

УДК 621.315.592

В.М. Гунько<sup>1</sup>, І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, Є.П. Воронін<sup>1</sup>, Є.М. Пахлов<sup>1</sup>, Р. Лебода<sup>2</sup>  
**Контрольований вплив на структуру високодисперсних  
кремнеземів**

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна

<sup>2</sup>Університет Марії Кюрі-Склодовської, Люблін 20031, Польща

E-mail: vlad-gun@carrie.kiev.ua , fax: 38044 444 3667

Досліджено структурні параметри високодисперсних аморфних кремнеземів, які було синтезовано та треновано при різних умовах. Ці умови суттєво впливають як на структуру первинних нанорозмірних частинок, так і на мікро- та мезопори в їх агрегатах і агломератах агрегатів.

**Ключові слова:** високодисперсний кремнезем, механохімічна активація, адсорбція полівінілхлориду.

## I. Вступ

Високодисперсні кремнеземи (ВДК) широко використовують як адсорбенти, наповнювачі тощо. Вони мають багаторівневу структурну ієрархію, починаючи з нанорозмірних проточастинок (1-3 нм) і первинних частинок (5-50 нм). Останні утворюють досить стійкі агрегати (100-500 нм, уявна густина  $\rho$  до 30% густини кремнезему), завдяки водневим і силосановим зв'язкам, та менш стабільні агломерати агрегатів ( $> 1$  мкм, уявна густина  $\approx 2-3\%$  густини кремнезему) з електростатичними та водневими зв'язками між агрегатами [1-9]. Тренування ВДК (нагрівання, змочування і потім сушка, механохімічна обробка порошків і суспензій, хімічне модифікування поверхні, іммобілізація полімерів), як і зміна умов високотемпературного синтезу (варіювання співвідношення реагентів  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{H}_2$ , температури і турбулентності полум'я) може сильно впливати на структурні параметри на різних рівнях структурної ієрархії кінцевих оксидів. Зрозуміло, що це

суттєво впливає на властивості ВДК як адсорбентів, наповнювачів тощо [1-6]. Детальне дослідження залежності структурних характеристик кремнеземів (морфології первинних частинок і топології вторинних структур) від умов синтезу та типу кінцевої підготовки важливе для цілеспрямованої розробки матеріалів з бажаними властивостями. Треба відзначити, що цю проблему досліджено значно менше, ніж структурні характеристики комерційних ВДК [1-5]. Тому метою роботи було визначити характер впливу умов синтезу та різних типів підготовки ВДК на їхні структурні параметри.

## II. Матеріали і методи

Зразки кремнезему було синтезовано з  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{O}_2/\text{H}_2$  полум'ї на устаткуванні, яке дозволяло змінювати концентрацію реагентів, температуру реакції та турбулентність потоку і таким чином

Таблиця 1.

Параметри зразків пірогенного кремнезему з різним рівнем гідрофільності поверхні.

Параметр	зразок № 1	зразок № 2
$S^a$ , м <sup>2</sup> /Г	299	317
$d^b$ , нм	9.3	8.6
$\rho_{app}$ , Г/Л	28	25
$C_{w,105}^c$ , %	1.2	0.5
$C_{w,900}^c$ , %	2.0	0.6
$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /Г	309	355
$S_{mes}$ , м <sup>2</sup> /Г	108	151
$S_K$ , м <sup>2</sup> /Г	225	303
$S_{DA}$ , м <sup>2</sup> /Г	107	116
$S_{DS}$ , м <sup>2</sup> /Г	139	142
$V_p$ , см <sup>3</sup> /Г	0.564	0.809
$V_{DA}$ , см <sup>3</sup> /Г	0.147	0.170
$V_{DS}$ , см <sup>3</sup> /Г	0.184	0.221
$D_p$ , нм	7.3	9.1
$x_{DS}$ , нм	1.00	1.09
$\delta_{DS}$ , нм	0.42	0.50
$D_{FRDA}$	2.268	2.260
$D_{AJ}$	2.369	2.316

Питома поверхня  $S$  по адсорбції аргону;  $d^b$  середній діаметр первинних частинок ВДК;  $C_w$  кількість води, десорбованої при  $T < 105^\circ\text{C}$ ,  $C_w$  кількість води, десорбованої при  $105 < T < 900^\circ\text{C}$ ;  $S_{BET}$  і  $V_p$  визначено за адсорбцією азоту;  $\rho_{app}$  – уявна густина сухого порошку.

регулювати розподіл первинних частинок за розміром, концентрацію ОН-груп ( $C_{OH}$ ), кількість міцно та слабо адсорбованої води ( $C_w$ ) тощо [9]. Для одного зразка, більш гідратованого (табл. 1, № 1), умови реакції відповідали 30% надлишку  $O_2/H_2$  відносно стехіометричної концентрації. При синтезі слабо гідратованого зразка (табл. 1, № 2), кількість  $O_2/H_2$  була менша за стехіометричну, а температура реакції вища. Далі ці зразки прогрівали при різних температурах (200-900°C) упродовж різного часу (10-160 хвилин) і досліджували їх структурні характеристики адсорбційним методом.

Інші зразки ВДК ( $S_{BET} \approx 300-340$  м<sup>2</sup>/Г по азоту), синтезовані при стандартних умовах, використовували при дослідженнях впливу різних типів підготовки: механохімічна активація (МХА) сухого порошку чи водної дисперсії протягом 1-24 год., змочування і потім сушка на повітрі кілька діб при

кімнатній температурі, адсорбція водорозчинного полімеру (полівінілпіролідон,

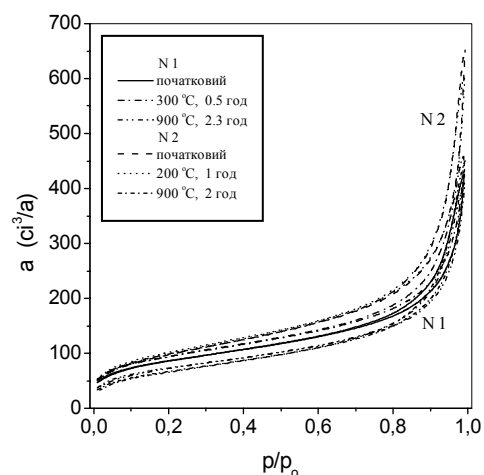


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту при 77.4К для початкового і прогрітого кремнезему (зразки № 1 і 2 з табл. 2).

ПВП, молекулярна маса  $12600 \pm 2700$ ) і аналогічна сушка тощо.

ПВП додавали до водної дисперсії ВДК ( $S_{BET} = 342 \text{ м}^2/\text{г}$  по азоту) після МХА при  $\gamma = C_{ПВП}/C_{SiO_2} = 0.05$  і  $0.1$  та концентрації кремнезему в суспензії  $C_{SiO_2} = 5\%$ . Потім суспензію висушували на повітрі кілька діб при кімнатній температурі. Треба відзначити, що  $\gamma < 0.1$  відповідає практично незворотній адсорбції ПВП [6,10].

Ізотерми адсорбції азоту було отримано при  $77.4\text{K}$  на приладі Micromeritics ASAP 2405N (V1.01). Для деяких зразків питому поверхню ( $S$ ) визначали на Jemini 2360 (SVLAB) по адсорбції аргону при  $90.2\text{K}$ .

Середній діаметр ( $d$ ) первинних частинок оцінювали як  $d = 6.0 \times 10^3 / (\rho S)$ , де  $\rho$  - густина кремнезему ( $\approx 2.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ),  $S$  у  $\text{м}^2/\text{г}$  і  $d$  у нм (табл. 1). Питому поверхню ( $S_{BET}$ ) визначали за рівнянням BET [11]. Об'єм пор ( $V_p$ ) вираховували по адсорбції при  $p/p_0 \approx 0.98$ -

$0.99$ , і середній діаметр пор  $D_p = 4V_p/S_{BET}$  (модель циліндричних пор).

Розподіл пор за розміром  $f(R_p)$  вираховували за рівнянням Нгуена-До [12], яке було отримано на основі модифікованих рівнянь BET і Кельвіна, з використанням методу регуляризації [13] при фіксованому параметрі регуляризації  $\alpha = 0.01$ . Розподіл енергії адсорбції  $f(E)$  вираховували за інтегральним рівнянням, в якому ядром було рівняння Фаулера-Гугенхейма [14,15], з використанням процедури регуляризації [13,14]. Фрактальну розмірність ( $D_{AJ}$ ) визначали за рівнянням Авеніра-Яроніца [16] чи фрактальним аналогом рівняння Дубиніна-Астахова ( $D_{FRDA}$ ) [17]. Питому поверхню мезопор визначали за рівнянням Кісільова [18,19] ( $S_K$ ) чи Дерягіна-Брукгофа-Дебура-Долимора-Дубиніна-Уліна [19] ( $S_{mes}$ ). Внесок мікропор оцінювали за рівнянням Дубиніна-Астахова (індекс DA) і

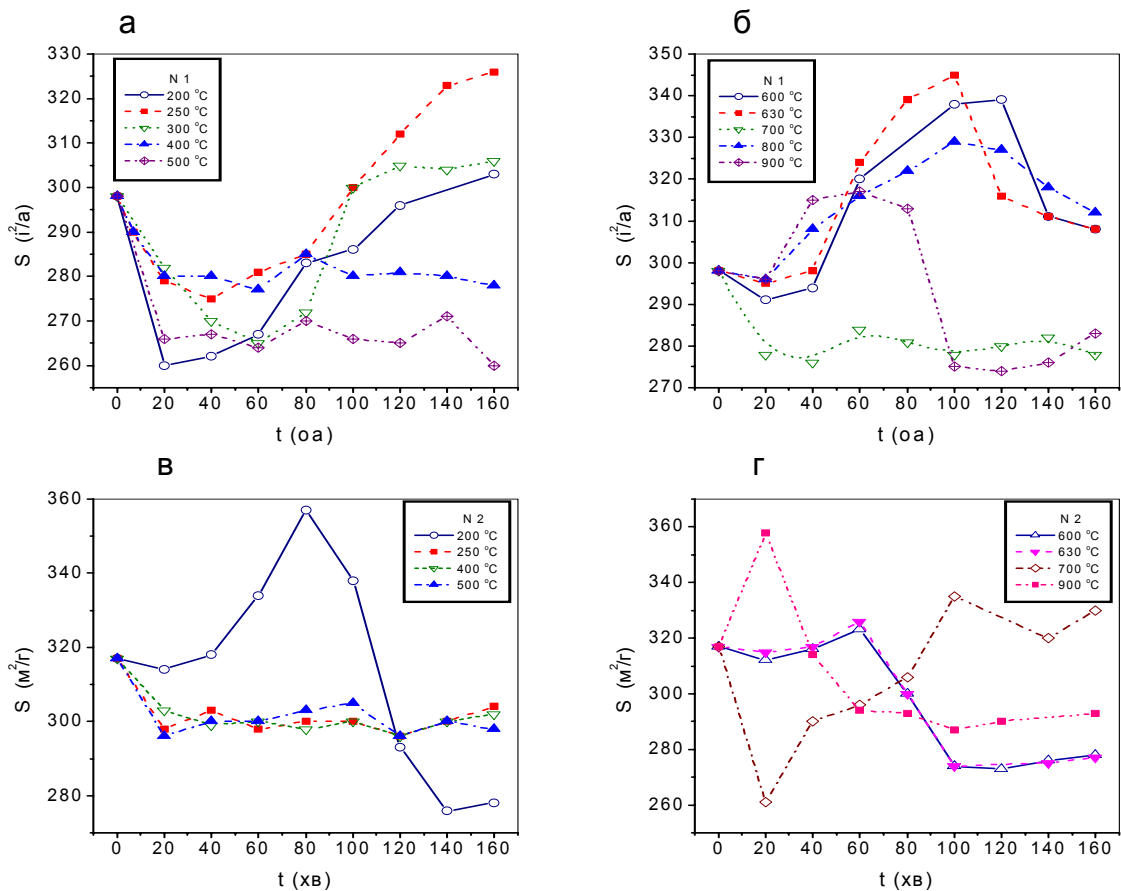


Рис. 2. Питомі поверхні  $S$  як функція часу і температури прогріву для зразків № 1 і 2, визначена по адсорбції аргону.

Дубиніна-Стоклі (індекс DS) [19].

Температурно-програмовану десорбцію (ТПД) води з поверхні оксидів вивчали за допомогою приладу Q-1500D (Paulik, Paulik & Erdey, MOM). Злегка пресовані зразки ( $\approx 200$  мг) нагрівали на повітрі до 1270К зі швидкістю  $\approx 10$  град/хв.

### III. Результати

Нагрівання пірогенного кремнезему при

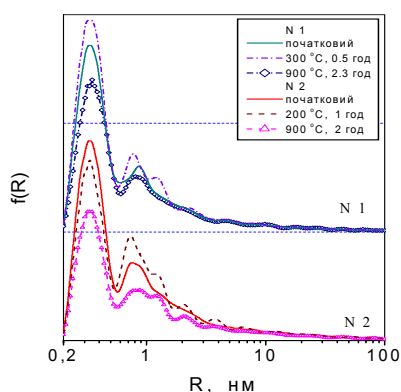


Рис. 3. Розподіл пор за розміром для початкових і прогрітих зразків № 1 і 2.

1000°C протягом кількох діб слабо змінює морфологію вторинних структур і первинні частинки лишаються аморфними [3], хоча таке жорстке тренування може змінювати питому поверхню у результаті дегідроксилування поверхні і об'єму первинних частинок [1-4]. Нагрівання зразків у широкому температурному інтервалі 200-900°C протягом різного часу ( $t_T$ ) впливає на структурні характеристики мікро- і мезопор і адсорбція азоту змінюється в усьому інтервалі тиску (рис. 1). Проте зміни мезопор більші, чим мікропор - адсорбція азоту значно змінюється для прогрітих зразків тільки при  $p/p_0 > 0.6$  (рис. 1), коли мікропори вже заповнено [11,18]. Окрім того, структурні зміни при прогріванні неоднозначні і нелінійні щодо  $S$  (і  $V_p$ ) відносно  $T$  і  $t_T$  (рис. 2), тому що нагрів призводить до кількох процесів: десорбції молекулярно сорбованої води з поверхні і об'єму частинок, конденсації гідроксилів і формування

напружених Si-O-Si зв'язків в об'ємі і на поверхні первинних частинок та між ними тощо [1-4]. Вплив цих процесів на структурні параметри залежить від

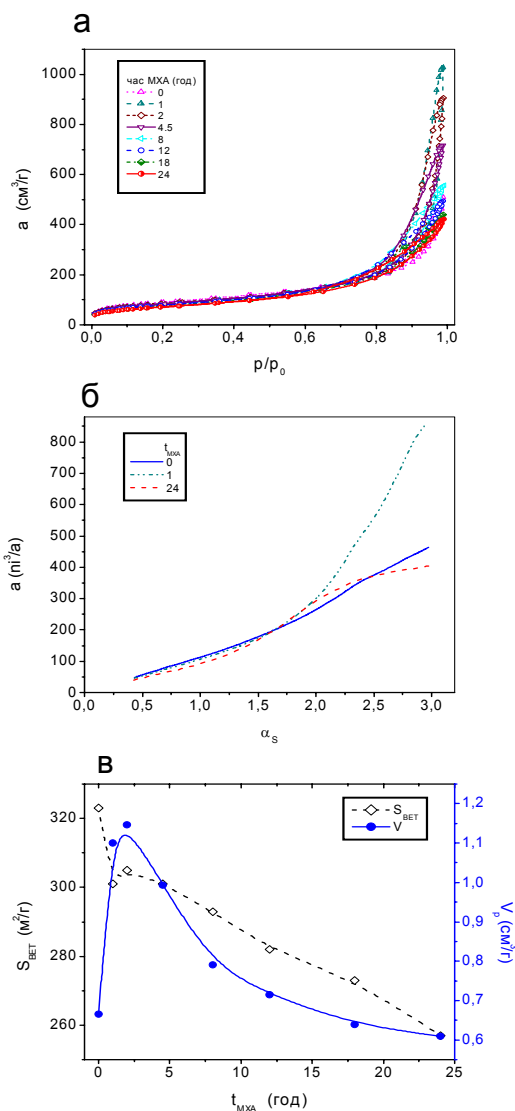


Рис. 4. Ізотерми адсорбції азоту (а),  $\alpha$ -метод (б) і  $S_{BET}$  і  $V_p$  як функції  $t_{MHA}$  (в) для зразків після МХА сухого порошку ВДК.

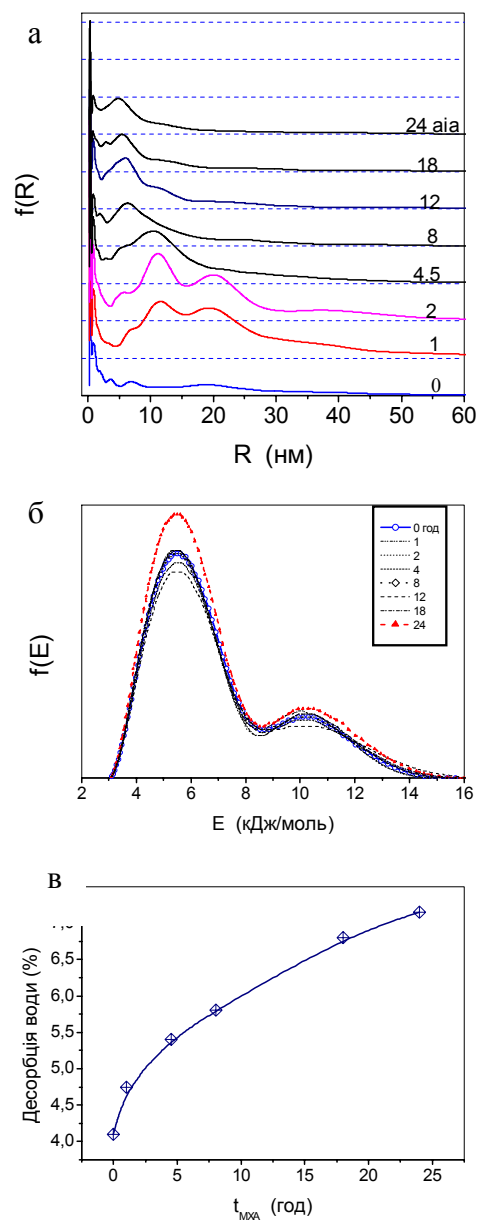
температури і часу нагрівання різним чином. Наприклад, виділення структурної (ОН-групи) і молекулярно сорбованої води зменшує розміри первинних частинок ( $S$  зростає), проте ущільнення контактів між частинками зменшує доступність їх поверхні і сумарна  $S$  зменшується. Вигляд функції  $S(T, t_T)$  залежить і від природи зразків ВДК, наприклад від початкового

рівня їх гідрофільності (рис. 2), обумовленого особливостями синтезу [9].

Аналіз розподілу пор за розмірами  $f(R_p)$  вказує на помітну їх залежність ( $R_p < 5$  нм) від умов тренування до  $900^\circ\text{C}$  (рис. 3). Структурні зміни ВДК, які відбиваються в  $f(R_p)$ , можуть залежати від походження (умов синтезу) зразків (рис. 2 і 3 і пос. [10]). Наприклад, внесок вузьких мікропор при  $R_p \approx 0.3-0.4$  нм зростає при середньому нагріві зразка № 1 на відміну від зразка № 2. Прогрівання при  $900^\circ\text{C}$  спочатку веде до зростання, а потім до зменшення розміру пор і питомої поверхні  $S$  (рис. 2 і 3).

Менша величина фрактальної розмірності (табл. 1,  $D_{AJ}$ ,  $D_{FRDA}$ ) характерна для зразка № 2, який має менше молекулярно сорбованої ( $C_{w,105}$ ) і структурної ( $C_{w,900}$ ) води, завдяки більш гладкій (і менш гідрофільній) поверхні частинок (температура синтезу вища) – тобто у нього низька поверхнева фрактальність [2] – і може більш однорідному розподілу частинок за розміром (нижча масова фрактальність). Проте сумарна поруватість ( $V_p$ ) і мікропоруватість ( $V_{DA}$ ,  $V_{DS}$ ), питома поверхня (загальна  $S_{BET}$ , мікропорувата  $S_{DS}$ ,  $S_{DA}$  і мезопорувата  $S_K$ ,  $S_{mes}$ ), середній діаметр пор  $D_p$ , середня півширина мікропор  $x_{DS}$  і дисперсія розподілу мікропор за розміром  $\delta_{DS}$  більші для зразка № 2 (табл. 1).

МХА порошку ВДК може змінювати структурні характеристики на різних ієрархічних рівнях і час МХА ( $t_{MXA}$ ) є критичним параметром, який суттєво впливає на адсорбцію азоту особливо при великому тиску  $p/p_0$  (рис. 4), тому що питома поверхня зменшується з  $t_{MXA}$ , а  $V_p$  (і  $D_p$ ) спочатку зростають, а потім також різко зменшуються (рис. 4в). Аналіз  $f(R_p)$  показує, що зміни поруватості МХА-зразків залежать від внеску мезопор при  $R_p > 5$  нм (рис. 5а), які інтенсивно формуються при  $t_{MXA} = 1-2$  год., завдяки змінам у структурі агрегатів (уявна густина яких значно зростає після МХА сухого порошку). Далі, при  $t_{MXA} > 2$  год. мезопоруватість знижується, а уявна густина  $\rho$  зростає до  $0.3$  г/см<sup>3</sup> (для агрегатів початкова  $\rho = 0.07-0.08$  г/см<sup>3</sup>) при  $t_{MXA} = 24$  години, яка проте менша за



**Рис. 5.** Розподіл пор за розміром (а), розподіл енергії адсорбції азоту (б) і кількість десорбованої води при прогріві на повітрі до  $1000^\circ\text{C}$  як функція  $t_{MXA}$  (в) для зразків кремнезему після МХА сухого порошку.

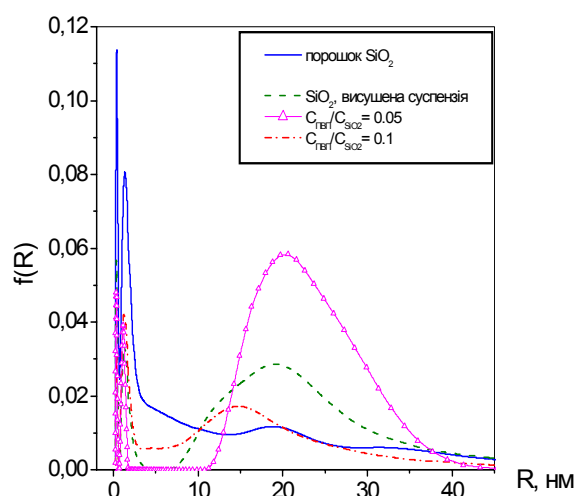
густину агрегатів ( $0.6-0.8$  г/см<sup>3</sup>). Різниця в адсорбції азоту на МХА-зразках помітна тільки при  $p/p_0 > 0.7$  (рис. 5), що і відповідає змінам в структурі мезопор (рис. 5а). Проте зміни в природі поверхні після МХА сухого порошку ВДК незначні (тобто первинні частинки практично не змінюються), оскільки розподіл енергії адсорбції азоту  $f(E)$  слабо залежить від  $t_{MXA}$ , хоча максимальна інтенсивність  $f(E)$

спостерігається після 24 годин МХА (рис. 5б), як при заповненні мікропор і взаємодії з ОН-групами ( $E > 10$  кДж/моль), так і при вторинному заповненні мезопор при  $E \approx 6$  кДж/моль (близько до теплоти конденсації азоту при 77.4К). Таким чином, головні зміни, викликані МХА, стосуються просторової будови агрегатів, оскільки мезопори при  $R_p > 10$  нм практично нехарактерні для агрегатів.

МХА-зразки ВДК характеризуються збільшенням десорбції води при прогріві на повітрі до 1000°C: спочатку спостерігається експоненціальне зростання при  $t_{MHA} < 5$  год., а далі – лінійне (рис. 5в). Цей ефект можна пояснити зміною характеру контактів між первинними частинками на зовнішній поверхні суміжних агрегатів в ущільнених агрегатах, що промотує механізм конденсації ОН-груп  $\equiv\text{SiOH} + \text{HOSi}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$  при нагріванні. Окрім того, ущільнення агрегатів може сприяти адсорбції більшої кількості води за молекулярним механізмом зі зростанням капілярного ефекту. Проте десорбція води як функція  $t_{MHA}$  не має максимуму (рис. 5в) на відміну від об'єму пор (рис. 4в). Тому можна припустити, що зміни десорбції води після МХА обумовлено головним чином більш щільними контактами між первинними частинками при зростанні їх середнього координаційного числа (уявна густина суттєво зростає з  $t_{MHA}$ ). Цей ефект при МХА сухих порошоків ВДК може бути загальним для усіх високодисперсних оксидів з великою питомою поверхнею і низькою початковою уявною густиною завдяки загальним структурним (топологічним і морфологічними) особливостям первинних частинок, та їх агрегатів і агломератів.

МХА водних суспензій ВДК і їх висушування суттєво впливають на структурні характеристики кінцевого порошку. Відбувається розчинення поверхні найменших частинок, проте конденсація розчинених фрагментів більш ймовірна на поверхні найбільших частинок дисперсії [1,4]. МХА суспензій активно стимулює структурні зміни вторинних частинок (агрегатів і агломератів), що також може

впливати на структуру кінцевого висушеного ксерогелю [6]. Розподіл пор в



**Рис. 6.** Розподіл пор за розміром для початкового, змоченого і висушеного порошку чистого ВДК і ПВП/кремнезему.

останньому відрізняється від  $f(R_p)$  початкового порошку майже в усьому діапазоні  $R_p$ : мікропоруватість зменшується, проте мезопоруватість зростає (рис. 6). Відповідно середній діаметр пор  $D_p$  зростає, як і  $S_{mes}$  і  $V_p$ , але внесок мікропор зменшується ( $S_{DAL}$ ,  $S_{DS}$ ,  $V_{DAL}$ ,  $V_{DS}$ ), як і  $S_{BET}$  (л. 2). Ці структурні зміни відбиваються у властивостях і границі розподілу фаз у воді. Наприклад, вільна енергія Гібса шару граничної води ( $\Delta G$ ) знижується для суспензії такого ксерогелю ( $\Delta G = -540$  кДж/моль) більше, ніж у випадку суспензії початкового кремнезему ( $\Delta G = -180$  кДж/моль) чи суспензії, зробленої з просто пресованого ВДК ( $\rho \approx 0.25$  г/см<sup>3</sup>) [8,20,21].

У результаті іммобілізації ПВП на поверхні частинок ВДК в МХА-суспензії (5% від маси кремнезему) і подальшої її сушки мезопоруватість сорбенту зростає при  $R_p > 10$  нм (рис. 6), тому що утворена плівка полімеру не щільна (окрім того МХА і подальша сушка змінюють структуру самого кремнезему). Зростають  $D_p$  і  $V_p$ , але  $S_{BET}$  і параметри мікропор злегка зменшуються відносно чистого ксерогелю (табл. 2). При більшій концентрації ПВП

Структурні параметри пірогенного кремнезему (початковий порошок і висушений з суспензії ВДК) і висушених зразків ПВП/кремнезем.

Параметр	Початковий кремнезем	Висушений з суспензії кремнезему	5% PVP SiO <sub>2</sub>	10% PVP SiO <sub>2</sub>
$S_{BET}, \text{м}^2/\text{г}$	342	182	170	157
$S_{mes}, \text{м}^2/\text{г}$	121	232	175	90
$S_K, \text{м}^2/\text{г}$	248		228	150
$S_{DA}, \text{м}^2/\text{г}$	119	63	56	50
$S_{DS}, \text{м}^2/\text{г}$	161	81	66	53
$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	0.566	0.612	0.923	0.383
$V_{DA}, \text{см}^3/\text{г}$	0.162	0.086	0.082	0.075
$V_{DS}, \text{см}^3/\text{г}$	0.198	0.108	0.103	0.095
$D_p, \text{нм}$	6.6	13.4	21.7	9.8
$x_{DS}, \text{нм}$	0.97	1.00	1.09	1.17
$\delta_{DS}, \text{нм}$	0.39	0.39	0.47	0.53
$D_{FRDA}$	2.270	2.269	2.259	2.252
$D_{AJ}$	2.390	2.375	2.299	2.235

(10% від маси кремнезему, що відповідає незворотній адсорбції з утворення щільного моношару полімеру [6,10,20]) мезо- і мікропоруватість висушеного порошку суттєво зменшуються відносно зразка з 5% ПВП (табл. 2 і рис. 6).

Зменшення фрактальної розмірності (табл. 2,  $D_{FRDA}$ ,  $D_{AJ}$ ) висушених порошоків при  $C_{PVP}/C_{SiO_2} = 0.1$  (початковий високодисперсний кремнезем відноситься до масово- і поверхневофрактальних матеріалів [2], проте висушений порошок ПВП/кремнезем має ознаки і поруваної фрактальності) відповідає менш шорстким і більш однорідним первинним частинкам і їх вторинним структурам, що впливає і на  $f(R_p)$  (рис. 6).

Таким чином, контрольована зміна умов

синтезу і тренування високодисперсних кремнеземів дозволяє регулювати параметри їх поверхні (її шорсткість і гідрофільність, концентрацію ОН-груп), морфологію первинних частинок і топологічну структуру агрегатів і агломератів, змінювати питому поверхню, об'єм пор і розподіл їх розмірів в різних діапазонах, тобто їх адсорбційні властивості.

#### Подяка

Автори вдячні за фінансову підтримку НАТО (проект № EST.CLG.976890), Польському Державному Комітету Наукових Досліджень і Міністерству Освіти і Науки України (проект № 2М/303-99).

- [1] Айлер Р. *Химия кремнезема*. – М.: Мир (1982).
- [2] The Surface Properties of Silicas // *Edited by A. P. Legrand. Wiley, New York (1998)*.
- [3] Basic Characteristics of Aerosil. // *Technical Bulletin Pigments, Degussa AG, Frankfurt, 11 (1997)*.
- [4] А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*, – М.: Наука (1972).
- [5] H. Barthel, L. Rosch, and J. Weis. Fumed Silica – Production, Properties, and Applications // *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials, Eds. N. Auner and J. Weis, pp. 761-778, VCH, Weinheim, (1996)*.
- [6] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda, and E. Chibowski. Aqueous Suspensions of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential // *Adv. Colloid Interface Sci., in press*.
- [7] В.М. Гунько. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // *Теорет. эксперим. химия, 36 (1), с. 1-29 (2000)*.

- [8] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, R. Leboda, E. Chibowski, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, M. Marciniak, E.F. Voronin, and A.A. Chuiko. Characterization of Fumed Alumina/Silica/Titania in the Gas Phase and Aqueous Suspension // *J. Colloid Interface Sci.* **220** (2), pp. 302-323 (1999).
- [9] I. F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, V. V. Turov, V. I. Zarko, R. Leboda, and J. Skubiszewska-Zięba. *Characterization of Fumed Silicas and their Interaction with Water and Dissolved Proteins Colloids Surf. A, in press.*
- [10] Н.С. Митина, А.А. Баран. Адсорбция смесей неионогенных полимеров из водных растворов частицами аэросила // *Укр. хим. журн.* **56** (6), с. 578-582 (1990).
- [11] A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surface*, 6th ed.; Wiley, New York (1997).
- [12] Nguyen, D.D. Do. A New Method for the Characterization of Porous Materials // *Langmuir* **15** (10) pp. 3608-3615 (1999).
- [13] S.W. Provencher. A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations // *Comp. Phys. Comm.* **27**, pp. 213-227 (1982).
- [14] M. Jaroniec and R. Madey // *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam* (1988).
- [15] С.П. Jaroniec, М. Jaroniec, and М. Kruk. Comparative studies of structural and surface properties of porous inorganic oxides used in liquid chromatography // *J. Chromatogr. A* **797**, pp. 93-102 (1998).
- [16] D. Avnir and M. Jaroniec. An Isotherm Equation for Adsorption on Fractal Surfaces of Heterogeneous Porous Materials // *Langmuir* **5** (6), pp. 1431-1433 (1989).
- [17] A.P. Terzyk, P.A. Gauden, G. Rychlicki, and R. Wojsz. Fractal dimension of microporous carbon on the basis of Polanyi-Dubinin theory of adsorption // *Colloids Surf. A* **152**, pp. 293-313 (1999).
- [18] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. – М.: Мир (1970).
- [19] В.Б. Фенелонов. *Пористый углерод*. – ИК, Новосибирск (1995).
- [20] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, V.V. Turov, E.F. Voronin, S.V. Pakhovchishin, E.M. Pakhlov, N.V. Guzenko, R. Leboda, E. Chibowski, and A.A. Chuiko. Aqueous suspensions of highly disperse silica/poly(vinyl pyrrolidone) // *Colloids Surf. A, submitted.*
- [21] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.I. Zarko, V.V. Dudnik, V.A. Tischenko, E.F. Voronin, O.A. Kazakova, S.S. Silchenko, and A.A. Chuiko. Features of Aqueous Suspensions of Fumed Silica and Interaction with Proteins // *J. Colloid. Interface Sci.* **192**, pp. 166-178 (1997).

M. Gun'ko<sup>1</sup>, I. F. Mironyuk<sup>1</sup>, E. F. Voronin<sup>1</sup>, E. M. Pakhlov<sup>1</sup>, R. Leboda<sup>2</sup>

### Control structural properties of fumed silicas

<sup>1</sup>*Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov street, 03164 Kiev, Ukraine and*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Physics, Maria Curie-Skladowska University, 20031 Lublin, Poland*

The structural characteristics of fumed silicas synthesised under varied conditions and standard fumed silicas subjected to different types of pre-treatment, such as heating, suspending-ball-milling-drying, ball milling of dry powder, and immobilisation of polymers, were studied using adsorption-desorption methods. Variation of preparation conditions and applied treatments influence the structured of finished samples of respect to both micropores and mesopores in primary particle swarms (aggregates, agglomerates) dependent on the treatment time nonlinearly. However, pretreatments change of mesopores parameters of final adsorbents to a greater extent than those of micropores due to significant rearrangement of the primary particle swarms and channels in them. Application of the regularisation procedure to compute of pore size distributions using overall adsorption equation based on the combination of the Kelvin equation and the statistical adsorbed film thickness allows as to study the dependents of the structural characteristics of fumed silicas on treatment conditions in more detail comparing with standard methods.