

образцы были неоднородными и состояли из кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 и кобальтитов других щелочных металлов (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Температурные зависимости электропроводности образцов $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) имели полупроводниковый, а $(\text{Na},\text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ — металлический характер. Изученные материалы являлись проводниками p -типа, и значения их термо-ЭДС и фактора мощности (P) увеличивались с ростом температуры. Найдено, что добавление к керамике Na_xCoO_2 оксидов других щелочных металлов улучшает ее фактор мощности; так, для состава $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2 \cdot P_{1100} = 361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, что на 85 % больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Библиогр. 11 назв., ил. 2, табл. 1.

Krasutskaya N. S., Klyndyuk A. I. Synthesis and properties of the $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) ceramics // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 67.

The $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) ceramics has been prepared using solid state reactions method and its phase composition, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF have been investigated. All the samples were multiphase and consisted of sodium cobaltite ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 and other alkaline metals cobaltites (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). The temperature dependences of electrical conductivity of the samples $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) had semiconductor character, but $(\text{Na},\text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ ones had metallic character. The materials studied were p -type conductors and their thermo-EMF and power factor (P) values increased at temperature growth. It was found that the addition of other alkaline metal oxides to Na_xCoO_2 ceramics improved its power factor. Thus, $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ ceramics is characterized by $P_{1100} = 361 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ which is 85 % higher than $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ does.

УДК 541.182

Т. Ф. КУЗНЕЦОВА, С. И. ЕРЕМЕНКО

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Целостность пористого кремнезема как дисперсной системы со стабильной связностью структурных элементов проявляется в сочетании пор разного размера: микропор ($D \leq 2 \text{ нм}$), мезопор ($2 \text{ нм} \leq D \leq 50 \text{ нм}$) и макропор ($D > 50 \text{ нм}$) [1]. С ростом однородности мезопор кремнезема, осажденного темплатным методом [2], разница в диаметрах пор не исчезает, а становится существенно меньше. На появление дополнительной микропористости кремнезема при темплатировании указывалось авторами [3]. В то время как методы физической сорбции не дали однозначного заключения о наличии микропор в однородно мезопористом кремнеземе, методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов показали, что микропоры фактически расположены между мезопорами. Из-за

широкого распределения пор по размерам и аморфности стенок пор кремнезема трудно получить упорядоченные мезопористые материалы, обнаруживающие такую же высокую адсорбционную активность, как цеолиты. Известны попытки закристаллизовать стенки пор мезопористого материала, с тем чтобы обеспечить его высокую специфичность и функциональность [4], однако реализовать кристаллизацию очень тонких стенок пор непросто.

Несмотря на сообщения о микропористости стенок пор «мезопористых молекулярных сит» типа MCM-41 [5] и SBA-15 [6], систематические исследования, подтверждающие и контролируемые микропористость, а также формирование бимодальной структуры пор в микромезопористой области, не проводились. Несомненно, что генерация микропористости в аморфных стенках пор кремнезема многообещающа для обеспечения функциональности кремнезема, а синтез материалов с микро- и мезопористыми свойствами представляет значительный интерес. Их пористые структуры создают основу для принципиально новых приборов и сенсорных устройств. Они могут быть предложены также в качестве объектов фундаментального изучения в теории сорбции, в частности в теории капиллярно-конденсационного гистерезиса. Бимодальная система пор в микромезопористой области делает кремнезем перспективным в каталитических приложениях, поскольку обеспечивает увеличение массопереноса реагирующих веществ и продуктов реакции при одновременном уменьшении эффекта блокировки пор и полном использовании поверхности.

Цель настоящей работы — синтез микромезопористого кремнезема темплатным золь-гель методом, включающим гидролиз и катализируемую реакцию поликонденсации алкоксисоединения кремния, «реплицируемого» катионным поверхностно-активным веществом, в условиях преадсорбции силиказоля неионогенным полимером, а также исследование полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь прекурсора кремнезема получали в две стадии [7]. На первой стадии готовили раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС), смешивая рассчитанные объемы тетраэтоксисилана, этанола, воды и соляной кислоты, и раствор 5 масс. % полиэтиленгликоля (ПЭГ) в смеси воды, этанола и соляной кислоты. Полиэтиленгликоль $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ (Merck KGaA, Германия) — **нейтральный водорастворимый** полимер, строение молекулы которого имеет вид $H-[OCH_2CH_2]_n-OH$. Использовали ПЭГ с молярной массой 20 000 г/моль. Раствор ПЭГ вводили в раствор ТЭОС после тщательного перемешивания последнего в течение 1 ч. На второй стадии полученный силиказоль «старели» в течение 7 дней до появления заметной опалесценции, после чего в опалесцирующую жидкость при небольшом нагревании вводили 1–5 масс. % хлорида цетилпиридиния (ХЦП) до полного его растворения в ней. Хлорид цетилпиридиния — катионное поверхностно-активное вещество общей формулы $[C_{16}H_{33}NC_5H_5]^+Cl^-$, первая и вторая критические концентрации мицеллообразования которого (ККМ₁ и ККМ₂) составляют 0,045

и 0,9 масс. % соответственно. Сформированный кремнеземный гель высушивали до постоянной массы сначала на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при 393 К. Термообработку ксерогеля при 923 К осуществляли в течение 2 ч.

Адсорбционные и текстурные свойства полученных образцов кремнезема оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела, или удельную поверхность, определяли методами БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$) и Ленгмюра (A_L), площадь поверхности микропор (A_{micro}) и площадь внешней поверхности (A_{ext}) — сравнительным методом t -графика, считая, что $A_{\text{micro}} = A_L - A_{\text{ext}}$. Адсорбционную и десорбционную кумулятивную площадь ($A_{\text{ВЖ ads}}, A_{\text{ВЖ des}}$) поверхности пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм, адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ($V_{\text{ВЖ ads}}, V_{\text{ВЖ des}}$) пор в том же диапазоне диаметров, средние адсорбционный и десорбционный диаметры пор ($D_{\text{ВЖ ads}}, D_{\text{ВЖ des}}$), дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта-Джойнер-Халенды (ВЖН). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 473 К и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно влияние предварительной адсорбции кремниевой кислоты макромолекулами полиэтиленгликоля на адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства кремнезема. Тип изотерм, определяемый в основном как тип IV, показывает принадлежность образцов к мезопористым адсорбентам, по классификации IUPAC [1] (табл. 1).

Однако на изотермах образцов 1–3 и 6–8 имеются явные признаки изотерм типа I, присущего микропористым адсорбентам — значительная вогнутость изотермы к оси p/p_0 , наличие почти горизонтального плато при подходе к $p/p_0 = 1,0$ (образцы 1, 6–8) или резкий подъем кривой вблизи оси p/p_0 (образцы 2 и 3). Гистерезис на двух последних изотермах простирается в область очень низких p/p_0 .

Обозначенные в табл. 1 петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа Н4 на изотермах образцов 1 и 6–8 и петли Н3 на изотермах образцов 4 и 5 характерны для агрегатов пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры соответственно на уровне, близком к микропорам, и на мезоуровне. На изотермах образцов 2 и 3 — петли гибридного типа Н3 + Н4 (см. табл. 1). Появление черт изотерм типа I на изотермах образцов 1–3 и 6–8 служит дополнительным подтверждением их микропористости [1]. Итак, полученные кремнеземы обладают и мезо-, и микропорами.

Как видно из табл. 1, самые низкие значения площади поверхности и, следовательно, самые крупные частицы (или очень узкие, не доступные молекулам азота внутриагломератные микропоры) обнаруживаются у образца 2, полученного с 5 масс. % ПЭГ в отсутствие ХЦП. При добавлении 1–5 масс. % хлорида цетилпиридиния значения удельной поверхности $A_{\text{БЭТ}}$, A_L , $A_{\text{ВЖ ads}}$, $A_{\text{ВЖ des}}$ у всех

Таблица 1

Изменение типов изотермы и гистерезиса и площади поверхности образцов кремнезема в зависимости от концентрации ХЦП в условиях преадсорбции силиказоля макромолекулами ПЭГ

№ образца	Масс. доля ХЦП, %	Масс. доля ПЭГ, %	Тип изотермы	Тип гистерезиса	$A_{\text{вет}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_L, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ВН ads}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ВН des}}, \text{ м}^2/\text{г}$
1	нет	нет	I + IV	H4	295	406	164	241	76	84
2	нет	5	I + IV	H3 + H4	30	42	15	27	5	13
3	1	5	I + IV	H3 + H4	98	133	76	57	8	12
4	3	5	IV	H3	541	746	301	445	198	234
5	5	5	IV	H3	575	799	263	536	294	379
6	1	нет	I + IV	H4	347	475	215	260	57	63
7	3	нет	I + IV	H4	432	594	208	386	97	115
8	5	нет	I + IV	H4	582	813	250	563	216	261

Объем пор ($dV/d\lg D$),
 $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{нм}$

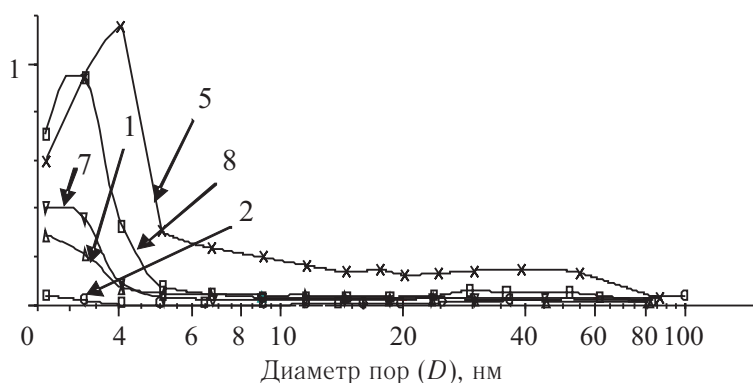


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объема пор по диаметрам, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Обозначения кривых и номера образцов в табл. 1, 2 совпадают

образцов растут, но с разной интенсивностью. В случае преадсорбции силиказоля удельная поверхность образцов 3–5 резко возрастает, начиная с концентрации ХЦП, равной 1 масс. %, а при концентрации ХЦП > 3 масс. % выходит на плато. В отсутствие преадсорбции SiO_2 полиэтиленгликолем при темплатировании хлоридом цетилпиридиния площади поверхности образцов 6–8 монотонно уве-

личиваются во всей области концентраций ХЦП. Доля $A_{\text{ВН ads}}$, $A_{\text{ВН des}}$ мезопор в площадях поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$, A_{L} заметно больше в условиях преадсорбции, чем в ее отсутствие (см. табл. 1).

Увеличение $A_{\text{ВЕТ}}$ и A_{L} кажущееся, связанное с развитием микропор. Например, доля микропор в площади, определенной по Ленгмюру, составляет 40, 36, 57, 40, 33, 45, 35, 31 % у образцов 1–8 соответственно. Прирост площади микропор у образцов 3–5, полученных с ХЦП и ПЭГ, больше, чем у образцов 6–8, полученных только с ХЦП без ПЭГ. Такое изменение поверхности, возможно, связано с наличием гидроксильных групп, «захваченных» в процессе агломерации частиц. Хотя первичные глобулы плотно упаковываются внутри вторичных агломератов, однако они остаются частично гидроксильными. «Внутренние» гидроксилы связываются водородными связями с молекулами воды, способными выходить из вторичных частиц наружу. Очевидно, удаление этих связанных водородной связью молекул воды при термообработке образцов приводит к развитию некоторого объема микропор.

Из табл. 2 видно, что объемы V_{micro} микропор образцов изменяются экстремально в пределах значений 0,001–0,037 см³/г, достигая максимума при концентрациях хлорида цетилпиридиния 1 и 3 масс. % в отсутствие и при наличии преадсорбции SiO₂ соответственно. Объем V_{micro} микропор практически отсутствует у образцов 2 и 8 и максимален у образцов 4 и 6 (см. табл. 2). Объем микропор возрастает от 0,001 до 0,010–0,037 см³/г при введении 1–5 масс. % хлорида цетилпиридиния. У образца 6, полученного без ПЭГ с 1 масс. % ХЦП, объем микропор примерно равен объему микропор образца 4 с 3 масс. % ХЦП и 5 масс. % ПЭГ.

Таблица 2

Изменение объемов микропор и мезопор и диаметра мезопор образцов кремнезема в зависимости от концентрации ХЦП в условиях преадсорбции силиказоля макромолекулами ПЭГ

№ образца	Масс. доля ХЦП, %	Масс. доля ПЭГ, %	V_{micro} , см ³ /г	$V_{\text{ВН ads}}$, см ³ /г	$V_{\text{ВН des}}$, см ³ /г	$D_{\text{ВН ads}}$, нм	$D_{\text{ВН des}}$, нм
1	нет	нет	0,020	0,084	0,086	4,4	4,1
2	нет	5	0,001	0,065	0,068	54,3	21,4
3	1	5	0,018	0,055	0,053	28,8	17,4
4	3	5	0,037	0,267	0,298	5,4	5,1
5	5	5	0,010	0,441	0,478	6,0	5,1
6	1	нет	0,035	0,059	0,061	4,2	3,9
7	3	нет	0,015	0,098	0,106	4,0	3,7
8	5	нет	нет	0,228	0,249	4,2	3,8

Адсорбционный и десорбционный кумулятивные объемы ($V_{\text{ВН ads}}$, $V_{\text{ВН des}}$) пор образцов, полученных в условиях преадсорбции силиказоля макромоле-

кулами ПЭГ, с ростом концентрации цетилпиридиниевого катиона возрастают. С увеличением концентрации ХЦП происходит интенсивный рост объема пор образцов, предадсорбированных золь SiO_2 полиэтиленгликолем, при этом в области концентраций $\text{ХЦП} > 3$ масс. % значения V начинают превышать значения аналогичных величин у образцов, полученных без полиэтиленгликоля.

Средние диаметры мезопор $D_{\text{ВН ads}}, D_{\text{ВН des}}$ пор образцов изменяются следующим образом (см. табл. 2):

1) в случае предадсорбции SiO_2 с ростом концентрации хлорида цетилпиридиния диаметры $D_{\text{ВН ads}}, D_{\text{ВН des}}$ уменьшаются;

2) в отсутствие предадсорбции SiO_2 при введении хлорида цетилпиридиния диаметры $D_{\text{ВН ads}}, D_{\text{ВН des}}$ изменяются незначительно.

Анализ распределения пор по размерам показывает однородность мезопористой структуры полученных образцов с максимумами на кривых распределения в диапазоне диаметров $\approx 3\text{--}4$ нм (см. рис. 1).

Среди особенностей дифференциальных кривых, помимо однородности мезопор, можно отметить некоторое смещение максимумов по сравнению с не-темплатированным кремнеземом в сторону более крупных мезопор. Характерные признаки микромезопористой структуры, выявляемые при анализе площадей поверхности и объемов пор, по понятным причинам не видны при расчете распределений мезопор из изотерм десорбции.

Строительным материалом для формирования пор и частиц образцов 2–5 кремнезема являются ассоциаты ПЭГ и неорганического компонента, представляющие из себя макромолекулы полиэтиленгликоля, покрытые кремнеземом, сорбированным путем связывания силанолов с кислородом этиленоксидных групп. При значении pH 8,0 взаимодействие кремниевой кислоты и полиэтиленоксидной цепи происходит, скорее всего, по механизму $S^0(M^+)G^-$ за счет ионных связей [9]. Здесь S^0 – нейтральный заряд головных групп макромолекул ПЭГ, G^- – отрицательно заряженные SiO^- -центры на поверхности кремнезема, M^+ – катионы натрия Na^+ . При этом спиральная конформация макромолекул полиэтиленгликоля [10], сохраняющаяся в водно-силикатном растворе, обеспечивает хорошее взаимодействие силанолов с сегментами полимерных цепей ПЭГ.

Далее, на стадии введения катионного темплата (образцы 3–5), рассмотренные ассоциаты ПЭГ и неорганического компонента выступают в качестве нейтральных строительных фрагментов $I^0 = (M^+)G^-$ [8], которые взаимодействуют с мицеллами катионоактивного ПАВ (концентрация ХЦП превышает ККМ₂) с образованием связи $S^+ X^- I^0$, где S^+ – положительный заряд цетилпиридиниевого катиона, X^- – его «собственные» противоионы (хлорид-анионы). Последующая химическая поликонденсация осажденного компонента I^0 закладывает основу для создания будущих кремнеземных стенок пор, т. е. каркаса, который после удаления хлорида цетилпиридиния и полиэтиленгликоля в определенной степени воспроизводит супрамолекулярную структуру и того, и другого. Однако «реплицирование» структуры не может и не должно быть совершенно полным,

так как присутствие темплата влияет на образование силоксановых связей, изменяет форму и размеры частиц и агломератов SiO_2 , а также условия их срастания. Согласно [8, 9], механизмы самоорганизации смешанной органо-силикатной фазы в зависимости от условий синтеза сильно различаются, поскольку зависят от структуры и концентрации взаимодействующих компонентов, pH среды, последовательности смешивания, гидрофильно-липофильного баланса темплатов, взаимодействия липофильных фрагментов в объеме и т. д.

Предположительно, рост V_{micro} и A_{micro} кремнезема является показателем развития микропор в аморфных стенках пор и утолщения последних. Система взаимосвязанных пор кремнезема, полученная темплатным методом в результате золь-гель перехода, сложена из довольно однородных щелевидных мезопор, сформированных агломератами глобул, и разупорядоченных микропор аморфных стенок пор. Таким образом, образцы состоят из двуразмерных упорядоченных мезопор. Эти материалы являются перспективными носителями в гетерогенном катализе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кремнезем, синтезированный золь-гель методом в условиях преадсорбции кремниевой кислоты макромолекулами полиэтиленгликоля и темплатированный вокруг мицелл хлорида цетилпиридиния, имеет микромезопористую структуру. Система взаимосвязанных пор кремнезема сложена в основном из однородных щелевидных мезопор, сформированных агломератами глобул, и разупорядоченных микропор аморфных стенок пор. С ростом концентрации хлорида цетилпиридиния возрастают площадь поверхности и объем мезопор. Объем микропор при этом изменяется экстремально, проходя через максимум. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса из типа H4 трансформируется в петлю типа H3, по классификации IUPAC.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X11K-070).

ЛИТЕРАТУРА

1. IUPAC // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57. № 4. P. 603–619.
2. Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.
3. Smarsly B., Polarz S., Antonietti M. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. № 43. P. 10473–10483.
4. Yang P., Zhao D., Margolese D. I. [et al.] // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. № 10. P. 2813–2826.
5. Storck S., Bretinger H., Mair W. F. // Appl. Catal. A. 1998. Vol. 174. № 1–2. P. 137–146.

6. *Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H.* [et al.] // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 1961–1968.

7. *Hant S. M.* Characterization and Fabrication of Nanoporous Materials by Template Directed Sol-gel Methods: Thesis in Candidature for the Degree of PhD. Southampton: University of Southampton, 2006. 188 p.

8. *Фенелонов В. Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд. / под ред. В. Н. Пармона. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 440 с.

9. *Corma A.* // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. № 6. P. 2373–2419.

10. *Oesterhelt F., Rief M., Gaub H. E.* // *New J. Phys.* 1999. Vol. 1. P. 6.1–6.11.

Поступила в редакцию 29.02.2012.

УДК 541.182

Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И. **Синтез и характеристика микромезопористых кремнеземов** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 72.

Осуществлен синтез микромезопористых образцов SiO_2 золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана в качестве исходного реагента и 1–5 масс. % хлорида цетилпиридиния в качестве темплата в условиях преадсорбции кремниевой кислоты макромолекулами полиэтиленгликоля. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучены адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства кремнезема. Показано, что кремнезем, синтезированный из тетраэтоксисилана золь-гель методом и темплатированный вокруг мицелл хлорида цетилпиридиния в условиях преадсорбции кремниевой кислоты макромолекулами полиэтиленгликоля, имеет микромезопористую структуру. Система взаимосвязанных пор кремнезема включает однородные щелевидные мезопоры, сформированные агломератами глобул, и разупорядоченные микропоры аморфных стенок пор. С ростом концентрации хлорида цетилпиридиния возрастают площадь поверхности и объем мезопор. Объем микропор при этом изменяется экстремально, проходя через максимум. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса из типа H4 трансформируется в петлю типа H3, по классификации IUPAC.

Библиогр. 10 назв., ил.1, табл. 2.

Kouznetsova T. F., Eremenko S. I. **Synthesis and characterization of micromesoporous silicas** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 72.

A series of micromesoporous silicas were synthesized using amphiphilic surfactants such as cetylpyridinium chloride and polyethylene glycol acting as templates at different stages of sol-gel transition. The silica samples were characterized by low temperature N_2 adsorption-desorption. Nitrogen adsorption-desorption isotherms indicate the presence at least of two distinct pore sizes, i. e. micro- and mesoporosity. The system of interconnected pores of silica is composed of fairly uniform slit-shaped mesopores formed by agglomerates of globules of SiO_2 and disordered micropores of amorphous pore walls. Cetylpyridinium chloride provokes the growth of mesopore volume and the surface area, but it changes the volume of micropores in extremum type. The type H4 loop is transformed into the type H3 loop, according to the classification of IUPAC.