

## ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО SiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.А. Бузаев<sup>1</sup>, О.Ю. Водорезова<sup>1</sup>, А.Ф.Тайыбов<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: aleksandr.buzaev92@yandex.ru

## STUDY OF POROUS MONOLITHIC SiO<sub>2</sub> PREPEARED BY SOL-GEL METHOD

A.A. Buzaev<sup>1</sup>, O.Yu. Vodorezova<sup>1</sup>, A.F.Tayibov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. T.I. Izaak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: aleksandr.buzaev92@yandex.ru

**Abstract.** For applications as catalyst supports in flow reactors, porous silica monoliths require a combination of connected pores of micron-scale and nm-scale pores. We have synthesised a range porous silica monoliths, characterised their nm-scale pores and measured their permeability coefficients  $k$ . It can be controlled by adjustment of the polymer/silane concentration ratio, whilst maintaining the specific surface area and nm-scale porosity approximately constant.

**Введение.** Пористые материалы с высокой площадью поверхности используется в разнообразных промышленных и экологических технологиях, и характеризуются различными физико-химическими и морфологическими свойствами, обусловленными целью их применения. В течение последнего десятилетия, потенциальные преимущества монолитных материалов над уплотненными слоями твердых частиц вызвали повышенный интерес к их дизайну, изготовлению и применению [1, 2]. На рынке уже представлены стационарные фазы ВЭЖХ на основе пористых монолитов, имеющие иерархически упорядоченное взаимосвязанное поровое пространство с макропорами, в которых осуществляется массоперенос, и мезопорами (часто также микропоры) обеспечивающими требуемую площадь поверхности.

Привлекательность использования монолитных стационарных фаз, характеризующихся структурированным поровым пространством, для адсорбции и катализа также очевидна. Применение гранулированных катализаторов часто приводит к серьезным эксплуатационным проблемам. Избыточное противодавление, неравномерное распределение жидкости, и как следствие, образование застойных зон и пустотных областей, в дополнение к довольно длинному пути диффузии, приводят к снижению селективности и уменьшению срока службы катализатора. Уникальная иерархическая структура монолитов имеет проточные макропоры, соединенные с обширной сетью мезо- и макропор, что, при значительной пропускной способности, обеспечивает невысокую величину перепадов давления, создаваемых непрерывными потоками жидкости, притом, что большая площадь поверхность с

необходимой концентрацией активных центров на единицу объема остается доступной.

В настоящее время разработаны методики получения большого количества оксидных материалов, обладающих пористым монолитным дизайном. Такие материалы могут найти ряд применений, например, в качестве носителей для гетерогенного катализа (особенно в качестве автомобильных катализаторов очистки выхлопных газов и в промышленной очистке газа, в тонком химическом синтезе), адсорбентов, в качестве конденсаторов, в ВЭЖХ и другие. Для использования монолитов в качестве носителей для катализаторов, материал должен отвечать следующим требованиям:

- высокая удельная площадь поверхности (увеличение активной поверхности увеличивает их каталитическую активность; достигается за счет роста фракции мезо- и микропор)
- высокая проницаемость (ускоряет массоперенос к поверхности катализатора; обеспечивается за счет увеличения фракции макропор)
- механическая прочность (позволяет выдерживать необходимое давление, создаваемое потоком жидкости).

Всем этим требованиям удовлетворяет диоксид кремния, полученный золь-гель методом. Блочные материалы на его основе обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная поверхность, пористость (80–99 %), относительная инертность и другие. Структура таких материалов формируется в процессе микрофазового расслоения в форме спинодального распада, а управлять ею можно изменяя состав реакционной смеси и условия синтеза монолитных блоков [3, 4].

В данной работе монолитные стержни SiO<sub>2</sub> диаметром 7–10 мм были синтезированы золь-гель методом с использованием в качестве источника кремния тетраэтоксисилана по модифицированному методу Наканиши [5], как описано в работе [6] с различным массовым отношением ПЭГ (ММ 35000) к SiO<sub>2</sub>. Кроме ПЭГ в систему в качестве порообразователя вводился цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). 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 *e* измеряли по влагоёмкости. Коэффициенты гидравлической проницаемости *k* были рассчитаны по закону Дарси, в качестве подвижной фазы использовалась вода. Определение механической прочности *P* при раздавливании проводили на измерителе прочности гранул ИПГ-1М. Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили по адсорбции азота при -196,15 С на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStarII (3020) производства Micromeritics (США) с использованием метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Изображения РЭМ получены с помощью оборудования JSM-6460 LV (Jeol) в ИК СО РАН.

Таблица 1

Влияние соотношения ПЭГ/SiO<sub>2</sub> на удельную площадь поверхности, диаметр мезопор и объем пор, по результатам низкотемпературной адсорбции азота

ПЭГ/SiO <sub>2</sub>	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм	V, см <sup>3</sup> /г·нм
0,24	368	3; 19	0,9
0,29	352	3; 16	1,0
0,42	554	3; 10	1,0
0,44	379	3; 20	1,2
0,54	396	3; 20	1,0

Образцы с соотношением ПЭГ/SiO<sub>2</sub> = 0,24–0,42 характеризуются высокой проницаемостью и малой прочностью, а также наличием микропор и высокой пористости блоков (88–93 %). Согласно данным РЭМ, блоки диоксида кремния с отношением ПЭГ/SiO<sub>2</sub> = 0,29 и 0,39 имеют глобулярно-губчатую структуру. Все образцы обладают большой удельной площадью поверхности и мезопорами в области 10–40 нм. Присутствие мезопор с размером 3 нм обусловлено введением в систему ЦТАБ.

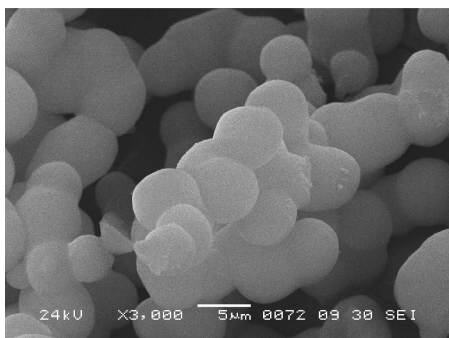


Рис. 1. Изображение РЭМ образца с ПЭГ/SiO<sub>2</sub> = 0,39

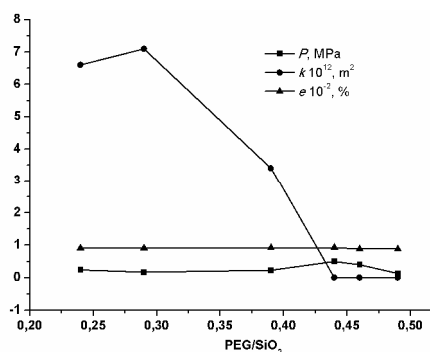


Рис. 2. Влияние отношение ПЭГ/SiO<sub>2</sub> в реакционной смеси на проницаемость, прочность и пористость блоков

Для образцов с ПЭГ/SiO<sub>2</sub> = 0,44 и выше наблюдается резкое падение проницаемости, некоторое увеличение прочности и изменение морфологии поверхности с сохранением площади поверхности и размера мезопор.

В ходе работы было показано, что величиной проницаемости можно управлять в диапазоне 10<sup>-12</sup> – 10<sup>-16</sup> м<sup>2</sup>, изменяя отношения ПЭГ/SiO<sub>2</sub> в реакционной смеси, сохраняя при этом удельную площадь поверхности и пористость приблизительно постоянными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato M., Sakai-Kato K., Toyo'oka T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications // J. Sep. Sci. – 2005. – V. 28. – P. 1893–1908.
2. 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.
3. Fletcher P.D.I., Haswell S.J., He P., Kelly S.M., Mansfield A. Permeability of silica monoliths containing micro- and nano-pores // J. Porous Mater. – 2011. – № 18. – P. 501–508.
4. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
5. Nakanishi K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation // J. Porous Mater. – 1997. – V. 4. – I. 2. – P. 67–112.
6. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzebski A.B., Mrowiec-Bialon J. Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 408. – P. 203–208.