

УДК 544.723+544.23.022.246

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСТАТКИ КАРБОНОВЫХ И АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д.С. Бакулина, О.А. Дударко \*, А.К. Матковский, Г.Р. Юрченко, Ю.Л. Зуб

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

*Измерены изотермы адсорбции азота, n-гексана, пиридина и диэтиламина на кремнеземных сорбентах, полученных темплатным методом и содержащих остатки пропионовой и этилендиаминтриуксусной кислот. Установлено, что синтезированные гибридные материалы имеют упорядоченную пористую структуру, соответствующую мезопористому кремнезему SBA-15, с параметрами:  $S_{\text{уд}}=550\text{--}650\text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_c=0,76\text{--}1,06\text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d=5,3\text{--}7,6\text{ нм}$ . Показано, что карбоксильные и аминокарбоксильные группы находятся на поверхности пор и вступают в специфические адсорбционные взаимодействия с электронодонорными молекулами. Порядок расположения изотерм адсорбции диэтиламина и пиридина относительно изотермы адсорбции n-гексана определяется основностью этих молекул. Установлено, что постсинтетическая кислотная обработка образцов не приводит к возникновению дополнительных протонодонорных центров на их поверхности, но сопровождается некоторыми структурными изменениями.*

### ВВЕДЕНИЕ

Кремнеземы с иммобилизованными остатками карбоновых кислот нашли применение при разделении нуклеотидов [1], в медицине [2, 3], гетерогенном катализе [4, 5], сорбции [6] и других областях. Гибридные органо-неорганические сорбенты, несущие указанные группы, обладают преимуществом по сравнению с соответствующими органическими аналогами. Неорганическая природа кремнеземного каркаса обеспечивает их значительно большую устойчивость в агрессивных средах, включая условия повышенной радиации. Для закрепления остатков карбоновых кислот на этой матрице используются различные методы, но наше внимание привлек темплатный [7, 8], который позволяет получать сорбционные материалы с пространственно упорядоченной структурой и заданным количеством функциональных групп. К тому же синтез таких гибридных материалов можно осуществить в одну стадию [9–11].

Ранее [12] мы описали получение темплатным методом кремнеземных материалов со структурой SBA-15, содержащих в поверхностном слое остатки пропионовой и этилендиаминтриуксусной кислот. Целью настоящей работы является оценка адсорбционных свойств этих гибридных материалов при адсорбции ими

молекул разного электронного строения (азота, n-гексана, диэтиламина и пиридина).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные сорбенты были получены по методике, описанной в [12]. Синтез осуществлялся темплатным методом с использованием P123 как темплата и тетраэтоксисилана (ТЭОС) как структурирующего агента. В качестве источника функциональных групп были взяты натриевая соль карбоксиэтилсилантриола (КСТ, образцы С1 и С1а, соотношения ТЭОС/КСТ=10:1) и натриевая соль N-(триэтоксисилилпропил)этилендиаминтриуксусной кислоты (ТЭДУ, образцы CN1 и CN1а, ТЭОС/ТЭДУ=20:1). Полученные после отмывки темплата и сушки образцы (С1 и CN1) кипятили 12 ч в концентрированной хлористоводородной кислоте, тщательно промывали водой и сушили в вакууме при 110 °С (С1а и CN1а). При меньших соотношениях структурирующего и функционализирующего агентов полученные материалы не сохраняют пространственной упорядоченности.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для мезопористых кремнеземов с остатками карбоновых кислот в поверхностном слое были получены с помощью сорбтометра "Kelvin-1042" (Costech Instruments). При этом образцы предварительно дегазировались в токе гелия при 110 °С

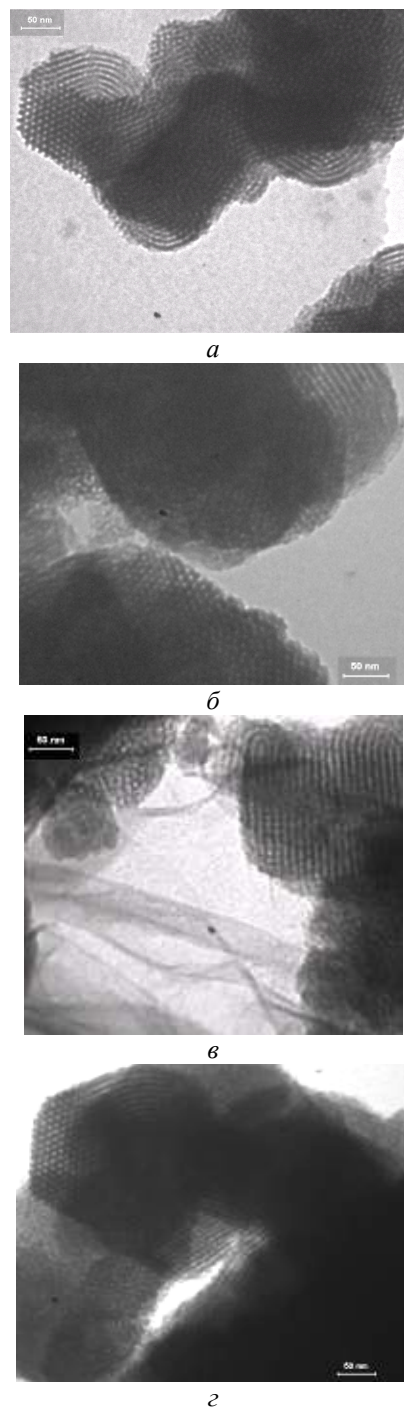
\* контактный автор [dudarko@isc.gov.ua](mailto:dudarko@isc.gov.ua)

в течение 1 ч. Объем адсорбированного газа определялся в момент установления квазиравновесия в потоке газа, что контролировалось детектором теплопроводности (точность измерения  $\pm 3\%$ ). Величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) определялась по методу БЭТ [13]. Расчет диаметра пор проводился с помощью модифицированного DFT метода [14, 15]. Изотермы адсорбции диэтиламина (ДЭА), пиридина (Py) и *n*-гексана измеряли в вакуумной адсорбционной установке с пружинными весами типа Мак-Бена-Бакра (коэффициенты спиралей составляли 1,7–2,9 мг/мм) при температуре 20 °С. Перед измерением образцы термовакуумировали при 150 °С до постоянной массы при остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт.ст. Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) SELMI ПЭС-125К при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого образец диспергировали в этиловом спирте и каплю суспензии наносили на медную сеточку, покрытую пленкой углерода. После высушивания в вакууме при 150 °С получали фотографии.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важными требованиями к сорбентам являются доступность введенных активных центров для адсорбционных взаимодействий, избирательность, устойчивость в рабочей среде, механическая прочность и т.п. С этой точки зрения использование таких ПАВ, как P123 в качестве темплата позволяет получать мезопористые кремнеземы, имеющие пространственно упорядоченные пористые структуры с диаметром пор, которые могут обеспечить доступность и эффективное взаимодействие введенных карбоновых и аминокарбоновых групп с ионами металлов или молекулами адсорбтива. Наличие пространственно упорядоченной структуры в таких гибридных материалах обеспечивает также быстрое достижение равновесия в сорбционной системе, а относительно толстые стенки пор определяют их повышенную механическую прочность.

Изучение полученных материалов методом ПЭМ (рис. 1) подтвердило, что все образцы имеют цилиндрические поры с сотовой упаковкой. Ранее предположение об этом было сделано на основании данных порошковой дифрактометрии [12]. Следовательно, структура образцов сохраняется после их обработки кипящей хлористоводородной кислотой.



**Рис. 1.** Микрофотографии синтезированных образцов, полученные с применением ПЭМ: а – C1; б – C1а; в – CN1; г – CN1а

С использованием изотерм адсорбции азота (рис. 2) были рассчитаны структурно-адсорбционные характеристики всех образцов (см. таблицу). Очевидно, что образцы обладают развитой пористой структурой. Вид изотерм адсорбции азота и *n*-гексана (рис. 2) характерен для мезопористых структур типа SBA-15, что согласуется и с данными ПЭМ.

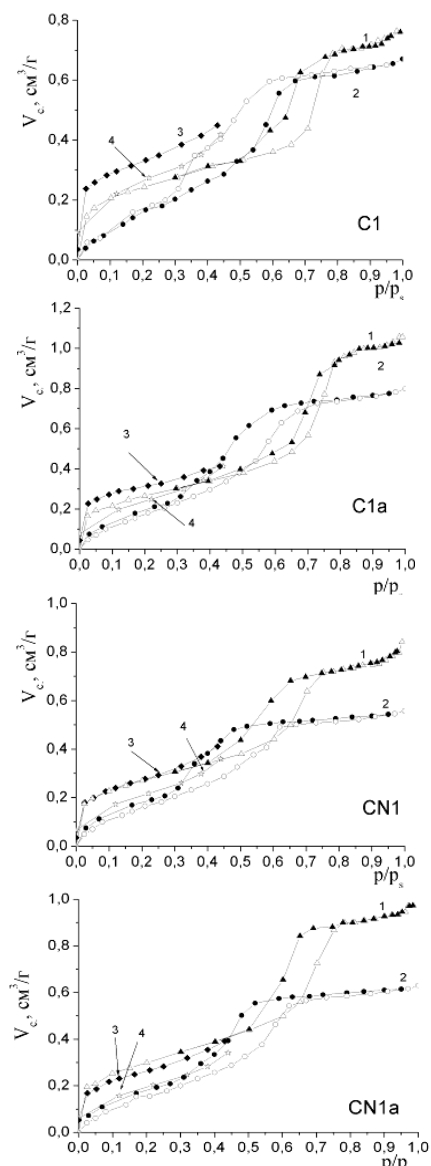


Рис. 2. Изотермы адсорбции органических молекул и азота полученными образцами; 1 – азот, 2 – *n*-гексан, 3 – диэтиламин, 4 – пиридин

Таблица. Параметры пористой структуры и адсорбционные свойства сорбентов типа SBA-15, содержащих остатки карбоновых кислот

Образец	Концентрация функц. групп, ммоль/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_c$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм	Величина адсорбции $a$ (см <sup>3</sup> /г) при $p/p_s=0,2$		
					$C_6H_{14}$	$C_5H_5N$	$(C_2H_5)_2NH$
C1	0,6	550	0,76	(2,3) 6,8	0,15	0,26	0,32
C1a	0,6	620	1,06	(2,0) 7,6	0,17	0,24	0,31
CN1	0,4	620	0,84	(1,3) 5,3	0,15	0,21	0,28
CN1a	0,6	650	0,90	(1,7) 5,7	0,15	0,19	0,27

\* – по результатам потенциометрического титрования

В связи с наличием в образцах карбоксильных групп следует ожидать, что они обладают протонодонорными свойствами и могут образовывать водородные связи с электронодонорными молекулами. С этой целью нами были изучены адсорбционные свойства всех образцов по отношению к молекулам ДЭА и Ру, имеющих различную электронодонорную способность (их  $pK_a$  соответственно равны 10,7 и 5,21). На рис. 2 приведены начальные области изотерм адсорбции этих паров (область монослоя), где проявляются специфические взаимодействия адсорбированных молекул с сорбентом. Как видно из рисунка, для всех образцов изотермы адсорбции ДЭА и Ру располагаются выше, чем для *n*-гексана. Это свидетельствует о том, что протонодонорные центры доступны для адсорбционных взаимодействий с электронодонорными молекулами. При этом изотермы адсорбции ДЭА, как более сильного основания, располагаются выше, чем для Ру.

Кроме того, сравнивая изотермы адсорбции ДЭА и Ру до и после кислотной обработки (рис. 2 и таблица), можно сделать вывод, что постсинтетическая обработка не приводит к образованию дополнительного количества кислотных центров, поскольку изотермы адсорбции этих адсорбатов на образцах C1 и C1a, а также CN1 и CN1a практически совпадают.

Следовательно, замена ионов  $Na^+$  на протон происходит еще на стадии образования мезофаз (заметим, что синтез ведется в сильнокислой среде [12]). Тем не менее, постсинтетическая обработка приводит к некоторым структурным изменениям в образцах (рис. 2, 3 и таблица).

Анализ полученных данных показывает, что эти изменения в структуре сорбентов связаны как с количеством введенного структурирующего агента (ТЭОС), так и со свойствами функционализирующего агента. Если бы в процессе постсинтетической обработки происходило только замещение катионов натрия на протоны, то никаких структурных изменений не наблюдалось бы. Однако, в случае образца C1a происходит заметное увеличение удельной поверхности, сорбционного объема пор и незначительное – диаметра пор. В случае образца CN1a значения  $S_{уд}$ ,  $V_c$  и  $d$  увеличиваются незначительно (рис. 3, таблица.), что может свидетельствовать о большей устойчивости данного образца к обработке кислотой.

При анализе кривых распределения пор по размерам (рис. 3), кроме узких пиков, соответствующих диаметру мезопор, характер-

ных для SBA-15, для образцов C1 и CN1 наблюдается гало в области 75 и 64 нм соответственно, которое исчезает в результате постсинтетической обработки. Наличие последнего обусловлено неполным удалением темплата или низкомолекулярных продуктов поликонденсации, что может создавать некоторые неоднородности структуры, устраняемые при обработке концентрированной HCl.

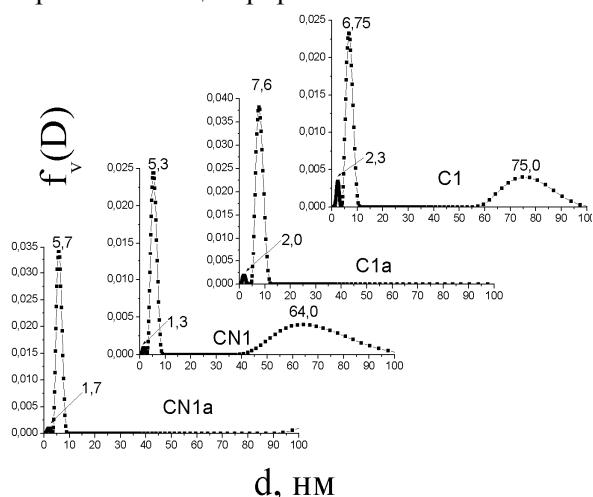


Рис. 3. Кривые распределения пор по размеру для образцов, рассчитанные с помощью модифицированного DFT метода [14, 15]

Сравнение изотерм адсорбции азота и *n*-гексана до (C1) и после (C1a) обработки хлористоводородной кислотой показывает, что произошли существенные изменения, связанные с упорядоченностью системы – подъем изотерм в области петли гистерезиса для *n*-гексана и, особенно, азота стал круче, а петля гистерезиса – уже. Это свидетельствует о том, что распределение пор стало более однородным. В отличие от C1 и C1a расположение петель гистерезиса *n*-гексана и азота на изотермах образцов CN1 несколько смещено в область более высоких  $p/p_s$  (рис. 2) и структурные изменения для них не столь ярко выражены. Но в обоих случаях сохраняется та же тенденция, обусловленная влиянием постсинтетической обработки.

### ВЫВОДЫ

Исследование полученных темплатным методом образцов показало, что они содержат вводимые во время синтеза остатки пропионовой и этилендиаминтриуксусной кислот (0,4–0,6 ммоль/г), а их пористая структура близка к таковой в мезопористом кремнеземе типа SBA-15 и имеет следующие пара-

метры:  $S_{уд.} = 550–650 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_c = 0,76–1,06 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d = 5,3–7,6 \text{ нм}$ . Выявлено, что карбоксильные группы в синтезированных образцах находятся на поверхности пор и доступны для адсорбционного взаимодействия с электродонорными молекулами. Порядок расположения изотерм адсорбции пиридина и ДЭА относительно изотерм адсорбции *n*-гексана определяется величиной энергии специфических взаимодействий этих молекул с активными центрами поверхности, которая больше для ДЭА. Установлено, что постсинтетическая кислотная обработка образцов не приводит к возникновению дополнительных протонодонорных центров на поверхности, но сопровождается некоторыми их структурными изменениями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Asmus P.A., Low C.-E., Novotny M.* Preparation and chromatographic evaluation of chemically bonded ion-exchange stationary phases. II. Weak and strong cation exchanges // *J. Chromatogr.* – 1976. – V. 123. – P. 109–113.
2. *Unger K., Nyamah D.* Druckstabile ionenaustauscher auf der basis von porösem siliciumdioxid in der säulenflüssigchromatographie // *Chromatographia.* – 1974. – V. 7. – P. 63–68.
3. *Knox J.H., Pryde A.* Performance and selected applications of a new range of chemically bonded packing materials in HPLC / *J. Chromatogr.* – 1975. – V. 112. – P. 171–188.
4. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др.* Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
5. *Butterworth A.J., Clark J.H., Walton P.H., Barlow S.J.* Enviromentally friendly catalysis using supported reagents catalytic epoxidation using a chemically modified silica gel // *Chem. Commun.* – 1996. – V. 16. – P. 1859–1860.
6. *Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* Сорбция ионов металлов комплексирующими кремнеземами. Сорбция меди (II), цинка (II), хрома (III) и лантана (III) карбоксилсодержащим кремнеземом при малых заполнениях // *Журн. физ. химии.* – 1986. – Т. 60, № 9. – С. 2361–2363.
7. *Bruzzoniti M.C., Prella A., Sarzanini C. et al.* Retention of heavy metal ions on SBA-15 mesoporous silica functionalized with carboxylic groups // *J. Sep. Sci.* – 2007. – V. 30. – P. 2114–2120.
8. *Taglioli S., Barbara O., Bonelli B., Garrone E.* In situ infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-

- condensation route // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 16725–16729.
9. Shen Sh., Chow P.Sh., Kim S. *et al.* The synthesis of carboxyl-modified rod-like SBA-15 by rapid co-condensation // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 321. – P. 365–372.
10. Zub Yu.L., Chuiko A.A. Salient features of synthesis and structure of functional polysiloxane xerogels // *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications* / Eds. H.E. Bergna, W.O. Roberts. – Boca Raton: CRC Press. – 2006. – P. 397–424.
11. Markowitz M.A., Klaehn J., Hendel R.A. *et al.* Direct synthesis of metal-chelating mesoporous silica: effects of added organosilanes on silicate formation and adsorption properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 10820–10826.
12. Dudarko O.A., Bakulina D.S., Zub Yu.L. Synthesis of silicas with carboxyl functionality using template method // *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* – 2010. – V. 1, N 3. – P. 58–62.
13. Binnig J.S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309–319.
14. Gun'ko V.M., Sheeran D.J., Augustine S.M., Blitz J.P. Structural and energetic characteristics of silicas modified by organosilicon compounds // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 249. – P. 123–133.
15. Gun'ko V.M., Turov V.V., Skubiszewska-Zieba J. *et al.* Structural and adsorptive characteristics of pyrocarbon silica gel Si-60 // *Adsorption.* – 2004. – V. 10. – P. 5–18.

Поступила 30.05.2011, принята 06.06.2011

## Адсорбційні властивості кремнеземних сорбентів, що містять в поверхневому шарі залишки карбонових і амінокарбонових кислот

Д.С. Бакуліна, О.А. Дударко, О.К. Матковський, Г.Р. Юрченко, Ю.Л. Зуб

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, dudarko@isc.gov.ua

Виміряно ізотерми адсорбції азоту, *n*-гексану, піридину і діетиламіну на кремнеземних сорбентах, які одержано темплатним методом та містять залишки пропіонової і етилендіамінтриоцтової кислот. Встановлено, що синтезовані гібридні матеріали мають впорядковану пористу структуру, що відповідає мезопористому кремнезему SBA-15, з параметрами:  $S_{\text{num.}} = 550 - 650 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_c = 0,76 - 1,06 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d = 5,3 - 7,6 \text{ нм}$ . Показано, що карбоксильні та амінокарбоксильні групи перебувають на поверхні пор і вступають у специфічні адсорбційні взаємодії з електрондонорними молекулами. Порядок розташування ізотерм адсорбції діетиламіну та піридину щодо ізотерми адсорбції *n*-гексану визначається основністю цих молекул. Встановлено, що постсинтетична кислотна обробка зразків не приводить до виникнення додаткових протондонорних центрів на їхній поверхні, але супроводжується деякими структурними змінами.

### Adsorption properties of silica sorbents with residues of carboxylic and aminocarboxylic acids onto surface layer

D.S. Bakulina, O.A. Dudarko, A.K. Matkovsky, G.R. Yurchenko, Yu.L. Zub

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, dudarko@isc.gov.ua

Adsorption isotherms of nitrogen, *n*-hexane, pyridine, and diethylamine have been measured for silica adsorbents with residues of propionic and ethylenediaminetriacetic acids obtained by template method. The ordered structure of SBA-15 type has been found for synthesized samples with following parameters of porosity:  $S_{sp} = 550 - 650 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_s = 0.76 - 1.06 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $d = 5.3 - 7.6 \text{ nm}$ . The placement of carboxylic and aminocarboxylic groups in the pore surface layer and their specific adsorption interaction with electron-donor molecules have been shown. The arrangement of adsorption isotherms of pyridine and diethylamine relatively to that of *n*-hexane depends on basicity of these molecules. The acidic post-synthetic treatment has been shown to be accompanied by the changes in texture rather than by appearance of additional proton-donor active sites.