

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА

В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов

Исследованы смешанные гели кремниевой кислоты и оксигидрата лантана, полученные при разных способах смешения реагентов и рН маточного раствора. Установлено, что введение нитрата лантана в раствор метасиликата натрия приводит к образованию смешанных гелей, состоящих из зёрен оксигидрата лантана, «вкрапленных» в матрицу силикагеля. Такие гели имеют низкую сорбционную активность; зёрна оксигидрата лантана склонны к деструкции в сорбате. Введение силиката натрия в раствор нитрата лантана приводит к формированию сополимера, имеющего высокую сорбционную активность. С ростом рН синтеза сорбционная ёмкость сополимерных смешанных гелей возрастает, а зернистых смешанных гелей - снижается.

Ключевые слова: силикагель, оксигидраты лантана, смешанные гели, неорганические полимеры, термолиз, сорбционные свойства.

Введение

Силикагели являются известными сорбционными материалами, которые широко применяются как в промышленности, так и в быту для поглощения газов, жидкостей, растворённых в воде веществ. Одним из способов модификации данных сорбентов является получение смешанных гелей кремниевой кислоты с оксигидратами тяжёлых металлов. Вопрос модификации силикагелей изучается как экспериментальными методами, так и при помощи компьютерного моделирования [1-3]. В отличие от индивидуальных силикагелей, особенности получения которых исследованы всесторонне, закономерности формирования смешанных гелей в настоящий момент изучены недостаточно. Их исследование осложняется аморфным характером и многообразием структур, образующихся при совместной полимеризации. Структура и свойства смешанных гелей зависят не только от природы металла, но и от порядка введения реагентов в маточный раствор. В данной работе исследованы сорбционные и термолитические характеристики, а также морфология поверхности смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата лантана, полученных при разном порядке введения реагентов в маточный раствор.

Эксперимент

Индивидуальные гели кремниевой кислоты (обозначение на рисунках и в табл. 2 «К») получали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия (0,2 М) при рН 4,0 и 5,0. Индивидуальные гели оксигидрата лантана (обозначение «Л») синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор нитрата лантана (0,2 М) при рН 8,2, 8,5, 9,0, 9,5. Смешанные гели получали при рН 5,0 и 6,0. Мольное соотношение гелеобразующих компонентов Si/La в маточном растворе составляло 1/1. Во всех случаях синтез осуществляли медленным гидролизом (время смешения реагентов - около 0,5 ч) с последующей 8-кратной отмывкой водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [4]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция до прекращения изменения массы (2 мес. достигали постоянной массы оксигидраты лантана, 4 мес. - смешанные гели и 6 мес. - силикагели). Синтезы, осуществлённые введением нитрата лантана в раствор метасиликата натрия, назвали «прямыми» (обозначение на рисунках и в таблице «КЛ»), введением метасиликата натрия в раствор нитрата лантана - «обратными» (обозначение «ЛК»).

Исследовали морфологию поверхности, сорбционные свойства и термолиз. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV. Сорбционные свойства определяли стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбата использовали нитрат лантана, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Концентрации растворов нитрата лантана определяли тригонометрическим способом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

Термолиз проводили на дериватографе «МоМ» Paulik-Paulik-Erdey 3434-C со скоростью нагрева 10 °С/мин., атмосфера - собственные пары, интервал температур - от комнатной до 900 °С, масса навески 70-72 мг. Для каждого образца получали не менее 4 термограмм. Кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) нормировали на массу навески 75 мг и усредняли, кривую ТГ численно дифференцировали (дифференциальную кривую обозначили ДТГ). Для анализа данных термолиза применили тот же подход, который изложен в работе [5] - кривые ДТГ и ДТА аппроксимировали кривыми Гаусса для разделения сложных эффектов, имеющих уширения, удвоения, плечи и т. д.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные изотермы сорбции исследованных гелей. Для оксигидратов лантана сорбционные свойства зависят от pH синтеза немонотонно, что соответствует результатам, представленным в работе [6]. Из исследованных образцов наиболее сорбирующими ионы лантана являются гели, синтезированные при pH 8,5, наименее сорбирующими — гели, полученные при pH 8,2. Сорбируемость ионов лантана индивидуальными силикагелями невелика, мало зависит от pH синтеза и близка к сорбируемости этих ионов на индивидуальных оксигидратах лантана.

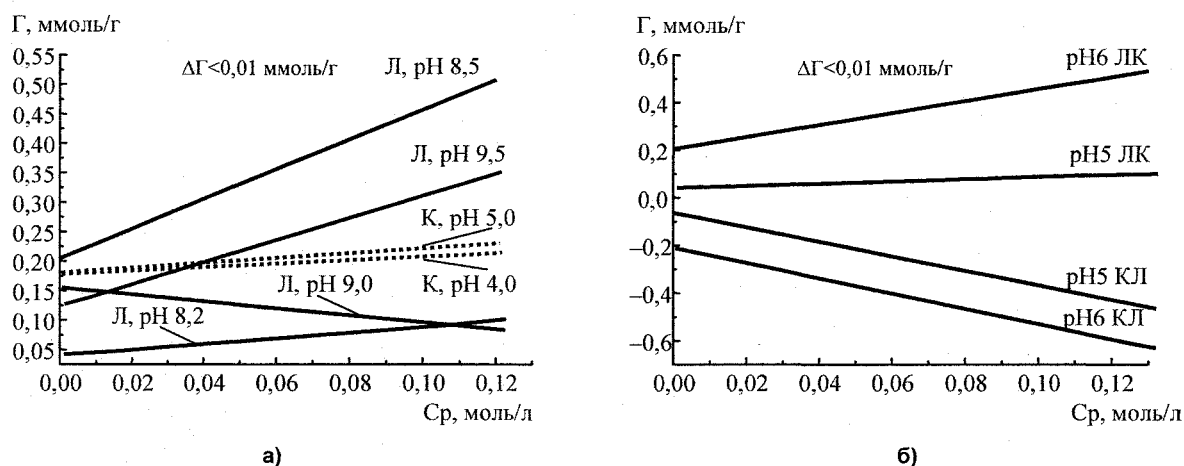


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов лантана на индивидуальных оксигидратах лантана и силикагеля (а) и смешанных гелях (б), полученных «прямым» и «обратным» способами

Смешанные гели оксигидрата лантана и кремниевой кислоты, полученные «обратным» способом, сорбируют ионы лантана примерно так же, как индивидуальные оксигидраты лантана. Повышение pH синтеза смешанных гелей приводит к возрастанию сорбционных свойств. Смешанные гели, полученные «прямым» способом, проявляют заметную склонность к деструкции в растворе нитрата лантана, которая возрастает с увеличением pH синтеза образцов. Эта особенность наблюдается для полученных в аналогичных условиях индивидуальных гелей оксигидратов редкоземельных элементов, для которых деструкция в растворе собственной соли является распространённым явлением [6-8].

Термограммы исследованных гелей показаны на рис. 2-4. Термолиз оксигидрата лантана и смешанных гелей протекает до 880 °С. Профиль кривых ДТА и ДТГ имеет сложный вид. Аппроксимация позволяет выделить 9-10 стадий для оксигидрата лантана (табл. 1) и 7-8 - для смешанных гелей (табл. 2). Каждому типу связанной воды (адсорбированная влага, концевые ОН-группы, мостиковые H_2O -, ОН-группы) соответствует 2-3 эндоэффекта, что свидетельствует о наличии в геле нескольких областей с различным составом и, вероятно, с различной структурой.

Термолиз силикагеля протекает наиболее просто (рис. 4). Термическая деструкция в основном завершается при температуре 250 °С. Аппроксимация позволяет выделить 2 эндоэффекта, соответствующих дегидратации адсорбированной воды и деструкции концевых (силанольных) ОН-групп. В табл. 2 приведены результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ индивидуального силикагеля, полученного при pH 5. Анализ образцов, синтезированных при pH 4 и 5, показывает, что в некоторых случаях наблюдается широкий (до 500 °С) эндоэффект дегидратации, заканчи-

вающийся при температуре 700-800 °С, с небольшой площадью под гауссианом, полученным при аппроксимации кривой ДТГ. Эта вода, вероятно, соответствует влаге, образующейся при дегидратации концевых ОН-групп, находящихся далеко друг от друга.

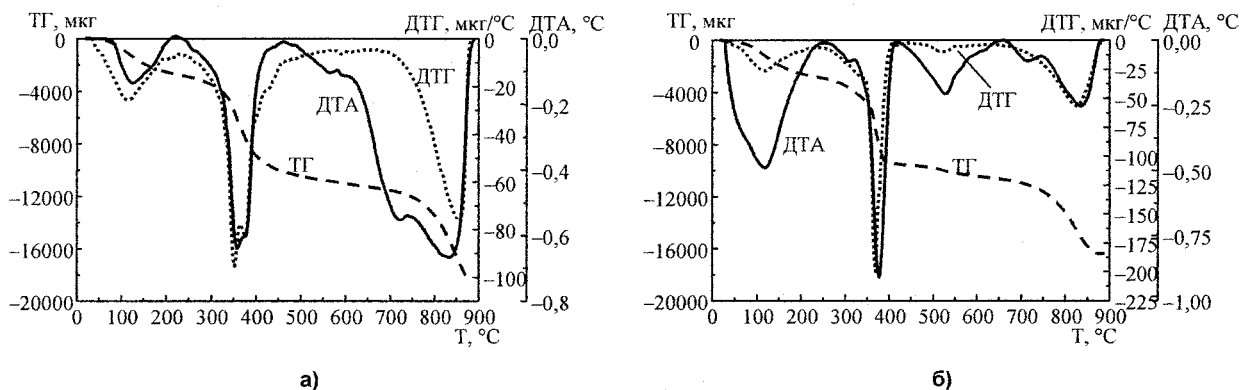


Рис. 2. Термограммы оксигидратов лантана, синтезированных при pH 8,5 (а) и при pH 8,2 (б), обладающие максимальными и минимальными сорбционными способностями

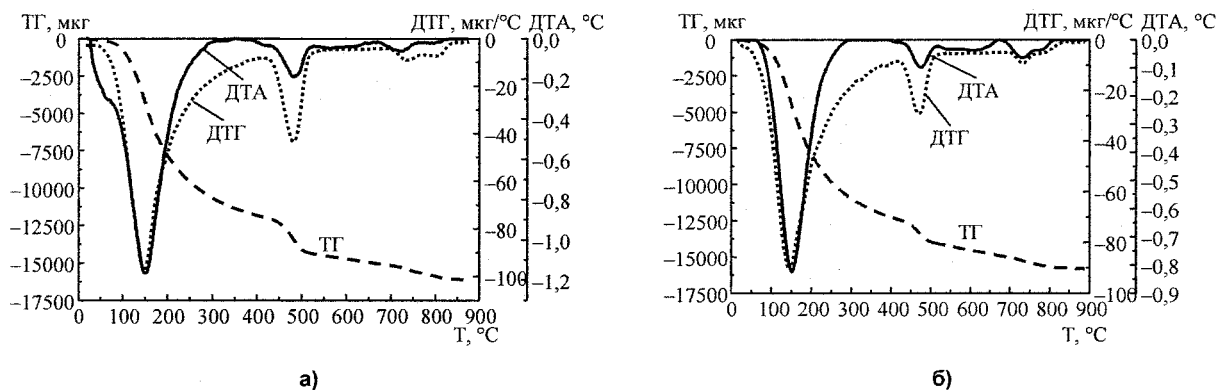


Рис. 3. Термограммы смешанных гелей, полученных «обратным» (а) и «прямым» (б) способами, обладающие максимальными и минимальными сорбционными способностями

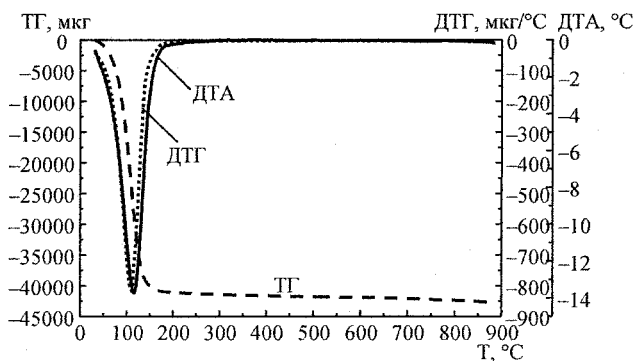


Рис. 4. Типичная термограмма силикагеля, полученного при pH 4 и 5

Анализ результатов термолитических и сорбционных исследований показывает, что образцы, отличающиеся максимальными сорбционными свойствами, имеют наибольшее количество химически связанной воды, отщепляющейся в интервале 420-600 °С. Вероятно, эта вода принадлежит сополимерным фрагментам, содержащим связи La-O-Si или La-OH-Si. Возможность образования таких связей подтверждается квантово-химическими расчётами [9].

Микроэлектронный анализ показывает, что полученный и «отмытый» смешанный гель состоит в основном из силикагеля с примесью лантаногеля. Отношение Si/La (в мольных долях) в образцах, полученных «прямым» способом, составляет 8/1, «обратным» - 5/1. На электронных микрофотографиях, сделанных в режиме упруго рассеянных электронов (рис. 5; светлые точки -

зёрна оксигидрата лантана), видно, что в образцах, полученных «обратным» способом, количество зёрен, содержащих оксигидрат лантана невелико; гель в основном представляет собой сополимер. В гелях, полученных «прямым» способом, зёрна оксигидрата лантана внедрены в непрерывную фазу силикагеля. Оксигидраты лантана, полученные в данных условиях, имеют много нестабильных малоупорядоченных участков, которые растворяются в нитрате лантана, что снижает сорбционные свойства геля [10].

Таблица 1

Результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ индивидуальных оксигидратов лантана

Кривая	Параметры	Значения параметров аппроксимации																		
		Оксигидрат лантана, полученный при pH 8,5								Оксигидрат лантана, полученный при pH 8,2										
ДТА	$T_p, ^\circ\text{C}$	123,8	167,4	349,0	356,6	380,6	565,6	720,6	813	852,5	58,2	117,3	340,2	370,8	381,6	522,9	610,9	717,2	804,8	843,9
	$S, ^\circ\text{C}^2$	7,21	3,13	19,6	13,9	8,84	10,4	72,3	40,7	14,7	4,87	53,8	10,2	11,5	15,1	18,5	1,26	4,73	13,5	7,20
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	21,4	17,3	44,4	12,4	9,70	44,2	52,3	31,0	15,0	14,2	44,4	35,1	11,7	10,9	39,0	17,2	24,4	28,4	16,5
ДТГ	$T_p, ^\circ\text{C}$	112,4	179,1	353,6	365,8	377,8	589,9	798,2	838,3	862,3	113,9	191,2	341,6	367,7	382,1	519,2	630,3	751,2	807,0	838,8
	$S, \text{мкг}$	1,79	1,17	1,42	4,64	0,86	2,26	2,75	2,36	1,10	1,74	1,39	2,89	2,72	1,05	0,76	0,48	1,58	2,52	1,55
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	34,0	56,1	9,85	52,7	7,65	150	34,2	18,9	8,86	32,9	66,2	36,3	6,83	6,55	36,5	51,1	41,5	28,7	19,6

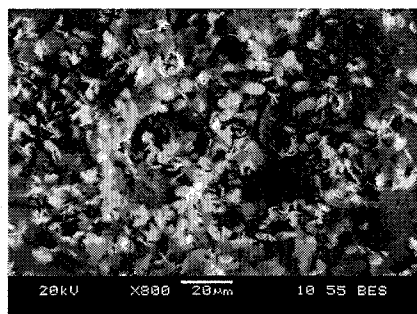
T_p – вершина, S – площадь, ΔT – полуширина кривой Гаусса.

Таблица 2

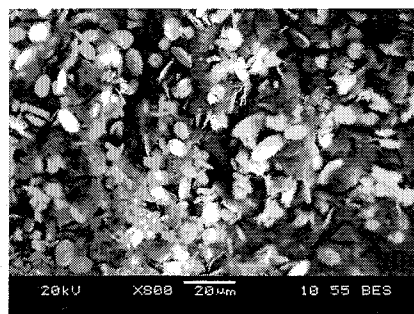
Результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ смешанных гелей и индивидуального силикагеля

Кривая	Параметры	Значения параметров аппроксимации																	
		Смешанный гель ЛК, полученный при pH 6									Смешанный гель КЛ, полученный при pH 6								
ДТА	$T_p, ^\circ\text{C}$	142,0	151,5	192,5	438,0	482,4	578,1	719,3	792,8	151,3	218,4	340,7	472,6	593,0	653,4	797,7	98,6	117,5	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	91,5	31,8	1,84	2,73	7,68	5,95	3,71	0,91	51,6	7,08	0,42	3,65	7,60	6,39	26,5	469,1	368,8	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	61,9	21,8	12,2	28,7	17,8	52,0	24,9	17,5	28,9	26,9	13,7	18,5	43,2	23,8	44,1	32,4	16,8	
ДТГ	$T_p, ^\circ\text{C}$	141,0	147,6	194,1	278,4	478,8	601,3	752,5	808,2	144,4	201,7	269,3	472,8	602,6	735,6	783,6	95,5	110,4	
	$S, \text{мкг}$	4,75	0,28	3,27	4,48	1,88	0,51	1,04	0,07	5,27	2,91	4,10	1,07	2,00	0,21	0,16	22,2	19,3	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	30,1	10,0	50,2	132	19,2	51,1	51,9	11,2	31,1	45,7	101	17,9	14,7	15,1	19,8	29,1	14,2	

Пояснения см. к табл. 1



а)

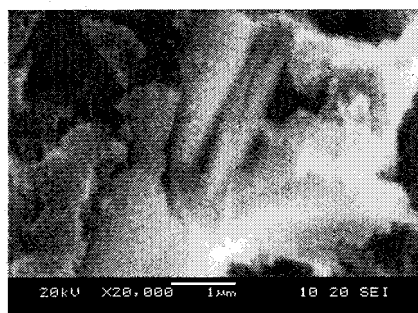


б)

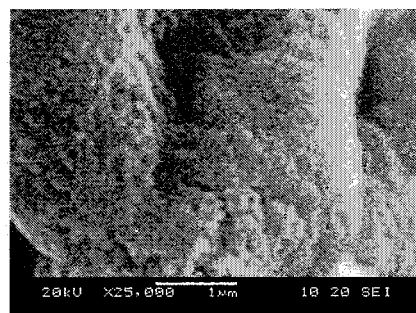
Рис. 5. Электронные микрофотографии, сделанные в режиме упруго рассеянных электронов, смешанных гелей оксигидратов лантана и кремниевой кислоты, полученных «обратным» (а) и «прямым способом» (б)

При проведении «прямого» синтеза капли нитрата лантана попадают в среду силиката натрия с высоким pH. Этот pH выше pH_{oc} лантаногеля и ионы лантана гидролизуются и формируют зародыши оксигидрата. Если взаимодействие солей друг с другом невелико, то оксигидрат лантана формируется также, как и при получении индивидуального геля. Зёрна сформированного лантаногеля после смешения всех реагентов, оказываются внедрёнными в фазу силикагеля. При проведении «обратного» синтеза капли силиката натрия, попадая в нитрат лантана с низким pH, не успевают формировать зародыши поликремниевой кислоты в виду низкой скорости этой реакции при данных pH [11]. Вероятно, кремниевая кислота в начале процесса получения смешанного геля сополимеризуется с ионами лантана. При дальнейшем повышении pH маточного раствора скорость полимеризации кремниевой кислоты возрастает, что подавляет процесс сополимеризации. Непрореагировавший с силикатом натрия нитрат лантана начинает образовывать гранулы индивидуального лантаногеля, которые частично остаются в фазе смешанного геля, частично удаляются из образца при его промывке.

На рис. 6 показана морфология поверхности смешанных гелей. Образцы, полученные «обратным» способом, имеют в составе упорядоченные образования, гели, полученные «прямым» способом в основном состоят их неупорядоченных структур.



а)



б)

Рис. 6. Электронные микрофотографии, сделанные в режиме вторичных электронов, смешанных гелей оксигидратов лантана и кремниевой кислоты, полученных «обратным» (а) и «прямым способом» (б)

Выводы

Введение нитрата лантана в раствор метасиликата натрия приводит к образованию смешанных гелей, состоящих из зёрен оксигидрата лантана, «вкрапленных» в матрицу силикагеля. Такие гели в основном претерпевают деструкцию в растворе нитрата лантана. С ростом pH синтеза образцов склонность данных гелей к деструкции возрастает. Введение силиката натрия в раствор нитрата лантана приводит к формированию сополимера, хорошо сорбирующего ионы лантана. С ростом pH синтеза сополимеров сорбируемость ионов лантана увеличивается. Смешанные гели кремниевой кислоты и оксигидрата лантана содержат не менее 80 мол. % силикагеля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_a).

Литература

1. Sheka, E.F. Computer modeling of amorphous silica structures / E.F. Sheka // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 1993. - Vol. 50, № 1-2. - P. 389.
2. Sheka, E. From molecules to particles: Quantum-chemical view applied to fumed silica / E. Sheka, V. Khavryutchenko, E. Nikitina // *J. of Nanoparticle Research.* - 1999. - Vol. 1. - P. 71-81.
3. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* - 2009. - Вып. 1. - № 12 (145). - С. 42-48.
4. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. - М.: Химия, 1974. - 336 с.
5. Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ / В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* - 2010. - Вып. 3. - № И (187). - С. 66-71.
6. Сухарев, Ю.И. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин // *Журн. неорган. химии.* - 1999. - Т. 44, № 7. - С. 1071-1077.
7. Авдин, В.В. Сорбционные характеристики оксигидратов иттрия / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* - 2000. - Вып. 4. - С. 86-90.
8. Структурно-морфологические особенности оксигидрата иттербия / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, М.Ю. Дрязгова, Л.Е. Артюшенко // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* - 2002. - № 3. - С. 93-97.
9. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* - 2009. - Вып. 1. - № 12 (145). - С. 42-48.

10. Авдин, В.В. Взаимосвязь оптических, сорбционных и структурно-морфологических характеристик оксигидратов лантана / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Н.А. Гришинова // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2001. — Вып. 2. - С. 79-84.

11. Пег, Р.К. The Chemistry of Silica / R.K. Her. - New York: Wiley, 1979. - 866 p.

Поступила в редакцию 12 декабря 2009 г.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MIXED GELS OF SILICIC ACID AND LANTHANUM OXYHYDRATE

Mixed gels of silicic acid and lanthanum oxyhydrate prepared with different methods at various pH values have been investigated. It has been found that lanthanum nitrate addition to the sodium metasilicate solution leads to formation of mixed gels, consisting of lanthanum oxyhydrate grains impregnated into silica gel matrix. Such types of gels have low sorbtive capacity; grains of lanthanum oxyhydrate are prone to destruction in the sorbate. Addition of sodium metasilicate to the lanthanum nitrate solution leads to formation of copolymer that have high sorbtive capacity. At greater pH values of copolymer synthesis the sorbtive capacity of lanthanum ions increases and sorbtive capacity of grainy mixed gels decreases.

Ключевые слова: silica gel, lanthanum oxyhydrate, mixed gels, inorganic polymers, thermolysis, sorption properties.

Avdin Vyacheslav Victorovich - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович - доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru

Alтынbaeva Lilija Sharifullovna - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Алтынбаева Лилия Шарифулловна - соискатель, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Krivtsov Igor Vladimirovich - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович - аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.