



УДК 543.544

Оценка однородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов по данным обращённой газовой хроматографии

Сухарева Д.А.¹, Гуськов В.Ю.¹, Кудашева Ф.Х.¹,
Карпов С.И.², Roessner F.³

¹ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа

²ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, Воронеж

³Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 25.10.2015 г.

Методом обращенной газовой хроматографии проведена оценка однородности поверхности высокоупорядоченного силикагеля МСМ-41 и его модифицированных метильными и фенильными группами аналогов. В качестве тест-сорбатов использовались н-гексан и н-бутанол. Из значений удельных удерживаемых объемов методом конденсационной аппроксимации были рассчитаны функции неоднородности для трех изучаемых сорбентов. Функция неоднородности по гексану для исходного МСМ-41 равна нулю, что свидетельствует о геометрической однородности данного сорбента. Установлено, что в результате метилирования однородная структура МСМ-41 практически не нарушается, а после модифицирования фенильными группами поверхность становится более неоднородной.

Ключевые слова: высокоупорядоченный мезопористый сорбент, адсорбция, удельный удерживаемый объем, функция неоднородности, МСМ-41

Evaluation of the sorbent surface homogeneity of mesoporous MCM-41 and its modified analogues by inverse gas chromatography

Sukhareva D.A.¹, Guskov V. Yu.¹, Kudasheva F.K.¹,
Karpov S.I.², Roessner F.³

¹Bashkir State University, Ufa

²Voronezh State University, Voronezh

³Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Inverse gas chromatography is one of the most informative methods to study the surface heterogeneity. This method allows to calculate the values of a distribution function of adsorption energy from an experimental data (the heterogeneity function, $\chi(\epsilon)$). The asymptotically correct condensation approximation method is the most accessible practical way of calculating $\chi(\epsilon)$ from the values of the specific retention volumes. It is based on the description of the local adsorption isotherm through condensation isotherm. Today the heterogeneity functions studied for a wide range of solids by the method of inverse gas chromatography. However, data about of the heterogeneity functions of adsorbents such as MCM-41 are absent. In the present work, the heterogeneity functions of surface of the original MCM-41 and its modified analogues has been investigated by the method of inverse gas chromatography.

From the experimentally obtained values of the specific retention volumes for two test-sorbates (n-hexane and n-butanol) at the original MCM-41 and modified with methyl and phenyl groups, MMet and

MDC respectively, a distribution function of adsorption energy (χ and χ_2) has been calculated. Using adsorbents that capable of nonspecific (n-hexane) and specific (n-butanol) interactions allows to differentiate of sorption sites and to distinguish geometric and chemical heterogeneity of the sorbents surface.

The occurrence of the heterogeneity function in the case of measurements with n-butanol and its deficiency in the case of measurements with n-hexane for MCM-41 sorbent has been found out. This implies that the chemical energy heterogeneity is characterized for the MCM-41 because of the charges with different energies on the surface presence. At the same time the geometric surface heterogeneity as the occurrence differing surface topography for the MCM-41 sorbent is absents. It has been found that its homogeneous structure slightly damaged as result grafting trimethylsilane to the surface of MCM-41, and after modification of the surface MCM-41 by phenyl groups its becomes unhomogeneous.

Keywords: highly ordered silica, adsorption, specific retention volume, functions of heterogeneity, MCM-41

Введение

Поверхность большинства сорбентов неоднородна по своей структуре. Это приводит к отсутствию воспроизводимости сорбционных характеристик между различными партиями сорбентов и плохой кинетики массообмена. Представляет интерес создание сорбентов с однородным распределением сорбционных центров по поверхности, что позволит табулировать их сорбционные характеристики. В связи с этим одним из перспективных материалов является МСМ-41 (Mobil Composition of Matter). В основу методики синтеза МСМ-41 положена способность некоторых ПАВ собираться в цилиндры, а затем образовывать мицеллярные структуры с гексагональной симметрией. Твердая структура силикатов формируется на поверхности темплатов. В дальнейшем структуроопределяющие поверхностно активные вещества удаляются при нагревании материала до 540°C [1,2]. Полученный сорбент характеризуется упорядоченным поровым пространством [3,4]. Наличие поверхностных силанольных групп и обусловленные этим гидрофильные свойства таких адсорбентов значительно ограничивают использования силикагелей. Модифицирование поверхности различными неполярными группами позволяет расширить круг возможного применения подобных материалов [5]. Поэтому актуальной задачей является разработка способов модифицирования, способствующих снижению полярности (средства к полярным молекулам растворителей, компонентам подвижных фаз). При этом отмеченные неоднократно преимущества МСМ-41 в сорбционных свойствах [6-7], обусловленных упорядоченностью мезопористого пространства, должны сопровождаться сохранением структуры сорбента в процессе модификации с однородным (квазигомогенным) распределением сорбционных центров по поверхности.

Для оценки функции неоднородности поверхности твёрдых тел широкое распространение получил метод обращённой газовой хроматографии. На сегодняшний день методом обращённой газовой хроматографии изучена неоднородность поверхности широкого спектра сорбентов и других твёрдых тел, от активных углей [8] до непористых стёкол [9]. Имеется ряд монографий и обзоров метода [8, 10-11]. Однако в литературе отсутствуют публикации, посвящённые изучению энергетической неоднородности адсорбционных центров для материалов типа МСМ-41. Поэтому целью работы было изучение функций неоднородности поверхности исходного МСМ-41 и его модифицированных метильными и фенильными группами аналогов.

Теоретическая часть

Функцию распределения энергии адсорбции (функцию неоднородности, $\chi(\epsilon)$) можно выразить следующим уравнением [12-13]:

$$\int_{\Omega} \chi(\epsilon) d\epsilon = 1 \quad (1)$$

Изотерма адсорбции может быть связана с функцией неоднородности как:

$$u(T, p) = \int_{\Omega} \theta(\epsilon, T, p) \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (2)$$

где $\theta(T, p)$ – функция изотермы адсорбции, $\theta(\epsilon, T, p)$ – функция локальной изотермы адсорбции на гомогенном участке поверхности; ϵ , T , p – энергия адсорбции, температура и давление соответственно. Суть уравнения (2) заключается в том, что изотерму адсорбции можно представить в виде набора локальных изотерм адсорбции на центрах с различной энергией. Если на всей поверхности активные центры имеют одинаковый потенциал, то $\theta(\epsilon, T, p)$ переходит в $\theta(T, p)$. Необходимым допущением при использовании уравнений (1) и (2) для расчёта функции неоднородности является распределение адсорбционных центров на поверхности в виде кластеров с одинаковой энергией [12].

Наиболее распространённым практическим способом вычисления $\chi(\epsilon)$ из уравнения (2) является метод асимптотически корректной конденсационной аппроксимации [12]. В её основе лежит описание локальной изотермы адсорбции через так называемую конденсационную изотерму:

$$\theta_c(p, \epsilon) = \begin{cases} 0, & p < p_c(T, \epsilon) \\ 1, & p > p_c(T, \epsilon) \end{cases}, \quad (3)$$

где есть так называемое «конденсационное давление» [13]. Если давление ниже конденсационного, то адсорбционный центр свободен, если выше – соответственно, занят молекулой адсорбата. Конечная формула для расчёта функции неоднородности χ выражается как [8]:

$$\chi = \frac{jc^2}{a_m kT} \frac{\partial V_g}{\partial c}, \quad (4)$$

где V_g – удельный удерживаемый объём, см³/г, c – концентрация сорбата в газовой фазе, ммоль/дм³; j – коэффициент Джеймса-Мартина; a_m – ёмкость монослоя, мкмоль/г, k – постоянная Больцмана, Дж* К⁻¹, T – температура, К. Более подробный вывод формулы (4) можно найти в [12].

Для нахождения производной удельного удерживаемого объёма по формуле (4) необходимо изучить зависимость удерживаемого объёма от количества вводимой пробы. Данная зависимость наилучшим образом описывалась следующим уравнением [13]:

$$V_g = A \ln c + B \quad (5)$$

где A и B – константы, вычисляемые при регрессионном анализе.

Тогда производная от удерживаемого объёма становится равна:

$$\frac{dV_g}{dc} = \frac{A}{c}. \quad (6)$$

Выражая (4) через концентрацию сорбата в газовой фазе и подставляя (6) в (4) получаем формулу [14]:

$$\chi = \frac{Ac}{a_m kT} \quad (7)$$

Из полученных значений функции неоднородности рассчитывалась её первая производная по степени заполнения поверхности сорбента (θ) – χ_2 , показывающая зависимость количества адсорбционных центров от количества молекул сорбата, покрывающих поверхность сорбента [15].

$$\chi_2 = \frac{d\chi}{d\theta} \quad (8)$$

Таким образом, представляет интерес применить возможности обращённой газовой хроматографии к исследованию неоднородности поверхности МСМ-41 и его модифицированных аналогов.

Эксперимент

В качестве объекта исследования был взят МСМ-41 (Sued-Chemie, Germany) с удельной поверхностью 1100 м²/г и размером пор порядка 35 Å. Изменение поверхностных и объемных свойств мезопористых материалов возможно при прививке органосиланов, способных блокировать (экранировать) поверхностные силанольные группы. Поэтому была осуществлена прививка триметилхлорсилана (ММет) и дихлорометилфенилсилана (МДС) на неорганическую поверхность МСМ-41 [16].

Изотермы адсорбции-десорбции азота были измерены при температуре жидкого N₂ (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Quadrasorb SI. Удельная поверхность, рассчитанная на основе изотерм БЭТ, для МСМ-41, ММет и МДС составляет 1100, 1075 и 890 м²/г соответственно. Объем пор при этом уменьшается от 1.26 см³/г для МСМ-41 до 0.957 см³/г для ММет и 0.90 см³/г для МДС [17].

Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии в режиме конечной концентрации [8] на хроматографах «Агат» и «Цвет 500М» с детекторами по теплопроводности. В качестве тест-сорбатов использовались: н-гексан, как соединение, взаимодействующее с поверхностью только за счет дисперсионных сил, и н-бутанол, как соединение способное к индукционным, ориентационным и донорно-акцепторным взаимодействиям. Объем вводимой пробы варьировался от 0.02·10⁻⁶ до 30·10⁻⁶ дм³.

Полученные параметры удерживания позволили рассчитать значения удельных удерживаемых объемов. Десорбционные ветви пиков различной высоты накладывались друг на друга, а значения удельных удерживаемых объёмов не зависели от скорости газа-носителя. Это позволяет считать условия эксперимента квазиравновесными [18] и рассчитать функции распределения энергии адсорбции по формулам (4-8).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость удельного удерживаемого объема (V_g) от концентрации сорбата в газовой фазе (c) на изучаемом МСМ-41 для н-гексана и н-бутанола. Кривая для н-бутанола располагается выше, чем для н-гексана. Это свидетельствует о большем количестве адсорбционных центров, с которыми взаимодействует н-бутанол за счет специфических межмолекулярных

взаимодействий гидроксильных групп сорбата с силанольными группами на поверхности МСМ-41. Молекула н-гексана способна взаимодействовать с поверхностью только за счет энергии дисперсионных взаимодействий, которые зависят от геометрического строения адсорбционного центра.

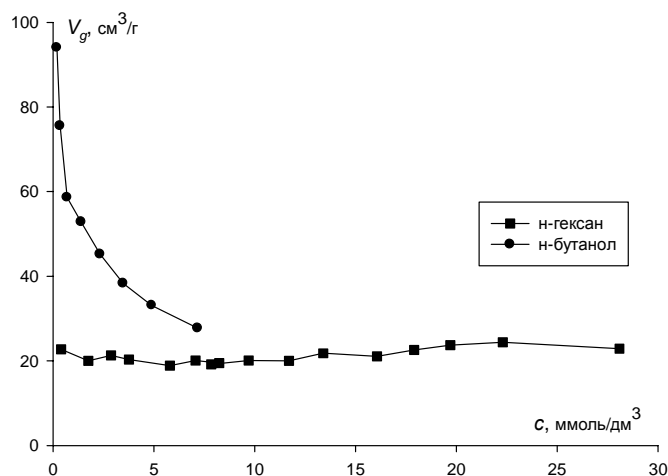


Рис. 1. Зависимость удельного удерживаемого объема (V_g) от концентрации сорбата в газовой фазе при адсорбции на МСМ-41

В случае адсорбции н-гексана производная удерживаемого объема по концентрации равна нулю (рис. 1). Это означает, что функция неоднородности по н-гексану, согласно уравнению (4), равна к нулю, то есть, на поверхности существуют адсорбционные центры только с одной величиной энергии адсорбции.

Наличие функции неоднородности в случае измерений по н-бутанолу свидетельствуют о том, что для МСМ-41 энергетическая неоднородность поверхности характерна лишь в виде химической составляющей, вызываемой присутствием на поверхности зарядов с различной энергией [8]. В то же время, равенство нулю такой функции в случае измерений по н-гексану показывает, что геометрическая неоднородность поверхности как наличие различающейся топографии поверхности для сорбента МСМ-41 отсутствует.

В случае с ММет по тест-сорбату н-гексану наблюдалась зависимость удерживаемого объема от концентрации сорбата в газовой фазе при малых заполнениях пор тест-сорбатом, что, в отличие от МСМ-41, позволило рассчитать функцию неоднородности для данного сорбента. Из рис. 2. видно, что функция неоднородности для ММет меняется только при малых заполнениях пор, т.е. практически не зависит от степени заполнения поверхности сорбента. Функция неоднородности по н-бутанолу для ММет идентична таковой для исходного МСМ-41 (рис. 3.). Это говорит о том, что однородность поверхности при метилировании практически не нарушается.

При прививке диметилфенилсилана на поверхность наблюдается возрастающая зависимость функции неоднородности от степени заполнения как для тест-сорбата н-гексана, так и для н-бутанола, причем для н-гексана эта возрастающая зависимость имеет резкий характер. Это позволяет сделать вывод, что в результате модифицирования диметилфенилсиланом на поверхности адсорбента можно дифференцировать большое количество адсорбционных центров с различной энергией адсорбции. Данный факт свидетельствует о сильном нарушении однородности поверхности сорбента МСМ-41 при модифицировании фенильными группами.

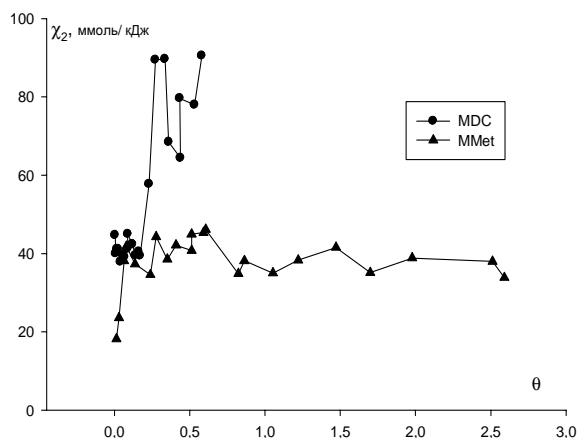


Рис. 2. Зависимость функции неоднородности поверхности от степени заполнения на двух сорбентах MDC и MMet (тест-сорбат – н-гексан)

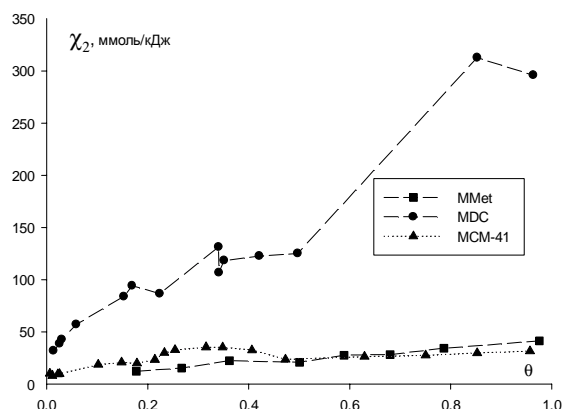


Рис. 3. Зависимость функции неоднородности поверхности от степени заполнения для трех сорбентов MCM-41, MMet и MDC (тест-сорбат - н-бутанол)

Заключение

В ходе исследования методом обращенной газовой хроматографии изучены функции неоднородности для исходного высокоупорядоченного сорбента MCM-41 и его модифицированных метильными и фенильными группами аналогов MMet и MDC, соответственно. Использование адсорбатов, способных к неспецифическим взаимодействиям (гексана), а также участвовать в образовании водородных связей и способного к индукционным и ориентационным взаимодействиям (бутанол) позволяет дифференцировать сорбционные центры и различать геометрическую и химическую неоднородность поверхности сорбента. Равенство нулю функции неоднородности исходного MCM-41 в случае использования н-гексана позволило подтвердить геометрическую однородность мезопористого сорбента MCM-41. В результате прививки триметилсилана к поверхности MCM-41 его однородная структура практически не нарушается, а после модифицирования фенильными группами поверхность становится неоднородной.

Список литературы

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. et al. // *Nature*. 1992. No 359. pp. 710
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. No 114. pp. 10834-10843.
3. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., Volkov V.V. et al. // *Adsorption*. 2011. Vol. 17. No 6. pp. 911-918.
4. Самойлова Е.А., Головин Н.Н., Козлова С.А., Сайкова С.В. и др. // *Вестник КрасГУ. Естественные науки*. 2006. № 2. С. 44-51.
5. Карпов С.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 2. С. 125-140.
6. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F. и др. // *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89, № 12, С. 2278-2284.
7. Карпов С.И., Roessner F., Гульбин С.С., Беланова Н.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125-140.
8. Charmas B., Leboda R. // *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 886. pp. 133-152.
9. Bakaeva V.A., Bakaeva T.I., Pantano C.G. // *J. Chromatogr. A*. 2002. Vol. 969. pp. 153-165.
10. Thielmann F. // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1037. pp. 115-123.

11. Katsanos N.A., Karaiskakis G. *Time-resolved inverse gas chromatography and its applications*. New York, HNB Publishing, 2004. 180 p.
12. Кудашева Ф.Х., Гуськов В.Ю., Валинурова Э.Р. *Адсорбция. Теория и практика*. Уфа, РИЦ БашГУ. 2014. 208 с.
13. Cerefolini G.F., Rudzinski W., // *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. 1997. pp. 1-104.
14. Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. Т. 62 № 6. С. 1346-1349.
15. Gus'kov V.Yu., Ganieva A.G., Kudasheva F.Kh. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 550-554.
16. Карпов С.И., Рёсснер Ф., Селеменев В.Ф., Беланова Н.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1917.
17. Карпов С.И., Беланова Н.А., Крижановская О.О., Недосекина И.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы* 2012. Т. 12. № 5. С. 752-763.
18. Киселёв А.В., Яшин Я.И. *Газо-адсорбционная хроматография*. М.: Наука. 1967. 256 с.

References

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, 1992, No 359, pp. 710.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, No 114, pp. 10834-10843.
3. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., Volkov V.V. et al., *Adsorption*, 2011, Vol. 17, No 6, pp. 911-918.
4. Samoilova E.A., Golovnov N.N., Kozlova S.A., Saikova S.V. et al., *Vestnik KSU. Natural Sciences.*, 2006, No 2, pp. 44-51.
5. Karpov S.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 2. pp. 125-140.
6. Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Roessner F. et al. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2015, Vol. 89, No 12, pp. 2278-2284.
7. Karpov S.I., Roessner F., Gulbin S.S., Belanova N.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 2, pp. 125-140.
8. Charmas B., Leboda R., *J. Chromatogr. A*, 2000, Vol. 886, pp. 133-152.
9. Bakaeva V.A., Bakaeva T.I., Pantano C.G., *J. Chromatogr.*, 2002, Vol. 969, pp. 153-165.
10. Thielmann F., *J. Chromatogr. A*, 2004, Vol. 1037, pp. 115-123.
11. Katsanos N.A., Karaiskakis G. *Time-resolved inverse gas chromatography and its applications*. New York, HNB Publishing, 2004, 180 p.
12. Kudasheva F.H., Guskov V.Yu., Valinurova E.R. *Adsorptsia. Teoria i practica*. Ufa, RIC BSU, 2014, 208 p.
13. Cerefolini G.F., Rudzinski W. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, 1997, pp. 1-104.
14. Guskov V.Yu., Kudasheva F.H., *Russ. Chem. Bull.* 2013, Vol. 62, No. 6, pp. 1346-1349.
15. Gus'kov V.Yu., Ganieva A.G., Kudasheva F.Kh., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 550-554.
16. Karpov S.I., Roessner F. Selemenov V.F., Belanova N.A. et al., *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, Vol. 87. pp. 1888-1894.
17. Karpov S.I., Belanova N.A. Kryzhanovskaya O.O., Nedosekina I.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 752-763.
18. Kiselev A.V., Yashin Y.I. *Gas-adsorption chromatography*. Moscow, Nauka Publ. 1967. 256 p.

Сухарева Дарья Александровна – аспирант 1 года, химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

Гуськов Владимир Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Башкирского государственного университета; тел.: (347) 273-67-21, Уфа

Sukhareva Darya A. – post-graduate student, Bashkir State University, Ufa

Guskov Vladimir Yu. – PhD of Chemistry, Bashkir State University, Ufa, E-mail: guscov@mail.ru

Кудашева Флорида Хусаиновна – д.х.н., проф. Кафедры аналитической химии химического факультета Башкирского государственного университета, Уфа

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел.(473)220-89-32

Рёсснер Франк – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технической химии Университета им. Карла ф. Осецкого, Ольденбург, Германия, тел.: (+49-441)7983355

Kudasheva FloridaK. – professor, Bashkir State University, Ufa, E-mail: KudashevaFKh@mail.ru

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: karsiv@pochta.ru

Roessner Frank - Prof. Dr. Dr. h.c., Chemical Technology II, Institute of Pure and Applied Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oldenburg, Oldenburg, Germany email: frank.roessner@uni-oldenburg.de