Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем переработки углеводородов

Сибирского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*



ГОРБУНОВА Оксана Валерьевна

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ

МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Бакланова Ольга Николаевна

Омск  2014

**Содержание** ВВЕДЕНИЕ .................................................................................................................... 5

ГЛАВА 1 Литературный обзор .................................................................................. 10

1.1 Текстура и морфология кремнеземных материалов .......................................... 10

1.2 Золь-гель синтез пористых кремнеземных материалов .................................... 13

1.2.1 Основные стадии золь-гель синтеза ................................................................. 15

1.2.2 Влияние условий проведения золь-гель синтеза на пористую структуру

кремнеземных материалов ......................................................................................... 17

1.2.2.1 Величина рН .................................................................................................... 17

1.2.2.2 Соотношение H2O/ТЭОС ............................................................................... 19

1.2.2.3 Гидротермальная обработка ........................................................................... 19

1.3 Золь-гель синтез пористых кремнеземных материалов с использованием

структуроуправляющих агентов ................................................................................ 21

1.3.1 Темплат-синтез ................................................................................................... 21

1.3.2 Классификации темплатов ................................................................................ 22

1.4 Полиэтиленгликоль как структуроуправляющий агент.................................... 27

1.4.1 Свойства полиэтиленгликоля ............................................................................ 27

1.4.2 Примеры использования полиэтиленгликоля в роли

структуроуправляющего агента ................................................................................. 28

1.4.3 Применение пористых кремнеземных материалов, полученных золь-гель

синтезом ....................................................................................................................... 32

1.5 Заключение и постановка цели и задач .............................................................. 41 ГЛАВА 2 Экспериментальная часть ......................................................................... 43

2.1 Приготовление объектов исследования .............................................................. 43

2.1.1 Исходные вещества ............................................................................................ 43

2.1.2 Синтез кремнеземных материалов ................................................................... 43

2.1.2.1 Получение кремнеземных материалов с добавлением ПЭГ при варьировании молекулярной массы и концентрации растворов ............................ 43 2.1.2.2 Варьирование величины рН, при синтезе кремнеземных материалов с

добавлением ПЭГ ........................................................................................................ 45

2.1.2.3 Синтез кремнеземных материалов с добавлением ПЭГ и дополнительной

ГТО ............................................................................................................................... 45

2.1.3 Методика синтеза углерод-минеральных и углеродных материалов ........... 46 2.2 Физико-химические методы исследования кремнеземных и углеродных

материалов ................................................................................................................... 48

2.2.1 Методика определения критической концентрации растворов .................... 48

2.2.2 Термический метод анализа .............................................................................. 48

2.2.3 Спектроскопия ЯМР 29Si, 13С ............................................................................ 48

2.2.4 ИК спектроскопия .............................................................................................. 50

2.2.5 Низкотемпературная адсорбция азота ............................................................. 50

2.2.5.1 Методы обработки адсорбционных данных ................................................ 51

2.2.6 Газовая пикнометрия ......................................................................................... 55

2.2.7 Электронная микроскопия ................................................................................ 55

2.2.8 Определение количества углерода ................................................................... 56

ГЛАВА 3 Влияние параметров синтеза кремнеземных материалов на их

пористую структуру .................................................................................................... 57

3.1 Критические концентрации растворов ПЭГ ....................................................... 57 3.2 Влияние концентрации растворов ПЭГ и его молекулярной ........................... 58 массы на пористую структуру кремнеземных материалов ..................................... 58

3.3 Влияние величины рН раствора ПЭГ на текстуру пористых кремнеземных

материалов ................................................................................................................... 81

3.4 Влияние температуры гидротермальной обработки на пористую структуру

кремнеземных материалов ......................................................................................... 86

ГЛАВА 4 Исследование свойств пористого углерода, ........................................... 95 полученного на основе кремнеземных материалов ................................................. 95

4.1 Исследование состава продуктов полимеризации ФС методом ЯМР 13С ...... 95 4.2 Взаимосвязь между пористой структурой углеродного материала и исходного кремнезема ................................................................................................................... 96

4.2.1 Экзотемплатный синтез пористого углерода в микропористом

кремнеземном материале ............................................................................................ 97

4.2.2 Экзотемплатный синтез пористого углерода в мезопористом кремнеземном

материале ................................................................................................................... 101 ВЫВОДЫ ................................................................................................................... 104

Список используемых сокращений ......................................................................... 105

Благодарности ............................................................................................................ 106

Список цитируемой литературы .............................................................................. 107

1. **ВЫВОДЫ**

1.Впервые установлено, что в условиях золь-гель синтеза полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1300 и менее приводит к формированию мезопористых кремнеземных материалов независимо от концентрации раствора. Полиэтиленгликоль с молекулярной массой 3000 и более способствует формированию мезопористых материалов в разбавленных и концентрированных растворах, а в промежуточной области концентраций (1-12 % мас.) образуется микропористый кремнезем с долей микропор 90-95 %. Установлено, что полученные закономерности справедливы при показателе рН реакционной среды меньше 3.

2.Предложен механизм формирования микро- и мезопористых кремнеземных материалов в процессе золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля, основанный на взаимосвязи между структурой раствора полимера и текстурой получаемых пористых кремнеземных материалов. В частности, формирование в растворе полиэтиленгликоля флуктуационной сетки зацеплений макромолекул приводит к образованию микропористого кремнеземного материала.

3.Показана возможность направленного регулирования размеров пор кремнеземных материалов в диапазоне от 1 до 20 нм в процессе золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля путем варьирования температуры гидротермальной обработки (ГТО). Микропористые кремнеземные материалы формируются в диапазоне температур ГТО от 23 до 50 оС, с дальнейшим повышением температуры объемная доля микропор уменьшается, так, что при температурах ГТО 125-200 оС образуется мезопористый кремнезем с долей мезопор 90-100 %.

4.Показано, что аморфные микро- и мезопористые кремнеземные материалы могут быть использованы в темплат-синтезе пористого углерода с бимодальным распределением пор по размерам в диапазоне 0,5-3 нм и мезоячеистого углерода со средним размером пор 14 нм, соответственно.