

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. П. ЖДАНОВ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ
СТЕКЛОЛ АДсорбЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И ПОД
ЭЛЕКТРОННЫМ МИКРОСКОПОМ**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 19 XI 1951)

Пористые стекла являются продуктами обработки щелочно-боросиликатных стекол растворами кислот и водой (1, 2). При такой обработке щелочной окисел и борный ангидрид переходят в раствор, а получающийся пористый продукт оказывается почти нацело состоящим из кремнезема. В зависимости от термической истории щелочно-боросиликатные стекла могут быть прозрачными или опалесцирующими. Путем изменения состава исходных стекол, термической обработки и условий выщелачивания могут быть получены пористые стекла самых разнообразных структурных типов (3).

Особенно значительные изменения структуры пористых стекол происходят при обработке их растворами щелочи. На ряде стекол было установлено, что адсорбционные свойства получающихся при этом продуктов весьма существенно зависят от того, было ли исходное стекло опалесцирующим или прозрачным.

Продукты обработки 0,5 N КОН пористых стекол, полученных из неопалесцирующих исходных стекол, дают изотермы S-образного типа со второй точкой перегиба в области капиллярной конденсации, которая начинается при средних значениях p/p_s и заканчивается при $p/p_s < 1$. Аналогичные продукты, полученные из опалесцирующих стекол, дают изотермы без второй точки перегиба. Капиллярная конденсация в этом случае начинается только при p/p_s близких к 1, протекает крайне медленно и заканчивается практически при предельной упругости пара адсорбируемого вещества.

Различия в характере изотерм свидетельствуют о различиях в структуре продуктов, получающихся в обоих случаях.

Представляло интерес проследить, в какой мере изменения структуры пористых стекол при их обработке щелочью, устанавливаемые адсорбционными методами, находят подтверждение при исследовании под электронным микроскопом*.

На рис. 1 изображена изотерма адсорбции паров этилового спирта на пористом стекле, полученном из неопалесцирующего натриево-боросиликатного стекла (1). Электронно-микроскопическая фотография, соответствующая этому пористому стеклу, не приведена в данной работе. Следует отметить, что несмотря на то, что объем пор адсорбента в данном случае составляет около 25% от общего объема частичек, последние на

* Электронно-микроскопические исследования были выполнены в лаборатории акад. А. А. Лебедева при любезном содействии В. Н. Верцнера.

фотографии представляются непористыми. Это обстоятельство становится понятным, если учесть, что адсорбционная методика дает для радиусов пор данного образца величину 14 Å, лежащую за пределами разрешающей способности микроскопа (см. кривую распределения 3 рис. 1).

Изотерма 2 рис. 1 относится к продукту 2-часовой обработки этого пористого стекла 0,5 N KOH. Из кривых рис. 1 видно, что обработка пористого стекла раствором щелочи привела к значительному увеличению предельной величины сорбции и смещению в сторону больших значений p/p_s гистерезисной петли, что говорит об увеличении общего объема пор и их радиусов. Кривая распределения пор по радиусам, рассчитанная по десорбционной ветви этой изотермы, приведена на рис. 1, 4. Величина адсорбции при малых значениях p/p_s , а значит, и величина поверхности в данном случае изменяется сравнительно незначительно.

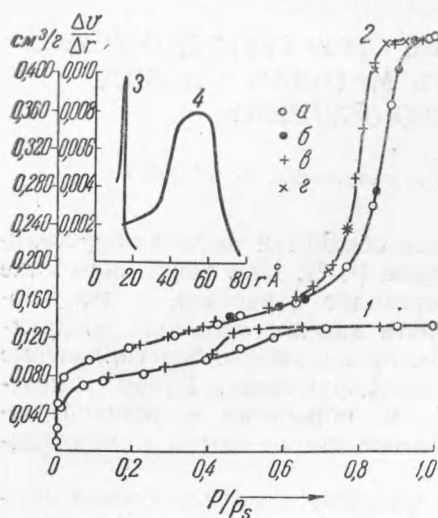


Рис. 1. а — адсорбция, б — повторная адсорбция, в — десорбция, г — повторная десорбция

Увеличение радиусов пор при действии щелочи на пористое стекло, обнаружившееся на адсорбционной изотерме, нашло отражение и на электронно-микроскопической фотографии, приведенной на рис. 3, соответствующей этому же образцу. На фотографии отчетливо видны многочисленные и довольно однородные по размерам поры, образующие тонкостенную сотообразную структуру. Эта структура особенно хорошо выявляется на наиболее тонких частичках пористого стекла. Крупные частицы стекла и места нагромождения частиц друг на друга оказываются непрозрачными для электронов, несмотря на то, что в исследуемом адсорбенте на долю пор приходится половина всего объема частиц. Причиной этого, по-видимому, является беспорядочное расположение пор внутри частиц. Видимыми на фотографии оказались только те поры, которые были ориентированы в направлении потока электронов.

По микрофотографии рис. 3 радиус пор характерной сотообразной структуры может быть приблизительно оценен величиной порядка 150 Å. По десорбционной ветви изотермы для радиуса наиболее вероятных пор получается значение 65 Å (с поправкой на толщину адсорбционной пленки).

На рис. 2, 1 приведена изотерма сорбции паров этилового спирта на пористом стекле, полученном из опалесцирующего стекла того же состава, и кривая распределения пор по радиусам, рассчитанная по этой изотерме. Изотермы 2 и 3 рис. 2 получены на этом пористом стекле после обработки его раствором щелочи аналогично тому, как это было сделано для неопалесцирующего стекла. Из кривых рис. 2 видно, что действие щелочи на пористое стекло в этом случае приводит к получению значительно более крупнопористых продуктов, не имеющих сколько-нибудь тонких пор, и сопровождается не только увеличением общего объема пор, но и значительным сокращением величины поверхности. Адсорбционная методика не позволяет дифференцировать по размерам столь крупные поры. Однако на основании того, что капиллярная конденсация в данном случае практически начинается при $p/p_s > 0,95$, можно сделать заключение, что преобладающие поры адсорбента имеют радиусы порядка 300 и более ангстрем.

На рис. 4 приведено изображение частичек этого адсорбента под

электронным микроскопом. В отличие от фотографии, приведенной на рис. 3, на данной фотографии нельзя обнаружить наличия сотообразной структуры, образованной сравнительно тонкими порами. На многих частицах видны крупные поры и полости разных размеров и неправильной формы. Очертания их искажены, повидимому, вследствие различной ориентации по отношению к направлению потока электронов. Частички малых размеров в данном случае не обнаруживают пор; но по их характерным очертаниям, наличию впадины и выступов можно заключить о том, что они являются обломками стенок крупнопористой структуры, разрушенной дроблением частиц пористого стекла при приготовлении препарата. Радиусы пор по фотографии рис. 4 могут быть оценены в 300—500 Å.

Таким образом, изменения структуры пористых стекол при действии на них щелочи, обнаруживаемые адсорбционными методами, подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями.

Л. В. Радужкевич и В. М. Лукьянович (4), исследовавшие под электронным микроскопом различные силикагели, изученные ранее адсорбционными методами (5), приходят к выводу, что результаты адсорбционного и электронно-микроскопического методов исследования пористой структуры находятся в удовлетворительном соответствии. Из данных упомянутых авторов, так же как и из вышеприведенных наших данных, нельзя, однако, не заметить, что в тех случаях, когда результаты обоих методов могут быть сравнимы, электронно-микроскопический метод дает несколько большие значения для радиусов пор, чем это следует из данных адсорбционных измерений.

Отмеченные выше особенности изменения структуры пористых стекол при обработке их 0,5 N KOH и зависимость структуры получающихся продуктов от опалесценции исходного стекла не находят объяснения, если представить себе, что увеличение радиусов при действии щелочи на пористое стекло является результатом постепенного растворения кремнезема, образующего стенки пор однородной по своей природе структуры.

Одним из наиболее вероятных объяснений полученных результатов является допущение, что при действии щелочи на пористые стекла происходит полное или частичное разрушение некоей тонкой структуры, которая образована внутри более грубой структуры, зависящей от состояния исходного стекла.

Эта более грубая структура отвечает кремнеземистому скелету, т. е. той части структуры исходных натриево-боросиликаных стекол, которая образована почти исключительно кремнеземом и при действии кислот на стекло остается практически неизменной. Что касается тонкой пористой структуры, обнаруживаемой в пористых стеклах до их обработки щелочью, то она, повидимому, образована тонкодисперсной кремнекислотой, получившейся в процессе взаимодействия стекла с кислотой за счет молекул силикатов и коагулировавшейся внутри ячеек кремнеземистого скелета (1, 3).

Разрушение тонкой вторичной структуры при действии щелочи на по-

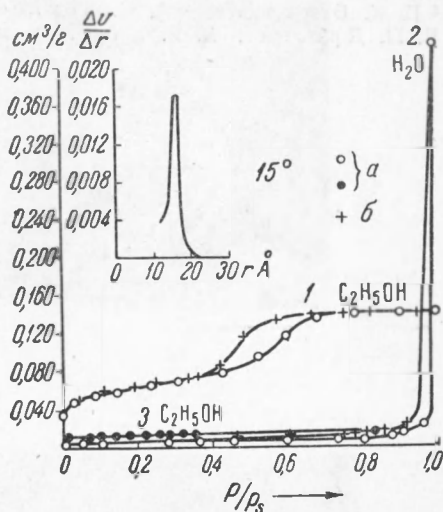


Рис. 2. а — адсорбция, б — десорбция

ристые стекла приводит к обнажению структуры кремнеземистого скелета, более грубаячейшего и толстостенного у опалесцирующих стекол и сравнительно тонкаячейшего, сотообразного у неопалесцирующих.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. И. В. Гребенщикову за поддержку настоящей работы и постоянный интерес к ней.

Поступило
10 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942).
² О. С. Молчанова, Природа, 4, 47 (1947). ³ С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1949. ⁴ Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, ЖФХ, 24, 21 (1950).
⁵ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ЖФХ, 22, 603 (1948).

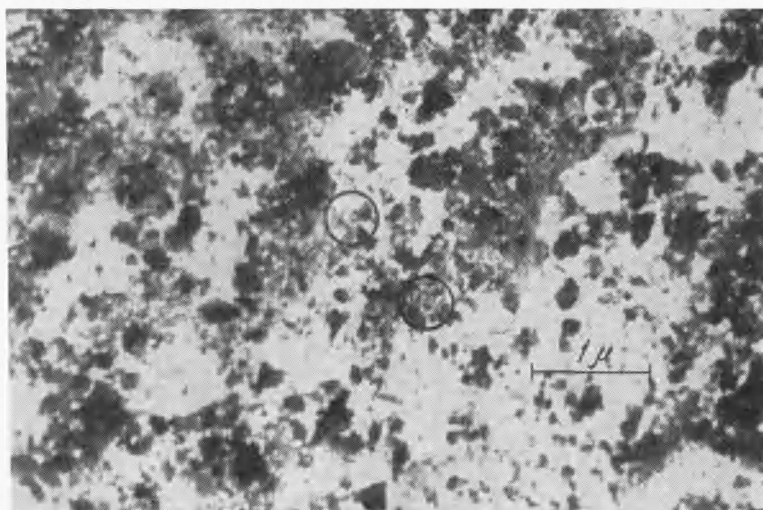


Рис. 3

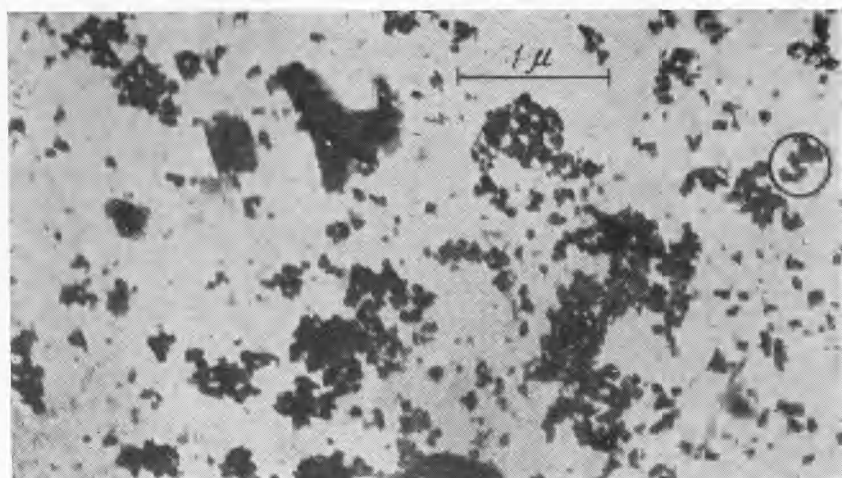


Рис. 4