
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СОВОКУПНОСТЬ ИХ СОРБЦИОННО-ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ

© 2021 г. С. В. Неизвестная*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: neisvetlana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

В статье описано влияние технологических параметров на морфологические и сорбционно-структурные характеристики мезопористых материалов. Приводятся рекомендации по их получению с узким и бимодальным распределением пор по размерам и максимально возможной площадью удельной поверхности на примере темплатного синтеза МСМ-41.

Ключевые слова: диаметр пор, удельный объем пор, площадь удельной поверхности, изотермы адсорбции, распределение пор по размерам

DOI: 10.31857/S0132665120060177

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия наноматериалов особый интерес представляют мезопористые материалы, которые имеют узкое распределение пор по размерам и достаточную площадь удельной поверхности, поскольку мезоразмерный диапазон достаточно широк (от 2 до 50 нм). Такие материалы являются более проницаемыми для большинства молекул органических веществ по сравнению с микропористыми веществами, что является важнейшим преимуществом при использовании подобных материалов в биотехнологии и медицине [1]. Узкое распределение пор по размерам позволяет использовать их для селективного разделения различных газовых смесей и жидкостей, что находит применение в хроматографии, а также в процессах селективного катализа. Чем выше величина площади удельной поверхности используемых материалов, тем интенсивнее будут протекать процессы [2].

Задача создания материалов с узким распределением пор по размерам и достаточно большой площадью удельной поверхности является актуальной и может быть решена разными способами, т.е. с использованием различных подходов к синтезу наноматериалов [3].

Анализ литературных источников показывает, что наиболее часто для получения этих материалов используют метод темплатного синтеза, варьируя его условия. Могут быть получены мезопористые силикатные и алюмосиликатные материалы с достаточно широким спектром физико-химических и сорбционно-структурных свойств [4]. Среди рассматриваемого класса материалов наибольший интерес для применения в процессах гетерофазного катализа в присутствии жидких органических фаз имеют силикатные и алюмосиликатные мезопористые материалы, полученные в присутствии неионных ПАВ (ПАВ – поверхностно-активное вещество) [5]. Неионные ПАВ позволя-

ют получать мезопористые материалы с диаметральной размер пор до 50 нм, что сопоставимо с размерами большинства органических веществ, в том числе и компонентов сырья, используемого для получения биодизельных топлив, являющихся в настоящий момент перспективными источниками энергии [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения материалов типа МСМ-41 были использованы следующие реактивы: полиэтиленгликоль (полиэтиленоксид) ПЭГ-400, Pangeas, полиэтиленгликоли высокомолекулярные (1500, 4000, 6000) Pangeas, стеариновая кислота марки Т-32 ГОСТ 6484-96, гидроксид калия ГОСТ 24363-80 марки “х. ч.”, содержание основного вещества не менее 86%, тетраэтоксисилан (ТЕОС) (Этилсиликат 40) ТУ 2436-427-05763441-2004, марки “А”, сорт высший, содержание основного вещества 10–16%, Соляная кислота марки “х. ч.” ГОСТ 3118-77, вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.

Синтез мезопористых материалов типа МСМ 41

Вначале готовили ПАВ состава полиэтиленоксид–стеариновая кислота. Компоненты плавил, затем добавляли 2.5% раствора КОН и полученную смесь кипятили в течение 1 ч. Затем следовало диспергирование компонентов ПАВ в воде при температуре 60°C в течение 3 ч. Параллельно готовили раствор сульфата алюминия (для алюмосиликатов), и после истечения срока диспергирования приливали к эмульсии ПАВ–вода. Далее в реакционную смесь вводили ТЕОС и рН доводили до значений 2–3 путем добавления 5% раствора соляной кислоты. Реакционную смесь подвергали старению в интервале температур 25–85°C. Сушку гелей производили при температуре 100°C в течение 12 ч, а после термическое удаление ПАВ при температуре 700°C в течение 6 ч [7].

Варьирование мольного содержания компонентов и условий синтеза осуществляли на основании разработанной матрицы планирования эксперимента [8].

Методы исследования

Исследования сорбционно-структурных свойств проводили посредством снятия изотерм сорбции–десорбции паров азота при температуре жидкого азота с использованием анализаторов удельной поверхности и пористости Autosorb-iQ-C и Nova-1200e фирмы Quantachrome Instruments. Полученные изотермы с целью определения удельной поверхности и распределения пор по размерам обрабатывали с использованием программного обеспечения ASQwin v2.00 и Novawin v 11.02 с привлечением модельных уравнений Дубинина–Радужкевича и Дубининина–Астахова, уравнения БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора) и уравнения БДХ (Баррета, Джойнера и Халенды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изотерм позволяет выделить три разновидности синтезированных материалов: одни представляют собой мезопористые образцы с узким распределением пор по размерам 2–5 нм, с площадью удельной поверхности свыше 450 см²/г и суммарным объемом в диапазоне от 0.5 до 0.8 см³/г (образец № 6). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 6 приведены на рис. 1, табл. 1.

Другие мезопористые образцы с бимодальным распределением пор по размерам с площадью удельной поверхности 300 см²/г и суммарным объемом 0.8–1.2 см³/г (образец № 11). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 11 приведены на рис. 2.

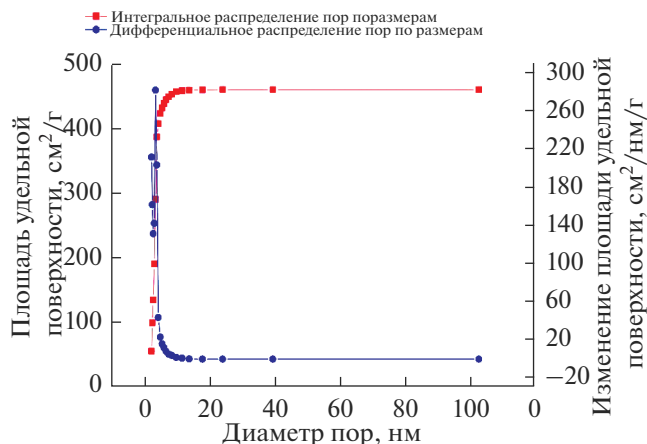


Рис. 1. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 6.

Третьи мезопористые образцы с широким распределением пор в диапазоне 5–45 нм и значительным суммарным объемом в диапазоне 0.8–1.8 см³/г (образец № 5). Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам для образца № 11 приведены на рис. 3.

В работе изучали зависимость размера пор, объема пор образца и величины площади удельной поверхности в зависимости от технологических параметров, в частности: степени полимеризации полиэтиленоксида, соотношения полиэтиленоксида и стеариновой кислоты, соотношения ПАВ : Si и температуры синтеза.

Размеры и форма пор получаемых материалов напрямую зависят от размеров и формы мицелл ПАВ, которые используют в качестве темплата, т. к. образование мицелл и солюбилизация компонентов реакционной смеси происходит путем “самосборки”, т.е. носит единый супрамолекулярный характер. С помощью регулирования свойств организованных наносистем можно влиять на характеристики получаемых пористых материалов. К способам такого регулирования можно отнести: степень гидратации и гидрофобные свойства мицелл, что в проведенном исследовании отражено в варьировании соотношения гидрофобных и гидрофильных компонентов мицелл ПАВ – стеариновой кислоты и полиэтиленоксида; размера и числа агрегации мицелл, микроэмульсий – в исследовании – варьирование соотношения ПАВ : Si. Температу-

Таблица 1. Параметры синтеза материалов с узким и бимодальным распределением пор по размерам

Номер образца/ Параметры синтеза	M(ПЭО), г/моль	C17H35COOH : ПЭО, моль/моль	ПАВ : Si, моль/моль	Температура синтеза, °С	Распределение пор по размерам
6	400	1.5 : 1	1 : 60	60	Узкое
11	1500	1 : 1	1 : 100	85	Бимодальное
15	1500	2 : 1	1 : 60	85	Узкое
18	1500	2 : 1	1 : 100	85	Узкое
21	4000	1.5 : 1	1 : 150	85	Узкое
27	6000	1.5 : 1	1 : 60	25	Узкое
30	6000	1.5 : 1	1 : 60	25	Узкое

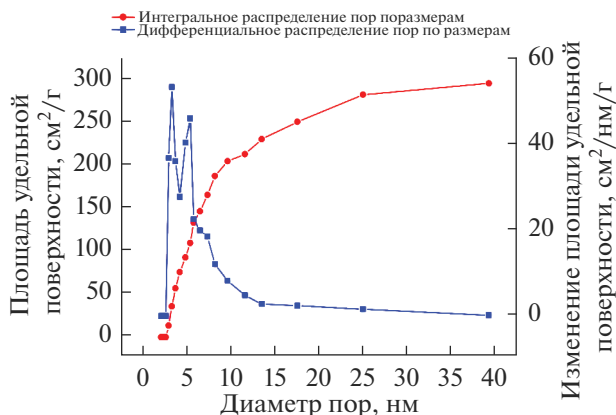


Рис. 2. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 11.

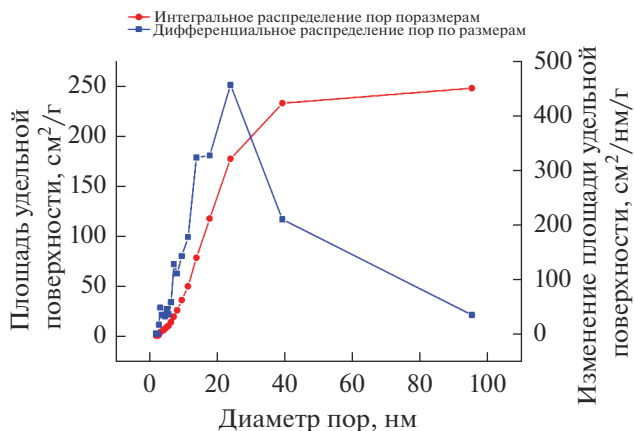


Рис. 3. Кривые интегрального и дифференциального распределения пор по размерам образца № 5.

ра – параметр, влияющий на все процессы самосборки – как мицелл ПАВ, так и последующую солюбилизацию компонентов реакционной смеси, которая является ключевой стадией в образовании пористой структуры материалов [9].

Удельный объем пор и площадь удельной поверхности во многом определяются размерами пор, в работе приведены зависимости диаметра пор полученных материалов от параметров синтеза. Анализ экспериментальных данных показал, что при увеличении степени полимеризации полиэтиленоксида, используемого для получения ПАВ, диаметр пор возрастает, что объясняется увеличением размера мицелл.

Площадь удельной поверхности и объем пор также увеличиваются. Увеличение удельного объема пор можно объяснить возрастанием размеров пор, а увеличение площади удельной поверхности свидетельствует о том, что увеличение диаметра пор не приводит к сокращению их количества, а достигается тем, что кремниевые стенки при увеличении размеров мицелл получаются более тонкими.

График зависимости диаметра пор от степени полимеризации полиэтиленоксида приведен на рис. 4.

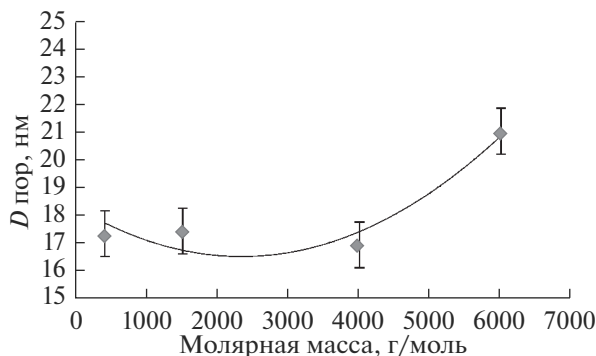


Рис. 4. Зависимость диаметра пор от степени полимеризации полиэтиленоксида.

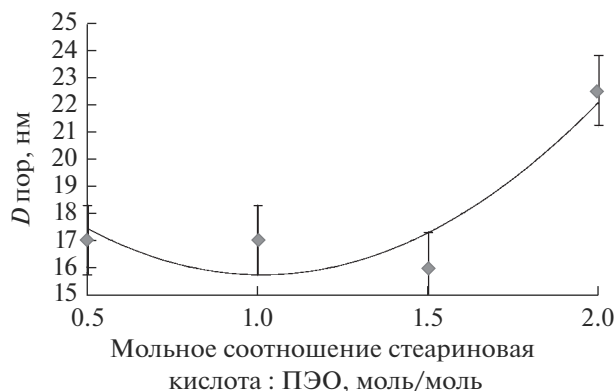


Рис. 5. Зависимость диаметра пор от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид.

При увеличении мольного соотношения стеариновая кислота : ПЭО (ПЭО – полиэтиленоксид) наблюдается тенденция по уменьшению площади удельной поверхности и увеличению объема пор. В соответствии с закономерностями образования мицелл, стеариновая кислота представляет собой гидрофобную часть, вокруг которой концентрируются молекулы полиэтиленоксида – гидрофильная часть мицелл. При увеличении содержания стеариновой кислоты гидрофобная часть мицелл становится крупнее, и больше молекул полиэтиленоксида связываются с ней. Мицеллы становятся крупнее, но их количество уменьшается. В связи с чем объем пор увеличивается, а площадь удельной поверхности уменьшается.

Диаметр пор зависит обратно пропорционально в диапазоне от 0.5 до 1.5 и прямо пропорционально в диапазоне от 1.5 до 2 от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид. На графике зависимости диаметра пор от мольного соотношения стеариновая кислота : полиэтиленоксид (рис. 5) видно, что диапазон колебаний диаметра пор примерно 1 нм в интервале размеров мезопор 17.3–18.3 нм. Это составляет около 5% от измеряемой величины и может быть отнесено к суммарной ошибке измерений и расчетов. В интервале мольных соотношений 1.5–2 наблюдается более интенсивное возрастание диаметра пор, что опять же объясняется увеличением размеров мицелл.

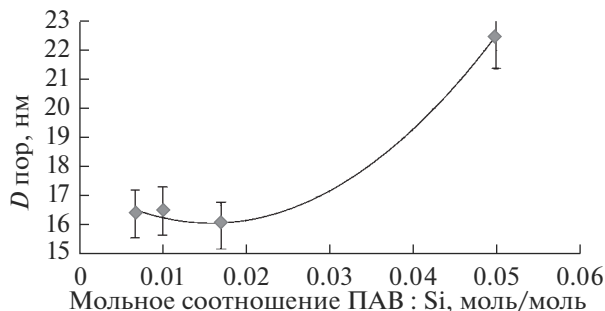


Рис. 6. График зависимости диаметра пор от мольного соотношения ПАВ : Si.

При увеличении соотношения мольного ПАВ : Si диаметр и объем пор увеличиваются. Чем меньше кремния в реакционной смеси, тем тоньше будут кремниевые стенки. На величину площади удельной поверхности изменение мольного соотношения ПАВ : Si особого влияния не оказывает (диапазон колебания составляет около $30 \text{ м}^2/\text{г}$ и интервале значений $650\text{--}690 \text{ м}^2/\text{г}$). Зависимость диаметра пор от мольного соотношения ПАВ : Si приведена на рис. 6.

Зависимость адсорбционно-структурных характеристик мезопористых силикатов и алюмосиликатов от температуры имеет неоднозначный характер. При увеличении температуры увеличиваются мицеллы за счет их набухания, т.к. возрастание температуры приводит к усилению осмоса воды в объем мицелл [10]. С другой стороны, увеличение температуры способствует конденсации кремниевых частиц вследствие чего кремниевый каркас быстрее теряет “эластичность” и кремниевые стенки получаются более толстыми, чем могли бы быть при синтезе с более низкой температурой.

При возрастании температуры от 25 до 60°C происходит снижение площади удельной поверхности, объема и диаметра пор. Из литературных данных [11] известно, что при возрастании температуры от 20 до $45,3^\circ\text{C}$ скорость гидролиза тетраэтоксисилана увеличивается в 10 раз. А увеличение температуры гидролиза способствует большему завершению процессов конденсации, однако, при температуре выше 50°C конденсация не завершается полностью.

В интервале температур $25\text{--}60^\circ\text{C}$ происходит интенсивный гидролиз тетраэтоксисилана с образованием толстых кремниевых стенок, т.к. степень конденсации в этом интервале температур достигает 93%. Термическое расширение мицелл в данном температурном диапазоне не позволяет увеличить размеры пор полученных материалов. При более высоких температурах ($60\text{--}85^\circ\text{C}$) мицеллы становятся крупнее, а кремниевый каркас еще достаточно гибкий [12], вследствие чего и наблюдается увеличение площади удельной поверхности, объема пор и диаметра пор.

Зависимость диаметра пор от температуры представлены на рис. 7.

На основании проведенных исследований были определены параметры синтеза, при которых достигается узкое и бимодальное распределение пор по размерам. Из 32 синтезированных образцов несколько отвечают указанным требованиям. Параметры синтеза приведены в табл. 1.

Изотермы адсорбции—десорбции паров азота для образцов с узким и бимодальным распределением пор по размера приведены на рис. 8 и 9 соответственно.

Анализ параметров синтеза материалов с узким распределением пор по размерам приводит к выводу, что ключевым фактором в получении материалов с такими характеристиками является мольное соотношение ПАВ : Si. Чем меньше ПАВ в реакционной смеси, тем более равномерно он распределяется в среде прекурсора и, следовательно, диаметр пор получается примерно одного размера, зависящего от прочих параметров.

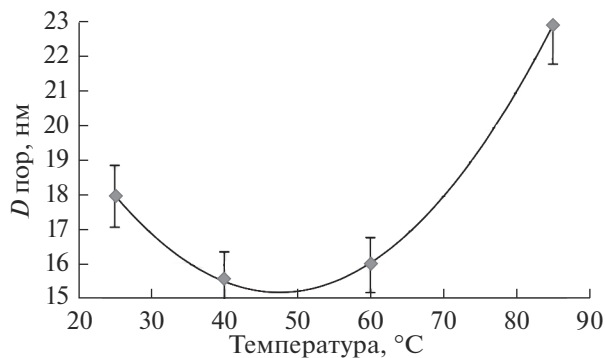


Рис. 7. Зависимость диаметра пор от температуры.

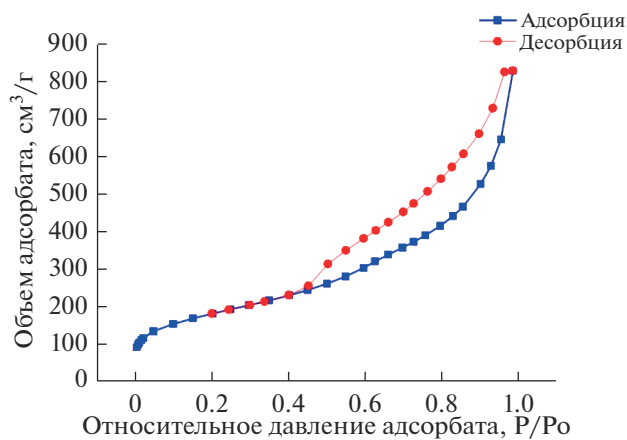


Рис. 8. Изотермы адсорбции–десорбции паров азота при температуре 195.8 °C на образце № 30.

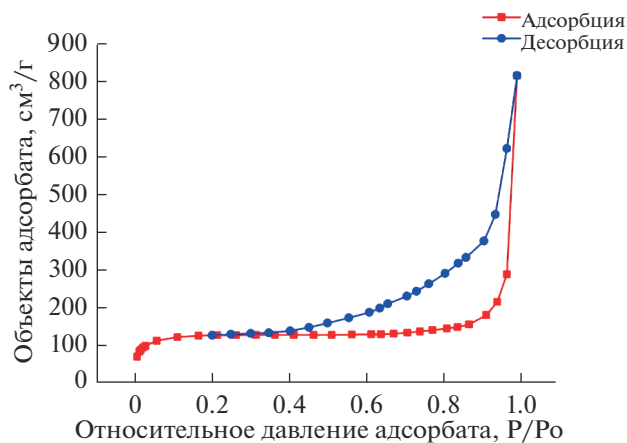


Рис. 9. Изотермы адсорбции–десорбции паров азота при температуре 195.8 °C на образце № 11.

Другим параметром, определяющим узкое распределение пор по размерам, является мольное соотношение стеариновая кислота : полиэтиленоксид. Ядром мицелл является именно стеариновая кислота, и присутствие ее в реакционной смеси при мольном соотношении к полиэтиленоксиду не менее 1 : 1 не позволяет молекулам полиэтиленоксида существовать вне мицеллярных структур. Определенное мольное соотношение определяет и размер мицелл. Таким образом, увеличение доли стеариновой кислоты в темплате позволяет получить узкое (либо бимодальное) распределение пор по размерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было исследовано влияние параметров темплатного синтеза на структуру и, как следствие, совокупность адсорбционно-структурных характеристик мезопористых материалов. Поставленная цель по определению условий процесса для получения образцов с узким и бимодальным распределением пор по размерам и максимально возможной площадью удельной поверхности была достигнута. Было выяснено, что для увеличения площади удельной поверхности материалов, получаемых путем самосборки с использованием темплатирующих мицеллярных структур состава полиэтиленоксид–стеариновая кислота, целесообразно использование полиэтиленоксида высокой степени полимеризации (4000–6000), увеличение содержания стеариновой кислоты в составе мицелл, проведение процесса в температурном диапазоне от 60 до 85°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д.* Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов // Международный научный журн. Альтернативная экология и энергетика. 2009. № 6. С. 39–67.
2. *Карпов С.И., Roessner F., Селеменов В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Коробельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В.* Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 125–140.
3. *Xiaoying Wang.* Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering School of Light Industry and Food // South China University of Technology, Guangzhou, China. 2013. 430 p.
4. *Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Ковалева Н.Ф., Караханов Э.А.* Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ // Вестник Московского университета. 2011. Сер. 2. Химия. Т. 52. № 2. С. 139–144.
5. *Жеребцов Д.А.* Синтез наноматериалов с использованием ПАВ // Вестник ЮурГУ. Серия Металлургия. 2019. Т. 19. № 3. С. 66–96.
6. *Demirbas A.* Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer-Verlag London Limited. 2008. 213 p.
7. *Неизвестная С. В.* Получение и применение мезофазных мезопористых материалов в процессах получения биодизельного топлива использованием СВЧ-излучения // Сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов: Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. 2012. Выпуск III. С. 215–218.
8. *Неизвестная С.В.* Планирование эксперимента для исследования процесса синтеза блочных изделий на основе нанопериодических силикатных и алюмосиликатных материалов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2011. № 2(33). С. 401–406.
9. Проблемы аналитической химии (Том 20). Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука. 2015. 430 с.
10. *Мельгунова Е.А.* Синтез мезопористых материалов с использованием ПАВ Pluronic P123 и исследование их текстуры: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2010. 17 с.
11. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego, Elsevier Science. 1989. 916 p.
12. *Schmidt-Winkel P., Lukens W.W., Yang Jr., P., Margolese D.I., Lettow J.S., Ying J.Y., Stucky G.D.* Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores // Chem. Mater. 2000. № 12. P. 686–696.