

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ

© Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, Т. Н. Матвеева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36  
E-mail: zhv.xf@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2019 г.  
После доработки 24 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 11 июня 2020 г.

*Синтезированы сорбенты со слоем диоксида кремния на поверхности широкопористого носителя Хроматон N-AW. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота изучена зависимость текстурных характеристик (удельной площади поверхности и размера пор) полученных материалов от количества тетраэтоксисилана, наносимого на Хроматон N-AW, и от pH-среды синтеза. Методами растровой электронной микроскопии, pH-метрии, термогравиметрического анализа, газовой хроматографии исследованы характеристики поверхности и адсорбционные свойства синтезированных материалов. Установлено, что при синтезе сорбентов в кислой среде формируются образцы с размерами пор 2–4, в щелочной — 13–16 нм. При увеличении количества тетраэтоксисилана наблюдается уменьшение полярности сорбентов, специфической теплоты адсорбции по отношению к тестовым соединениям и числа электронодонорных центров поверхности, при этом доля электроноакцепторных центров поверхности существенно возрастает.*

Ключевые слова: золь-гель синтез; диоксид кремния; адсорбция; газовая хроматография

DOI: 10.31857/S0044461820080137

Диоксид кремния является одним из наиболее востребованных соединений, применяемым в различных процессах химической технологии при концентрировании и разделении веществ. Широкое использование силикагелей обусловлено их механической прочностью, термической стабильностью, радиационной устойчивостью, низкой каталитической активностью, а также возможностью создания на их основе материалов с определенными морфологическими характеристиками. Одним из основных способов получения силикагелей является золь-гель метод. Состав и строение силикагелей, полученных золь-гель методом, зависят главным образом от природы применяемого прекурсора, pH реакционной

среды, мольного соотношения реагирующих компонентов и наличия темплатов. Варьирование условий синтеза [1–5] позволяет получать силикагели линейного или разветвленного строения, что оказывает влияние на пористость структуры и эксплуатационные характеристики.

Материалы на основе диоксида кремния, применяемые в адсорбции и катализе, как правило, имеют широкое распределение пор по размерам и форме. Упорядоченная структура мезопор способствует равномерной диффузии молекул в сорбенте и катализаторе, что существенно повышает перспективность использования данных материалов [6]. Кроме того, на однородных поверхностях наблюдается более рав-

номерное распределение модификаторов в процессе модифицирования для получения материалов с требуемыми характеристиками.

Сорбционные материалы, полученные с использованием темплатов, как правило, имеют большую удельную площадь поверхности, поэтому чаще всего используются при разделении легколетучих соединений и не находят широкого применения в газохроматографическом анализе высококипящих веществ из-за значительного их удерживания, а в процессах сорбционного концентрирования — вследствие низкой степени десорбции компонентов.

В связи с этим особый интерес представляет изучение закономерностей формирования поверхностно-пористых сорбентов с заданной толщиной активного слоя диоксида кремния и текстурными характеристиками, применение которых позволяет существенно уменьшить диффузионные процессы массообмена за счет увеличения скорости массопередачи между газовой и твердой фазами, сокращения времени диффузии молекул адсорбата в пористом слое неподвижной фазы, повышает эффективность и экспрессность разделения компонентов анализируемых смесей [7].

Целью работы — получение поверхностно-пористых сорбентов для газовой хроматографии на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW с заданной удельной площадью поверхности, толщиной активного слоя, изучение их текстурных характеристик и адсорбционных свойств.

### Экспериментальная часть

Для синтеза поверхностно-пористых сорбентов на основе диоксида кремния использовали диатомитовый носитель Хроматон N-AW (0.20–0.25 мм, ООО «ХромЛаб»), тетраэтоксисилан (ТЭОС) (ос.ч. 14-5, ТУ 2637-187-44493179–2014, АО «ЭКОС-1»), цетилтриметиламмоний бромид (С16-ЦТАБ) ( $\geq 99$  мас%, AMRESCO), HCl (х.ч., ГОСТ 3118–77, АО «ЭКОС-1»), спирт этиловый (ГОСТ 5962–2013, 96.32 мас% «Люкс»), аммиак водный (ГОСТ 3760–79,  $\geq 25$  мас%), бидистиллированную воду. Бидистиллят получали с помощью системы очистки воды Sartorius arium Pro UV (Германия).

Частицы диоксида кремния, синтезированные золь-гель методом, как правило, имеют размер 5–100 нм [8], что ограничивает использование данного материала для заполнения насадочных колонок, применяемых в газовой хроматографии, вследствие возникновения диффузионных затруднений процессов массообмена и продолжительности анализа. В нашей работе сорбенты зернением 0.2–0.3 мм получали

путем формирования слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности диатомитового носителя Хроматон N-AW с удельной площадью поверхности  $\sim 1$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>), со значением рН изоионного состояния (рН<sub>ИИС</sub>) 7.8. Таким образом, была получена серия образцов материалов, при синтезе которых использовали различное количество тетраэтоксисилана (0.0015, 0.003, 0.006, 0.02, 0.03, 0.04 моль) в расчете на 1 г носителя. Синтез проводили в присутствии соляной кислоты или водного раствора аммиака.

С использованием HCl в качестве катализатора были получены сорбенты Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl) при следующем мольном соотношении компонентов: 1.0 ТЭОС:0.3 С16-ЦТАБ:0.1 HCl:5.4 Н<sub>2</sub>O:20.0 С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [9, 10]. При таком же соотношении реагентов были получены образцы SiO<sub>2</sub>(HCl) без диатомитового носителя Хроматон N-AW.

В спиртово-аммиачной среде сорбенты синтезировали модифицированным методом Штобера (Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>OH, метод Штобера) [11] при мольном соотношении реагентов 1.0 ТЭОС:0.015 С16-ЦТАБ:0.2 NH<sub>4</sub>OH:67.5 Н<sub>2</sub>O:15.0 С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [12].

Определение удельной площади поверхности и пористости сорбентов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II с применением объемного варианта сорбционного метода. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в автоматическом режиме по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота после вакуумирования при 200°C в течение 2 ч. Объем пор определяли при относительном давлении  $p/p_0 \rightarrow 0.99$ . Размер пор рассчитывали по данным десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН). Относительная погрешность метода составляет 10%.

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия заряда с образца (электронная пушка:  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца: 30–50 Па).

Толщину синтезированного слоя рассчитывали по увеличению массы исходного носителя Хроматон N-AW после формирования слоя SiO<sub>2</sub> и по величине удельной площади поверхности полученных материалов. Погрешность расчетов не превышает 10%.

Количество адсорбированной воды ( $n_{H_2O}$ ) и силанольных групп ( $n_{OH}$ ) на поверхности синтезированных сорбентов определяли из данных термогравиметрии по уравнению [13]

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2(W_{T_0} - W_{T_{fin}})}{100M_{(H_2O)}}, \quad (1)$$

где  $(W_{T_0} - W_{T_{fin}})$  – потеря массы (мас%) в интервале температур  $T_0 - T_{fin}$ ,  $M_{(H_2O)}$  — молекулярная масса воды ( $г \cdot моль^{-1}$ ).

Число молекул воды ( $N_{H_2O}$ ) и ОН-групп ( $N_{OH}$ ) на  $1 \text{ нм}^2$  рассчитывали по уравнениям

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} N_A \cdot 10^{-18}}{S_{уд}}, \quad (2)$$

$$N_{OH} = \frac{n_{OH} N_A \cdot 10^{-18}}{S_{уд}}, \quad (3)$$

где  $n$  — число молей воды или ОН-групп ( $ммоль \cdot г^{-1}$ ),  $N_A$  — число Авогадро ( $моль^{-1}$ ),  $S_{уд}$  — удельная площадь поверхности образца ( $м^2 \cdot г^{-1}$ ).

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-сканирующий калориметрический (ДСК) анализы проводили в одинаковых условиях: при постоянной скорости нагревания —  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , навеске образца  $3 \text{ мг}$ , в интервале температур  $30 - 1000^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере.

Кислотно-основные свойства поверхности исследуемых сорбентов определяли методом рН-метрии по изменению значений рН водных суспензий образцов во времени на рН-метре МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111 с комбинированным электродом ЭСК-10601/7 [14, 15].

Адсорбцию различных тестовых соединений на полученных сорбентах изучали газохроматографическим методом с использованием газового хроматографа МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной  $1 \text{ м}$  и внутренним диаметром  $3 \text{ мм}$ . Расход газа-носителя (гелий) —  $30 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

По хроматографическим данным рассчитывали удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента,  $V_{g,1}$ , которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции  $K_{1,C}$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$ ) [16]. Изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии ( $\Delta S_{1,C}^\circ$ ) и дифференциальной мольной теплоты адсорбции ( $\bar{q}_{\text{dif},1}$ ) определяли исходя из зависимости [16]

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta S_{1,C}^\circ}{R} + 1, \quad (4)$$

где  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  — дифференциальная мольная теплота адсорбции;  $\Delta S_{1,C}^\circ = \Delta S_{1,C}^\circ - \Delta S_{g,C}^\circ$  — изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии.

Для всех тестовых соединений погрешность определения  $V_{g,1}$ ,  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta S_{1,C}^\circ$  не превышала  $10\%$ .

## Обсуждение результатов

Диоксид кремния, синтезированный золь-гель методом в кислой среде, имеет большую удельную площадь поверхности ( $\sim 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и полидисперсность с преобладанием мелкой фракции размером менее  $0.10 \text{ мкм}$ , что затрудняет его применение в качестве сорбента для газовой хроматографии. Синтезированные образцы Хроматон N-AW +  $\text{SiO}_2$  в условиях кислотного катализа обладают мезопористой структурой с размером пор  $2 - 4 \text{ нм}$ . Изотермы адсорбции, полученные на данных образцах, относятся к I типу по классификации IUPAC, имеют узкую петлю гистерезиса, свидетельствующую о наличии мелких пор (рис. 1). Такие изотермы характерны для мезопористых силикатных материалов со структурой MCM-41. Изотерма адсорбции на образце, полученном при количестве тетраэтоксисилана  $0.0015 \text{ моль}$ , имеет более широкую петлю гистерезиса, материал содержит микро- и мезопоры.

На основании текстурных характеристик сорбентов Хроматон N-AW +  $\text{SiO}_2(\text{HCl})$ , полученных золь-гель методом в условиях кислотного катализа (HCl) с различным количеством тетраэтоксисилана (табл. 1), установлено, что при уменьшении количества тетраэтоксисилана происходит снижение удельной площади поверхности и объема пор, при этом размер пор изменяется незначительно.

Образцы, синтезированные в условиях щелочного катализа одновременным смешением компонентов и добавлением тетраэтоксисилана порциями через равные промежутки времени (метод Штобера), имеют более крупные поры ( $13 - 15 \text{ нм}$ ) по сравнению с образцами, синтезированными в кислой среде (табл. 2). Изотермы адсорбции, полученные на данных материалах (рис. 2), относятся к IV типу [17, 18], петли гистерезиса не выходят на плато при относительных давлениях, близких к давлению насыщенного пара, относятся к типу H3 и характерны для материалов, состоящих из агрегатов со щелевидными порами.

Установлена прямолинейная зависимость удельной площади поверхности от количества тетраэтоксисилана (рис. 3) при синтезе сорбентов на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW в кислой и щелочной среде с использованием цетилтриметиламмоний бромида в качестве темплата, что позволяет получать материалы с требуемой удельной площадью поверхности и пористостью.

На снимках исходного носителя Хроматон N-AW, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4), отчетливо видны остатки диато-

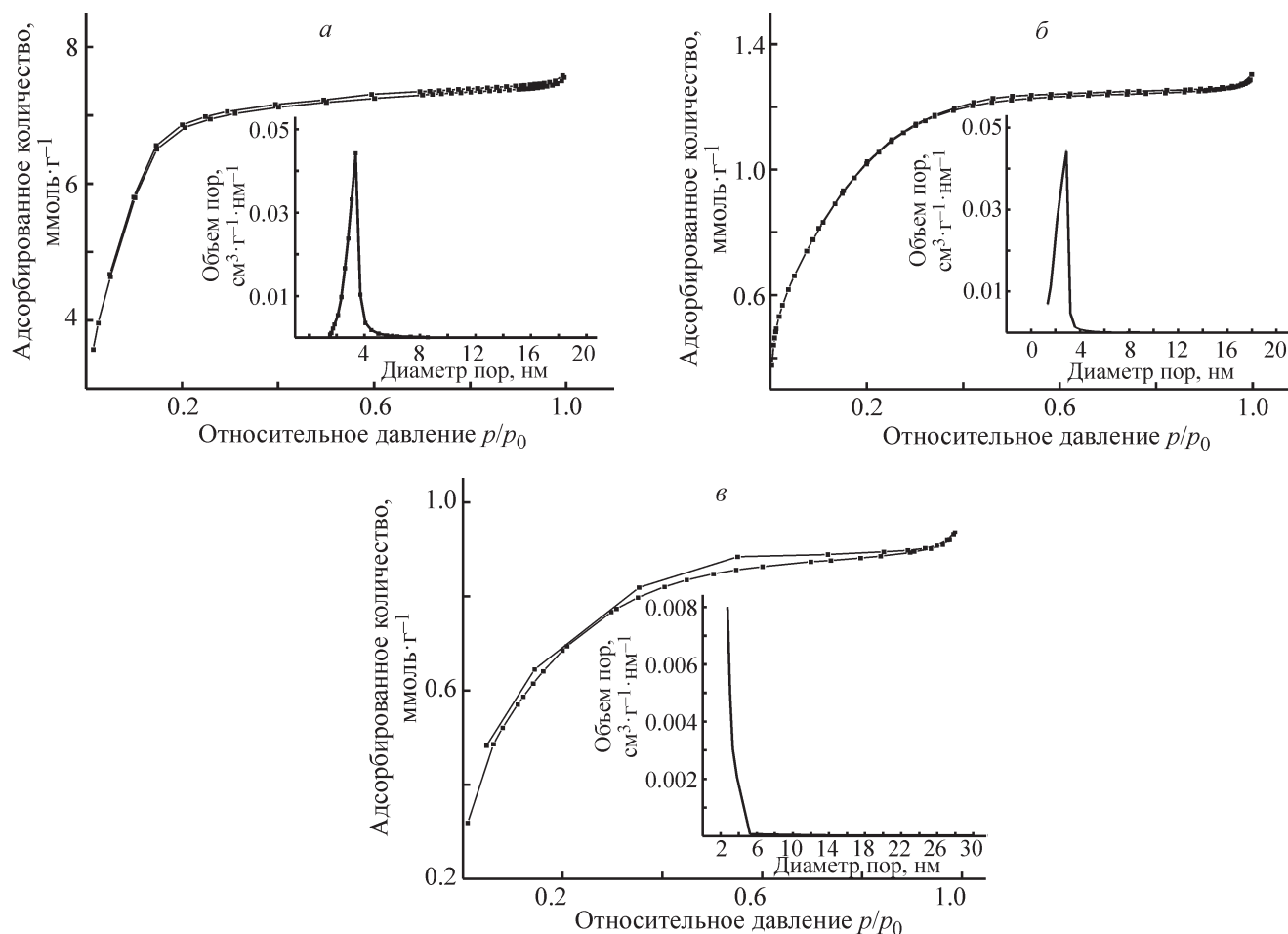


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам на образцах Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, полученных в кислой среде с различным количеством тетраэтоксисилана: а — 0.04, б — 0.003, в — 0.0015 моль.

мий. После формирования слоя силикагеля четкие контуры диатомий пропадают, поверхность носителя Хроматон N-AW покрывается слоем SiO<sub>2</sub>. При синтезе SiO<sub>2</sub> в щелочной среде частицы силикагеля образуются уже через 20 мин после добавления раствора тетраэтоксисилана и адсорбируются на поверхности носителя. В кислой среде формируется прозрачный

пленкообразующий раствор в течение 24 ч, который равномерно наносится на поверхность носителя Хроматон N-AW.

Число силанольных ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) групп мезопористых сорбентов зависит от условий синтеза данных материалов и по разным источникам [8, 17] изменяется в пределах 0.8–7.0 групп/нм<sup>2</sup>. Количество сорбиру-

Таблица 1

Текстульные характеристики сорбентов, синтезированных в кислой среде (pH 2), с различным количеством тетраэтоксисилана

Образец	Количество тетраэтоксисилана, моль	Толщина слоя SiO <sub>2</sub> , мкм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Средний размер пор, нм	Константа уравнения БЭТ	Емкость монослоя, ммоль·г <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	—	—	1023	0.27	2.1	219	10.49
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub>	0.03	7.0	622	0.17	2.5	201	6.38
	0.006	1.4	165	0.06	2.5	56	1.69
	0.003	0.6	87	0.05	2.6	45	0.89
	0.0015	0.3	54	0.03	2.5	93	0.56

Таблица 2

Текстурные характеристики сорбентов, синтезированных в щелочной среде (pH 10), с различным количеством тетраэтоксисилана

–Образец	Количество тетраэтоксисилана, моль	Толщина слоя SiO <sub>2</sub> , мкм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Средний размер пор, нм	Константа уравнения БЭТ	Емкость монослоя, ммоль·г <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub> (метод Штобера)	0.03	—	324	0.91	10.1	94	3.32
Хроматон	0.02	0.7	89	0.34	12.4	100	0.96
N-AW + SiO <sub>2</sub> (метод Штобера)	0.03	1.8	133	0.52	13.4	91	1.36
	0.04	2.1	154	0.52	12.6	84	1.58
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub>	0.03	1.1	110	0.51	15.5	126	1.13

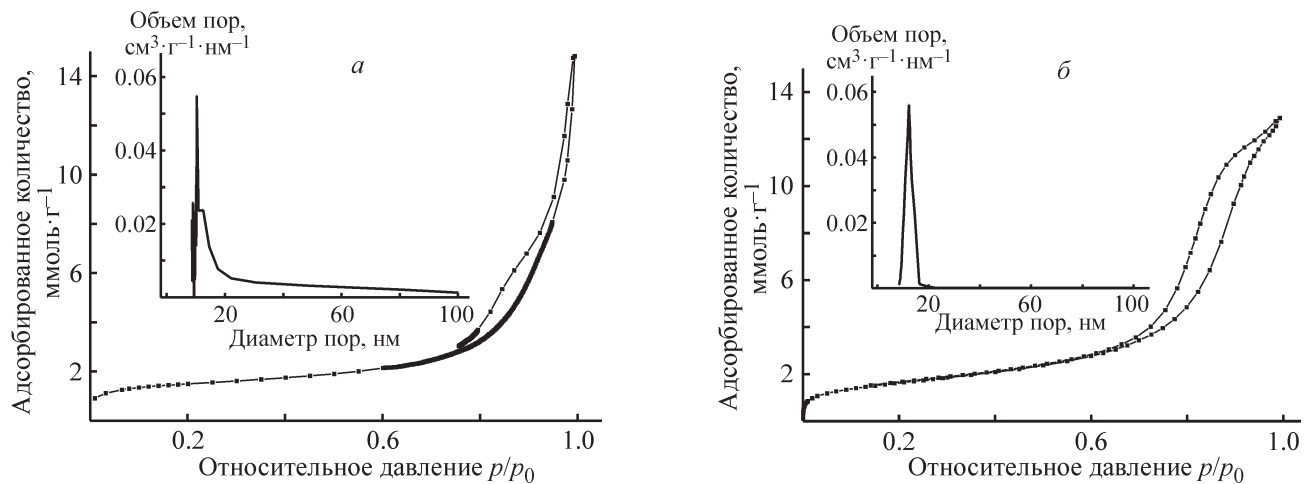


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам на образцах Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, полученных при 0.03 моль тетраэтоксисилана в щелочной среде одновременно смешением компонентов (а), методом Штобера (б).

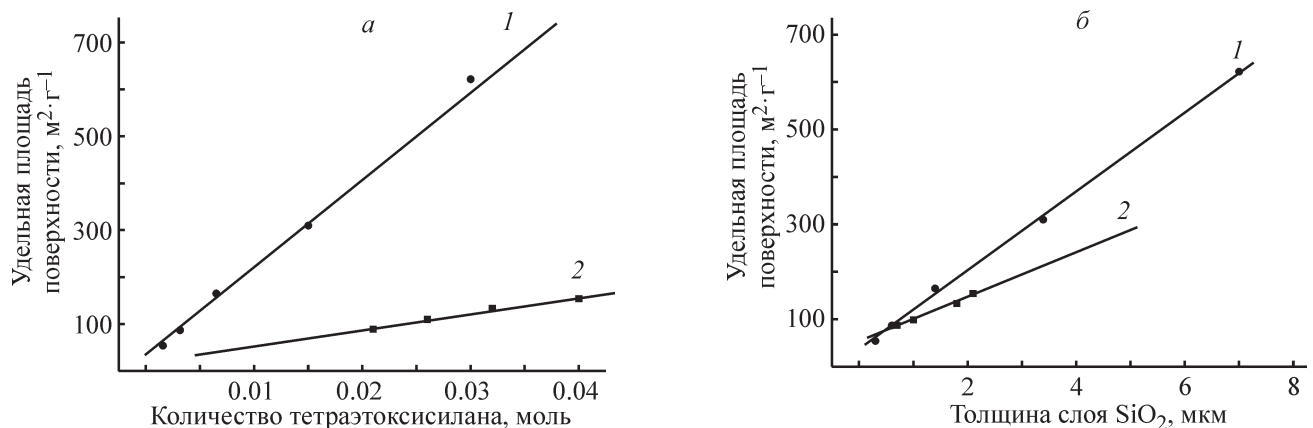


Рис. 3. Зависимость удельной площади поверхности от количества тетраэтоксисилана (а) и толщины слоя SiO<sub>2</sub> (б) при синтезе сорбентов на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW в кислой среде (1), в щелочной среде методом Штобера (2).

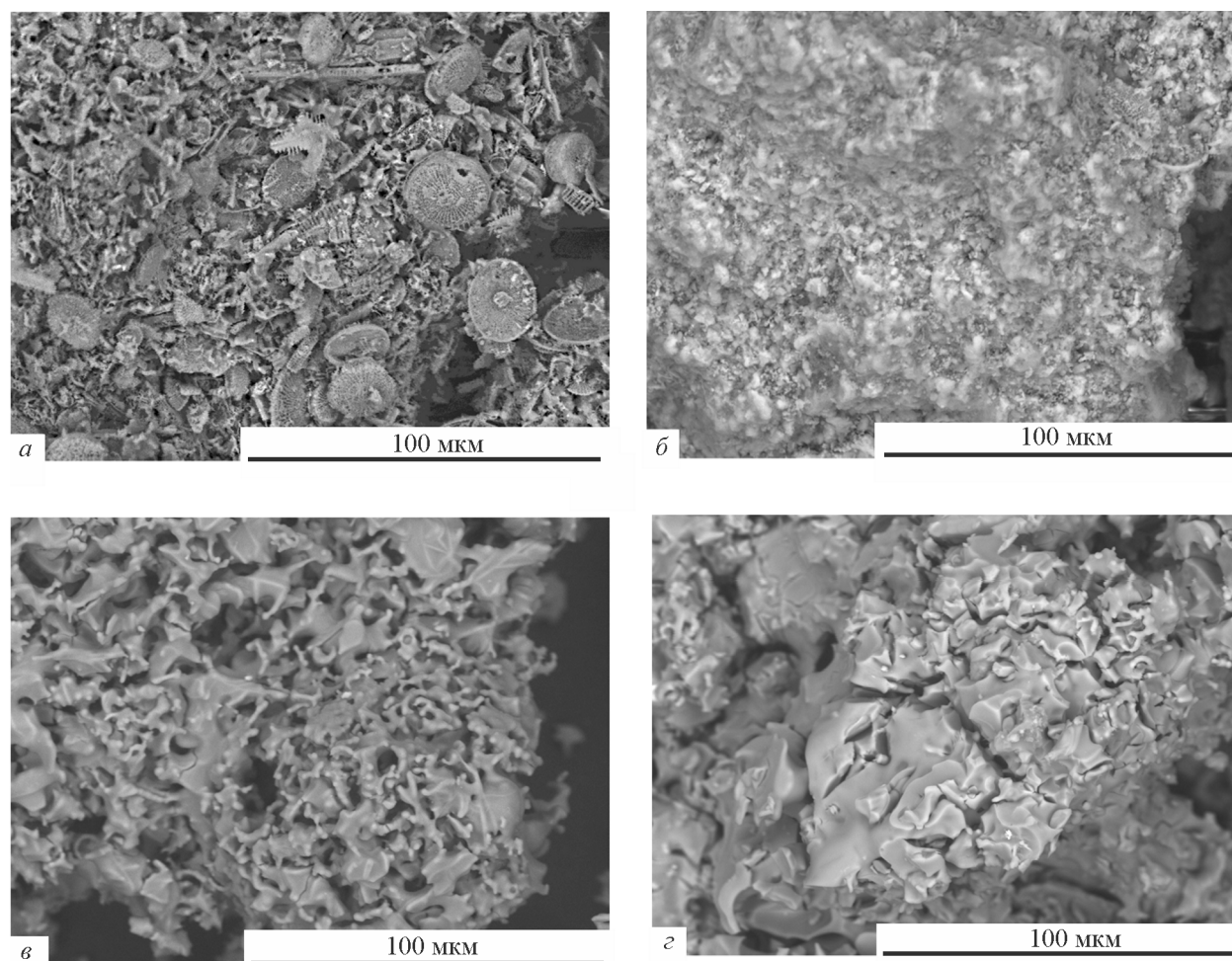


Рис. 4. Результаты растровой электронной микроскопии поверхности исходного носителя Хроматон N-AW (*a*) и сорбентов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, полученных в щелочной среде методом Штобера с количеством тетраэтоксисилана 0.03 моль (*б*), в кислой среде с количеством тетраэтоксисилана 0.0015 моль (*в*), в кислой среде с количеством тетраэтоксисилана 0.006 моль (*г*).

ванной воды и поверхностных гидроксильных групп определяли методом ТГ/ДТА [19]. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о закономерном увеличении числа OH-групп на образцах с большей

удельной площадью поверхности, количество физически сорбированной воды уменьшается, что связано с уменьшением числа кислотных центров адсорбции Льюиса на поверхности (рис. 5).

Таблица 3

Содержание гидроксильных групп на поверхности сорбентов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с различным количеством тетраэтоксисилана: *a* — 0.0015, *б* — 0.003, *в* — 0.006, *г* — 0.03 моль — в кислой среде (1), в щелочной среде методом Штобера (2), по данным термогравиметрического анализа

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Содержание физически сорбированной воды			Содержание гидроксильных групп		
		потеря массы H <sub>2</sub> O, %	количество адсорбированной воды, ммоль·г <sup>-1</sup>	число молекул воды, групп/нм <sup>2</sup>	потеря массы OH, %	количество групп OH, ммоль·г <sup>-1</sup>	число групп OH, групп/нм <sup>2</sup>
1a	54	0.30	0.17	1.86	0.25	0.28	3.10
1б	87	0.28	0.16	1.08	0.32	0.36	2.46
1в	165	0.23	0.13	0.47	0.52	0.58	2.11
2г	133	0.19	0.11	0.48	0.38	0.42	1.91

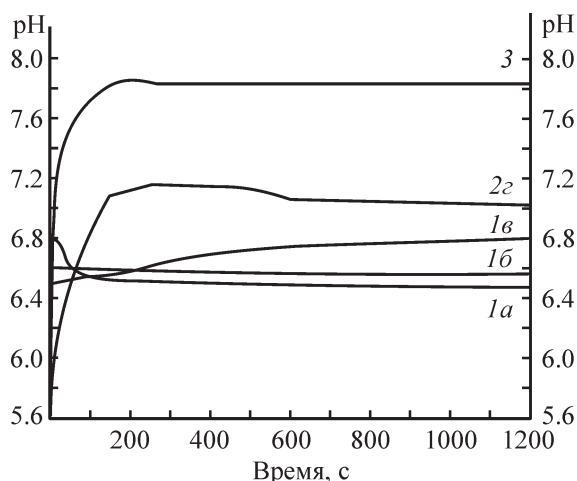


Рис. 5. Изменение pH водных суспензий во времени исходного носителя Хроматон N-AW (3) и сорбентов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с различным количеством тетраэтоксисилана: а — 0.0015, б — 0.003, в — 0.006, г — 0.03 моль — в кислой среде (1), в щелочной среде методом Штобера (2).

Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности исходного носителя Хроматон N-AW методом pH-метрии полностью совпадают с литературными данными [17], в частности, кислотная обработка приводит к блокированию основных центров твердого носителя и способствует формированию поверхности слабощелочного характера с рН<sub>иис</sub> 7.8.

В начальный момент времени контакта образца Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>OH, 0.03, метод Штобера) с водой значение pH водной суспензии увеличивается (рис. 5, кривая 2г), что свидетельствует о преобладании на поверхности данного сорбента центров основного типа, в качестве которых выступают атомы кислорода силоксановых связей — основные центры Льюиса. Значение рН<sub>иис</sub> 7, что позволяет использовать данный сорбент для разделения соединений, имеющих кислотный, основной и нейтральный характер, а при дальнейшем его модифицировании способствует с большей точностью оценить вклады модифицирующих добавок в процессы адсорбции и разделения.

Результаты pH-метрических исследований образцов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с использованием HCl (рис. 5, кривые 1а–1г), свидетельствуют о слабокислотном характере поверхности сорбентов. В начальный момент времени контакта образца с водой значение pH водной суспензии Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.0015) уменьшается (рис. 5, кривая 1а), что свидетельствует о преобладании на поверхности исследуемого сорбента кислотных центров Льюиса, в качестве которых выступают атомы кремния, а также кислотных центров Бренстеда — свободных гидроксильных групп. Для образцов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.003) и Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.006) (рис. 5, кривые 1б, 1в) не наблюдается скачкообразных изменений pH среды, что

Таблица 4

Термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на сорбентах Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с различным количеством тетраэтоксисилана: а — 0.0015, б — 0.003, в — 0.006, г — 0.03 моль — в кислой среде (1), в щелочной среде методом Штобера (2)

Адсорбат	Удельный удерживаемый объем при 150°C, мл·г <sup>-1</sup>				Теплота адсорбции, кДж·моль <sup>-1</sup>				Изменение энтропии адсорбции, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>			
	1а	1б	1в	2г	1а	1б	1в	2г	1а	1б	1в	2г
Гексан	7	7	31	4	63	52	42	38	175	156	122	128
Гептан	12	15	63	8	65	57	46	44	173	160	125	135
Нонан	27	68	222	26	60	64	49	53	153	164	120	147
Бензол	10	12	32	6	80	54	34	44	202	155	102	139
Толуол	18	28	80	12	81	67	37	50	206	180	102	147
Нитропропан-1	10	13	36	31	96	55	42	65	248	158	120	174
Метанол	7	8	21	8	87	74	46	36	231	205	127	117
Этанол	17	16	47	16	89	77	49	55	234	207	136	155
Ацетон	33	46	112	24	88	74	54	52	290	194	130	146
Бутанон-2	68	54	227	56	96	68	58	44	244	175	143	118
Гептен-1	12	18	59	13	92	53	38	43	237	151	106	130

Таблица 5

Вклад дисперсионных и специфических взаимодействий в дифференциальную мольную теплоту адсорбции на сорбентах Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с различным количеством тетраэтоксисилана: *a* — 0.0015, *б* — 0.003, *в* — 0.006, *г* — 0.03 моль — в кислой среде (1), в щелочной среде методом Штобера (2)

Сорбент	Теплота дисперсионных взаимодействий, кДж·моль <sup>-1</sup>				Теплота специфических взаимодействий, кДж·моль <sup>-1</sup>			
	бензол	этанол	бутанон-2	нитропропан-1	бензол	этанол	бутанон-2	нитропропан-1
1а	48	48	39	52	32	41	57	44
1б	50	38	41	42	4	39	27	13
1в	34	28	31	32	0	21	27	10
2г	36	20	28	26	8	35	16	39

говорит о присутствии как основных, так и кислотных центров. Значения рН<sub>ИИС</sub> для образцов, полученных с использованием HCl, изменяются в интервале 6.5–6.8 при увеличении количества тетраэтоксисилана от 0.0015 до 0.006 моль [20, 21].

Результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений на синтезированных сорбентах, полученных из графических зависимостей логарифмов констант Генри от обратной температуры (табл. 4), свидетельствуют об уменьшении дифференциально-мольных теплот адсорбции и энтропии адсорбции с увеличением толщины слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности сорбентов Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl). При адсорбции соединений, обладающих электронодонорными свойствами, таких как кетоны, спирты, алкены, ароматические и нитросоединения, максимальные значения теплот адсорбции наблюдаются на сорбенте Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.0015), что согласуется с результатами рН-метрии, указывающими на преобладание кислотных центров на его поверхности. Максимальные значения теплот адсорбции алканов на сорбенте Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.0015) объясняются увеличением теплоты дисперсионных взаимодействий при адсорбции в микропорах (рис. 1, в).

Кроме центров адсорбции на разделение и удержание органических соединений существенное влияние оказывают диффузионные процессы, в частности, с увеличением толщины слоя силикагеля возрастает диффузия массообмена, что приводит к уменьшению изменения абсолютных величин энтропии тестовых соединений.

Величины теплот адсорбции соединений с близкими значениями температур кипения, например, неполярного гексана и полярного метанола на сорбенте Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.0015) с толщиной слоя SiO<sub>2</sub> 0.3 мкм существенно различаются. Теплота адсорбции метанола превышает значение теплоты

адсорбции гексана на 24 кДж·моль<sup>-1</sup>, а на сорбенте Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.006) с толщиной слоя 1.4 мкм теплоты адсорбции данных соединений имеют близкие значения — 42 и 46 кДж·моль<sup>-1</sup>, что свидетельствует об уменьшении полярности сорбентов с увеличением толщины слоя SiO<sub>2</sub> на поверхности носителя Хроматон N-AW.

Вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую теплоту адсорбции на полученных поверхностно-пористых материалах (табл. 5) оценивали методом Донга [22, 23]. Соотношение специфических и неспецифических видов взаимодействий сорбат–сорбент зависит не только от полярности и поляризуемости, но и от толщины поверхностного слоя SiO<sub>2</sub>. Так, для насыщенных углеводородов (алканов) определяющими являются дисперсионные межмолекулярные взаимодействия, энергия которых зависит прежде всего от поляризуемости сорбатов. Более сильное по сравнению с алканами хроматографическое удерживание ароматических соединений, спиртов, кетонов обусловлено дополнительными к дисперсионным специфическими взаимодействиями. Разность теплот адсорбции тестового адсорбата и алкана с равным числом атомов углерода характеризует энергию специфических взаимодействий. Следует отметить, что в целом доля специфической теплоты адсорбции с увеличением количества тетраэтоксисилана (в расчете на 1 г носителя Хроматон N-AW при синтезе сорбентов) уменьшается. Данная зависимость проявляется для всех использованных тестовых соединений, характеризующих π-взаимодействия (бензол), образование водородных связей с электронодонорными функциональными группами (этанол), а также специфических межмолекулярных взаимодействий за счет донорно-акцепторного комплексообразования (бутанон-2, нитрометан). Максимальный вклад специфических взаимодействий наблюдается на сорбенте Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.0015), что может



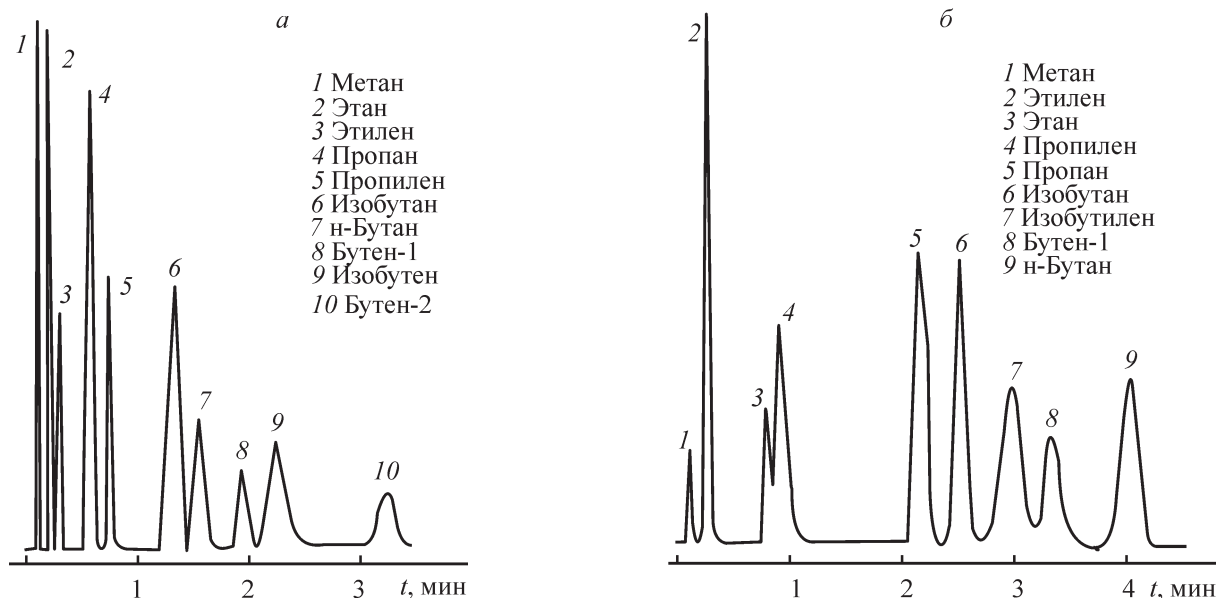


Рис. 6. Хроматограммы разделения смеси легких углеводородов на сорбентах Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>, синтезированных с количеством тетраэтоксисилана 0.03 моль в кислой среде, режим программирования температуры 80–120°C, скорость нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup> (а), в щелочной среде методом Штобера, режим программирования температуры 30–60°C, скорость нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup> (б).

быть обусловлено преобладанием кислотных центров Льюиса на его поверхности (рис. 5, кривая 1а). При этом больший вклад дисперсионных неспецифических взаимодействий связан с увеличением адсорбции в микропорах (рис. 1, в), а также за счет межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз диоксида кремния и носителя Хроматон N-AW в процессе газохроматографического разделения и адсорбции.

При разделении смеси легких углеводородов на колонке с сорбентом Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>OH, 0.03, метод Штобера) (рис. б) компоненты выходят в порядке увеличения их температур кипения, а на колонке с сорбентом Хроматон N-AW + SiO<sub>2</sub>(HCl, 0.03) молекулы алкенов удерживаются сильнее соответствующих алканов, что согласуется с результатами исследования теплоты адсорбции и рН-метрии.

Полученные данные подтверждают, что с увеличением количества тетраэтоксисилана от 0.0015 до 0.006 моль при синтезе сорбентов происходит уменьшение количества электронодонорных центров адсорбции, в качестве которых выступают поверхностные гидроксильные группы, при этом количество электроноакцепторных центров возрастает.

### Выводы

В результате формирования мезопористого слоя SiO<sub>2</sub> золь-гель методом на поверхности диатомитового носителя Хроматон N-AW в кислой среде синтезиро-

ваны образцы с размерами пор 2–4, в щелочной — 13–16 нм. С увеличением количества тетраэтоксисилана линейно возрастает толщина мезопористого слоя и удельная площадь поверхности полученных материалов, происходит уменьшение полярности синтезированных сорбентов и специфической теплоты адсорбции по отношению к тестовым соединениям.

Проведенные исследования дают возможность получать сорбенты с требуемой удельной площадью поверхности, толщиной активного слоя и с заданными адсорбционными свойствами.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 721-2020-0037.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Фаустова Жанна Владимировна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6751-6568>

Матвеева Татьяна Николаевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5240-3248>

Слижов Юрий Геннадьевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7107>

## Список литературы

- [1] Гуськов В. Ю., Сухарева Д. А., Салихова Г. Р., Карпов С. И., Кудашева Ф. Х., Roessner F., Borodina E. V. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированных адсорбентах MCM-41 // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1218–1222. <https://doi.org/10.7868/S0044453717070147> [Gus'kov V. Yu., Sukhareva D. A., Salikhova G. R., Karpov S. I., Kudasheva F. Kh., Roessner F., Borodina E. V. Thermodynamic characteristics of the adsorption of organic molecules on modified MCM-41 adsorbents // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. N 7. P. 1319–1323. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070135>].
- [2] Парфенюк Е. В., Долинина Е. С., Романова Н. С., Власенкова М. И. Модифицированные мезопористые диоксиды кремния как носители антикоагулянта варфарин: влияние химической природы матрицы, температуры и pH среды на адсорбционные свойства диоксидов кремния // Перспектив. материалы. 2015. № 11. С. 45–55.
- [3] Ноздрюхин Д. В., Беседина Н. А., Синдеева О. А., Ефимова О. И., Чернышев В. С., Бабёнышев А. В., Рудаковская П. Г., Горин Д. А., Яценюк А. М. Наноструктурированные микросферы типа ядро-оболочка для усиления комбинационного рассеяния // Прикл. фотоника. 2019. Т. 6. № 3–4. С. 184–192. <https://doi.org/10.24411/2308-6920-2019-16137>
- [4] Земцова Е. Г., Арбенин А. Ю., Пономарева А. Н., Смирнов В. М. Синтез наночастиц магнетита в порах мезопористого кремнезема MCM-41 и исследование их магнитных свойств // ЖОХ. 2018. Т. 88. N 10. С. 1732–1734. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100256> [Zemtsova E. G., Arbenin A. Y., Ponomareva A. N., Smirnov V. M. Synthesis of magnetite nanoparticles in pores of mesoporous silica MSM-41 and study of their magnetic properties // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. N 10. P. 2216–2218. <https://doi.org/10.1134/S1070363218100328>].
- [5] Синяева Л. А., Беланова Н. А., Карпов С. И., Селеменев В. Ф., Roessner F. Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами в динамических условиях // ЖАХ. 2018. Т. 73. № 9. С. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S0044450218090141> [Sinyayeva L. A., Belanova N. A., Karpov S. I., Selemenov V. F., Roessner F. Adsorption preconcentration of phosphatidylcholine on nanostructured mesoporous materials under dynamic conditions // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. N 9. P. 847–854. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090149>].
- [6] Iapichella J., Meneses J. M., Beurroies I. Pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption // Micropor. Mesopor. Mater. 2007. V. 102. N 1–3. P. 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.026>
- [7] Березкин В. Г., Никитина Н. С. Поверхностно-слоистые сорбенты в газовой хроматографии // Успехи химии. 1971. № 5. С. 927–942.
- [8] Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. С. 36–56.
- [9] Патрушев Ю. В., Сидельников В. Н., Ковалев М. К., Мельгунов М. С. Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе регулярной структуры мезопористого материала // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1355–1358 [Patrushev Yu. V., Sidelnikov V. N., Kovalev M. K., Melgunov M. S. A capillary gas chromatographic column with a porous layer based on a mesoporous // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1202–1205. <https://doi.org/10.1134/S0036024408070261>].
- [10] Patrushev Yu. V., Sidelnikov V. N. The properties of capillary columns with silica organic-inorganic MCM-41 type porous layer stationary phase // J. Chromatog. A. 2014. V. 1351. P. 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.042>
- [11] Masalov V. M., Sukhinina N. S., Emelchenko G. A. Nanostructure of silica particles obtained by multistage Shober-Fink-Bohn method // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. № 4. С. 373–384.
- [12] Zhang H., Wu J., Zhou L., Zhang D., Qi L. Facile synthesis of monodisperse microspheres and gigantic hollow shells of mesoporous silica in mixed water-ethanol solvents // Langmuir. 2007. V. 23. P. 1107–1113. <https://doi.org/10.1021/la062542l>
- [13] Козлова С. А., Парфенов В. А., Тарасова Л. С., Кирик С. Д. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала MCM-41 в результате постсинтетической активации // Журн. СФУ. Сер. Химия. 2008. Т. 1. № 4. С. 376–388.
- [14] Faustova Z., Matveeva T., Slizhov Y. Effect of carrier properties on surface characteristics of sorbents modified with acetylacetonates Ni (II), Cu (II) // AIP Conf. Proceedings Proceedings of the XIV Int. Conf. of Students and Young Scientists. 2017. P. 020010-1–020010-7. <https://doi.org/10.1063/1.5009835>
- [15] Скворцова Л. Н., Чухломнина Л. Н., Минакова Т. С., Шерстобоева М. В. Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металло-керамических композитов // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 8. С. 1014–1019 [Skvortsova L. N., Chukhlomina L. N., Minakova T. S., Sherstoboeva M. V. Investigation of acid-base and sorption properties of surface of metal-ceramic composites // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 8. P. 1246–1251. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080092>].

- [16] *Ek S., Root A., Peussa M., Niinisto L.* Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H MAS NMR}$  results // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 379. P. 201–212. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00618-9)
- [17] *Лисичкин Г. В.* Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. С. 38–56.
- [18] *Ланин С. Н., Банных А. А., Власенко Е. В., Виноградов А. Е., Ланина К. С., Легачев С. М.* Адсорбционные свойства оксида алюминия, модифицированного наночастицами Co и CoO // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 3. С. 247–254. <https://doi.org/10.7868/S0044185617030159> [*Lanin S. N., Bannykh A. A., Vlasenko E. V., Vinogradov A. E., Lanina K. S., Levachev S. M.* Adsorption properties of aluminum oxide modified with Co and CoO particles // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. N 3. P. 408–415. <https://doi.org/10.1134/S2070205117030145>].
- [19] *Zhuravlev L. T.* The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. V. 173. P. 1–38. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(00)00556-2)
- [20] *Ek S., Root A., Peussa M.* Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H MAS NMR}$  results // *Thermochim. Acta*. 2001. V. 379. P. 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00618-9)
- [21] *Thommes M., Koehn R., Froeba M.* Characterization of mesoporous solids: Pore condensation and sorption hysteresis phenomena in mesoporous molecular sieves // *Surf. Sci. Catal.* 2002. V. 142. P. 1695–1701. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(02\)80342-1](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(02)80342-1)
- [22] *Белякова Л. Д., Буряк А. К., Ларионов О. Г.* Хроматография — метод исследования химии поверхности и процессов на межфазных границах // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 6. С. 551–574. <https://doi.org/10.7868/S0044185613060028> [*Belyakova L. D., Buryak A. K., Larionov O. G.* Chromatography: Method of investigation of surface chemistry and interface processes // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. N 6. P. 605–626. <https://doi.org/10.1134/S2070205113060026>].
- [23] *Сухарева Д. А., Гуськов В. Ю., Карпов С. И., Кудашева Ф. Х., Roessner F., Бородина Е. В.* Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента MCM-41 по данным газовой хроматографии // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 2. С. 285–289. <https://doi.org/10.7868/S0044453716020291> [*Sukhareva D. A., Gus'kov V. Yu., Karpov S. I., Kudasheva F. Kh., Roessner F., Borodina E. V.* Polarity of an MCM-41 Adsorbent surface modified with methyl and phenyl groups based on data from gas chromatography // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 2. P. 470–474. <https://doi.org/10.1134/S0036024416020291>].