

УДК 541.182.8: 541.183

**Влияние температуры гидротермальной обработки  
на пористую структуру кремнеземных материалов,  
получаемых при использовании  
полиэтиленгликоля  
в качестве структуроуправляющего агента**

**О.В. Горбунова\*, О.Н. Бакланова,  
Т.И. Гуляева, В.П. Талзи, А.Б. Арбузов**  
*Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН,  
Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54<sup>1</sup>*

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

*Изучено влияние температуры гидротермальной обработки (ГТО) на пористую структуру кремнеземных материалов, получаемых при использовании полиэтиленгликоля в качестве структуроуправляющего агента. Информация о текстуре и строении получена с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота, ЯМР <sup>29</sup>Si, термического анализа, сканирующей микроскопии.*

*В работе на примере SiO<sub>2</sub>-ПЭГ-системы показано, что условия ГТО в сочетании даже с таким простым структуроуправляющим агентом, как ПЭГ, существенно влияют на пористую структуру материала. Температура ГТО играет важную роль в формировании структуры SiO<sub>2</sub>-ПЭГ-материалов, а ее варьирование позволяет получать как микро-, так и мезопористые кремнеземные материалы. Наблюдаемые зависимости текстурных характеристик от условий ГТО могут быть использованы для целенаправленного синтеза кремнеземных материалов с заданными свойствами.*

*Ключевые слова: кремнеземные материалы, SiO<sub>2</sub>-ПЭГ, полиэтиленгликоль, гидротермальная обработка.*

**Введение**

Наиболее эффективным методом синтеза кремнеземных пористых материалов считается универсальная золь-гель-технология. Анализ современных методов приготовления пористых

\* Corresponding author E-mail address: Oxana\_Gorbunova@inbox.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

кремнеземных материалов показал, что наиболее удобным и эффективным является модификация золь-гель-метода, основанная на использовании структуроуправляющих агентов (СУА). В качестве таких агентов наряду с традиционными ионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ) типа  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+ X^-$  (где  $n = 8, 9, 10, 12, 14, 16$ ;  $X = Cl, Br$ ) [1, 2] или неионогенными ПАВ: сополимерами и триблок-сополимерами на основе полиэтилен- и пропиленоксидов [3, 4], в последнее время пытаются использовать более простые и дешевые биоразлагаемые макромолекулы, подобные полиэтиленгликолю (ПЭГ) [5-7].

ПЭГ обладает широким набором молекулярных масс и может выступать в роли модели протеинов, используемых в природе в качестве СУА для построения кремнеземных скелетов диатомей [8-10]. Кроме того, он является эффективным флокулянт [11]. Флокуляция золя кремнезема происходит при добавлении полиэтиленгликоля, способного скреплять частицы кремнезема за счет их взаимодействия с различными участками полимерной молекулы [11]. ПЭГ связывается с силанольными группами кремнезема через кислородные атомы посредством водородных связей.

Авторы работы [12] изучили возможность контроля размера частиц и пористой структуры кремнеземных ксерогелей путем их модифицирования ПЭГ молекулярной массой 200, 400, 600 при pH 8÷9. Все исследованные ксерогели мезопористые. Кроме того, в указанной работе отмечена тенденция к уменьшению удельной поверхности с увеличением концентрации и молекулярной массы ПЭГ от 239,3 до 16,6 см<sup>2</sup>/г и сделан вывод о том, что взаимодействие ПЭГ с кремнеземными частицами ориентирует рост кремнеземных сеток и управляет формированием конечной структуры полученных ксерогелей. Дополнительно авторы работы [12] предположили, что взаимодействие Si-O-Si с ПЭГ происходит не только за счет водородных связей между кислородами полимера и силанольными группами, но и в результате образования химической связи Si-O-C. Авторы работы [13] использовали ПЭГ молекулярной массой 20 000 как темплат для получения кремнеземного материала из рисовой шелухи. Исследуемые в статье кремнеземные материалы обладают бимодальным распределением пор по размерам в области 2 нм и 35÷38 нм. Авторы показали, что на текстурные свойства материалов влияет количество ПЭГ – с увеличением концентрации полимера увеличивается удельная поверхность с 709 до 936 м<sup>2</sup>/г и уменьшается доля объема микропор с 73 до 52 %.

ПЭГ также нашел свое применение в таком новом направлении, как биомиметика. В работе [14] использовали ПЭГ в качестве модели диатомового протеина для синтеза структур, подобных скелетам диатомей. Хотя авторам не удалось получить диатомоподобные структуры, они сделали очень важный шаг: показали, что с помощью такого недорогого неионогенного структуроуправляющего агента, как ПЭГ, в зависимости от соотношения C–C–O/SiO<sub>2</sub> возможно создание кремнеземных материалов с диаметром пор в интервале от 2 до 20 нм.

В нашей предыдущей работе была подробно изучена зависимость пористой структуры получаемых кремнеземных материалов от длины макромолекул ПЭГ [15]. В результате было установлено, что при условии постоянной молярной концентрации ПЭГ и при использовании ПЭГ-1300 образуется мезопористый кремнеземный материал. В то же время при использовании ПЭГ-3000 образуется микропористый материал с долей микропор 96 %. При дальнейшем увеличении молекулярной массы ПЭГ до 6000÷20 000 объем микропор и суммарный адсорбционный объем пор остаются на одном уровне.

Продолжая начатое исследование, в представленной статье мы приводим результаты исследования влияния условий ГТО на пористую структуру кремнеземных материалов, приготовленных с использованием структуроуправляющего агента – ПЭГ. Как оказалось, температура ГТО играет важную роль при формировании структуры SiO<sub>2</sub>-ПЭГ-материалов, а ее варьирование позволяет получать как микро-, так и мезопористые кремнеземные материалы.

### Экспериментальная часть

При проведении экспериментальных исследований в качестве исходных соединений для синтеза пористых кремнеземных материалов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si (“ОСЧ”) производства ЗАО «Экос-1», полиэтиленгликоль с молекулярной массой 6000±1000, производства фирмы «Loba-Chemie», и соляную кислоту («ХЧ»).

Гидротермальная обработка проводилась в титановых автоклавах. Получение пористых кремнеземных материалов с использованием ГТО осуществляли по методике, подробно описанной в работе [15]. Готовили раствор ПЭГ концентрацией 0,005 моль/л. Раствор гомогенизировался в течение 2 часов при температуре 50 °С, затем при постоянном перемешивании вводили ТЭОС. Образовавшуюся смесь перемешивали в течение 2 ч, полученную суспензию перенесли в автоклав и оставили на 24 ч. Была приготовлена серия образцов при различной температуре ГТО (23, 50, 150 °С). После ГТО продукт промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 110 °С. Высушенный продукт прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 6 ч.

Текстурные характеристики пористых кремнеземных материалов (после прокалки) получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота (при 77,4 К), снятых на анализаторе ASAP-2020, «Micromeritics». Перед адсорбционными измерениями образцы тренировали в вакууме при 300 °С в течение 8-10 ч. Рассчитывались следующие текстурные параметры: удельная поверхность по БЭТ ( $A_{БЭТ}$ ), удельный адсорбционный объем пор ( $V_{адс}$ ,  $P/P_0=0,99$ ), удельный объем микропор ( $V_{микро}$ ) – сравнительным  $\alpha_S$ -методом [16]. Дополнительно для получения дифференциальных характеристик – кривых распределения пор по размерам (КРПР) – применяли метод нелокальной теории функционала плотности (НТФП) для цилиндрических пор в оксидных системах с использованием программного обеспечения DFT Plus для WINDOWS «Micromeritics» [17].

Для определения количества ПЭГ в SiO<sub>2</sub>-ПЭГ-композитах образцы после сушки были проанализированы термогравиметрическим методом на приборе STA-449C («Netzsch») в диапазоне температур 40–700 °С, нагрев в потоке (70 мл/мин) среды 20 % O<sub>2</sub>-Ar (чистота газов 99,999 %).

Состав высушенных SiO<sub>2</sub>-ПЭГ-материалов, синтезированных при варьировании температуры ГТО, был исследован методом твердотельного ЯМР <sup>29</sup>Si в условиях обычного одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом с частотой 10 КГц. Спектры ЯМР <sup>29</sup>Si регистрировали на спектрометре Avance-400 («Bruker») при рабочей частоте 79,5 МГц. Для количественной оценки содержания структурных элементов были использованы результаты работы К. Пирсона [18].

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа фирмы JEOL серии JSM-6610 LV, рабочая энергия

первичного электронного излучения составляла 20 кэВ. Рабочее расстояние задавали равным 10 мм. На поверхность образцов напыляли платину.

### Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции N<sub>2</sub> для кремнеземных образцов, полученных при различных температурах гидротермальной обработки (23, 50, 150 °С), представлены на рис. 1.

Форма изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов после проведения ГТО при температурах 23 и 50 °С характерна для микропористых материалов. При увеличении температуры ГТО до 150 °С (рис. 1) изотерма адсорбции имеет вид, характерный для нерегулярных мезопористых систем и может быть отнесена к изотермам IV типа, имеющим петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H2 по классификации ИЮПАК [19].

Из анализа изотерм адсорбции для исследуемых образцов были получены основные текстурные характеристики, результаты приведены в табл. 1.

Как показывают приведенные данные (табл. 1) с использованием разных методик расчета, увеличение температуры ГТО с 23 до 150 °С приводит к формированию материалов с разной

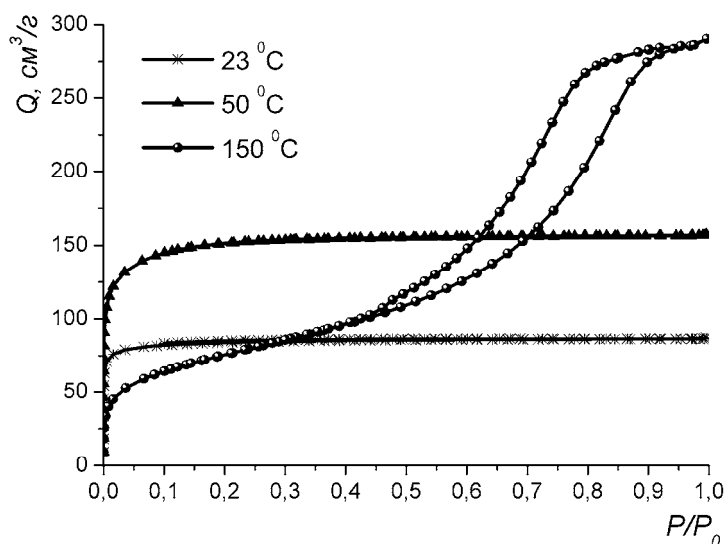


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при 77 К на прокаленных кремнеземных образцах, полученных при различных температурах ГТО

Таблица 1. Текстурные характеристики исследуемых кремнеземных образцов, полученных при различных температурах ГТО

T <sub>ГТО</sub> , °С	A <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>адс.</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> (α <sub>s</sub> ), см <sup>3</sup> /г	НТФП		D <sub>ср</sub> (4V <sub>адс.</sub> /A <sub>БЭТ</sub> ), нм
				V <sub>адс.</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	
23	329	0,134	0,124	0,128	0,128	1,6
50	564	0,243	0,234	0,237	0,214	1,7
150	262	0,449	0,002	0,427	0,012	6,5

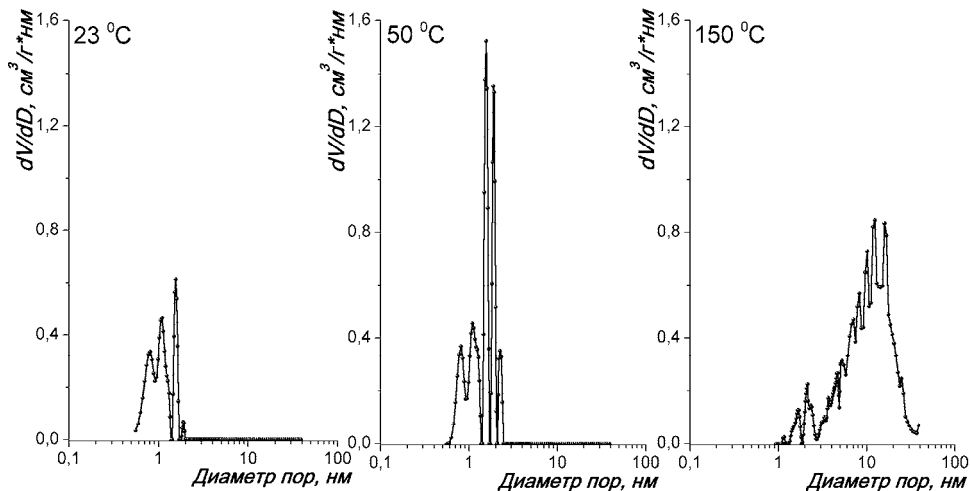


Рис. 2. Распределения объема пор по размерам для кремнеземных образцов, синтезированных с различной температурой ГТО

пористой структурой. Так, ГТО при 23 °С позволяет получать кремнеземный материал с микропористой структурой и практически полным отсутствием мезопор. Повышение температуры ГТО до 50 °С увеличивает удельную поверхность и суммарный объем пор более чем в 1,5 раза. Доля микропор по разным методикам расчета остается преобладающей и составляет 90-96 %. Увеличение температуры ГТО до 150 °С вызывает дальнейший рост удельного адсорбционного объема, но при этом удельная поверхность снижается в 2 раза и увеличивается средний диаметр пор (табл. 1). При этих условиях формируется материал с мезопористой структурой.

Распределения объемов пор по их размерам, рассчитанные методом НТФП, приведены на рис. 2.

КРПР для микропористого кремнеземного материала, полученного при  $T_{ГТО}=23$  °С, имеет полимодальный характер в области до 2 нм с выраженными максимумами распределения 0,8, 1,1 и 1,5 нм. Увеличение объема микропор практически в 2 раза с увеличением температуры ГТО до 50 °С (табл. 1), по данным КРПР-НТФП, происходит за счет дополнительного формирования крупных супермикропор до 2 нм с сохранением вклада микропор до 1,4 нм на прежнем уровне. Увеличение удельной поверхности и формирование дополнительных супермикропор при повышении температуры ГТО с 23 до 50 °С связано с изменением дисперсности материала вследствие термической подвижности кремнеземных частиц и полимерных цепочек ПЭГ. После ГТО при 150 °С пористая структура кремнеземного материала представлена преимущественно мезопорами с широким распределением объемов пор по размерам от 3 до 30 нм.

Известно, что при высоких температурах ГТО в замкнутом пространстве происходит растворение  $(SiO_2)_n$  с образованием ортокремниевой кислоты  $Si(OH)_4$ . При повышении давления и температуры процесс растворения ускоряется. Направление переноса ортокремниевой кислоты определяется величиной поверхностной энергии, которая зависит от размера частиц. Мельчайшие частицы растворяются первыми, так как обладают максимальной поверхностной энергией благодаря высокому химическому потенциалу. Уменьшение удельной поверхности, увеличе-

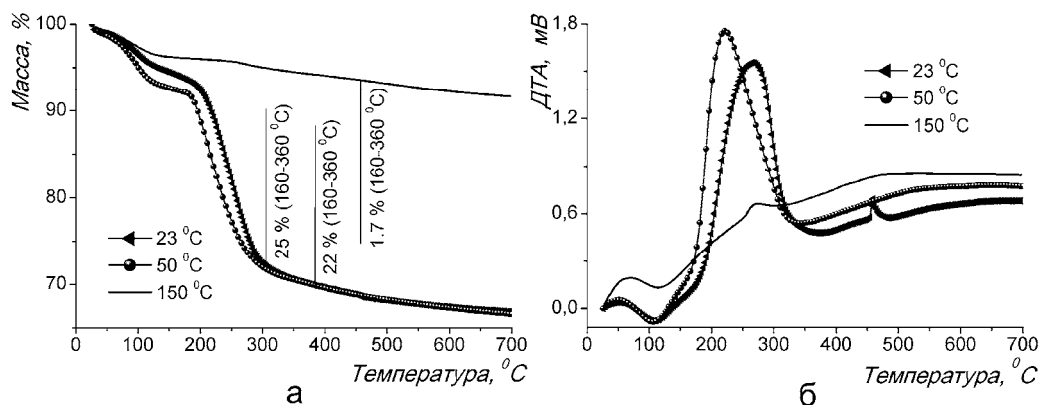


Рис. 3. Кривые ТГ (а), кривые ДТА (б) для высушенных  $\text{SiO}_2$  – ПЭГ композитов, полученных после ГТО

ние размеров пор и снижение однородности структуры происходит в результате миграции и реконденсации растворенного  $(\text{SiO}_2)_n$  на поверхности больших частиц, у которых поверхностная энергия и химический потенциал меньше [20, 21]. Для получения дополнительной информации о формировании микро- и мезопор исследовали состав кремнеземных материалов методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и определили количество структуроуправляющего агента ПЭГ, сорбирующегося в процессе синтеза на частицах кремнезема.

Для определения количества ПЭГ после ГТО синтезированные и высушенные кремнеземные образцы были исследованы дифференциально-термическим методом. На рисунке 3а, б приведены интегральные кривые потери массы (ТГ) и кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) для композитов  $\text{SiO}_2$ -ПЭГ (температура ГТО 23, 50 и 150 °С).

Как видно из кривых ТГ (рис. 3а), в диапазоне температур 50-180 °С для всех композитов происходит потеря массы, связанная с удалением из образцов физически адсорбированной воды. Потеря массы в области температур 180-360 °С, сопровождающаяся экзоэффектом на кривой ДТА (рис. 3б), связана с деструкцией ПЭГ в ПЭГ- $\text{SiO}_2$ -композите. Цифры на кривых ТГ показывают потерю массы для каждого образца в диапазоне температур 160-360 °С, которая определяется количеством ПЭГ (%) в составе композитов  $\text{SiO}_2$ -ПЭГ. Для образца после ГТО при температуре 23 °С содержание ПЭГ максимально и составляет 25 %, увеличение температуры обработки до 50 °С приводит к незначительному уменьшению содержания ПЭГ в композите до 22 %. Для образца после ГТО при 150 °С количество ПЭГ в композите резко снижается до 1,7 %. Таким образом, гидротермальная обработка при температуре 150 °С приводит к разрушению водородных связей между силанольными группами кремнеземных частиц и кислородными атомами полиэтиленгликоля. Свою роль структуроуправляющего агента ПЭГ перестает выполнять, и это заметно отражается на текстурных характеристиках кремнеземного материала (табл. 1).

На рис. 4 представлены спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  кремнеземных образцов, полученных при добавлении ПЭГ-6000 и подвергнутых ГТО при температуре 23, 50 и 150 °С.

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для всех образцов наблюдаются сигналы различной интенсивности с химическими сдвигами -88, -98 и -108 м.д., соответствующие структурным элементам  $Q^2$ ,  $Q^3$

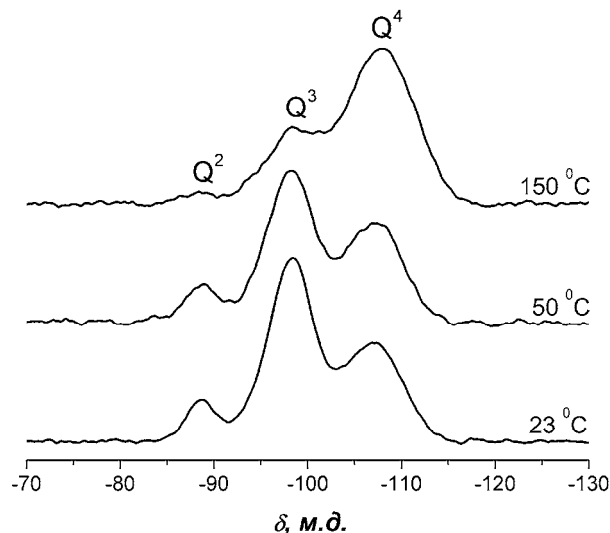


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  кремнеземных материалов, полученных после ГТО

и  $Q^4$ , где  $Q^n$  согласно принятой Q-номенклатуре  $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{O})_{4-n}$  [22]. Деконволюция и интегрирование спектральных контуров позволили количественно оценить соотношения структурных элементов кремнеземных материалов. После ГТО при 23 и 50 °C соотношения  $Q^2/Q^3/Q^4$  близки для исследуемых образцов (1/6/4 и 1/5/4 соответственно). Формирование дополнительных супермикропор вызвано изменением дисперсности частиц, которое не приводит к изменению соотношения  $Q^2/Q^3/Q^4$ . Для образца, полученного после ГТО при 150 °C, наблюдается уменьшение интенсивности  $Q^2$  и  $Q^3$  относительно  $Q^4$  ( $Q^2/Q^3/Q^4=1/9/23$ ). Уменьшение сигналов поверхностных групп  $Q^2$  и  $Q^3$  свидетельствует о снижении дисперсности материала. Такое изменение интенсивностей сигналов происходит из-за увеличения температуры ГТО. Это подтверждает тот факт, что наблюдается растворение мелких кремнеземных частиц, которое способствует росту более крупных, при этом ПЭГ не оказывает заметного влияния на процессы формирования пористой структуры кремнеземного материала. Именно поэтому ГТО при 150 °C приводит к формированию мезопористого материала с низкой удельной поверхностью (табл. 1).

Морфология частиц прокаленных кремнеземных материалов, полученных при варьировании температуры ГТО и добавлении ПЭГ, показаны на рис. 5. Из снимков видно, что форма и размер частиц изменяются с повышением температуры. При ГТО-23 °C формируются как сферические частицы размером 1-8 мкм, так и крупные частицы неправильной формы размером более 10 мкм. После повышения температуры до 50 °C дисперсность образца становится более однородной, происходит незначительное укрупнение сферических частиц до 3-10 мкм. Морфология образца после ГТО-150 °C представлена крупными сросшимися частицами неправильной формы, а сферические частицы размером менее 10 мкм обнаружены в небольшом количестве.

В работе показано, что условия ГТО в сочетании даже с таким простым структуроуправляющим агентом, как ПЭГ, существенно влияют на пористую структуру кремнеземных материалов. Температура ГТО играет важную роль в формировании структуры кремнеземных

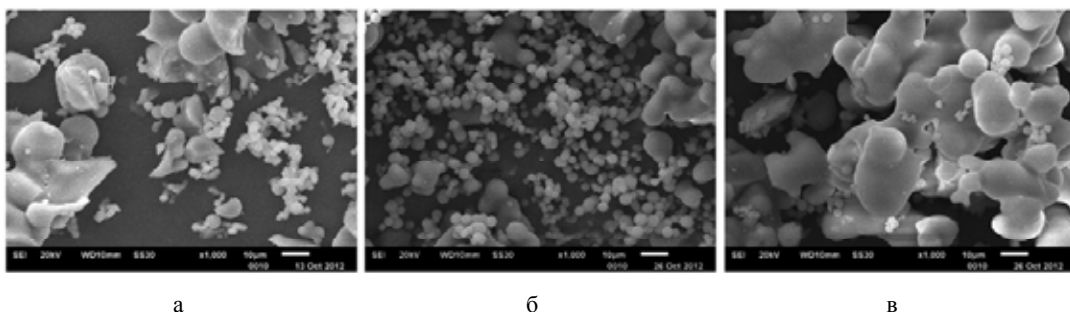


Рис. 5. СЭМ-снимки кремнеземных образцов, синтезированных при различной температуре ГТО: а – 23 °С; б – 50 °С; в – 150 °С

материалов, а ее варьирование позволяет получать как микро-, так и мезопористые кремнеземные материалы. Полученные закономерности можно использовать для целенаправленного регулирования текстурных характеристик кремнеземных материалов.

#### Список литературы

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal templated mechanism // *Nature*. 1992. Vol. 359. P. 710–712.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834 – 10843.
3. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // *Science*. 1995. Vol. 269. P. 1242–1245.
4. Zhao D., Feng J., Huo Q. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. 1998. Vol. 279. P. 548–552.
5. Grandi S., Magistris A., Mustarelli P. et al. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-PEG hybrid materials // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 273–280.
6. Oh C., Lee Y-G., Choi T-S. et al. Facile synthesis of Peg-silica hybrid particles using one-step sol-gel reaction in aqueous solution // *Colloids and Surface A*. 2009. Vol. 349. P. 145–150.
7. Рябинина И.В., Ситникова О.Г., Нефедова Т.А. и др. Физико-химические свойства гибридных органо-неорганических кремнезёмов с полиэтиленгликолями как потенциальных антиоксидантов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. С. 591–595.
8. Vrieling E.G., T. Beelen P.M., Santen van R.A., Gieskes W.W.C. Diatom silicon biomineralization as an inspirational source of new approaches to silica production // *J. Biotechnol.* 1999. Vol. 70. P. 39–51.
9. Shimizu K., Cha J., Stucky G.D., Morse D.E. Silicatein  $\alpha$ :Cathepsin L-like protein in sponge biosilica // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1998. Vol.95. P. 6234–6238.
10. Kroger N., Deutzmann R., Sumper M. Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanosphere formation // *Science*. 1999. Vol. 286. P. 1129–1132.
11. Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. John Wiley & Sons, New York, 1979. P. 866.
12. Sun J., Fan W., Wu D., Sun Y. Structure control of SiO<sub>2</sub> sol-gels via addition of PEG // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. Vol. 118. P. 617–624.



13. Dawei L., Xifeng Z. Short-period synthesis of high specific surface area silica from rice husk char // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 1528–1530.
14. Sun Q., Beelen T., Santen R. et al. PEG-mediated silica pore formation monitored in situ by USAXS and SAXS: systems with properties resembling diatomaceous silica // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 11539–11548.
15. Яцковская О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И. и др. Влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля на характеристики пористой структуры кремнеземных материалов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 2.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 306.
17. Jaroniec M., Kruk M., Olivier J.P., Koch S. A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials // *Studies in Surface Science and Catalysis* 128, COPS V, edit by. K. K. Unger et al. Elsevier, Amsterdam, 2000. P. 71–80.
18. Pearson K. Mathematical contributions to the theory of evolution. XIX. Second supplement to a memoir on skew variation / K. Pearson // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 1916. Vol. 216. Nos. 538 548. P. 429 – 457.
19. IUPAC Manuel of Symbols and terminology // *Pure & Appl. Chem.* 1985. Vol.57. P. 603–619.
20. Leboda R., Mendyk E. Hydrothermal modification of porous structure of silica adsorbents // *Materials Chemistry and Physics.* 1991. Vol.27. P. 189–212.
21. Leboda R., Mendyk E., Tertykh V.A. Effect of the hydrothermal treatment method in an autoclave on the silica gel porous structure // *Materials Chemistry and Physics.* 1995. Vol.42. P. 7–11.
22. Engelhardt G, Michel D., High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites, John Wiley 1987. Chichester. 1987. P. 485.

## **The Effect of Hydrothermal Treatment Temperature on Porous Structure of Silica Materials Obtained with Polyethylene Glycol as Structure-Direct Agent**

**Oxana V. Gorbunova,  
Olga N. Baklanova, Tatiana I. Gulyaeva,  
Valentin P. Talzi and Alexei B. Arbuzov**  
*Institute of Hydrocarbons Processing  
of the Siberian Branch of the RAS  
54 Neftezhavodskaya str., Omsk, 644040 Russia*

---

*The effect of hydrothermal treatment temperature on porous structure of silica materials obtained with polyethylene glycol as structure-direct agent had been investigated. Characterization of the materials obtained by the method was carried out by nitrogen adsorption, <sup>29</sup>Si NMR, thermal analysis and SEM.*

*It was shown that the conditions of the hydrothermal treatment in combination even with such a simple structure-direct agent as PEG significantly affect the porous structure of the material. Temperature of hydrothermal treatment plays an important role in the formation of the structure of silica materials and its variation allows us to produce both micro- and mesoporous silica materials. The resulting regularities can be used for targeted control of texture characteristics of silica materials.*

*Keywords: silica, silica-PEG, poly(ethylene glycol), hydrothermal treatment.*

---