислотного гидроксила (I). В том случае, если одно из этих мест (I) или (II) уже занято каким-либо ионом или другой функциональной группой, то молекула ТМХС в реакцию не вступает.

Обнаруженные свойства структуры и гидроксильных групп силикагеля, оказались особенно ценными при получении силикагелей модифицированных одновременно несколькими реагентами. Выводы, полученные при разработке этой проблемы, были использованы в создании пластичных смазок, обладающих большой влагостойкостью, высокой термической, термоокислительной и химической стабильностью.

10 СОРБЕНТ С АБСОЛЮТНОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

Развиваемые нами представления о связи микро- и макросвойств дисперсных кремнезёмов и их строении, а так же рассмотрение механизмов синтеза силикатов, дают возможность целенаправленно синтезировать сорбенты с заданными свойствами. В качестве примера практического использования теоретических разработок, рассмотрим получение сорбента с абсолютными гидрофобными свойствами.

Одной из важнейших экологических задач, для целого ряда отраслей хозяйственной деятельности, является очистка воды от разлитых на ее поверхности, растворённых или диспергированных в её объёме углеводородов, например, нефти и нефтепродуктов.

Анализ технических условий сбора нефти и нефтепродуктов и физико-химических закономерностей сорбции органических молекул позволил сформулировать основные требования к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов как с поверхности воды, так и с поверхности почвы. В основе концепции оптимального сорбента лежат следующие требования:

- сорбент должен быть олеофильным и иметь достаточно высокую поглощающую способность по различным типам нефтей и нефтепродуктов;
- сорбент должен быть гидрофобным и сорбировать воду в минимальных количествах в процессе поглощения нефти и нефтепродуктов;
- сорбент должен быть регенерируемым, что позволяет использовать его многократно с возвращением ранее собранной нефти (нефтепродукта) в сферу ее практического применения;
- сорбент не должен создавать отрицательных экологических эффектов при его выходе (например, с течением) за пределы района локализации разлива нефти (нефтепродукта) и легко утилизироваться после использования.

Имеющиеся в литературе сведения о поглощающих свойствах сорбентов, как правило, весьма неполны и недостаточны для формирования соответствующей базы данных.

Приведем некоторые из известных нам зарубежных патентов. Так в патенте США № 3607791 предлагается способ удаления углеводородов с поверхности воды путем их сбора

листом из полимерной ткани. После сбора полимерный лист с адсорбированными углеводородами сжигается. В патенте США № 3634227 для сбора нефтепродуктов с поверхности воды предлагается порошкообразный сорбент (каолин, бентонит и др.). После адсорбции нефтепродуктов сорбент опускается на дно водоема с вытекающими отсюда отрицательными последствиями. В патенте США № 3681237 предлагается способ очистки воды от нефти путем поглощения пенообразными материалами (полиуретан, поливинилхлорид, каучук и др.). После сбора нефти пенообразные материалы отжимаются для повторного использования.

Перспективными и эффективными считаются минеральные пористые материалы, модифицированные органическими соединениями. К ним, прежде всего, следует отнести вспученный перлит, гидрофобизированный кремнийорганическими веществами (марки ГКЖ-11, ГКЖ-94). Нефтеемкость этих сорбентов составляет 5-7 г/г. Однако существенными недостатками сорбентов на основе модифицированных вспученных перлитов являются:

- Низкие объемно-структурные характеристики - сорбционный объем по бензолу составляет всего - $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$;
- Водопоглощение за 24 часа составляет 10-20 % масс, что предопределяет ускоренный режим сбора нефти, в противном случае происходит частичное потопление нефти, что оказывает вредное воздействие на флору и фауну водоемов.

Объекты, для которых приходится решать задачу отделения нефти от воды многообразны: нефтяные пленки, образовавшиеся за счет разлива нефти и нефтепродуктов на поверхность водоемов; углеводородные жидкости и эмульсии, используемые при резании металлов; промывочные жидкости, образовавшиеся при удалении углеводородных загрязнений с поверхности земли, стенок резервуаров и других емкостей. Указанные выше объекты представляют собой неполный перечень технических объектов, подлежащих очистке.

Для получения сорбента с абсолютными гидрофобными свойствами на основе силикагеля, необходимо выполнить как минимум два условия. Первое – заместить гидроксилы как кислотного, так и основного типа функциональными группами, которые бы не взаимодействовали с водой. Второе – обеспечить для молекул модификатора максимальную доступность к поверхности каждой частицы SiO_2 . Для этого необходимо предотвратить формирование вторичных более крупных частиц в которых имеются «мёртвые» зоны,

образованные в местах контакта друг с другом первичных частиц.

На основании данных представленных в разделе 9, наиболее подходящим реагентом для этой цели является триметилхлорсилан (ТМХС), который способен заместить одновременно оба типа гидроксидов. В разделе 8.5 было показано, что в силикатах, полученных в щелочных условиях присутствуют карбонатные структуры, которые встраиваются в структуру кремнегеля, способствуя увеличению размеров частиц и образованию вторичной структуры SiO_2 . Обработка гидрогеля сильной кислотой приводит к растворению гидрокарбонатов и образованию мелких частиц.

10.1 Получение сорбента и его параметры.

Общая схема получения селективного сорбента заключается в следующем. Водные растворы силиката натрия и соляной кислоты смешивают, используя стандартное оборудование, до образования гидрогеля. При этом исходные водные растворы указанных выше веществ используют в такой концентрации, что бы при их смешении образовывался гидрогель.

Образовавшийся гидрогель промывают водой от примесей, а затем обрабатывают крепкой соляной кислотой, для удаления карбонатных включений. Полученный солянокислый гидрогель обрабатывают ТМХС до образования органогеля. При этом дополнительно может быть использован гексаметилдисилоксан в количестве 1-50 % масс. Введение в реакционную смесь гексаметилдисилоксана в указанных количествах позволяет получать селективный сорбент при сохранении всех прочих свойств на требуемом уровне, при одновременной экономии дорогостоящего ТМХС.

Заметим, что модифицирование (обработка) продукта проводится на стадии влажного гидрогеля, то есть на стадии, когда структура гидрогеля имеет минимальное количество силоксановых связей между первичными частицами диоксида кремния, которые связаны между собой лишь водородными связями, что обеспечивает «раскрытость» или лабильность структуры кремнезёмного сорбента. Это позволяет сохранить в структуре сорбента максимальное количество доступных активных центров, на которых осуществляется прививка органических веществ. Во всех без исключения случаях, известных из публикаций, модифицирование поверхности кремнезёмных материалов проводилось после стадий их просушивания или прокаливания, т.е. когда уже были

сформированы вторичные частицы, взаимодействие между которыми осуществлялось через термически и химически устойчивые силоксановые связи.

Синтез сорбента осуществляется при нормальных условиях (температура 20-25 С, давление - атмосферное). Нами разработана технология в варианте, исключающем кислотные стоки. Простота аппаратного оформления технологии производства предлагаемого сорбента не требует крупных капиталовложений.

Получаемый селективный сорбент, содержит триметилсилильные (ТМС) группы в количестве 3,85-3,90 ТМС групп на 1 квадратный нанометр поверхности сорбента.

Содержание ТМС групп в таком количестве, при величине объема пор равной 2,2-2,6 см³/г и величине удельной поверхности - 500-700 м²/г обеспечивает сорбенту абсолютные гидрофобные свойства и высокую сорбционную емкость. При меньшем количестве привитых ТМС групп, меньших объеме пор и удельной поверхности свойства сорбента ухудшаются, в частности теряется его высокая селективность. Селективность сорбента проявляется в том, что он обладает способностью к преимущественному поглощению углеводов и полным отсутствием поглощения воды.

Сорбент обладает абсолютно гидрофобными свойствами (100 %-ной несмачиваемостью водой), нерастворим в воде, обладает способностью плавать на поверхности воды неограниченное количество времени как в чистом виде, так и при насыщении углеводородами, что облегчает сбор насыщенных углеводородами агломератов сорбента.

Сорбент обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к различным видам жидких углеводородов, которая составляет:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| • для нефти | 13-15 г на 1 г сорбента |
| • для бензина | 14-14,5 |
| • для керосина | 13,5-14 |
| • для дизельного топлива | 12-13,7 |
| • для газоконденсата | 12-14,5 |
| • для моторных и других масел | 12-12,9 |
| • для мазута | 11-12,5 |

Сорбент имеет форму сфероидальных «мягких» гранул диаметром от 3-5 до 10-12 мм или тонкодисперсных частиц, которые могут быть получены путём растирания гранул.

10.2 Способы применения сорбента для очистки воды от пролитой нефти.

Можно предложить два способа сбора нефти:

- Гранулы сорбента или пакеты с сорбентом разбрасывают на поверхность воды с углеводородным загрязнением. Через несколько минут после поглощения нефти, гранулы или пакеты могут быть легко собраны с водной поверхности.
- Сорбент с помощью насоса (или сжатого воздуха) подают под поверхность воды с углеводородным загрязнением и, так как он не смачивается водой, то быстро всплывает на поверхность, принимая на себя слой нефти (или других углеводородов). При осуществлении очистки водных сред от углеводородов с использованием селективного сорбента получают две фазы: нижнюю - водную, очищенную от углеводородов, и верхнюю - плавающие на ее поверхности глобулы насыщенного углеводородами сорбента. Причем, по сути, верхняя фаза представляет собой нефтепродукт, потерявший свойства текучести, т.е. отвержденный нефтепродукт. Гранулы отвержденной нефти могут неограниченное время находиться на поверхности воды. С поверхности воды гранулы сорбента удаляются сетями либо насосами с последующей загрузкой гранул в ёмкости.

Отметим, что 1 м³ сорбента переводит в отвержденное состояние около 900 кг нефти. Нефть в загущенном состоянии может транспортироваться не в танкерах, ж/д цистернах, а в сухогрузах и вагонах-хопрах. Загущено-отвержденное состояние нефти позволяет хранить её в обычных ангарах для сухих грузов (тоже самое относится и к бензинам, дизельным топливам и маслам).

Другой вариант транспортирования отвержденного нефтепродукта заключается в приготовлении дисперсии отвержденного нефтепродукта в среде полярного растворителя (например, воды или солевого раствора) и перемещении такой дисперсии в трубопроводе, с последующим выделением отвержденного нефтепродукта из среды полярного растворителя и, при необходимости, последующей рекуперации жидкого нефтепродукта.

Получаемый при очистке водных сред отвержденный нефтепродукт может быть направлен на нефтеперерабатывающий завод для извлечения из него исходных углеводородов, и последующего их использования по назначению.

Для того, что бы убедиться в том, что отвержденная нефть после ее отделения от сорбента сохраняет свои первоначальные свойства и пригодна для использования на нефтеперерабатывающих заводах, была проведена соответствующая работа в лаборатории нефти ВНИИ НП.

Кроме того, так же необходимо было выяснить возможность отгонки дистиллятных фракций нефти, поглощённой сорбентом.

В качестве объекта исследования выбрана товарная западносибирская нефть, физико-химическая характеристика которой дана в таблице 11.

Таблица 11. Физико-химическая характеристика западносибирской нефти (август 1994г.)

Показатели	Значения	ГОСТ, методика
Плотность при 20 °С, кг/м ³	858,8	3900-85
Молекулярная масса	220	Методика ВНИИ НП
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с	4,25	33-32
Температура застывания, °С	-10	20287-74
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	< -35	6356-75
Коксуемость, % масс.	3,94	19332-74
Содержание, % масс.:		
• серы	0,99	1437-74
• воды	Отс	2477-65
• асфальтенов	2,7	11858-66
• смол силикагелевых	12,9	11858-66
• парафина	4,1	11351-85

Были приготовлены четыре смеси, различающиеся как количеством сорбента, так и количеством нефти.

Первая смесь нефти с сорбентом представляла собой упругий конгломерат с очень высокой вязкостью и температурой плавления выше 50 °С. Такие свойства смеси не позволяли произвести её загрузку в узкогорлую колбу, в связи с чем для всех опытов смесь нефти с сорбентов готовилась непосредственно в колбе для разгонки.

Вначале были проведены две атмосферные разгонки смеси по ГОСТ 2177-82. В отличие от ГОСТ загрузку смеси производили по весу, а не по объему. Результаты разгонок (в сравнении с результатами разгонки исходной нефти) представлены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты атмосферных разгонок по ГОСТ 2177-82 смеси нефть-сорбент.

До температуры (°С) отгоняется, % об.	Смесь 1 нефть 60,8 г сорбент 3,9 г	Смесь 2 нефть 60,0 г сорбент 4,0 г	Нефть исходная 85,9 г (100мл)
Начало кипения, °С, до:			
• 70	58	53	48
• 80	0,7	2	3
• 100	1	4	4
• 110	5	6	8
• 120	7	7	10
• 140	8	11	12
• 160	10*	14	15
• 180	13	19	19
• 200	18	22	23
• 220	23	24	26
• 240	-	32	31
• 250	32	34	34
• 280	34	36	36
• 300	42	44	42
• > 300	47	48	46
• потери	49	50	52,5
	4	2	1,5
Итого	100	100	100

* белые пары

Затем были проведены две атмосферно-вакуумные разгонки по методике ГрозНИИ из колбы Мановяна: при атмосферном давлении до температуры 240-270 °С, далее при вакууме (1 мм рт. ст.) до температуры 400 °С. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13. Результаты атмосферно-вакуумных разгонок по методике ГрозНИИ смеси нефть-сорбент.

До температуры (°С) отгоняется, % об.	Смесь 3 нефть 100 г сорбент 3 г	Смесь 4 нефть 116 г сорбент 7 г	Нефть исходная 85,9 г (100мл)
• до 240	34	35	34
• до 270	41	42	40
• до 400	57	59	58
• > 400	41	39	41
• потери	2	2	1
Итого	100	100	100

Следует отметить, что соотношение нефти и сорбента (смеси 3 и 4) практически не влияет на выход фракций при разгонке.

Таблица 14. Характеристика фракций нефти.

Пределы отбора фракций	Выход на нефть, % об.	Плотность, кг/м³	Сера, % масс.
нк-240 (смесь 4)	35	764,2	0,05
240-400 (смесь 4)	24	864,7	0,84
нк-400 (смесь 3)	57	814,5	0,44
нк-240 (исх. нефть)	34	760,0	0,06
240-400 (исх. нефть)	24	861,5	0,80
нк-400 (исх. нефть)	58	821,7	0,40

Остатки после разгонки смесей удаляли из колбы с помощью хлороформа, который затем отгоняли. Более глубокая разгонка (до 500 °С) сопряжена с трудностями извлечения остатка из колбы. Потери, указанные в материальных балансах разгонок, по всей вероятности складываются из несконденсированных газообразных углеводородов и части высокомолекулярных соединений, задержанных сорбентом.

В таблице 14 даны результаты анализа фракций, полученных при разгонке смесей 3 и 4, в сравнении с качеством аналогичных фракций исходной нефти.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- смесь нефти с сорбентом может быть разогнана на фракции до температуры 400 °С;
- качество фракций идентично качеству фракций исходной нефти.

При очистке водных сред от таких как мазут, другие остатки, малоценные технологические нефтезаводские фракции не находящие промышленного сбыта получаемый отвержденный нефтепродукт может быть использован как твердое топливо, пригодное для установок, предназначенных для сжигания угля, торфа, и других твердых топлив (т.е. селективный сорбент используется однократно). Кроме того, после удаления основной массы нефти, сорбент с тяжелыми остатками нефти может быть использован в дорожном строительстве как добавка к асфальту.

10.3 Сорбент - как фильтр для очистки воды

Сорбент может быть использован для очистки сточных вод:

- от эмульгированных масел (эмульгированные жидкости, используемые при резании металлов на токарных станках, удаление масляных эмульсий при работе компрессоров и др. аппаратов);
- от эмульсионной нефти (очистка нефтеналивных емкостей, каталитических реакторов и др. аппаратов нефтеперерабатывающих заводов перед проведением сварочных работ и другого ремонта).

При осуществлении процесса очистки водных сред от легких нефтепродуктов, конденсатов и масел исходные углеводороды могут быть затем выделены из отвержденного нефтепродукта и селективный сорбент используется многократно. При этом сорбированные селективным сорбентом углеводороды могут быть выделены с помощью перегонки в кубе. В этом случае перегонку (атмосферную или атмосферно-вакуумную) отвержденного нефтепродукта осуществляют в кубах периодического действия, которые могут находиться либо в том месте, где непосредственно производится очистка, либо непосредственно на нефтеперерабатывающем заводе.

В куб такой установки периодически загружают полученный в процессе очистки отвержденный нефтепродукт и проводят перегонку известными способами. Атмосферную или атмосферно-вакуумную перегонку можно осуществлять в токе вспомогательного испаряющего агента, такого как водород, промышленный водородсодержащий газ, легкие газообразные углеводороды. Выделенные при этом жидкие дистиллятные фракции углеводородов могут быть подвергнуты вторичной перегонке и/или переработаны в целевые нефтепродукты любым известным способом.

Другим возможным способом выделения углеводородов из полученного в процессе очистки отвержденного нефтепродукта является использование углеводородного растворителя, имеющего температуру кипения ниже температуры кипения извлекаемых углеводородов.

Подходящими растворителями являются товарные бензины, керосины дизельные топлива, нефтяные растворители, индивидуальные углеводороды, например, такие как бензол, толуол, а также различные легкие технологические фракции.

В целях экономии растворителя и снижения последующих затрат на рекуперацию углеводородов из растворителя в промышленных условиях целесообразно совмещать процессы десорбции масла с перегонкой десорбата, т.е. поток растворителя после десорбции направляют в узел ректификации, а регенерированный растворитель - непрерывно возвращают к узел десорбции. Собственно из узла ректификации непрерывно отводятся рекуперированные углеводороды.

Экономическая оценка применения сорбента для очистки воды от углеводородов показала, что наиболее эффективным является использование сорбента для удаления из воды малых концентраций углеводородов (эмульгированных и растворенных). Удаление из воды малых концентраций углеводородов на сегодняшний день является проблемой особой важности.

В приведенной ниже таблице 15, показана эффективность применения сорбента по очистке воды от нефти, керосина и машинного масла.

Таблица 15. Результаты применения сорбента по очистке воды при различных концентрациях углеводородов (УВ).

Исходная концентрация УВ в воде, мг/л	Конечная концентрация УВ в воде, мг/л	Время обработки, мин	Степень удаления углеводородов, %
нефть			
30	1,12	5	96,2
30	0,53	30	98,3
30 (растворимые УВ)	0,25	60	98,8
100 (эмульгированные УВ)	0,66	2-5	99,3
600 (сплошная плёнка)	3,51		99,4
керосин			
20	0,28	2-5	98,6
100	0,62		99,3
машинное масло			
100	0,57	2-5	99,9
10000*	1,01		
20000*	1,34		

Эффективность действия сорбента для растворенных углеводородов (около 30 мг/л) зависит от времени обработки воды.

Удаление сорбентом эмульгированных углеводородов (около 100 мг/л) и сплошных углеводородных пленок (около 600 мг/л) происходит за 2-5 мин.

Из таблицы 15 видно, что увеличение времени обработки воды сорбентом, приводит к практическому получению питьевой воды (0,2-0,3 мгУВ/лН₂О).

Сорбент может быть использован как загуститель пластичных смазок, обладающих высокими термическими, термоокислительными и другими уникальными свойствами. [224]

Сорбент, используемый в процессе поглощения масла, легко подвергается регенерации, т.е. может быть использован многократно.

Регенерация:

Сорбент с поглощенным маслом заливается бензином, фильтруется и сушится. Чистый сорбент используется в новом цикле адсорбции. Жидкая часть (бензин + масло) подвергается разгонке, масло полностью отделяется и возвращается в процесс, а бензин используется для следующего цикла регенерации.

В зависимости от области применения сорбент используется в двух видах: в гранулах или порошке.

- Если сорбент используется для сбора углеводородов с поверхности воды, то следует использовать гранулированный (исходный) сорбент.
- Если сорбент используется в качестве фильтра для улавливания углеводородных эмульсий и растворенных углеводородов, то следует применять порошковый сорбент.

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды и в частности к содержанию нефтепродуктов в сточных водах, предлагается блок тонкой очистки воды от растворенных углеводородов. Последний представляется целесообразным включить в технологическую схему нефтеперерабатывающих заводов, нефтеперекачивающих станций и других объектов.

На рисунке 46 приведена блок-схема очистки воды от нефтепродуктов.

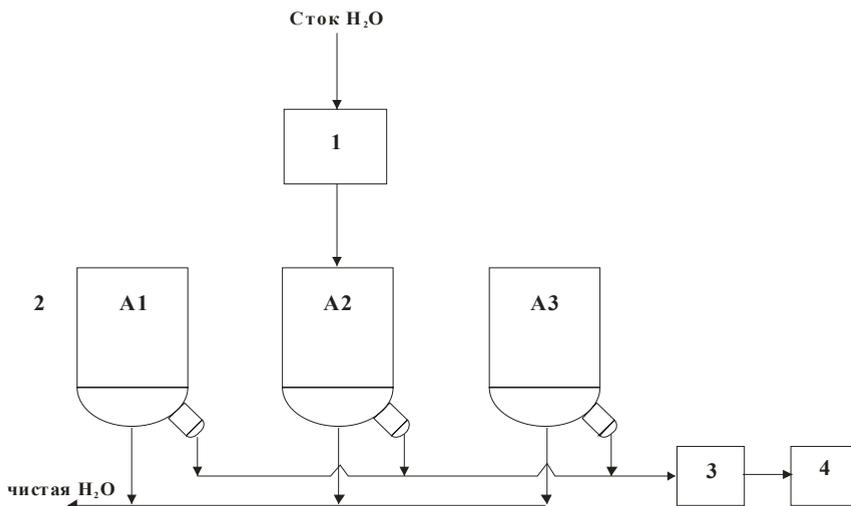


Рис. 46. Принципиальная технологическая схема блока очистки.

- 1 - буферная емкость;
- 2 - адсорбционный узел, для извлечения УВ из воды;
- 3 - узел регенерации сорбента;
- 4 - складское помещение, для хранения сорбента.

10.4 Перспективное использование

Сорбент может быть использован как фильтр для очистки сточных вод и питьевой воды от растворенных нефтепродуктов, фенола, бензола, ксилола, толуола, и других углеводородов.

Гидрофобный сорбент может быть использован в медицине:

- при лечении ожоговых больных, при лечении гнойных ран и пр.
- как носитель антибиотиков в сухом виде (тампоны из сорбента с антибиотиком. В ожоговом центре областной клинической больницы г. Липецка были получены первые положительные результаты по применению гидрофобного сорбента для лечения ожогов. Сорбент активно «собирал» липидо-содержащую жидкость с поверхности раны, что способствовало быстрому началу образования эпителия уже на 2-3 сутки).

Сорбент может быть использован как наполнитель красок для фасадов здания, обладающий водонерастворимыми и водоотталкивающими свойствами, способствующими продлению "жизни" покрытия в 3-4 раза. Введение сорбента - наполнителя в масляные краски способствует уменьшению образования трещин и уменьшению поверхностного трения в системе вода-окрашенная поверхность.

10.5 Преимущества

Преимущества предлагаемого сорбента перед известными аналогами состоят в следующем:

- Высокая нефтеемкость - 1 г сорбента поглощает 13-15 г нефти. У лучших аналогов 1 г сорбента поглощает 5-8 г нефти.
- Сорбент обладает абсолютными гидрофобными свойствами, т.е. совершенно непотопляем. Сорбент с адсорбированной нефтью или нефтепродуктами может находиться на поверхности воды неограниченное время.
- Предлагаемый сорбент имеет форму мягких гранул размером от 5 до 10-12 мм. Аналоги представляют собой пылевидные вещества.
- Простота сбора пакетированного сорбента с поверхности воды. Сорбент расфасовывается в пакеты из сетчатого материала, проницаемого для углеводородов.
- Сорбент обеспечивает экологическую чистоту очищаемой поверхности воды.
- Время, необходимое для поглощения нефти (нефтепродукта) сорбентом и образование отверждённого углеводорода составляет 2-3 минуты.
- Сорбент позволяет при термообработке отверждённой нефти (нефтепродукта) выделить собранную нефть для дальнейшего использования.

Способы очистки воды от углеводородов, сорбент для очистки воды от углеводородов, способ его получения и другие свойства сорбента защищены четырьмя патентами РФ: 2042635 (1993 г.), 2086614 (1995 г.), 2076139 (1995 г.), 2089282 (1995 г.), авторы Чукин Г.Д., Савельев А.Е., Апретова А.И.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хотелось бы изложить некоторые рекомендации по методологии изучения формирования структуры дисперсных неорганических силикатных материалов, использующихся в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей.

Исследование материала необходимо начинать со стадий мокрых операций синтеза. В начальный период синтеза происходит формирование ядра кристалла (частицы) и наращивание его объёма. Мономеры и димеры, имеющие гидроксильные группы, под действием аниона OH^- и своего противокатиона, понижая свою поверхностную энергию, объединяются в более крупные в том числе и циклические образования, которые в свою очередь путём объединения формируют затравочный центр кристаллизации или ядро, на котором происходит наслаивание олигомеров, приводящее к увеличению объёма кристалла. После того, как полностью гидроксильные первичные единицы (мономеры, димеры) из раствора перейдут в решетку кристалла, формирование искомой структуры заканчивается. В маточном растворе остаются строительные единицы (мономеры, димеры), содержащие различное количество не структурообразующих катионов, например, катионов натрия. Начинается процесс формирования периферийных структур.

Нами впервые в 1989 году [221] было обращено внимание на существенное влияние краевых эффектов (периферийных структур) дисперсных материалов на их колебательные спектры а так же на их химические свойства. Периферийные структуры отличаются от ядра как упаковкой первичных строительных единиц, так и химическим составом. Формирование макросистемы и её периферийных частей ещё продолжается и после завершения реакций полимеризации или конденсации.

Стадия отмывки от солей, обычно остаётся без внимания исследователей. Её изучение помогает получить дополнительную информацию о формировании структуры как, например, мы это наблюдали при изучении строения щелочного силикагеля.

Во время проведения стадии просушивания при комнатной температуре (проявление), а затем стадии обычной сушки при 120-140 °С продолжают изменения в структуре материала и особенно в его периферийных частях и это необходимо регистрировать имеющимся инструментальными методами. В качестве примера можно привести нашу работу [222], в

которой на ещё влажном (просушен до 50 °С) после синтеза алюмосиликатном катализаторе, кроме брэнстедовских кислотных центров были впервые обнаружены льюисовские кислотные центры, которые как было общепринято считать могли появляться только после высокотемпературной обработки катализатора. В действительности оказалось, что L-центры формируются в процессе синтеза (ещё до прокаливания) и представляют собой внеклеточные катионы алюминия.

Периферийные структуры могут претерпевать изменения не только в процессе отмывки от солей и последующей стадии просушивания, но и в процессе прокаливания, что имеет место в случае приготовления высокотемпературных катализаторов. Например, в нашей работе [223] наблюдалось увеличение степени кристалличности после прокаливания высококремнезёмных цеолитов.

Следует отметить, что периферийные структуры могут иметь активные центры отличающиеся от центров, характерных для объёмной структуры. Эти отличия проявляются в нарушении селективности в той или иной реакции. Чем меньше размер кристалла, тем больше влияние краевых эффектов на течение реакций. Например, выделение водорода из гидроксильных групп цеолита не относящихся к брэнстедовским центрам при высоких температурах существенно влияет в реакциях крекинга на состав продуктов и коксообразование [2].

Детальное изучение всех стадий синтеза и последующих обработок должно способствовать установлению как микро-, так и макро свойств исследуемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Айлер. Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Госстройиздат, М., 1959; Химия кремнезёма, Т. 1-2, М.: Мир, 1982. 1128 с.
2. Г.Д. Чукин. Новые представления о механизме каталитического расщепления углеводородов нефти. М.; «Техника», 2008
3. В.П. Прянишников. Система кремнезема, Стройиздат, Л., 1971.
4. С.И. Кольцов, В.Б. Адеоковский. Силикагель, его строение и химические свойства, Госхимиздат, Л., 1963.
5. А.С. Бережной. Многокомпонентные системы окислов, "Наукова думка", К., 1970.
6. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, "Наука", М., 1972.
7. Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», М., 1969.
8. Х. Боэм. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. "Мир", М., 1968, стр.186.
9. И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. Силикагель, его получение, свойства и применение. "Наукова думка", К., 1973.
10. З.З. Высоцкий. Очерк истории химии дисперсных кремнезёмов, "Наукова думка", К., 1971.
11. А.В. Киселев. Коллоидн. ж., 2, 17, 1936.
12. С.П. Жданов. ЖФХ, 32, 699, 1958.
13. А.В. Киселев. ЖФХ, 41, 2470, 1967.
14. А.В. Киселев. Сб. "Поверхностные химич. соединения и их роль в явлениях адсорбции", Изд. МГУ, М., стр. 91, 1957.
15. Л.Д. Белякова, О.М. Джигит, А.В. Киселев и др. ЖФХ, 33, 3624, 1959.
16. С.П. Жданов. ЖФХ, 36, 2098, 1962.
17. Л.А. Игнатьева, В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев. Сб. "Связанная вода в дисперсных системах", Изд. МГУ, М., № 1, 56, 1970.
18. В.Ф. Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. «Наука», М., 1970.
19. В.Ф. Киселев. ДАН СССР, 176, 124, 1967.
20. В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.В. Павлов, В.М. Огенко. ДАН СССР, 206, 893, 1972.
21. А.А. Чуйко, В.А. Соболев, В.А. Тертых. Укр. хим. ж., 38, 774, 1972.
22. Н.Г. Яроелавский, А.Н. Теренин. ДАН СССР, 66, 885, 1949.

23. Л.Н. Курбатов, Г.Г. Неуймин. ДАН СССР, 68, 341, 1949.
24. А.Н. Сидоров. ДАН СССР, 95, 1235, 1954.
25. Ю.И. Бойков, А.В. Волков, А.В. Киселев, В.И. Лыгин, Е.А. Рябенко, В.С. Шимичев, К.Л. Щепалин. Коллоидн.ж., 38, 240, 1976.
26. Г.А. Галкин, А.В. Киселев, В.И. Лыгин. ЖФХ, 42, 1470, 1968.
27. Г.А. Галкин, А.В. Киселев, В.И. Лыгин. ЖФХ, 43, 1992, 2309, 1969.
28. А.В. Волков, А.В. Киселев, В.И. Лыгин. ЖФХ, 48, 1214, 1974.
29. С.П. Жданов. Сб. "Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел". Изд. АН СССР, М., стр.117, 1958.
30. С.П. Жданов. ДАН СССР, 68, 99, 1949.
31. С.Г. Young. J. Coll. Sci., 13, 67, 1958.
32. А.В. Киселев, Г.Г. Муттик. Коллоидн. Ж., 19, 562, 1957.
33. Н.В. Акшинская, В.Я. Давыдов, Л.Т. Журавлев. Дж. Кертойз, А.В. Киселев, В.В. Кузнецов, Ю.С. Никитин, Н.В. Рыбина. Коллоидн. ж., 26, 529, 1964
34. Н.В. Акшинская, Т.А. Байгубекова, А.В. Киселев, Ю.С. Никитин. Коллоидн. ж., 28, 164, 1966; Н.В. Акшинская, А.В. Киселев Ю.С. Никитин. Коллоидн. ж., 28, 3, 1966.
35. Т.С. Егорова, В.Ф. Киселев, К.Г. Красильников. ДАН СССР, 123, 1060, 1958.
36. Т.С. Егорова, Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев, К.Г. Красильников, В.В.Мурина. ЖФХ, 36, 1458, 1962.
37. В.И. Квливидзе, Н.М. Иевская, Т.С. Егорова, В.Ф. Киселев, Н.Д. Соколов, Кинетика и катализ, 3, 91, 1961.
38. А.Н. Сидоров. ЖФХ, 30, 995, 1956.
39. А.Н. Сидоров, Опт. и спектр., 8, 806, 1960.
40. В.И. Квливидзе. ДАН СССР, 157, 158, 1964.
41. В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев. Проблемы кинетики и катализа, 12, 302, 1968.
- 41a. W.A. Weyl, E. Hauser. Koll. Zs., 104, 72, 1954.
42. Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев, С.В. Хрусталева. Сб. "Связанная вода в дисперсных системах". Изд. МГУ, М., № 3, 74, 1974.
43. В.А. Тертых, В.В. Павлов, В.М. Машенко, А.А. Чуйко. ДАН СССР, 201, 913, 1971.
44. В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А. Тертых, В.М. Машенко. Сб. "Связанная вода в дисперсных системах". Изд. МГУ, М. №3, 62, 1974.
45. Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков. Ж. структ. химии, 9, 722, 1968.

46. А.Н. Лазарев. Сб. "Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах". "Наука", М.-Л., стр. 233, 1965.
47. А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Изд. "Наука", Л., 1968.
48. М.Г. Воронков. ДАН СССР, 138, 106, 1961
49. Е.М. Шусторович. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. "Наука", М., 1967.
50. Д.П. Григорьев. Основы конституции минералов. Изд. 2-е, "Недра", М., 1966.
51. С.К. Рубаник, А.А. Баран, Д.Н. Стражеско, В.В. Стрелко. Теор. и эксперимент. химия, 5, 361, 1969.
52. В.В. Стрелко. Канд. дисс., Киев, ИФХ АН УССР, 1963.
53. К.А. Супруненко, В.В. Стрелко, А.М. Кабакчи. Теор. и эксперимент. химия, 5, 353, 1969.
54. Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая. Водородная связь и структура гидросиликатов, "Наука", Л., 1972.
55. Я.И. Рыскин. Опт. и спектр., 7, 278, 1959.
56. В.В. Стрелко. Коддоидн. х., 32, 430, 1970.
57. А. В. Уваров, Т.В. Антипина, С.П. Тихомирова. ЖФХ, 41, 3059, 1967.
58. С.М. Стишов, Н.В. Белов. ДАН СССР, 143, 951, 1962.
59. C. Bissert, F.Liebau. Acta Cryst., B 26, 233, 1970.
60. R.A. Edgo, H.F.W. Taylor. Nature, 224, № 5217, 363, 1969.
61. В.А. Morrow, A. Devi. J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 3, 403, 1972.
62. Н.В. Белов. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР, М., 1961.
63. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия, «Наука», М., 1971.
64. Л. Паулинг. Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
65. Т. Пенкаля. Очерки кристаллохимии. «Химия», Л., 1974.
66. J.M. Vleeskens. Thesis, University of Technology, Delft, The Natherlands, 1959.
67. С.П. Жданов, Сб. "Основные проблемы теории физической адсорбции", М., "Наука", 1970, стр.184.
68. В.В. Платонов, Н.Е. Третьяков, В.Н. Филимонов. Сб. "Успехи фотоники", изд. Лен. ун-та, 2, 92, 1971.
69. А.В. Киселев, В.И Лыгин. Коллоидн. ж., 21, 581, 1959.
70. R.S. McDonald, J. Phys. Chem., 62, 1168, 1958
71. M. Baverez, J. Bastik. Bull. Soc. Chim. France, 4070, 1967
72. А.Н. Теренин, А.Н. Сидоров, Опт. мех. промышл., № 1, 1, 1959.

73. А.Н. Теренин. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд. МГУ, М., 1958, стр.206.
74. H.A. Benesi, A.C. Jones. *J. Phys. Chem.*, 63, 179, 1959.
75. В.Я. Давыдов, А.В. Киселев, Л.Т. Журавлев. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 2254, 1964.
76. F.H. Hambleton, J.A. Hockey, J.A.G. Taylor. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 801, 1966.
77. J.A. Hockey, В.А. Pethica. *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2247, 1961.
78. Г.Д. Чукин, Л.А. Игнатьева. *Ж. прикл. спектр.*, 8, 872, 1968.
79. Л.А. Игнатьева, В.Ф. Киселев, Г.Д. Чукин. *ДАН СССР*, 181, 914, 1968.
80. Т.Н. Бурушкина, В.И. Колычев, В.В. Стрелко. *Коллоидн. ж.*, 38, 777, 1976.
81. А.В. Волков, А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Коллоидн. ж.*, 38, 330, 1976.
82. А.В. Волков. Канд. дисс., МГУ, 1976.
83. M.J. Low, V. Ramasubramanian. *J. Phys. Chem.*, 71, 730, 1967.
84. L.H. Little, M.V. Mathieu. *Proc. 2nd Int. Congress on Cat. Paris*, p. 771, 1960.
85. J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven. *J. Phys. Chem.*, 66, 800, 1962.
86. О.М. Джигит, А.В. Киселёв, Г.Г. Муттик. *Коллоидн. ж.*, 23, 553, 1961; 24, 15, 1962.
87. M. Thiel, E. Becker, O. Pimentel. *J. Phys. Chem.*, 27, 486, 1957.
88. F.H. Hambleton, J.A. Hockey, J.A.C. Taylor. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 795, 1966.
89. J.H. Anderson, K.A. Wickersheim. *Surf. Sci.*, 2, 252, 1964.
90. A.V. Kiselev. *Disc. Faraday Soc.*, 52, 14 (1971).
91. J. Erkelens, B.G. Linsen. *J. Coll. Interface Sci.*, 29, 464, 1969.
92. G. Wirsing. *Z. Naturwissenschaft*, 50, 446, 1963.
93. В.Я. Давыдов, А.В. Киселев, В.А. Локуциевский, В.И. Лыгин. *ЖФХ*, 47, 809, 1973.
94. В.А. Локуциевский. Автореферат канд. дисс., МГУ, 1973.
95. Г.А. Галкин. *Ж. прикл. спектр.*, 23, 1041, 1975.
96. С.Л. Григорович. Канд. дисс., МГУ, 1974.
97. В.Н. Филимонов. *Опт. и спектр.*, 1, 490, 1956.
98. Н.Г. Ярославский, А.В. Карякин. *ДАН СРСР*, 85, 1103, 1952.
99. J.V. Peri. *J. Phys. Chem.*, 70, 2937, 1966.
100. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Усп. химии*, 31, 351, 1962.

101. M. Folman, D.J.C. Yates. Trans. Faraday Soc., 54, 1686, 1958.
102. Г.Д. Чукин, В.Д. Малевич. Ж. прикл. спектр., 26, 294, 1977.
103. А.Н. Теренин, Н.Г. Ярославский. Изд. АН СССР, сер. физ., № 3, 9, 1945.
104. E.M. Eyring, M. E. Wadsworth. Min., 5, 531, 1956.
105. Г.В. Юхневич. Инфракрасная спектроскопия воды, "Наука", М., 1973.
106. Г. Цундель. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, "Мир", М., 1972.
- 106а. Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая, Н.А. Н.А. Торопов. Ж. неорг. Химии, 5, 2727, 1960.
107. А.Н. Лазарев. Сб. "Стеклообразное состояние". Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, стр.239.
108. M. Hino, T. Sato. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 33, 1971.
109. Г.Д. Чукин, В.И. Малевич. Ж. прикл. спектр., 26, № 2, 294, 1976.
110. Г.Д. Чукин, В.И. Малевич. Ж. прикл. химии., 18, № 1, 97, 1977.
111. G.J. Youn. J. Colloid. Sci., 13, № 1, 67, 1958.
112. В.Ф. Киселёв, Ю.А. Зарифьянц. Проблемы кинетики и катализа, 16, 221, 1975.
113. J.V. Peri, J.Phys. Chem., 69, 220, 1965
114. P.J. Anderson, R.F. Horlok, J.F. Oliver. Trans. Farad. Soc., 61, 2754, 1965.
115. M. Primet, P. Pichat, M.V. Mathieu. J. Phys. Chem., 75, 1216, 1971.
116. P. Jackson, G.S. Parfitt. Trans. Farad. Soc., 67, 2469, 1971.
117. М.М. Егоров. ДАН СССР, 140, № 2, 401, 1961.
118. А.А. Цыганенко, В.Н. Филимонов. ДАН СССР, 203, 636, 1972.
119. А.А. Цыганенко, В.Н. Филимонов. Сб. «Успехи фотоники», Л., № 4, 51, 1974.
120. Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., 197, 594 с.
121. И.Е. Неймарк. Основные проблемы теории физической адсорбции. «Наука», М., стр. 151, 1970.
122. M.R. Basila, J. Ghem. Phys., 35, 1151, 1961; Appl. Spectr. Rev., 1, 289, 1968.
123. К. Танабе. Твердые кислоты и основания. "Мир", М., 1973.
124. E.P. Parry, J. Catal., 2, 371, 1963.
125. В.Н. Филимонов, Д.С. Быстров, А.Н. Теренин. Опт. и спектр., 3, 480, 1957.

126. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Parne. Atti Acad. Naz. Lincei, 37, 424, 1964.
127. R.S. McDonald. J. Am. Chem. Soc., 79, 850, 1957.
128. R.P. Eischens, W.A. Pliskin. Adv. Catalysis, 10, 1, 1958.
129. Н.Г. Ярославский. Сб. "Методы исследования и структура пористых и высокодисперсных тел", М., Изд. АН СССР, 1953.с.193.
130. E. Greinacher, W. Luttker, R. Mecke. Zs. Electrochem, 59, 23, 1955.
131. E. Hartert, O. Glemser. Zs. Electrochem., 60, 746, 1956.
132. N.W. Cant, L.H. Little. Can. J. Chem., 43, 1252, 1965.
133. W.A. Weyl. Mineral Industries Exp. Sta. Bull., № 57, 1951, p.47.
134. Н.В. Белов. ДАН СССР, 71, 61, 1950.
135. С.П. Жданов, Е.Н. Егорова. Химия цеолитов, "Наука", Л., 1968.
136. Г.Д. Чукин, В.И. Малевич. Ж. прикл. спектр., 24, 536, 1976.
137. Б.М. Левин, В.П. Шантарович, Д.А. Агиевский, М.В. Ландау, Г.Д. Чукин. Кинетика и катализ, 18, 1542, 1977.
138. I. Shapiro, H.G. Weiss. J. Phys. Chem., 57, 219, 1953.
139. О.В. Крылов, Е.А. Фокина. Проблемы кинетики и катализа, АН СССР, 8, 248, 1955.
140. О.В. Крылов. Катализ неметаллами, «Химия», Л., 1967.
141. И.И. Плюснина. Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967.
142. Н.А. Севченко, В.А. Флоринская. ДАН СССР, 109. 1115, 1956.
143. Н.А. Севченко. Инженерно-физич. ж., 1, 89, 1958.
144. J.T. Randall, H.P. Rouksby, B.S. Cooper, Z.Krist. Bd. 75, Н. 3/4, 1930, 196
145. W.O. Milligan. Phys. Rev., 83, 226, 1951.
146. Ю.И. Тарасевич. Строение и химия поверхности слоистых силикатов, «Наукова Думка», Киев, 1988 (247 с.).
147. Ч. Гуллыев, Г.Д. Чукин, А.И. Апретова. Сб. Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твёрдого тела. Тезисы докладов, Черногловка, 1990, с. 66.
148. Э.Т. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов. ДАН СССР, 259, № 2, 403, 1981.
149. Г.Д. Чукин. Оптические спектры в адсорбции и катализе. «Наука», Казахской ССР, Алма-Ата, 1984, с. 55.
- 149а. J.V. Peri, A.L. Hensley. J. Phys. Chem., 72, 2926, 1968.
150. Г.Д. Чукин, А.И. Апретова. Ж. прикл. спектр., 50, № 4, 639, 1989.

151. Г.Д. Чукин, А.И. Апретова, В.И. Малевич, М.Г. Панфёрова. Коллоид. жур., 53, № 5, 940, 1991.
152. Г.Д. Чукин, А.И. Апретова. Кинетика и катализ, 34, № 4, 705, 1993.
153. D. Hoeschel, W. Wieker et al., Z. Anorg. Allgem. Chem., 400, 148, 1973; 405, 163, 1974; 428, 43, 1977.
154. Gould R.O., Lowe B.M., N.A. MacGilp. J. Chem. Commun. 1974, p.720.
155. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. М.; Госхимиздат, 1955, 520 с.
156. Я.И. Рыскин, Г.П. Ставицкая, Колебания окисных решеток. Л.; Наука, 1980, с. 198.
157. A.G. Taylor, J.A. Hockey, F.H. Hambleton. Trans. Faraday Soc., 62, № 5, 795, 1966.
158. Г.Д. Чукин, А.И. Апретова, И.В. Сильверстова. Кинетика и катализ, 35, № 3, 426, 1994.
159. V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky. Solikony. Organokremicite slouceniny, Jejich Priprava, Vlastnosti a Pouziti. Praha, 1954.
160. К.А. Андрианов. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968, с. 480.
161. В.Г. Ильин, Н.В. Турутина, В.Г. Витусевич. Ж. прикл.спект., 28, № 3, 453, 1978.
162. Сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М.: «МИР», 1973, с. 233.
163. В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Наука, 1978, с. 384.
164. S.S. Penner, J. Polym. Sci., 1, 441, 1946.
165. A.R. Tourky, Z. Anorg. Allg. Chem., 116, 468, 1933.
166. В.В. Стрелко. Теоретич. и эксперимент. химия, 10, № 2, 359, 1974.
167. H. Baumann. Beitr. Silicose Forsh. 37, 47, 1955.
168. K. Goto, T. Okura, J. Kayama. Kadaku Tokyo. 23, 426, 1953.
169. Р.Ю. Шейнфайн, Липкинд Б.А., О.П. Стась, И.Е. Неймарк. Коллоидный журнал, 26, № 6, 734, 1964.
170. Р.Ю. Шейнфайн, О.П. Стась, И.Е. Неймарк. Коллоидный журнал, 27, № 6, 916, 1965.
171. О.П. Стась, Р.Ю. Шейнфайн, И.Е. Неймарк. Коллоидный журнал, 29, № 2, 256, 1967.
172. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. 1979, М.: МИР, 677 с.
173. М.О. Коршун, Н.Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Государственное н/т изд-во химической литературы. М.1949. Ленинград, 119с.

174. В.А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 222с.
175. Г. Тёльг Элементный ультрамикрoанализ. М.: Химия, 1973. 199с.
176. А.П. Крешков, Ю.Я. Михайленко, Ч.Ф. Якимович. Ж. физ. химия, 28, № 3, 537, 1954.
177. Б.В. Некрасов. Курс общей химии, М.: Госхимиздат, 1954, с. 971.
178. К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. 1976. М.: Химия. 567 с.
179. Е.И. Далматская, С.Л. Гольдис. Ж. прик. химии. 42, № 8. с.1758. 1969.
- 179а. О.В. Булгаков. ЖФХ, 45, 2845, 1971.
180. Г.Д. Чукин. Ж. прикл. спектр., 21, 879, 1974.
181. Г.Ф. Голованова, Н.Н. Иванова, В.И. Квливидзе, И.Е. Неймарк, С.В. Хрусталева, Г.Д. Чукин, Р.Ю. Шейнфайн. Теор. и эксперим. химия, 9, 383, 1973.
182. А.В. Киселев. ЖФХ, 38, 2753, 1964.
183. А.В. Киселев, Б.В. Кузнецов, Ю.С. Никитин. Кинетика и катализ, 11, 502, 1970.
184. N.W. Cant, L.H. Little. Canad. J. Chem., 42, 802, 1964.
185. К.Л. Шепалин. Канд. дисс., МГУ, М., 1976.
186. M. Folman. Trans. Faraday Soc., 57, 2000, 1961.
187. M.J.D. Low, N. Ramesubramanian. J. Phys. Chem., 70, 2740, 1966.
188. I.D. Elmer, J.D. Chapman, M.E. Nordberg, J. Phys. Chem., 67, 2219, 1963.
189. I.D. Chapman, M.L. Hair. J. Catal., 2, 145f, 1963.
190. I.D. Chapman, M.L. Hair. Trans. Faraday Soc., 61, 1507, 1965
191. M. Shimizu, M.J.D. Low. J. Amer. Ceram. Soc., 54, 271, 1971.
192. В. Самара, Н. Дункен, Р. Финк, Z. Chem., 8, 115, 1968.
193. Г.Ф. Голованова. Канд. дисс., МГУ, 1975.
194. Л.Д. Беякова, А.В. Киселев. ЖФХ, 33, 1534, 1959.
195. О.М. Джигит, А.В. Киселев, Н.Н. Микос-Авгуль, К.Д. Щербакова, ДАН СССР, 70, 441, 1950.
196. W. Stober. Kolloid. Z., 145, 17, 1956.
197. Г.А. Галкин, А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Кинетика и катализ, 5, 1040, 1964.
198. В.А. Никитин, А.Н. Сидоров, А.В. Карякин. ЖФХ, 30, 117, 1956.
199. С. Morterra, M.J.D. Low. J. Phye. Chera., 73, 321, 1969; 74, 1297, 1970
200. В.А. Тертых, В.М. Огенко. Теор. и эксперимент. химия, 11, 827, 1975.

201. А.А. Чуйко, В.М. Машенко, В.А. Тертых, Л.П. Финк, Н.В. Хабер, Л.В. Манченко. Коллоидн. ж., 35, 110, 1973.
202. W. Stober, G. Bauer, K. Thomas. Ann. Chem., 604, 104, 1957.
203. E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra, J. Phys. Chem., 71, 2938, 1967.
204. M. Bayeres, J. Basticle. Bull. soc. chim., France, № 12, 3662, 1965.
205. В.И. Лыгин, А.В. Киселев, Коллоидн. ж., 23, 299, 1961.
206. В.Я. Давыдов, Л.Т. Журавлев, А.В. Киселёв, ЖФХ, 38, 2047, 1964.
207. W. Stober. Kolloid. z., 149, 39, 1956.
208. C.G. Armistead, J.A. Hockey. Trans. Faraday Soc., 63, 2549, 1967.
209. А.А. Чуйко, В.А. Тертых, В.А. Храновский, Ю.П. Егоров, Л.М. Роев. Теор. и эксперимент. химия, 2, 257, 1966.
210. В.А. Тёртых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, В.А. Чуйко. ТЭХ, 11, 174, 1975.
211. И.Е. Неймарк, И.Б. Слиякова. Укр. хим. ж., 27, 196, 1961.
212. В.А. Тертых, В.М. Машенко, А.А. Чуйко. ДАН СССР, 200, 865, 1971.
213. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. "Мир", М., 1966.
214. D.W. Cruickshank. J. Chem. Soc. 1961, v.12, p. 5486.
215. А.Н. Лазарев. Изв. АН СССР, оп. хим., 2, № 1, с. 235, 1964.
216. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. И.Н., М., 1957.
217. И.Б. Слиякова, И.Е. Неймарк. Коллоид. ж., 24, 220, 1962.
218. К.Г. Миессеров. ДАН СССР, 87, с. 809, 1952.
219. В.И. Лыгин, Х.Г. Магомедбеков, М.В. Вагабов. Оптические спектры в адсорбции и катализе. «Наука», Казахская ССР, Алма-Ата, 1984, с. 17.
220. В.Г. Красовский, В.Ю. Боровков, Н.К. Викулова, В.Б. Казанский. ЖФХ. 61, 1860, 1987.
221. Ю.Л. Селезнёв, Г.Д. Чукин. Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений (материалы XII Всесоюзного совещания), Минск, 1989, Изд. АН СССР, стр. 221.
222. Г.Д. Чукин, Б.В. Смирнов, В.И. Малевич. Кинетика и катализ. 29, № 3, 706, 1988 г.
223. Г.Д. Чукин, Б.Л. Хусид, Л.Д. Коновальчиков, Б.К. Нефёдов. Кинетика и катализ, 29, № 4, 1012, 1988 г.
224. А.И. Апрегова, Г.Д. Чукин, М.Г. Панфёрова, Н.Р. Саркисянц. Химия и технология топлив и масел. № 11, с. 9, 1991 г.