

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ ПО МПП

«Мезопористые мезофазные материалы в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии.»

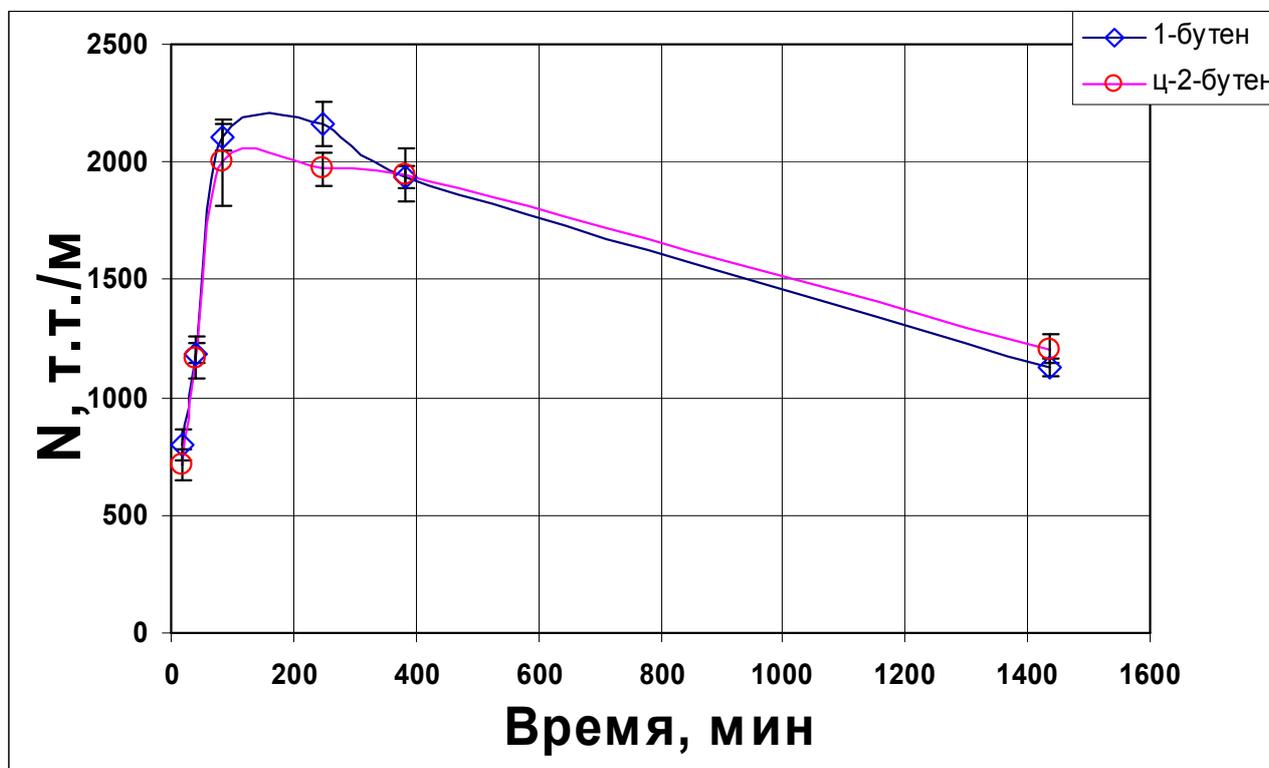
Ковалев Михаил Константинович

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты

1. Синтез мезопористых силикатных, алюмосиликатных и титансиликатных покрытий капиллярных хроматографических колонок.

На данный момент изготовлены все три вида капиллярных хроматографических колонок:

силикатные колонки с однородным покрытием пленки из МСМ-41, были получены из спиртового раствора следующего состава ТЭОС:Этанол: H_2O :HCl:ЦТАБ – 1:12:5.4:0.004:0.16 соответственно, где ТЭОС – тетраэтоксисилан, ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид. Смесь была помещена в капиллярную кварцевую колонку (длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм), затем этанол был выпарен, что привело к образованию однородной пленки МСМ-41 на поверхности капилляра. ЦТАБ был удален с помощью экстракции слабым раствором HCl в этаноле. Для получения колонок с максимальной эффективностью были проведены исследования зависимости эффективности от времени старения исходного золя (рис. 1). Оптимальное время приготовления колонок 2-4 часа после приготовления золя.



алюмосиликатные колонки были приготовлены путем заполнения силикатной колонки раствором изопропоксида алюминия в толуоле, в результате чего происходило осаждение оксида алюминия на поверхности силиката.

титансиликатные колонки были приготовлены аналогично алюмосиликатным, используя тетраэтоксититан.

Также были изготовлены колонки с органическим покрытием поверхности для чего использовался диэтоксиметилоктадецилсилан и триэтокси-3-тиапропилсилан.

2. Измерение параметров удерживания углеводов при различных температурах.

Из зависимости времени удерживания алканов C1-C4 от температуры были посчитаны энтальпии адсорбции для алюмосиликатных и силикатных колонок (Рис. 1). Видно, что энтальпия адсорбции на алюмосиликатных и титансиликатных колонках в 1,5-2 раза больше для одних и тех же соединений, чем для силикатных. Эффективность разделения остается на том же уровне ~2000 теор. тарелок на метр колонки.

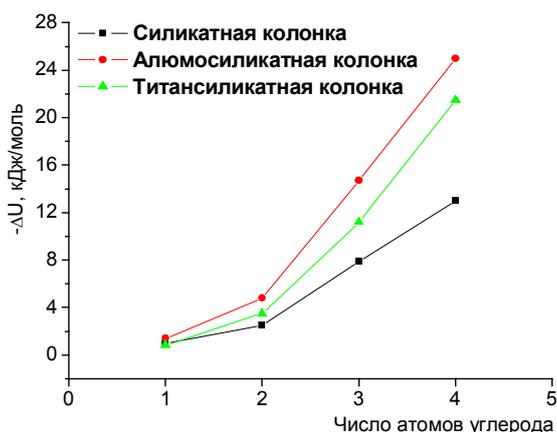


Рис. 1. Зависимость энтальпии адсорбции от числа атомов углерода в алкане для силикатных и алюмосиликатных колонок.

3. Варьирование размеров пор сорбента путем добавления гидрофобных добавок на примере 1,3,5-триметилбензола.

Били получены колонки, но они показали существенно меньшую эффективность, в следствии того, что при общем увеличении радиуса пор, происходит увеличение их распределение по размерам. Проводится работа по устранению этого недостатка.

4. Исследование физико-химических свойств пленок методом эллипсометрической порометрии (будут измерены текстурные характеристики, такие как удельная поверхность,

объем пор и распределение пор по размерам); методом рентгеновской дифракции в малых углах (будет установлен тип супрамолекулярной структуры, межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного рассеяния) и др.

Методом эллипсометрической порометрии была исследована зависимость пористости от времени старения исходного золя при температуре 25 °С. Схема установки для эллипсометрического исследования мезопористой структуры пленок в потоке газов показана на рис. 2.

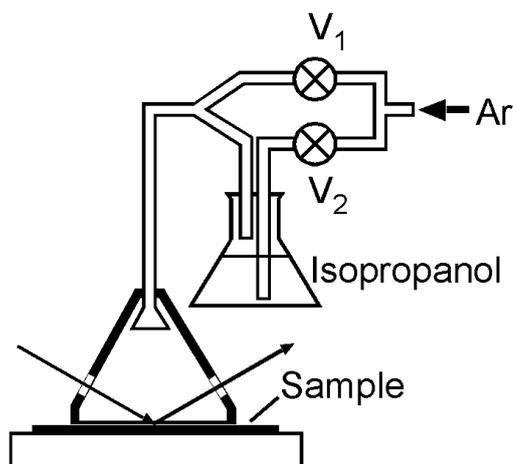


Рис. 2. Схема установки для эллипсометрического исследования мезопористой структуры пленок.

Концентрация изопропанола в потоке задавалась изменением скоростей газовых потоков при помощи вентилях V1 и V2. После каждого изменения соотношения V1/V2 система выдерживалась в течение 1 мин. для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия, после чего производилось измерение эллипсометрических углов Δ и Ψ . Эллипсометрические измерения в процессах адсорбции-десорбции изопропанола осуществлялись с помощью эллипсометра «Спектроскан» на фиксированной длине волны $\lambda=632.8$ нм. Угол падения луча света на образец составлял 70°. Расчет пористости производился в соответствии с разработанной методикой Баклановым и др. [1]

Пленки были приготовлены из золя следующего молярного состава 1 TEOS:20 C₂H₅OH:5.4 H₂O:0.004 HCl:0.05 P123. Пленки наносились на поверхность кремниевой шайбы покрытой пленкой SiO₂ толщиной 100 нм методом спин-коатинга при ~2500 об/мин. После закрепления на поверхности подложки, пленки подвергались отжигу при 550 °С на воздухе для удаления органического ПАВ из пор, скорость нагрева составляла ~1 °С/мин. Толщина и показатель преломления пленок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Толщина и показатель преломления мезопористых силикатных пленок, полученных из раствора с различным временем старения до и после их отжига.

Образец	Время старения, мин.	После нанесения		После отжига		$\Delta d, \%$	$\Delta n, \%$
		Толщина, нм	n	Толщина, нм	n		
1	20	333.5	1.469	209.1	1.241	37.30	15.52
2	40	365,2	1,451	241	1,311	34,02	9,65
3	65	329.2	1.461	221.4	1.375	32.75	5.89
4	100	367.6	1.418	233.9	1.261	36,3	11,07
5	290	350.6	1.491	229.3	1.307	34,6	12,3
6	1450	372.6	1.466	222.7	1.285	40.23	12.35

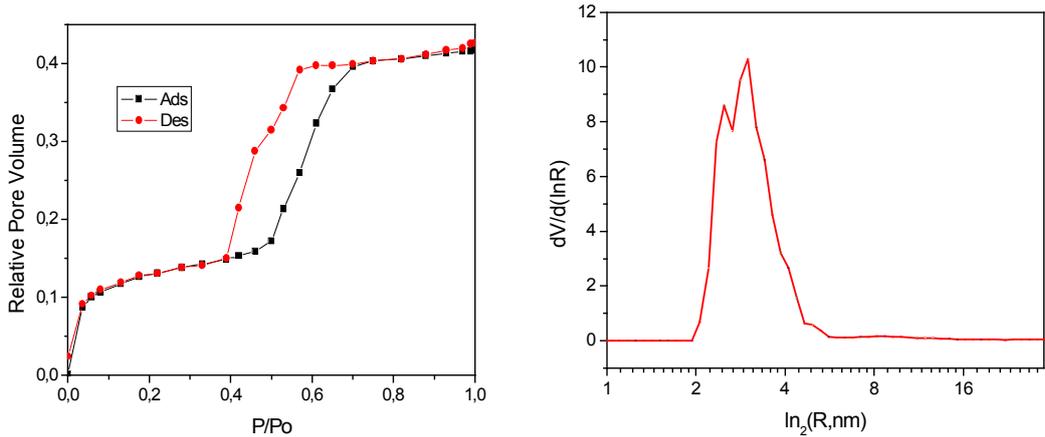


Рис. 3. Образец 1. Изотерма адсорбции мезопористой силикатной пленки (справа) и распределение пор по размеру (слева).

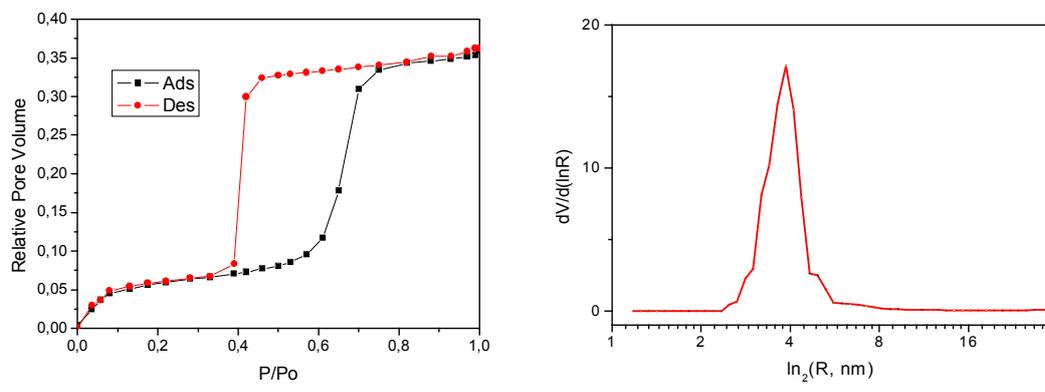


Рис. 4. Образец 3. Изотерма адсорбции мезопористой силикатной пленки (справа) и распределение пор по размеру (слева).

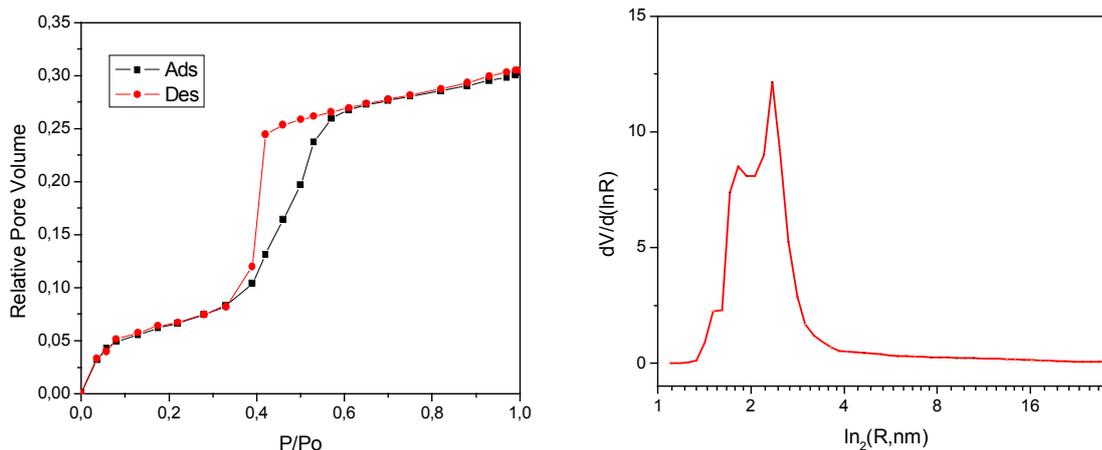


Рис. 5. Образец 6. Изотерма адсорбции мезопористой силикатной пленки (справа) и распределение пор по размеру (слева).

На рисунках 3-5 приведены изотермы наиболее ясно отражающие зависимость пористости от времени старения золя. Все представленные изотермы имеют вид, характерный для мезопористых материалов и по классификации IUPAC относятся к изотермам IV группы. На всех изотермах адсорбции-десорбции присутствуют гистерезисные петли, по классификации IUPAC относящиеся к типам H1-H2 и обусловленные особенностями процессов конденсации адсорбата в мезопорах и опорожнения мезопор. Заполнение мезопор для всех трех образцов начинается с величин соотношения $P/P_0 = 0.4$ и завершается при $P/P_0 = 0.6-0.7$, при этом точка насыщения изотерм плавно изменяется от ~ 0.4 до ~ 0.3 от образца 1 к образцу 6. На рисунках 3-5 справа показано распределение пор по их радиусам, полученное на основе анализа изотерм адсорбции с помощью уравнения Кельвина. При анализе предполагалось, что все поры открыты и имеют цилиндрическую форму. Видно, что наиболее упорядоченная и однородная мезопористая структура образуется при времени старения раствора ~ 65 мин. (рис. 4). В этом случае максимальное количество пор приходится на поры с радиусом ~ 4 нм, при этом разброс в распределении пор не превышает ~ 2 нм. Крутизна участка подъема изотермы адсорбции при заполнении мезопор при этом максимальная. Для образцов, полученных из растворов с большим или с меньшим временем старения распределение пор по радиусам более широкое, а изотермы имеют участки подъема с меньшими углами.

Известно, что структура мезопористой пленки, получаемая после нанесения пленки из раствора и последующего отжига определяется, главным образом, особенностями взаимодействия молекул скелета пленки и молекул ПАВ. Суммарный показатель преломления пленок сразу после их нанесения на кремниевые подложки складывается из показателя преломления молекул неорганического скелета пленки и органических молекул ПАВ, а поскольку значения показателя преломления на длине волны 632.8 нм у молекул силикатного скелета пленок и молекул ПАВ практически одинаковы и лежат в диапазоне $\sim 1.46-1.5$, то

значения суммарного показателя преломления для пленок с различным временем старения раствора сразу после их нанесения до отжига близки. После отжига, во время которого происходило удаление ПАВ суммарный показатель преломления и толщина пленок уменьшались для всех образцов. Из данных таблицы 1 видно, что в наименьшей степени величины n и d уменьшались в случае образца 3, со временем старения золью 65 мин. Можно предположить, что в этом случае структура пленок, образующаяся при их нанесении такова, что последующее удаление молекул ПАВ проходит без затруднений и приводит к наименьшей деформации силикатного скелета, то есть, структура пленок после отжига для образца 3 остается более упорядоченной. В случае образцов 1 и 6 удаление ПАВ приводит к дополнительному разрыхлению силикатного каркаса мезопористой системы, что и ведет к более сильным изменениям значений толщины и показателя преломления пленок. Это предположение подтверждается данными электронной микроскопии (см. рис. 6). На рисунках слева и справа показаны фотографии поверхности пленок со временем старения 65 и 1450 минут, соответственно, сделанные на электронном микроскопе. Можно заметить, что в случае образца 3 мезопоры выходят открытыми концами на поверхность, а в целом структура мезопористой системы плотно упакована. В случае образца 6 цилиндрические каналы пор расположены более хаотично под различными углами к поверхности, что затрудняет проникновение молекул адсорбата в поры и приводит к возникновению более пологих участков на изотермах адсорбции и снижению точки насыщения изотермы адсорбции.

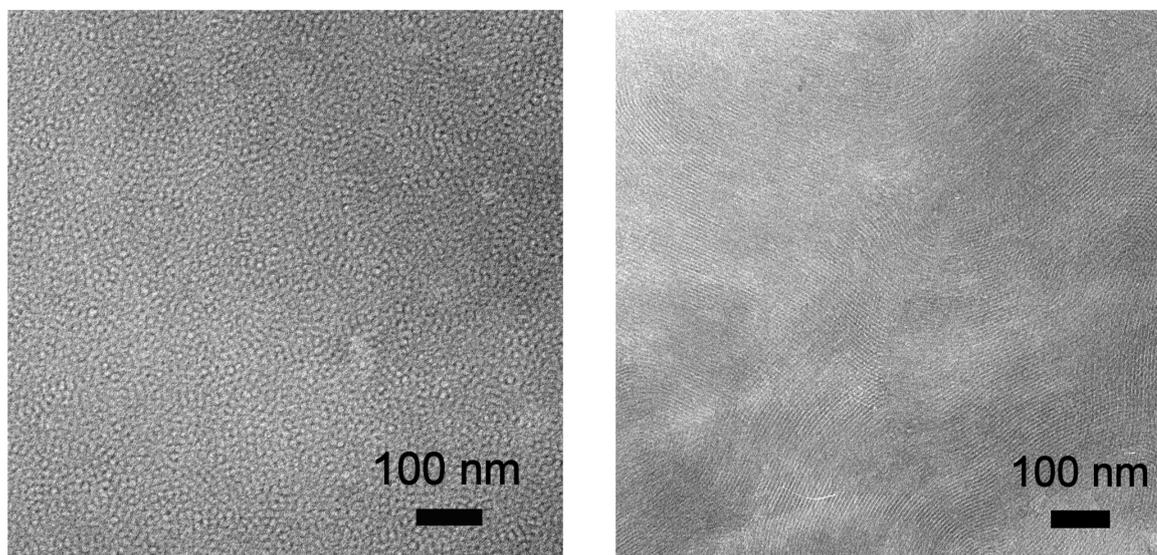


Рис. 6. Фотографии поверхности пленок, сделанные на электронном микроскопе: слева образец 3, справа образец 6.

Таким образом, оптимальное время нанесения пленки составляет порядка 60 мин.

Методом рентгеновской дифракции в малых углах был установлен тип супрамолекулярной структуры монолита – 2D гексагональная. Дифракционная картина показана на рис. 7

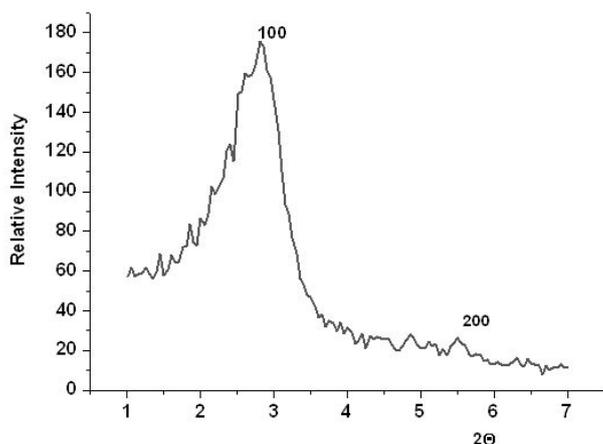


Рис. 7. Рентгеновская дифракция в малых углах для монолита МСМ-41.

5. Расчет параметров удерживания при различных временах жизни молекул адсорбата на стенке сорбента и сопоставления полученных результатов между сорбентами с регулярной и не регулярной пористой структурой.

Сопоставление моделирования дисперсии времени пребывания молекул в порах для МММ и силикагелей.

В качестве критерия сравнения выбрана фиксированная поверхность пористого слоя на единицу длины колонки и пористости слоя. В Таблицах 1 и 2 представлены результаты расчетов для МММ (Табл.1) и силикагелей (Табл.2). Моделирование проводилось для молекулы метана (CH_4) с использованием следующих параметров: средняя тепловая скорость

$\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 628 \text{ м/с}$ ($T=298\text{K}$), время жизни на поверхности $1.49 \cdot 10^{-3} \text{ нс}$, плотность твердой фазы для оценки удельных величин поверхности и объема 2.0 г/см^3 . Выбранному критерию соответствуют затененные строки в обеих таблицах.

Табл. 1. Результаты расчета пористой структуры и дисперсии времени пребывания молекул в порах МММ.

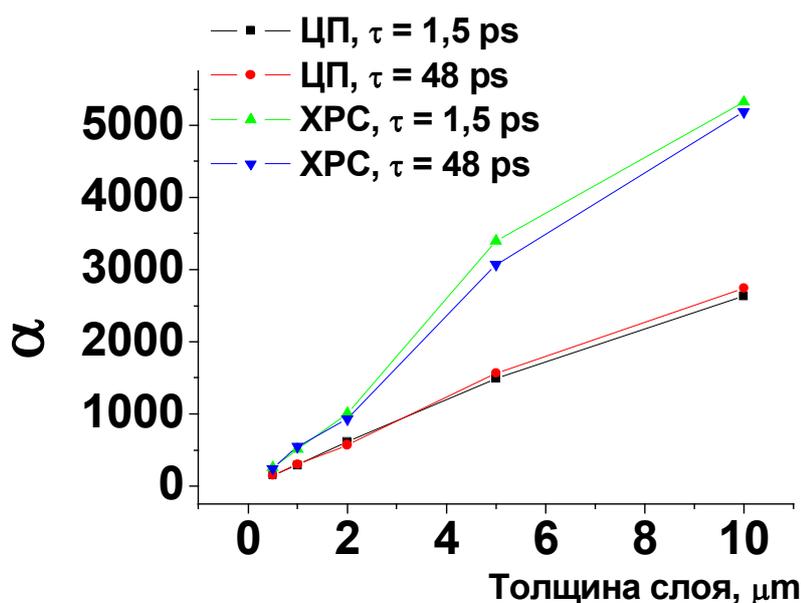
Длина (нм)	Пористость	Уд. св. объём (см ³ /г)	Поверхность(м ² /г)	Радиус (нм)	Толщина стенки(нм)	Среднее время возврата (нс)	$\alpha_{ВЭТТ}$
500	0.59	0.71	860	1.65	0.8	2.4	132.
500	0.51	0.52	350	3.0	2.0	1.87	84.
500	0.4	0.34	340	2.0	2.0	1.53	160.
400	0.58	0.69	690	2.0	1.0	1.8	90.
500	0.58	0.69	690	2.0	1.0	2.3	110.
600	0.58	0.69	690	2.0	1.0	2.8	131.
700	0.58	0.69	690	2.0	1.0	3.2	155.

Табл. 2. Результаты расчета пористой структуры и дисперсии времени пребывания молекул в порах силикагелей.

Толщина слоя (нм)	Пористость	Уд. св. объём (см ³ /г)	Поверхность(м ² /г)	Диаметр сфер (нм)	Среднее время возврата (нс)	$\alpha_{ВЭТТ}$,
500	0.6	0.75	860	3.5	2.4	212
500	0.55	0.61	750	4	2.3	248
500	0.4	0.33	750	4	1.9	700
400	0.55	0.61	860	3.5	1.9	223

В целом расчеты показывают, что при прочих равных условиях $\alpha_{ВЭТТ}$ для силикагелей выше в 1.5-2 раза по сравнению с пленками МММ, что дает обоснование для основной идеи проекта.

Были проведены расчеты зависимости дисперсии времени пребывания молекулы ($\alpha_{ВЭТТ}$) от толщины слоя (рис. 8) для хаотически расположенных сфер (ХРС) и цилиндрических пор (ЦП) при разных временах жизни молекул на стенках пор (τ). Расчеты показали для обеих пористых структур линейную зависимость $\alpha_{ВЭТТ}$, при том, что $\alpha_{ВЭТТ}$ не зависит от времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии. Так же расчеты показали, что $\alpha_{ВЭТТ}$ для слоя ХРС в 2 раза превышает ее для ЦП.



Цель работы

Получение различных пленок МММ на поверхности капиллярных колонок, кремнии (111) и их физико-химическое исследование.

Основные задачи

В данном проекте мы предполагаем провести детальные исследования формирования мезопористых мезофазных пленок, применяемых в капиллярных колонках, в том числе:

1. Синтез мезопористых силикатных, алюмосиликатных и титансиликатных покрытий капиллярных хроматографических колонок. *Выполнено*
2. Измерение параметров удерживания углеводородов при различных температурах. Из этих данных будут рассчитаны теплоты адсорбции этих соединений при малых заполнениях и выявлены корреляции селективности от химического состава мезофазной пленки в колонках. *Выполнено*
3. Варьирование размеров пор сорбента путем добавления гидрофобных добавок на примере 1,3,5-триметилбензола. *Выполнено*
4. Исследование физико-химических свойств пленок методом эллипсометрической порометрии (будут измерены текстурные характеристики, такие как удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам); методом рентгеновской дифракции в малых углах (будет установлен тип супрамолекулярной структуры, межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного рассеяния) и др. *Выполнено*

5. Расчет параметров удерживания при различных временах жизни молекул адсорбата на стенке сорбента и сопоставления полученных результатов между сорбентами с регулярной и не регулярной пористой структурой. *Выполнено*
6. *Дополнительно проведено:* Исследование пленок методом эллипсометрической порометрии для установления оптимального времени их приготовления.

Публикации:

1. Патент РФ
2. Ю. В. Патрушев, В. Н. Сидельников, М. К. Ковалев, М. С. Мельгунов, *Журнал Физической Химии*, в печати.