

А. В. КИСЕЛЕВ

О СТРУКТУРЕ НЕКОТОРЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОРЫ И ЧАСТИЦЫ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 V 1954)

Ранее было отмечено ⁽¹⁾, что свойства адсорбентов зависят от величины удельной поверхности, природы и структуры твердого остова, а также от структуры пор. Структура скелета определяет структуру пор. Однако поры адсорбентов обычно представляют в виде цилиндрических, воронкообразных и бутылкообразных * полостей в сплошном твердом теле (см. например, рис. 1 из работы ⁽²⁾). Эти представления используются в работах по капиллярной конденсации и приводят к определению эффективных размеров полостей, которые не связываются с размерами первичных частиц геля и со способом образования из них твердого остова.

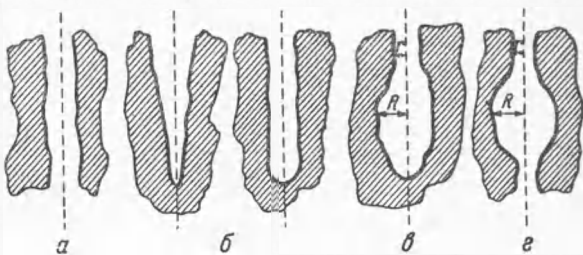


Рис. 1. Обычные представления о возможных формах пор в адсорбентах

Введя простейшие допущения о происхождении и форме первичных частиц некоторых пористых тел, можно связать представления о структуре твердого остова и структуре пор в единое представление о строении пористого тела — ксерогеля. Легче всего представить себе эту структуру для модельных пористых адсорбентов, полученных из сферических непористых частиц близких размеров простым насыпанием или прессованием. Из нашей работы ⁽⁴⁾ следует, что в свободно насыпанной гранулированной саже диаметр полостей, определяемый по формуле Томсона из десорбционной ветви, $d = 450$ Å, больше диаметра частиц $D = 265$ Å, что находится в соответствии с малой величиной среднего координационного числа (числа касаний) $n = 3-4$ ⁽⁵⁾. Прессование той же сажи при 5000 атм. ⁽⁴⁾ уменьшает d до 325 Å, т. е. до величины, близкой к D ($d/D = 1,27$), что соответствует увеличению среднего числа n (рассчитанного как для случая равномерной упаковки одинаковых шаров) до 4,7. Прессование этой сажи при еще больших давлениях должно привести к дальнейшему росту n и уменьшению отношения d/D без существенного изменения величины удельной поверхности s ⁽⁴⁾ **. В работе ⁽⁷⁾ исследована адсорбция паров CF_2Cl_2 на рыхлом и на сильно спрессованном порошке кремнезема. В мономолекулярной области эти изотермы сливаются; при более высоких относительных давлениях они расходятся, причем изотерма для спрессованного кремнезема дает петлю гистерезиса, типичную для капиллярной конденсации в гелях. Для спрессованного образца, если

* Представление о больших открытых бутылкообразных порах в сплошной массе оправдывается в случае некоторых пористых стекол ^(2,3).

** Для сажи с более крупными частицами ($D = 1600$ Å) достигалось $n = 8$ ⁽⁶⁾.

считать частицы шаровидными и одинаковыми, получается в среднем $n = 5,5$ и $D = 91 \text{ \AA}$, а из десорбционной ветви изотермы $d = 72 \text{ \AA}$, так что в этом случае d/D уже меньше единицы.

Изотермы для этих спрессованных порошков похожи на изотермы для однороднопористых ксерогелей. На рис. 2 сопоставлены рассчитанные нами абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на рыхлой и спрессованной саже (⁴) и паров CF_2Cl_2 на рыхлом и спрессованном порошке кремнезема (⁷) с абсолютными изотермами адсорбции паров азота на рыхлом порошке кварца (⁸) и на однороднопористом силикагеле К-2 из SiCl_4 с диаметром пор $73 \text{ \AA}$. Сходство этих трех пар изотерм указывает на возможное сходство в строении скелетов пористых тел, полученных прессованием шаровидных частиц, и скелетов некоторых ксерогелей. Исследование под электронным микроскопом коллоидных частиц силиказолов (⁹), действительно, указывает на шаровидную их форму*.

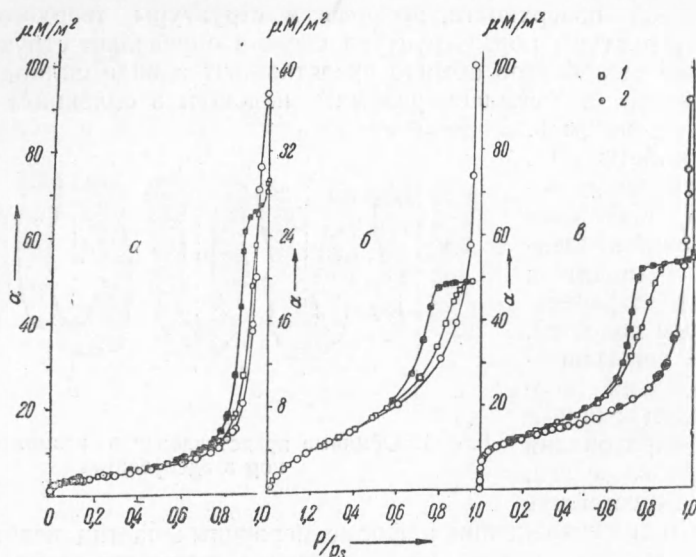


Рис. 2. Сопоставление абсолютных изотерм адсорбции на пористых (1) и непористых (2) адсорбентах: а — паров бензола на неспрессованной и на спрессованной саже, б — паров фриона на неспрессованном и на спрессованном порошке кремнезема, в — паров азота на молотом кварце и на силикагеле. Черные точки — десорбция

Работы по исследованию образования силикаксерогелей показывают (^{12, 13}), что поры формируются в основном в процессе сушки, когда между сближающимися частицами гидрогеля появляются мениски жидкости; силы поверхностного натяжения у этих менисков стягивают шаровидные частицы силикагидрогеля друг с другом. Блокирование поверхностных гидроксильных групп поликремневых кислот ионами, введение дегидратирующих средств и уменьшение стягивающих сил поверхностно-активными веществами препятствуют сближению частиц геля и срастанию их в тонкопористые агрегаты. Следует ожидать поэтому, что число мест срастания первичных частиц друг с другом будет большим в случае тонкопористых силикагелей и меньшим в случае крупнопористых.

Уменьшение удельной поверхности s при переходе от тонкопористых ксерогелей к крупнопористым относительно невелико, оно происходит примерно лишь в 2—3 раза, в то время как объем пустот увеличивается в 5—7 раз, а диаметр пор d до 10 раз. Исходя из предложенной упрощенной модели первичных частиц однороднопористых силикагелей как одно-

* На такую форму частиц силикагеля указывается в работах (^{10, 11}).

родных шаров, можно оценить их размеры D , а также размеры пор d и числа касаний n в основном из адсорбционных измерений. Из величин истинной плотности δ и удельной поверхности s (которую, пренебрегая эффектом ультрапористости и выключением части поверхности шаров у мест их срастания, можно для целей грубой оценки принять равной полной поверхности частиц) определяется $D = 6/\delta s$; из величины диаметра шаровых менисков d_T , определяемых по Томсону, исправленных на толщину адсорбционного слоя τ , диаметр пор $d = d_T + 2\tau$; из отношения объема пустот v_s , заполняемого при завершении конденсации, к общему объему ксерогеля: $v_s/(v_s + \frac{1}{\delta})$ число касаний n^* . Величины d и D определяются независимо. В табл. 1 приведены результаты этих расчетов для ряда однороднопористых силикагелей с уменьшающимся числом касаний n .

Таблица 1
Сопоставление структурных характеристик ряда однороднопористых образцов кремнезема ($\delta = 2,2$ г/см³)

Образец и ссылки	s , м ² /г	v_s , см ³ /г	D , Å	d , Å	$\frac{d}{D}$	$\frac{v_s}{v_s + \frac{1}{\delta}}$	n
Силикагель С-337 ⁽⁸⁾ .	860*	0,26 ₂	32	22	0,69	0,36	7,0
Силикагель С-340 ⁽⁸⁾ .	580	0,49 ₅	47	38	0,81	0,52	5,4
Силикагель К-1 ⁽¹⁴⁾ . .	435	0,88	63	82	1,30	0,66	4,2
Силикагель I ⁽¹⁵⁾ . . .	320	1,18	85	130	1,53	0,72	3,7
Силикагель Е ⁽¹⁶⁾ . . .	315	1,70	86	210	2,44	0,79	3,2
Спрессованный порошок кремнезема ⁽⁷⁾	300	0,47	91	72	0,79	0,51	5,5

* Для этого тонкопористого образца s оценена из изотермы воды.

С уменьшением n быстро растет отношение d/D . Величины d , определенные по десорбционной ветви гистерезиса, соответствуют диаметрам «горл», соединяющих шаровидные части пор друг с другом, и поэтому несколько меньше их диаметра. Сращивание первичных частиц и эффект ультрапористости у мест их контакта выключают часть их поверхности, в результате чего вычисленные через s величины D , вероятно, несколько преувеличены. Поэтому истинные величины отношения диаметра шаровых частей пор к диаметру частиц должны быть несколько больше.

Структура тонкопористых силикагелей соответствует, таким образом, более плотным упаковкам первичных частиц, структура крупнопористых ксерогелей и особенно аэрогелей, соответствует менее плотным упаковкам и, наконец, переплетению цепей из этих срастающихся частиц.

Структура тонкопористых силикаксерогелей подобна структуре некоторых кристаллов. Роль анионов играют частицы, катионов — шаровидные части пор (см. рис. 3). Эти вписанные шары составляют лишь часть всего объема пустот; они сообщаются другими частями пор, представляющими как бы горла, а также клиновидные объемы вокруг мест касания или

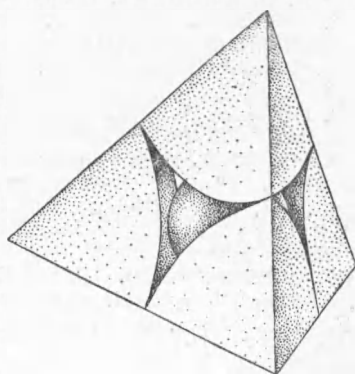


Рис. 3. Шаровидная часть тетраэдрической поры («катион») между четырьмя соприкасающимися частицами («анионами»). Плотнейшая упаковка $n = 12$ ⁽¹⁷⁾

* Допуская, что частицы упакованы равномерно и лишь касаются друг друга.

срастания шаров. Клиновидные части пор при конденсации и испарении заполняются и опорожняются обратимо, а горла и шаровидные части — скачком, так как конденсация приводит не к уменьшению их кривизны, как в случае клиновидных пор, но к ее росту, что и вызывает гистерезис на изотерме. Пустоты между шарами напоминают представления об открытых бутылкообразных порах (рис. 1 $г$ ⁽²⁾), размеры которых, а также, число и размеры горл, изменяются с изменением среднего числа касаний n . На рис. 4 даны упрощенные модели некоторых тонко- и крупнопористых силикагелей с одинаковым диаметром соприкасающихся первичных частиц, но с разными координационными числами (8 и 4) *.

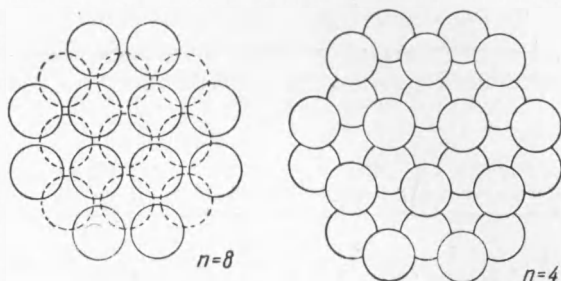


Рис. 4. Упрощенные модели однороднопористых силикагелей с числом касаний $n = 8$ и $n = 4$

Таких образом, сделанные сопоставления позволяют освободиться от искусственного представления о порах ксерогелей как о полостях в сплошном твердом теле, и связывают воедино структуру пор со структурой скелета ксерогеля, построенного из первичных частиц. Эти представления соответствуют сделанным упрощениям. В действительности первичные частицы не вполне однородны, в местах контакта срастаются более плотно и, возможно, деформируются. Для уточнения этих представлений нужна дальнейшая разработка комплексных методов исследования структуры ксерогелей и адсорбентов, получаемых прессованием шаровидных частиц близких размеров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, **6**, Изд. АН СССР, 1949.
- ² С. П. Жданов, Сборн. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1953.
- ³ С. П. Жданов, ДАН, **92**, 597 (1953).
- ⁴ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, **86**, 95 (1952).
- ⁵ П. А. Теснер, Переработка и транспорт природных газов, М., 1953, стр. 40.
- ⁶ В. М. Лукьянович, Л. В. Радускевич, Д. Г. Каданер, ДАН, **87**, 1001 (1952).
- ⁷ Р. С. Carman, F. A. Raal, Proc. Roy. Soc., A., **209**, 59 (1951).
- ⁸ А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, **91**, 915 (1954).
- ⁹ З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин, Колл. журн., **11**, 369 (1949); **12**, 338 (1950).
- ¹⁰ B. Imelik, S. Teichner, J. Carteret, J. Chim. Phys., **48**, 438 (1951).
- ¹¹ K. D. Ashley, W. D. Innes, Ind. Eng. Chem., **44**, 2857 (1952).
- ¹² Г. К. Боресков, М. С. Борисова и др., ЖФХ, **22**, 603 (1948).
- ¹³ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Колл. журн., **15**, 45 (1953).
- ¹⁴ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ЖФХ, **26**, 977 (1952).
- ¹⁵ F. E. Bartell, D. G. Dooley, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4388 (1950).
- ¹⁶ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, **76**, 855 (1951).
- ¹⁷ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.
- ¹⁸ Л. В. Радускевич, Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 1008 (1952).
- ¹⁹ G. Higuti, H. Utsugi, J. Chem. Phys., **20**, 1180 (1952).

* Следует подчеркнуть, что в системе соприкасающихся шаров разные части пор относятся к этим разным видам. Клиновидные части пор около мест контакта шаров были приняты во внимание при расчетах изотерм капиллярной конденсации на модельных адсорбентах ^(6, 18, 19). Однако, как мы неоднократно указывали, необходимо также принимать во внимание определяющее гистерезис заполнение и опорожнение пор шаровидной формы и их горл, диаметры которых в основном и соответствуют формуле Томсона. Это особенно существенно для структур, состоящих из частиц меньших размеров с различным числом касаний (для канальной сажи ⁽⁴⁾), для кремнезема и силикагелей, приведенных в табл. 1). В работе ⁽¹⁹⁾ для прессованного модельного адсорбента было учтено и заполнение шаровидных частей пустот, но лишь в случае плотнейшей объемной упаковки шаров.