

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА СТРУКТУРУ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ  
МАКРОПОРИСТОГО SiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

А.А. Бузаев, О.Ю. Водорезова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [aleksandr.buzaev92@yandex.ru](mailto:aleksandr.buzaev92@yandex.ru)

**EFFECT OF THE REACTION MIXTURE ON THE STRUCTURE AND PERMEABILITY OF  
MACROPOROUS SiO<sub>2</sub>, OBTAINED BY SOL GEL BY METHOD**

A.A. Buzaev, O.Yu. Vodorezova

Scientific Supervisor: Docent, PhD. T.I. Izaak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [aleksandr.buzaev92@yandex.ru](mailto:aleksandr.buzaev92@yandex.ru)

***Abstract.** In this paper, a number of porous silicone monoliths were synthesized under various conditions and their composition, structure, permeability coefficients  $k$ , and porosity were studied. The effect of the introduction of ethyl alcohol in the reaction mixture on the properties of the obtained silica was revealed.*

**Введение.** В последнее десятилетие в сфере получения полифункциональных материалов большой интерес представляют системы пористого диоксида кремния. Использование таких систем имеет огромный потенциал для создания высокопористых, проницаемых для жидкостей и газов материалов блочного типа. На базе однотипных пористых матриц открывается возможность создания новых различных композитов, путем внедрения в поры наночастиц металлов, тем самым расширяя области их применения.

Структура этих матриц обладает высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью. Но главным их преимуществом является высокая пористость, которая может достигать 90%, что делает материалы на их основе привлекательными для газовой сорбции и гетерогенного катализа, а повышенная термостойкость обуславливает возможность применения в сенсорах и микрореракторах [1]. Свойства материалов на основе диоксида кремния сравнительно легко варьируются в зависимости от условий синтеза, что позволяет получать их с заранее заданными необходимыми свойствами [2]. Поэтому исследования свойств и процессов формирования данных структур являются актуальными.

В основе производства блочного макропористого диоксида кремния лежат две основные стадии. Первая – «золь-гель» процесс, который представляет собой катализируемые реакции гидролиза и конденсации. В результате чего получается «влажный гель», поры которого заполнены растворителем. На этой стадии формируются основные свойства конечного материала, например распределение пор по размерам. Из литературных источников известно, что частицы образующие каркас геля, монодисперсны и могут иметь диаметр от 2 нм, что определяется условиями проведения золь-гель процесса [3]. Вторая стадия – сушка геля, т.е. удаление растворителя из геля.

**Материалы и методы исследования.** В данной работе монолитные блоки  $\text{SiO}_2$  диаметром 7-10 мм были получены золь – гель методом с использованием в качестве источника кремния тетрэтоксилана по модифицированному методу Наканиши [3], с заменой части растворителя на этиловый спирт. Термическая обработка полученных образцов проводилась при температуре 550 °С в течение 12 часов.

Были изучены структурные и физико-химические характеристики полученных блоков диоксида кремния. Пористость образцов измеряли по влагоёмкости. Коэффициенты гидравлической проницаемости  $k$  были рассчитаны по закону Дарси, в качестве подвижной фазы использовалась вода. Состав синтезированных материалов исследовали с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в области спектра от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  на приборе Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Образцы исследовались методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Изображения РЭМ получены с помощью оборудования JSM-6460 LV (Jeol) в ИК СО РАН.

**Результаты.** Согласно данным РЭМ, блоки диоксида кремния, полученные без замены части растворителя на спирт, имеют губчатую структуру со связанным высокоразвитым поровым пространством (рис.1), что подтверждают данные пористости (89%) и проницаемости ( $k = 4,679 \cdot 10^{-12}$ ).

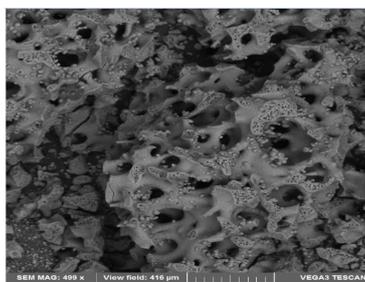


Рис.1. Изображение РЭМ образца без замены части растворителя на спирт

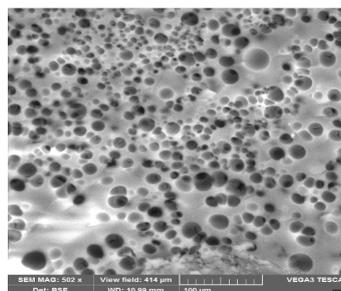


Рис.2. Изображение РЭМ образца с заменой 1% растворителя на спирт

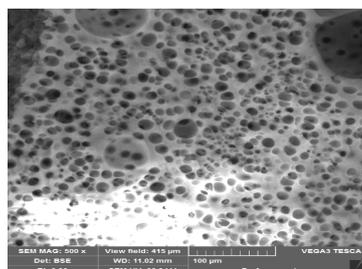


Рис.3. Изображение РЭМ образца с заменой 3% растворителя на спирт

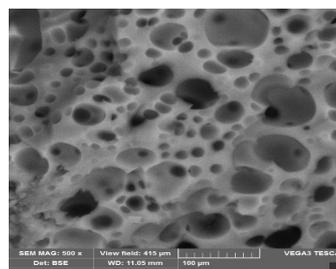


Рис.4. Изображение РЭМ образца с заменой 5% растворителя на спирт

При введении в систему этилового спирта губчатая структура образца диоксида кремния значительно уплотняется. Увеличение содержания этилового спирта в системе изменяет структуру порового пространства, появляются крупные закрытые поры, за счёт контакта между собой пор меньших размеров. Это приводит к снижению показателей пористости и проницаемости блоков диоксида кремния, согласно проведенным измерениям (рис.5, рис. 6).

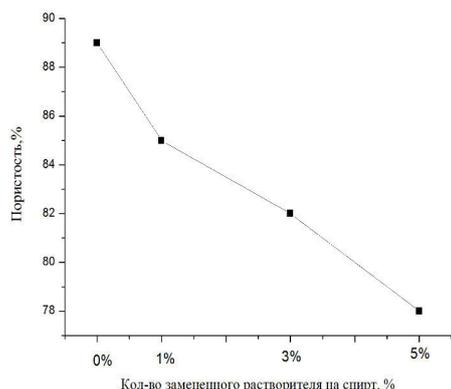


Рис.5. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на пористость образцов  $\text{SiO}_2$ ,

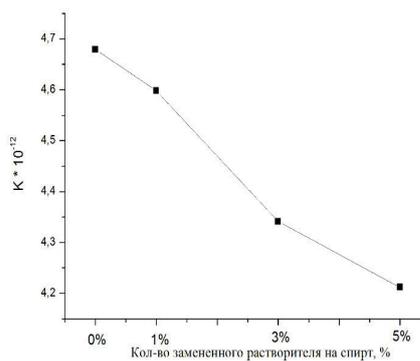


Рис.6. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на проницаемость образцов  $\text{SiO}_2$ ,

Анализ данных ИК-спектроскопии, говорит о замедлении стадии гелеобразования при введении в систему этилового спирта, наиболее медленно стадия протекала у образца с наибольшей долей этилового спирта в растворителе (рис.7).

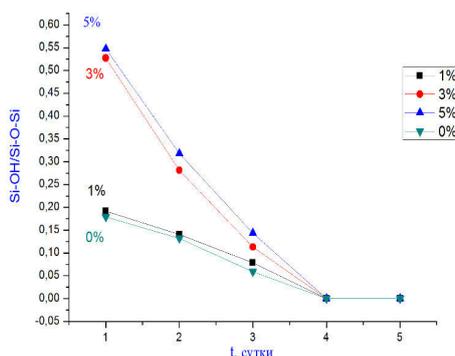


Рис.7. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на отношение  $\text{Si-OH/Si-O-Si}$  во времени

**Заключение.** В ходе данной работы было показано, что при замене части растворителя можно влиять на процесс гелеобразования макропористого  $\text{SiO}_2$ . Что приводит к изменению морфологии поверхности образцов, уплотнению частиц, снижению перколяции, а так же падению пористости и проницаемости блоков диоксида кремния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Mrowiec-Bialo J. Titania-silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 229. – P. 98–105.
2. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzebski A.B., Mrowiec-Bialo J. Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 408. – P. 203–208.
3. Nakanishi K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation // J. Porous Mater. – 1997. – V. 4. – I. 2. – P. 67–112.