

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА
РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР ^1H** © Л.А.Земнухова¹, Т.А.Бабушкина², Т.П.Климова², А.Н.Холомейдик¹¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 28 января 2009 г.

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) в интервале температур 200–298 К исследована пористая структура образцов аморфного кремнезема, полученного из биогенного (плодовые оболочки и солома риса и овса; хвоя лиственницы; стебли хвоща; диатомовые водоросли) и минерального сырья. Проведена оценка распределения размеров пор в разных по происхождению образцах кремнезема.

Перспективным источником кремнезема в промышленных масштабах являются отходы производства риса – солома и плодовые оболочки (шелуха, лузга), в которых концентрируется от 6 до 20% диоксида кремния в аморфном состоянии. Получение диоксида кремния разного качества возможно как путем сжигания органических компонентов [1, 2], так и осаждением кислотой из щелочных растворов, образующихся в процессе обескремнивания соломы или шелухи риса [3, 4]. Области применения кремнезема зависят от его свойств, которые в свою очередь определяются исходным сырьем и условиями его получения.

Ранее [5] импульсным методом ЯМР ^1H при нагреве образцов от 200 до 298 К было изучено распределение размера пор в увлажненной шелухе риса и полученных из нее аморфных образцах карбонизированного (SiO_2 46.5%) и чистого кремнезема (SiO_2 97.4%). При анализе экспериментальных данных использовали уравнение Гиббса–Томсона, связывающее понижение температуры плавления мало-размерных объектов (вода в порах) с уменьшением их размеров:

$$\Delta T = K/d, \quad (1)$$

где ΔT – разность температур плавления воды в объеме и малой поре; d – диаметр поры; K – коэффициент, зависящий от термодинамических свойств жидкости (для воды $K=583 \text{ град}\cdot\text{Å}^{-1}$) [6].

Отметим, что метод ЯМР криопорометрии и такие методы, как диффузия паров азота, ртутная порометрия, дифференциальная сканирующая калори-

метрия, дают при определении размеров пор в кремнеземах близкие результаты [7].

Настоящая работа посвящена изучению пористой структуры образцов аморфного кремнезема, полученных разными способами из кремнефильных растений (солома и шелуха риса и овса, хвоя лиственницы, стебли хвоща) и диатомовых водорослей, в сравнении с коммерческими образцами аморфного диоксида кремния, которые производят в промышленности из минерального сырья.

Экспериментальная часть

Были исследованы образцы аморфного кремнезема, полученные из шелухи и соломы риса [*Oryza sativa* L., отобраны в Краснодарском (2004 г.) и Приморском (2005 г.) краях соответственно], шелухи и соломы овса (*Avena sativa* L., Приморский край, 2000 г.), хвои лиственницы даурской (*Larix duherica* Turcz., Приморский край, 2005 г.) и стеблей хвоща лесного (*E. Sylvaticum* L., Приморский край, 2003 г.). Шелуху просеивали через сито и для опытов отбирали фракцию с размером частиц не менее 2 мм, солому и стебли хвоща измельчали на части длиной около 10 мм, затем промывали водой и сушили на воздухе.

Диоксид кремния выделяли двумя способами: путем окислительного двустадийного обжига растительного сырья [1, 2, 8] или осаждением раствором соляной кислоты при pH 4 [3] из щелочных растворов, образовавшихся после обработки сырья 1 н. раствором гидроксида натрия.

Для сравнения пористых свойств были также изу-

чены образец диатомита (с австралийского месторождения, образованного из диатомовых водорослей) и коммерческие реактивы «Кремниевая кислота, $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ » (ГОСТ 4214–78) и «Кремнезем для тонкослойной хроматографии (ТСХ)» (производство предприятия «Красный пролетарий», Россия), которые получают в аморфном состоянии из минерального сырья.

Результаты химического, рентгенофазового (РФА), термогравиметрического и ИК спектроскопического анализов исследованных в данной работе образцов опубликованы ранее [1, 2, 8]. Величина удельной поверхности определена по сорбции Метиленового голубого согласно методике, описанной в работе [9]. Характеристика образцов аморфного кремнезема представлена в табл. 1.

Согласно данным РФА все образцы диоксида кремния (табл. 1) находятся в аморфном состоянии, содержание воды в них, как показывают результаты термогравиметрического анализа, зависит от исходного сырья и способа получения вещества и изменяется от 1 (образцы № 4, 8, 9) примерно до

17% (образец № 12). Пористость исследуемых образцов кремнезема также различна, значения удельной поверхности находятся в пределах от 309 до $25 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1). Поэтому при увлажнении количество сорбированной воды в образцах изменялось достаточно сильно. Для увлажнения образцы заливали горячей (373 К) водой, выдерживали 1 ч, затем высушивали на воздухе с помощью бумажных фильтров (аналогично [5]).

Спектры ЯМР ^1H протонов воды всех образцов (исходных № 1–12 и увлажненных № 1'–12') были получены на спектрометре WM-250 с использованием в качестве внешнего стандарта дейтерированного метилового спирта. Температуру образца в момент измерения определяли по расстоянию между сигналами ЯМР протонов метанола с использованием калибровочной прямой. Образцы охлаждали до полного замерзания воды, т.е. до исчезновения сигналов от подвижных протонов воды (в спектре оставались только узкие сигналы метилового спирта). Последующий нагрев образцов осуществляли с помощью приставки В-VT 1000 к спектро-

Таблица 1

Характеристики образцов аморфного кремнезема разного происхождения

№ образца	Исходное сырье (шифр)	Способ получения кремнезема	Содержание, %		$S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
			SiO_2	H_2O	
1	Шелуха риса (РШ)	Окислительный двухступенчатый обжиг РШ при 673 и 973 К	97.4	2.2	309.6
2	То же	Осаждение кислотой (HCl) при pH 4 из щелочного раствора, образовавшегося после обработки РШ 1 н. раствором NaOH	87.85	11.3	158.0
3	» »	Получен как образец № 2, затем прокален при 873 К, растворен в 1 н. NaOH и повторно осажден HCl	88.7	11.3	158.0
4	Солома риса (РС)	Получен как образец № 1*	93.62	1.08	309.2
5	Солома овса (ОС)	Получен как образец № 1	61.62	6.57	30.5
6	Шелуха овса (ОШ)	То же	79.26	2.01	31.0
7	Стебли хвоща (СХ)	Получен как образец № 1*	88.43	1.65	30.0
8	Хвоя лиственницы (Хв.листв.)	Получен как образец № 1	80.3	1.1	25.0
9	То же	Получен как образец № 1*	83.6	1.4	25.5
10	Диатомовые водоросли (ДВ)	Диатомит из Австралии	67.03	14.06	82.5
11	Минеральное сырье (ТСХ)	Кремнезем для ТСХ («Красный пролетарий»)	84.90	15.10	140.8
12	Минеральное сырье (Кр.к.)	Реактив «Кремниевая кислота, $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ », ГОСТ 4214-78	83.04	16.96	150.6

* Сырье перед обжигом было предварительно обработано 0.1 н. раствором соляной кислоты по методике [1].

метру. Точность установки температуры была равна ±1°. Нормировка величины интегральной интенсивности при комнатной температуре $I_{\text{комн}}=1000$ отн.ед.

Изменение интегральной интенсивности I сигнала протонов воды при охлаждении или нагревании в спектрах ЯМР ¹H указывает на замерзание или плавление определенной части воды. При отсутствии насыщения интенсивность I сигнала воды пропорциональна количеству протонов, ответственных за данный сигнал, т.е. объему жидкой воды.

Зависимости относительной интегральной интенсивности сигналов протонов воды $I/I_{\text{комн}}$ от температуры T при нагреве замороженных образцов № 1', 4', 11', 12' от 180 до 295 К приведены на рис. 1. Сигнал протонов возрастает по мере плавления воды в порах различного объема. Крутизна ступеней графической зависимости на рис. 1 отражает однородность распределения пор в образце по размеру.

Для оценки размера пор необходимо точное определение значения температуры, при которой происходит плавление воды в порах, поэтому кривые $I/I_{\text{комн}}=f(T)$ были продифференцированы по температуре. На рис. 2 приведено распределение объема жидкой воды dI/dT в зависимости от температуры. Пик на кривой соответствует наибольшему значению наклона зависимости, показанной на рис. 1. Используя уравнение (1), можно оценить диаметр пор образцов. Полученные данные представлены в табл. 2.

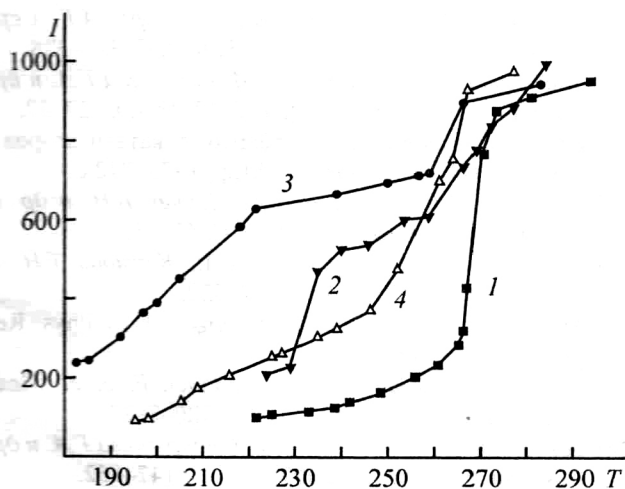


Рис. 1. Зависимость относительной интегральной интенсивности I сигналов протонов воды в образцах аморфного кремнезема от температуры T (К). Образец (табл. 1): 1 – № 1', 2 – № 4', 3 – № 12', 4 – № 11'; то же для рис. 2.

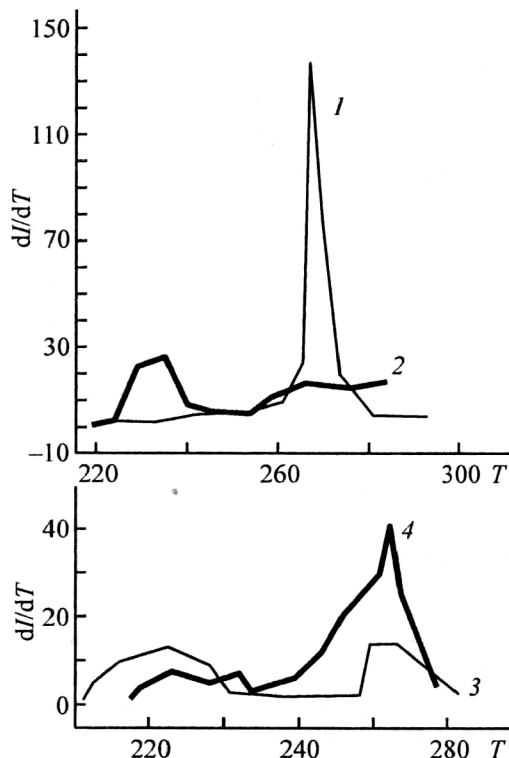


Рис. 2. Зависимость dI/dT от температуры T (К) для образцов аморфного кремнезема.

Таблица 2

Температура плавления $T_{\text{пл}}$ воды в порах образцов аморфного кремнезема и средний размер пор $d_{\text{ср}}$ по данным ЯМР ¹H

№ образца по табл. 1 (шифр сырья)	$T_{\text{пл}}$ воды в порах, К	$d_{\text{ср}}$, Å
1' (РШ)	266	85±5
2' (РШ)	216; 271	10±3; 290±50
3' (РШ)	210; 235; 258	9±4; 15±2; 40±5
4' (РС)	232; 265	14±3; 75±15
5' (ОС)*	–	–
6' (ОШ)*	–	–
7' (СХ)	253; 272	30±10; 450±20
8' (Хв.листв.)	230	20±10
9' (Хв.листв.)	220	12±5
10' (ДВ)	271	290±100
11' (ТСХ)	264	70±20
12' (Кр.к.)	218; 265	10±2; 70±2

* Сведения не получены из-за наличия парамагнитных примесей в сырье.

Анализ кривых, приведенных на рис. 1, 2, приводит к следующим выводам. Для образца № 1' максимум распределения размера пор близок к 85 Å. Для кремнезема из соломы риса (образец № 4' – рис. 1,

2, кривые 2) характерно наличие пор малого (~15 Å) и большего диаметра (~75 Å). Изменяя условия извлечения диоксида кремния из шелухи риса, можно получать материал с разным набором пор (табл. 2, образцы № 1'–3').

Кремнеземы из минерального сырья (образцы № 11', 12') отличаются по пористой структуре как друг от друга, так и от кремнеземов из растительного сырья. Образец № 11' (SiO₂ для ТСХ) похож на кремнезем № 1', поскольку он достаточно однороден по размерам пор (рис. 1, 2, кривые 4), их диаметр близок к 70±20 Å. Количество воды в малых порах образца невелико (~30%), их размеры распределены в широком интервале. На это указывает плавное увеличение интенсивности сигнала воды в интервале температур 180–240 К (рис. 1, кривая 4).

Кривая распределения объема пор в образце № 12' имеет четко выраженный двугорбый вид (рис. 2, кривая 3), что соответствует наличию малых пор с широким распределением по размеру и максимумом около 10 Å и больших пор с размерами около 70 Å. По-видимому, структура этих минеральных кремнеземов зависит от способа их получения (технологические особенности их производства нам не известны).

Сигнал воды в образцах кремнезема из овса (табл. 1, образцы № 5, 6) очень широкий, что обусловлено, вероятно, влиянием парамагнитных примесей Mn²⁺ (содержание MnO в этих образцах составляет около 0.14% от массы исходного сырья [8]), поэтому невозможно было проследить за его изменением в зависимости от температуры.

Кремнезем, полученный из других кремнефильных растений – стеблей хвоща и хвои лиственницы (образцы № 7'–9'), обладает небольшой пористостью, $S_{уд}=25-30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Поэтому количество сорбированной воды в увлажненных образцах невелико и относительные изменения интенсивностей сигналов протонов воды в зависимости от температуры в этих образцах также малы. Однако по спектрам ЯМР ¹H можно определить температуры плавления в порах данных образцов (табл. 2).

По данным ЯМР количество сорбированной воды в образце № 8' меньше, чем в образце № 9', поэтому относительное изменение интенсивности сигнала воды в зависимости от температуры в этом образце меньше и ошибка в определении размера пор больше (табл. 2).

Кремнезем из диатомовых водорослей (образец № 10') имеет значительную пористость ($S_{уд}=140 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), но количество сорбированной воды в нем мало. И хотя ошибка в оценке размера пор по данным ЯМР ¹H порометрии в этом случае довольно велика (табл. 2), установлено, что поры в аморфном кремнеземе из диатомовых водорослей достаточно большие (~290±100 Å).

Выводы

1. Образцы аморфного кремнезема, выделенные из различных кремнефильных растений (отходы производства риса и овса, стебли хвоща, хвоя лиственницы), различаются по содержанию в них диоксида кремния (61–97%) и воды (1–17%). Величина удельной поверхности изменяется в интервале 25–309 м²·г⁻¹.
2. Средний диаметр пор в изученных образцах, находящийся в широком интервале (12–450 Å), распределение пор по размерам также указывают на зависимость свойств вещества от вида растения и условий извлечения кремнезема.
3. Наибольшей однородностью пор характеризуются образцы аморфного диоксида кремния из плодовых оболочек (шелухи) риса и хвои лиственницы, средний диаметр пор которых составляет около 85 и 12 Å соответственно.

Список литературы

- [1] Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 2. С. 324–328.
- [2] Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27–32.
- [3] Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линдсена. М.: Мир, 1973. 248 с.
- [4] Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. и др. // Химия раст. сырья. 2007. № 3. С. 47–53.
- [5] Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 6. С. 917–922.
- [6] Mitchell J., Webber J.B.W., Strange J.H. // Phys. Reports. 2008. V. 461. P. 1–36.
- [7] Gane P.A.C., Ridgway C.J., Lehtinen E. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 7920–7927.
- [8] Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А. и др. // Химия раст. сырья. 2009. № 1. С. 147–152.
- [9] ГОСТ 4453-74. Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный: Технические условия.