



УДК 544.723: 661.183.6

## Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы

Хлуднева А.С.<sup>1</sup>, Карпов С.И.<sup>1</sup>, Рёсснер Ф.<sup>2</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж<sup>2</sup>Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3773

Упорядоченные мезопористые кремнезёмы могут быть использованы как эффективные адсорбенты для выделения и очистки веществ различной полярности. Ранее было показано, что такие материалы способны селективно сорбировать  $\alpha$ -токоферол и  $\beta$ -каротин. Однако для достижения максимальной эффективности процесса необходим выбор оптимальных условий синтеза сорбентов. Множество работ посвящено рассмотрению изменений структурных характеристик в зависимости от условий синтеза. Однако корреляция между этими условиями и сорбционными свойствами практически не изучена. Цель работы - изучение структурных и сорбционных свойств наноструктурированных аналогов SBA-15 при варьировании температуры и источника оксида кремния.

Синтез кремнезёмов осуществляли методом золь-гель синтеза с гидротермальной обработкой в реакционной смеси, включающей коллоидный раствор силиката Ludox HS-40 или тетраэтоксисилан в качестве источника оксида кремния, Pluronic P123, HCl и H<sub>2</sub>O. Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии проведён анализ структуры синтезированных материалов. Методом динамического рассеяния света изучено мицеллообразование триблоксополимера Pluronic P123 в зависимости от температуры.

Влияние температуры на свойства кремнезёмов проявляется, прежде всего, в зависимости мицеллообразования триблоксополимера от указанного параметра. В условиях синтеза из тетраэтоксисилана при температурах выше 21 °С образуются материалы с упорядоченной структурой, т. к. в этих условиях формируется гексагональная фаза шаблона. При этом в случае использования в качестве источника оксида кремния Ludox HS-40 не удалось получить материалы с аналогичной структурой, требуется изменение кислотности среды.

Рассмотрена сорбция в статических условиях  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина синтезированными материалами. Проведено сопоставление сорбционных свойств кремнезёмов с их структурой и природой сорбционных центров. Отмечено, что количество сорбированного вещества выше для материалов с большей площадью поверхности и высокой степенью упорядочения.

**Ключевые слова:** упорядоченные мезопористые кремнезёмы, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота.

### Введение

Впервые получение упорядоченных мезопористых кремнезёмов осуществлено уже около 30 лет назад [1,2], однако к настоящему моменту нет единого подхода к проведению синтеза материалов

для конкретных целей. Указанные материалы применяются, например, в качестве носителей катализаторов [3], как жёсткий темплат при получении мезопористых структур полимеров [4], оксидов металлов [5] и наночастиц углерода, создании систем программируемой доставки лекарств [6,7], а также сорбционным выделении, очистке, разделении и

концентрировании веществ различной природы [8-10].

Условия синтеза могут существенно влиять на структурные и поверхностные свойства кремнезёмов, в том числе на плотность и природу поверхностных силанольных групп, а, следовательно, сорбционные свойства. Множество работ посвящено рассмотрению изменений пористости, степени упорядочения, площади поверхности и других характеристик в зависимости от условий синтеза. Однако корреляция между этими условиями и сорбционными свойствами рассмотрена в малом числе работ [11], в которых обсуждаются лишь некоторые факторы. Сорбенты с большим размером пор, например, SBA-15 [12], хотя и имеют меньший объём пор и площадь поверхности, обладают преимуществами за счёт ещё меньшего внутридиффузионного лимитирования процесса сорбции, при этом сорбционная ёмкость уступает MCM-41. В ряде работ [13, 14] показано, что площадь поверхности сорбентов определяет сорбционную способность материала. Более того, рассмотрение природы сорбционных центров также имеет существенное значение.

Ранее было показано [14-17], что кремнезёмы селективно адсорбируют неполярные биологически активные вещества (БАВ), такие как  $\alpha$ -токоферол и  $\beta$ -ситостерол. Сродство материала к БАВ может значительно меняться от структуры и распределения на поверхности кремнезёма сорбционных центров, к которым относятся силанольные группы. Очевидно, что для выбора условий выделения и очистки неполярных сорбатов важно знание эффекта влияния структурированности кремнезёмов. В связи с этим, цель работы – изучение особенностей синтеза наноструктурированных

аналогов SBA-15 при варьировании температуры и источника SiO<sub>2</sub>. Одной из задач настоящей работы явилось рассмотрение влияния температуры на структурообразование мицелл на стадии образования золя. В задачу работы также входило сопоставление сорбционных свойств кремнезёмов с их структурой и природой сорбционных центров (поверхностных силанольных групп SiOH) по данным ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Получение мезопористых материалов проводили методом золь-гель синтеза с жидкокристаллическим темплатированием [18]. В настоящей работе в качестве шаблона использовали триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксида (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> Pluronic P123 (Sigma, Германия), для формирования матрицы кремнезёма - коллоидный щелочной раствор SiO<sub>2</sub> с торговой маркой Ludox HS-40 (Серия PL) и тетраэтоксисилан (ТЭОС, Серия PT).

Синтез проводили из реакционных смесей, характеризующихся мольным соотношением приведенном в таблице 1. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 часов при температуре 17 (PL17), 21 (PL21, PT21), 25 (PL25), 35 (PL35, PT35), 45 °С (PT45). После формирования золя при указанных условиях образцы переносили в автоклав для дальнейшего синтеза в гидротермальных условиях при температуре 100°С в течение 48 часов. Образцы с образовавшейся силикатной структурой последовательно промывали водой и этанолом (96% об.) добавлением 2 М HCl. После высушивания кремнезёмов осуществляли кальцинирование в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 2-4 часов.

Таблица 1. Соотношение компонентов (в моль) раствора при синтезе кремнезёмов  
Table 1. Ratio of components (in mol) of the solution in silica synthesis

Обозначение образца	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P123	HCl	H <sub>2</sub> O
Серия PL	1.0	0.33	0.017	1.4	95.0
Серия PT	1.0	-	0.016	0.91	190.0

Распределение частиц по размерам методом динамического рассеяния света определяли на спектрометре Photocor Complex ( $\lambda=647$  нм, угол  $90^\circ$ ) в интервале температур 22-40°C. Перед измерениями анализируемые растворы пропускали через мембранный фильтр Spritzen-/Syringe-Filter 0.45 мкм для удаления пыли и других посторонних частиц.

Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота получали при температуре 77 К на анализаторе Micromeritics ASAP 2060 в интервале относительного давления  $p/p_0$  от  $10^{-5}$  до 0.995. Перед каждым измерением проводили дегазацию образцов при температуре 150°C в течение 8 ч при относительном давлении 6-8 мбар. Площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), диаметр ( $d_p$ ), объём пор ( $V_p$ ) и распределение пор по размерам оценивали по данным адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота методами Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, ВЕТ) и Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ, ВЛН) [19].

Структуру и гидратацию синтезированных кремнезёмов изучали методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, оборудованном приставкой Harrick Praying Mantis в диапазоне волновых чисел 400-4000  $\text{см}^{-1}$  с шагом 4  $\text{см}^{-1}$ . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в KBr (Merck, Germany) в соотношении 1:4. Во время измерения через образец непрерывно проходил поток азота со скоростью 60 мл/мин.

Для сравнения интенсивностей спектральных линий проводили обработку ИК-спектров методом базисной линии с нормировкой на интенсивность спектрального максимума при 1080-1100  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Si-O-Si).

Изучение равновесия сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина проводили в статических условиях при температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Навески предварительно высушенного при 100°C в течение 2 ч кремнезёма массой 0.0500 г заливали 5.00  $\text{см}^3$

гексанового раствора неполярного вещества с концентрациями 0.30 и 0.60 мМ. После установления равновесия отбирали пробы объёмом 2 мл; концентрации сорбата в контактирующем растворе определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Градуировочные зависимости для определения  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина строили при длинах волн 297 и 273 нм, соответственно.

## Обсуждение результатов

### Динамическое рассеяние света в растворах ПАВ при варьировании температуры

Блок-сополимеры типа полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид  $(\text{EO})_x(\text{PO})_y(\text{EO})_x$ , к которым относится Pluronic 123, во многих отношениях ведут себя так же, как низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Соединения образуют лиотропные жидкокристаллические фазы различных типов в зависимости от условий. По сравнению с низкомолекулярными ПАВ у указанных соединений критическая концентрация мицеллообразования и их поверхностная активность сильнее зависят от температуры [20]. Очевидно, что изменение площади поверхности кремнезёмов, размера и объёма их пор связано с особенностями структурообразования шаблонов. Однако ранее таких исследований не проводилось.

Наиболее подходящим для изучения мицеллообразования блок-сополимеров является метод динамического рассеяния света (ДРС). Данные ДРС позволили оценить размер мицелл Pluronic P123 при варьировании температуры. Зависимость оказывается немонотонной (рис. 1): с ростом температуры от 22 до 26°C гидродинамический радиус ( $R_h$ ) увеличивается. Дальнейшее повышение  $T$  приводит к уменьшению  $R_h$ , и, как следствие, способствует образованию более компактных мицелл. Следует также указать, что дисперсия размера мицелл в интервале температур 22-26°C существенно выше чем при температуре 30-40°C (рис. 1).

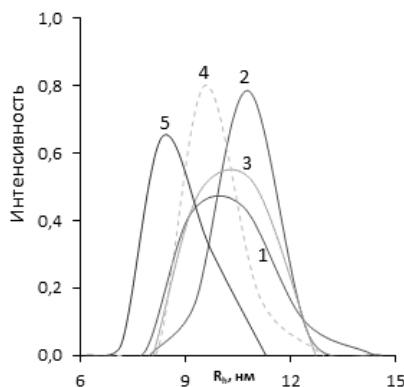


Рис. 1. Распределение частиц Pluronic P123 (2 мас. %) по размерам, определенное методом динамического рассеяния света, в кислой среде (pH 2.0) при варьировании температуры: 1 – 22°C; 2 – 26°C; 3 – 30°C; 4 – 35°C; 5 – 40°C.

Fig. 1. Particle size distribution of Pluronic P123 (2 wt%) determined by dynamic light scattering in an acidic environment (pH 2.0) at varying temperatures: 1 – 22°C, 2 – 26°C, 3 – 30°C, 4 – 35°C, 5 – 40°C.

Рост размера мицелл при переходе от 22 до 26°C связан с увеличением числа молекул, входящих в мицеллу. Как показано в работе [20], число агрегации триблоксополимера Pluronic P123 минимально до 20°C ( $n=1$ ). При  $T=25^\circ\text{C}$  этот параметр достигает 86. Максимально резкое увеличение числа агрегации наблюдается при температуре 27°C, достигая числа молекул в структуре мицеллы 211 [20]. Дальнейший рост температуры не значительно сказывается на числе агрегации. При  $T$  выше 35°C наблюдается уплотнение мицелл за счёт удаления молекул растворителя [7], а это, в свою очередь, способствует уменьшению размера мезопор кремнезёмов, как будет показано ниже.

#### Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота

Как было отмечено ранее, размер пор кремнезема существенным образом зависит от мицеллообразования шаблона. Изменение числа агрегации при варьировании температуры способствует переходу к гексагональной мезофазе Pluronic P123 [20] при температурах выше 20°C. В связи с этим нами были осуществлены синтезы кремнезёмов с использованием ТЭОС (серия материалов PT) и коллоидного силиката Ludox HS-40 (серия PL) в

качестве источников  $\text{SiO}_2$ . Как показывают изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 2), структура и пористость кремнезема существенно меняется при варьировании условий синтеза. Кремнезёмы, синтезированные на основе Ludox HS-40, характеризуются изотермами адсорбции/десорбции азота типа II с гистерезисом H3 по классификации ИЮПАК [19] независимо от температуры формирования золя. Тип изотерм и петель гистерезиса соответствует адсорбентам с мезопорами 10-50 нм с широким распределением пор по размеру (РПР) (рис. 3б). Несмотря на наличие в системе темплата, способствующего образованию упорядоченной мезопористой матрицы, формирование последней в значительной степени не происходит. Можно полагать, что сохраняется распределение частиц по размеру, соответствующее коллоидному  $\text{SiO}_2$  в исходном Ludox HS-40.

Существенно меняется структура кремнезёмов при их синтезе на основе ТЭОС при варьировании температуры формирования золя. Анализ рис. 2а показывает, что для образцов PT35 и PT45 изотермы адсорбции/десорбции азота можно отнести к типу IV(a). Интервал относительных давлений, в котором отмечен гистерезис ( $p/p_0=0.6-0.7$ ) характерен для аналогов SBA-15 [20-22]. Однако

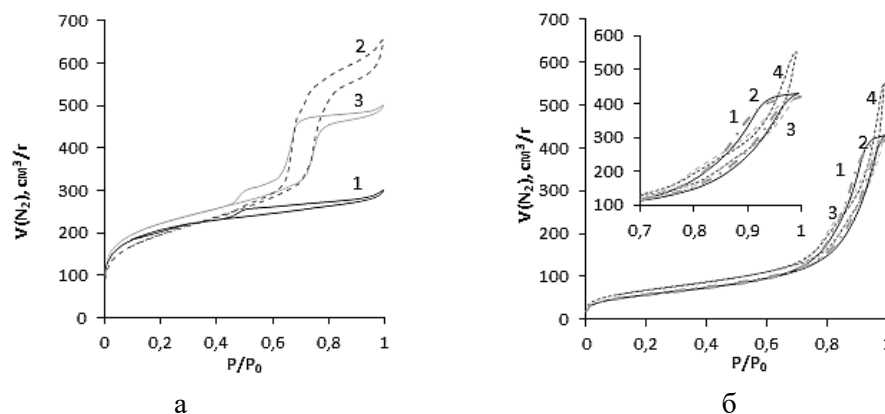


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.  
а) 1 – PT21; 2 – PT35; 3 – PT45; б) 1 – PL17; PL21; 2 – PL25; 3 – PL35.

Fig. 2. Low temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms. а) 1 – PT21; 2 – PT35; 3 – PT45; б) 1 – PL17; PL21; 2 – PL25; 3 – PL35.

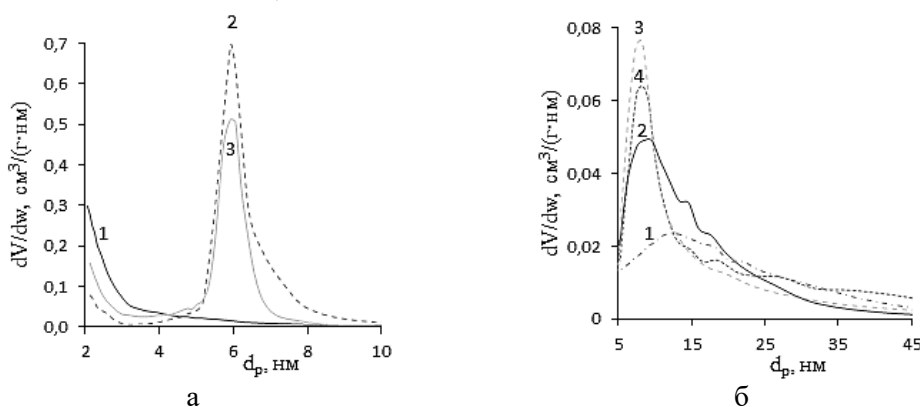


Рис. 3. Распределение пор по размерам, рассчитанное методом ВЖН,  
по данным адсорбционной ветви изотермы;

а) 1 – PT21; 2 – PT35; 3 – PT45; б) 1 – PL17; 2 – PL21; 3 – PL25; 4 – PL35.

Fig. 3. Pore size distribution calculated by the BJH method based  
on the data of the adsorption branch of the isotherm;

а) 1 – PT21; 2 – PT35; 3 – PT45; б) 1 – PL17; 2 – PL21; 3 – PL25; 4 – PL35.

типы петель гистерезиса для PT35 и PT45 различны. Кремнезем PT35 можно характеризовать изотермами с гистерезисом типа H1, что свидетельствует о мезопористости с узким распределением пор по размерам (рис. 3а). В то же время, для образца PT45 гистерезис относится к типу H5, что указывает на присутствие в структуре как открытых, так и частично заблокированных мезопор [21]. В случае PT21 (рис. 2а и 3а, кривые 1) не происходит формирования однородной структуры. Изотерма адсорбции/десорбции азота относится к типу IV (а), а гистерезис – H4. Отмеченный характер изотермы указывает на то, что кроме мезопор в матрице кремнезема присутствует большое число микропор. Это в первую очередь

может быть обусловлено тем, что при температуре ниже 21°C не происходит образование гексагональной мезофазы триблоксополимера. Рассчитанные значения площади поверхности, диаметра и объема пор синтезированных кремнезёмов приведены в таблице 2.

Расчёт площади поверхности проводится при ряде приближений моделей, рекомендованных ИЮПАК [19]. Большинство авторов для анализа упорядоченных мезопористых структур приводят только значения  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Однако описание особенностей изменения удельной площади поверхности кремнезёмов в рамках только модели БЭТ не позволяет детально характеризовать структуру и пористость указанных материалов. Расчёт

Таблица 2. Поверхностные и адсорбционные свойства кремнезёмов

Table 2. Surface and structural properties of silica

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВНН}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_p, \text{ нм}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$Q(\text{toc}), \text{ мкмоль}/\text{г}$	$Q(\text{car}), \text{ мкмоль}/\text{г}$
PL17	213	199	12.6	0.63	21.7	12.9
PL21	212	240	11.8	0.71	25.3	12.7
PL25	210	257	11.2	0.72	23.7	14.3
PL35	251	257	13.9	0.89	24.3	15.6
PT21	711	395	3.5	0.35	44.1	34.1
PT35	696	609	6.8	1.03	33.6	18.4
PT45	732	527	5.4	0.71	44.7	28.6

Сокращения:  $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$  – площадь поверхности по БЭТ,  $S_{\text{ВНН}}, \text{ м}^2/\text{г}$  – удельная площадь поверхности кремнезема, оцененная методом ВНН из данных ветви адсорбции;  $V_{\text{ВНН}}, \text{ см}^3/\text{г}$  – объем пор кремнезема, оцененный методом ВНН из данных ветви адсорбции;  $d_p$  – ширина пор при максимуме РПР, оцененная методом БЭТ из данных ветви адсорбции;  $Q(\text{toc}), Q(\text{car})$  – сорбционная емкость кремнезёмов при сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина, соответственно.

Abbreviations:  $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$  – the surface area estimated by the BET method,  $S_{\text{ВНН}}, \text{ м}^2/\text{г}$  – the specific surface area of silica estimated by the VNH method using the adsorption branch data;  $V_{\text{ВНН}}, \text{ см}^3/\text{г}$  – the pore volume of silica estimated by the VNH method using the adsorption branch data;  $d_p$  – pore width with maximum pore size distribution, estimated by the BET method using the adsorption branch data.

удельной площади поверхности с использованием модели БЭТ [19, 22] осуществляется путём линеаризации начального участка изотерм ( $p/p_0=0.04-0.2$ ). Как видно на рис. 2, изотермы адсорбции/десорбции азота для всех кремнезёмов серии PL в указанном интервале относительных давлений практически идентичны. Наибольшие различия как в количестве адсорбированного азота, так и в форме изотерм и петель гистерезиса наблюдаются при относительных давлениях выше 0.4. Кроме того, погрешности расчётов связаны с бимодальной пористостью материалов, полученных в присутствии триблоксополимеров. Это вызвано сложностями выявления вклада процессов заполнения микропор и формирования монослоя, которые могут происходить при одних и тех же относительных давлениях, приводя к значительному завышению результата [19].

Температурный эффект проявляется в большей степени для образцов серии PT. В этом случае прослеживаются закономерности, объяснимые с позиции влияния температуры на мицеллы триблоксополимера. Диаметр и объём пор максимальны для образца, формирование золя которого происходило при 35°C. Эта температура способствует наибольшему размеру мицелл (рис. 1). Напротив, площадь

поверхности образца PT35 минимальна, о чем свидетельствуют результаты расчёта  $S_{\text{ВЕТ}}$  по уравнениям метода БЭТ (табл. 2).

Образцы серии PL не отличаются существенно друг от друга по величинам удельной площади поверхности, диаметру и объёму пор (табл. 2). Объём пор для всех рассматриваемых кремнезёмов серий PT и PL соизмерим и составляет 0.63-1.03  $\text{см}^3/\text{г}$ . Исключением является образец PT21, для которого объём пор существенно ниже и равен 0.35  $\text{см}^3/\text{г}$ . Диаметр пор для кремнезёмов, синтезированных с использованием коллоидного  $\text{SiO}_2$  достигает  $d_p=11-13$  нм. В то же время, удельная площадь поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  для образцов серии PL (PL17, PL21, PL25, PL35) в среднем в 2,5 раза ниже, чем для кремнезёмов, синтезированных с использованием ТЭОС (PT21, PT35 и PT45). Низкая степень упорядоченности всех материалов PL указывает на слабые взаимодействия между шаблоном и формирующейся матрицей кремнезёма. Таким образом, можно полагать, что влияние температуры при использовании коллоидного  $\text{SiO}_2$  сводится преимущественно к изменению скорости процесса формирования матрицы, что не значительно отражается на образующейся структуре кремнезема. Отмеченные закономерности

сти изменения структуры, очевидно, приводят к варьированию природы сорбционных центров на поверхности кремнезёмов и требуют изучения методом ИК-спектроскопии.

#### ИК-спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии, как метод структурно-группового анализа часто используется на качественном уровне для изучения гидратации сорбентов, понимания природы взаимодействий между функциональными группами. В настоящей работе рассматриваются особенности получения матриц упорядоченных кремнезёмов при варьировании температуры формирования структуры шаблона и золя, а также источника  $\text{SiO}_2$ . Ранее в работе [23] отмечено, что инфракрасный спектр аморфного диоксида кремния ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и кристаллического  $\text{SiO}_2$  (кварца), характеризуются идентичным набором спектральных полос (460, 800 и  $1075\text{ см}^{-1}$ ). В области волновых чисел  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , спектральный максимум относят валентным колебаниям связи Si-O в тетраэдрической структуре матрицы кремнезёма. Полосы поглощения при  $1067$  и  $1230\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к асимметричным валентным колебаниям групп Si-O-Si [24]. Сдвиги можно трактовать перекрытием полос валентных колебаний Si-O с интеркаляцией полисилоксанов, которые проявляются в ИК-спектрах в области  $1105\text{ см}^{-1}$  [25, 26].

Следует отметить, что для материалов, синтезированных с использованием коллоидного Ludox HS-40 в качестве источника  $\text{SiO}_2$  наблюдается полоса с максимумом при волновом числе  $1120\text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Полоса около  $1120\text{--}1160\text{ см}^{-1}$  в работе [27, 28] приписывается напряженным мостикам Si-O-Si на поверхности пор гелевой пленки.

Для материалов, синтезированных с использованием в качестве источника матрицы  $\text{SiO}_2$  тетраэтоксисилана максимум в области  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , смещается в область меньших волновых чисел – около  $1080\text{ см}^{-1}$ . Отмеченный факт коррелирует с характером структурообразования по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Можно полагать, что для материалов с неупорядоченной структурой тетраэдрической матрицы кремнезёма максимум наблюдается при больших волновых числах, а для наноструктурированной матрицы смещается в область меньших волновых чисел (до  $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ ). Можно также отметить, что для кремнезёмов, синтезированных с использованием ТЭОС на профиле полосы  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  резко уменьшается интенсивность при  $1180\text{ см}^{-1}$ . Этот эффект наиболее выражен для образцов РТ35 и РТ45, для которых на изотермах адсорбции азота присутствует гистерезис в области относительных давлений

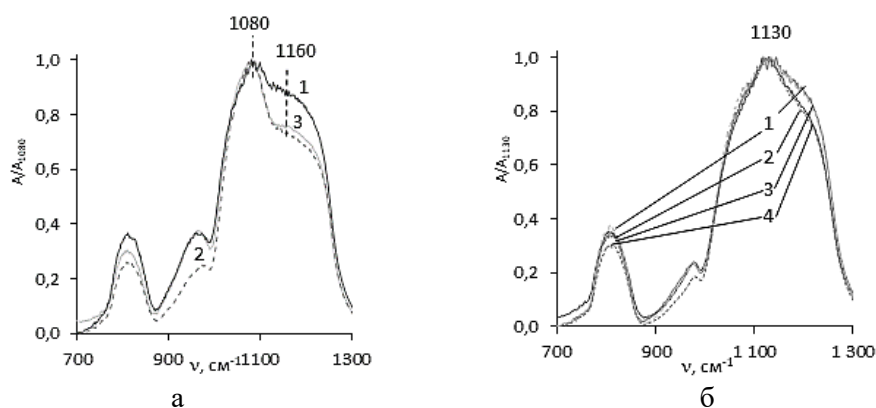


Рис. 4. ИК-спектры диффузионного отражения кремнезёмов в области колебаний, соответствующих матрице  $\text{SiO}_2$ . а) 1 – РТ21; 2 – РТ35; 3 – РТ45; б) 1 – РЛ17; 2 – РЛ21; 3 – РЛ25; 4 – РЛ35.

Fig. 4. IR diffraction reflection spectra of silica in the oscillation region corresponding to the  $\text{SiO}_2$  matrix. а) 1 – РТ21; 2 – РТ35; 3 – РТ45; б) 1 – РЛ17; 2 – РЛ21; 3 – РЛ25; 4 – РЛ35.

$p/p_0 = 0.6-0.7$ . Можно полагать, что интенсивность линий тем меньше, чем более структурированной является матрица кремнезема. Однако приведенная закономерность требует дальнейшего анализа и проверки на образцах с аналогичной структурой, например, для SBA-15 и MCM-41.

Полоса в области  $960-980 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4) может быть отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям OH-групп в SiOH. Для материалов серии PL с меньшей степенью структурированности, отмеченной по изотермам адсорбции азота, отмечается более узкая полоса с максимумом при  $980 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4б). Обращает на себя внимание то, что для образцов РТ профиль полосы около  $960 \text{ см}^{-1}$  имеет две компоненты ( $950$  и  $970 \text{ см}^{-1}$ ). Отмеченное расщепление коррелирует с характером изменения соотношения интенсивности спектральных полос при  $3340$  и  $3440 \text{ см}^{-1}$ . Вид ИК-спектров говорит о наличии в образцах кремнезёмов энергетически неоднородных силанольных групп, участвующих в образовании одной и двух водородных связей как с соседними OH-группами, так и с молекулами адсорбированной воды [25, 26, 29]. Как видно из рис. 5а, для образца РТ21, по сравнению с РТ35, отмечается более высокая относительная интенсивность спектрального максимума при  $3340 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания OH-групп в SiOH, участвующие

в образовании двух водородных связей). Напротив, для РТ35 и РТ45 можно указать более интенсивную компоненту полосы при  $3440 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о более высокой гидратации этих кремнезёмов (рис. 5а).

Большая относительная интенсивность на ИК-спектрах РТ серии в области волновых чисел  $3100-3500 \text{ см}^{-1}$ , а также  $3740 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания свободных SiOH групп) свидетельствуют о значительно большей гидратации и высокой удельной плотности силанольных групп на поверхности мезопор аналогов SBA-15.

Равновесие сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина. Наноструктурированные кремнезёмы характеризуются значительным сродством к неполярным БАВ [14-16]. Тем не менее, до настоящего времени не определено влияние структуры и природы сорбционных центров на сорбционные свойства кремнезёмов. В этой связи в настоящей работе было важно изучить характер влияния структуры сорбента с учетом условий его синтеза на сорбционные свойства. Анализ равновесной сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина кремнезёмами серии PL и РТ, полученных при варьировании температуры образования золя (рис. 6), демонстрирует большую сорбционную емкость по отношению к

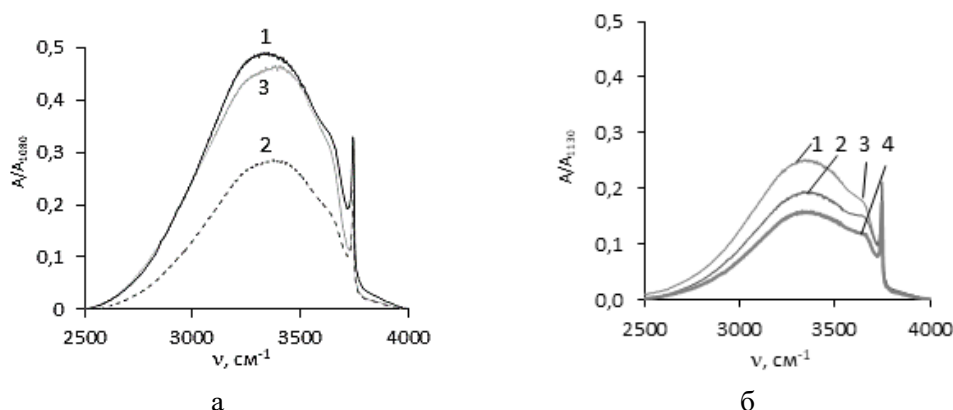


Рис. 5. ИК-спектры диффузионного отражения кремнезёмов в области колебаний SiOH и адсорбированной воды. а) 1 – РТ21; 2 – РТ35; 3 – РТ45; б) 1 – PL17; 2 – PL21; 3 – PL25; 4 – PL35.

Fig. 5. IR diffusion reflection spectra of silica in the oscillation region of SiOH and adsorbed water а) 1 – РТ21; 2 – РТ35; 3 – РТ45; б) 1 – PL17; 2 – PL21; 3 – PL25; 4 – PL35.



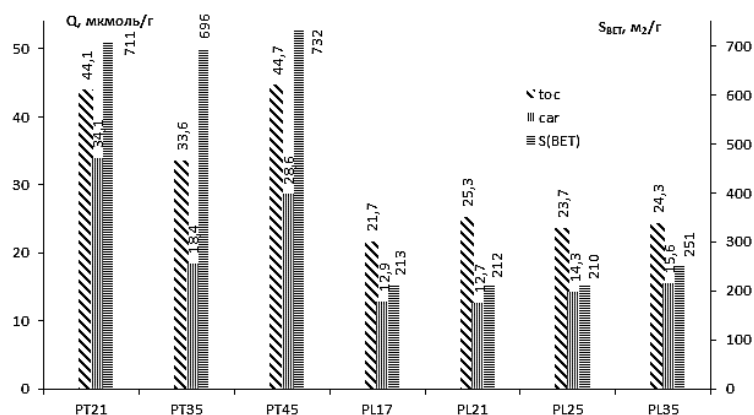


Рис. 6. Равновесие сорбции  $\alpha$ -токоферола (toc) и  $\beta$ -каротина (car) из гексановых растворов ( $c=0.60$  ммоль/дм<sup>3</sup>) кремнезёмами.  
Fig. 6. Equilibrium of sorption of  $\alpha$ -tocopherol (toc) and  $\beta$ -carotene (car) by silica from hexane solutions ( $c=0.60$  mmol/dm<sup>3</sup>).

обоим рассматриваем сорбатам для более упорядоченных материалов РТ.

Обращает на себя внимание закономерность изменения сорбционной емкости кремнезёмов при варьировании их диаметра и объема пор. Следует отметить, что сорбционная емкость к  $\alpha$ -токоферолу и  $\beta$ -каротину выше для наноструктурированных материалов с меньшим  $d_p$  и  $V_p$  (табл. 2). Так, сорбционная емкость к витамину Е максимальна для материалов РТ21 и РТ45, для которых  $d_p=3.5$  и  $5.4$  нм,  $V_p=0.35$  и  $0.71$  см<sup>3</sup>/г соответственно. Для РТ35, несмотря на увеличение диаметра пор до  $6.8$  нм и объема пор  $1.03$  см<sup>3</sup>/г, емкость при сорбции обоих неполярных веществ существенно ниже и составляет  $33.6$  и  $18.4$  мкмоль/г соответственно.

Еще более значительное падение емкости при сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина наблюдается для материалов, синтезированных с использованием коллоидного SiO<sub>2</sub> Ludox HS-40 (PL17, PL21, PL25 и PL35). Возрастание диаметра пор до  $11-13$  нм (табл. 2), сопряжено со снижением сорбции неполярных веществ до  $21.7-25.3$  мкмоль/г в случае  $\alpha$ -токоферола и  $12.7-15.6$  мкмоль/г для  $\beta$ -каротина.

Величина сорбционной способности для жирорастворимых веществ пропорциональна величине удельной площади поверхности кремнезёмов  $S_{BET}$  (табл. 2).

Более высокая удельная площадь поверхности сорбентов серии РТ обуславливают рост сорбции жирорастворимых веществ. Как видно из рис. 6, увеличение площади поверхности кремнезёмов РТ21, РТ35 и РТ45 до  $700-732$  м<sup>2</sup>/г сопровождается более высокой сорбционной емкостью для  $\alpha$ -токоферола  $33.6-44.7$  мкмоль/г и для  $\beta$ -каротина  $18.4-34.1$  мкмоль/г по сравнению с кремнезёмами с менее развитой поверхностью. Для материалов, синтезированных с использованием коллоидного SiO<sub>2</sub> Ludox HS-40 (PL17, PL21, PL25 и PL35) сорбционная емкость при сорбции для  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина существенно ниже ( $21.7-25.3$  мкмоль/г и  $12.7-15.6$  мкмоль/г соответственно). Таким образом, сопоставление средства кремнезёмов при сорбции неполярных веществ с величиной удельной площади поверхности демонстрирует качественное соответствие. Более высокая удельная  $S_{BET}$  обуславливает более значительную сорбционную емкость материала по отношению к неполярным сорбатам. Для всех рассматриваемых кремнезёмов их средство выше к  $\alpha$ -токоферолу по сравнению с  $\beta$ -каротином, что может быть связано с меньшим размером молекулы первого вещества. При этом, несмотря на значительно меньшую величину  $S_{BET}$  для РТ21 (табл. 2), сорбционная ёмкость для указанного образца сопоставима с сор-

бентами РТ35 и РТ45, характеризующихся большей удельной площадью поверхности  $S_{вн}$ .

Закономерность увеличения сорбционной емкости с ростом площади поверхности материала сохраняется и внутри групп РЛ и РТ. Для кремнезёмов серии РЛ, ввиду близких величин удельной площади поверхности, требуется более детальное изучение сорбционных свойств, в том числе изучение кинетики и вида изотерм сорбции, чему будут посвящены наши дальнейшие работы.

### Заключение

Влияние температуры на свойства кремнезёмов проявляется, прежде всего, в зависимости мицеллообразования триблоксополимера от указанного параметра. Степень упорядоченности кремнезёмов можно оценить по виду ИК-спектров: при наличии упорядоченной структуры полоса, соответствующая валентным колебаниям Si-O-Si соответствует

волновому числу  $1080\text{ см}^{-1}$ , в случае неупорядоченной структуры происходит смещение до  $1100\text{ см}^{-1}$ . Формирование упорядоченной матрицы материалов происходит при использовании в качестве источника силиката ТЭОС при температурах выше  $21^\circ\text{C}$ . Также температура существенно сказывается на площади поверхности и размере пор. Сорбционные свойства определяются величиной удельной площади поверхности, состоянием активных центров кремнезёмов. Сорбционная емкость кремнезёма по отношению к неполярным  $\alpha$ -токоферолу и  $\beta$ -каротину максимальна для наноструктурированных материалов, синтезированных с использованием ТЭОС, для которых удельная площадь поверхности  $S_{вн}$  достигает  $700\text{--}730\text{ м}^2/\text{г}$ . Сорбционная емкость для материалов с меньшей удельной площадью поверхности (синтез с использованием коллоидного  $\text{SiO}_2$ ) существенно (в 1.5-2 раза) ниже по сравнению с упорядоченными аналогами SBA-15.

*Работа выполнена при поддержке гранта DAAD и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках программы «Михаил Ломоносов» государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности, проект № FZGU-2021-2265*

### Список литературы

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. pp. 10834-10843.
2. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. Vol. 63. pp. 988-992.
3. Li G., Wang B., Wang Z., Li Z. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122. No 35. pp. 20210-20231.
4. Gamero-Quijano A., Karman C., Vila N., Herzog G. et al. // *Langmuir.* 2017. Vol. 33. pp. 4224-4234.
5. Deng X., Schmidt W., Tüysüz H. // *Chemistry of Material.* 2014. Vol. 26. No 21. pp. 6127-6134.
6. Yilmaz M. S., Palantoken A., Piskin S. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2016. Vol. 437. pp. 80-86.
7. Basak. R., Bandyopadhyay R. // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. pp. 4350-4356.
8. Emparan-Legaspi M.J., Gonzalez J., Gonzalez-Carrillo G., Ceballos-Magana S.G. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2020. Vol. 294. pp. 109942-109950.
9. Hafezian S.M., Azizi S.N., Biparva P., Bekhradnia A. // *Journal of Chromatography B.* 2019. Vol. 1108. pp. 1-10.
10. Dua L.-J., Yi L., Ye L.-H., Chen Y.-B. et al. // *Journal of Chromatography A.* 2018. Vol. 1537. pp. 10-20.
11. Kim J., Desch R.J., Thiel S.W., Gulians V.V. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2012. Vol. 149. pp. 60-68.
12. D. Zhao, Feng G., Huo Q., Melosh N. et al. // *Science.* 1998. Vol. 279. pp. 548-552.
13. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т.14. № 5. С. 784-794.
14. Крижановская О.О., Бородина Е.В., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. № 4. С. 583-591.

15. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005. Vol. 158. pp. 1169-1176.
16. Kohno Y., Kato Y., Shibata M., Fukuhara C. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 220. pp. 1-6.
17. Korzeniowska A., Strzempek W., Makowski W., Menaszek E. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 294. pp. 109903-109910.
18. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W. // *Adsorption*. 1994. Vol. 1. pp. 77-81.
19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P. et al. // *J. Pure Appl. Chem*. 2015. Vol. 87. No 9-10. pp. 1051-1069.
20. Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W. // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27. pp. 4145-4159.
21. Groen J. C., Peffer L.A.A., Perez-Ramirez J. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 60. pp. 1-17.
22. Choma J., Jaroniec M. // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253. pp. 5587-5590.
23. Boyd I.W. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. Vol. 51. pp. 418-421.
24. Monash P., Pugazhentin G. // *Korean J. Chem. Eng.* 2010. Vol. 27. No 4. pp. 1184-1191.
25. Dailey J.S., Pinnavaia T.J. // *Chem. Mater.* 1992. Vol. 4. pp. 855-863.
26. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. No 33. pp. 6525-6531.
27. Almeida R.M., Pantano C.G. // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. No 8. pp. 4225-4232.
28. Almeida R.M., Marques A.C. Characterization of Sol-Gel Materials by Infrared Spectroscopy. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham. 2018. pp. 1122-1134.
29. Карпов С.И., Роесснер Ф., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 3. С. 273-283.

## Structure and sorption properties of mesoporous silica synthesised using a varying temperature and silicon source

© 2021 Khludneva A.S.<sup>1</sup>, Karpov S.I.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Selemenev V.F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh

<sup>2</sup>Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

Ordered mesoporous silica can be used as efficient adsorbents for the separation and purification of substances of different polarity. It is known that such materials can selectively sorb  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene. However, it is necessary to select the optimal sorbent synthesis conditions to achieve maximum process efficiency. There are many studies examining changes in structural characteristics depending on the synthesis conditions. However, the correlation between the conditions and sorption properties is poorly studied. The purpose of the work was to study the structural and sorption properties of nanostructured analogues of SBA-15 varying the temperature and source of silicon oxide.

Silica was obtained by sol-gel synthesis with hydrothermal treatment in a reaction mixture including a colloidal Ludox HS-40 silicate solution or tetraethoxysilane as the silicon oxide source, Pluronic P123, HCl, and H<sub>2</sub>O. The structure of the synthesised materials was analysed by low-temperature nitrogen adsorption/desorption and IR spectroscopy. We studied the temperature-dependent formation of micelles of the Pluronic P123 triblock copolymer using dynamic light scattering.

The dependence of the micelle formation of the triblock copolymer on the synthesis temperature is the main evidence of the influence of temperature on the properties of silica. When synthesised from tetraethoxysilane at temperatures above 21°C, materials with an ordered structure were formed, as a hexagonal pattern phase was formed under these conditions. However, when we used Ludox HS-40 as the source of silicon oxide, we did not manage to obtain materials with a similar structure, as a change in the acidity of the medium was required.

We studied the sorption of  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene by the synthesised materials under static conditions. The sorption properties of silica were matched with their structure and the origin of the sorption centres. We determined that the amount of the sorbed matter was higher for materials with a larger surface area and a highly ordered structure.

**Keywords:** ordered mesoporous silica, IR spectroscopy, low-temperature adsorption/desorption of nitrogen.

## References

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834-10843.
2. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, Vol. 63, pp. 988-992.
3. Li G., Wang B., Wang Z., Li Z. et al., *J. Phys. Chem. C*, 2018, Vol. 122(35), pp. 20210-20231.
4. Gamero-Quijano A., Karman C., Vila N., Herzog G. et al., *Langmuir*, 2017, Vol. 33, pp. 4224-4234.
5. Deng X., Schmidt W., Tüysüz H., *Chemistry of Material*, 2014, Vol. 26, No 21, pp. 6127-6134.
6. Yilmaz M. S., Palantoken A., Piskin S., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, Vol. 437, pp. 80-86.
7. Basak. R., Bandyopadhyay R., *Langmuir*, 2013, Vol. 29, pp. 4350-4356.
8. Emparan-Legaspi M.J., Gonzalez J., Gonzalez-Carrillo G., Ceballos-Magana S.G. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, Vol. 294, pp. 109942-109950.
9. Hafezian S.M., Azizi S.N., Biparva P., Bekhradnia A., *Journal of Chromatography B*, 2019, Vol. 1108, pp. 1-10.
10. Dua L.-J., Yi L., Ye L.-H., Chen Y.-B. et al., *Journal of Chromatography A*, 2018, Vol. 1537, pp. 10-20.
11. Kim J., Desch R.J., Thiel S.W., Gulians V.V. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, Vol. 149, pp. 60-68.
12. Zhao D., Feng G., Huo Q., Melosh N. et al., *Science*, 1998, Vol. 279, pp. 548-552.
13. Krizhanovskaya O.O., Sinyaeva L.A., Karpov S.I., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 784-794.
14. Krizhanovskaya O.O., Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*, 2012, Vol. 12, No 4, pp. 583-591.
15. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, Vol. 158, pp. 1169-1176.
16. Kohno Y., Kato Y., Shibata M., Fukuhara C. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, Vol. 220, pp. 1-6.
17. Korzeniowska A., Strzempek W., Makowski W., Menaszek E. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, Vol. 294, pp. 109903-109910.
18. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W., *Adsorption*, 1994, Vol. 1, pp. 77-81.
19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P. et al., *J. Pure Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87(9-10), pp. 1051-1069.
20. Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W., *Macromolecules*, 1994, Vol. 27, pp. 4145-4159.
21. Groen J.C., Peffer L.A.A., Perez-Ramirez J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, Vol. 60, pp. 1-17.
22. Choma J., Jaroniec M., *Applied Surface Science*, 2007, Vol. 253, pp. 5587-5590.
23. Boyd I.W., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, Vol. 51, pp. 418-421.
24. Monash P., Pugazhenthin G., *Korean J. Chem. Eng.*, 2010, Vol. 27, No 4, pp. 1184-1191.
25. Dailey J.S., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.*, 1992, Vol. 4, pp. 855-863.
26. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J. et al., *J. Phys. Chem. B*, 1997, Vol. 101, No 33, pp. 6525-6531.
27. Almeida R.M., Pantano C.G., *J. Appl. Phys.*, 1990, Vol. 68, No 8, pp. 4225-4232.
28. Almeida R.M., Marques A.C. Characterization of Sol-Gel Materials by Infrared Spectroscopy. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham, 2018, pp. 1122-1134.
29. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., Nechaeva L.S. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*, 2013, Vol. 13, No 3, pp. 273-283.

**Хлуднева Алина Сергеевна** – студент, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Карпов Сергей Иванович** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Рёсснер Франк** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технической химии Университета им. Карла ф. Осецкого, Ольденбург, Германия

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет, тел. (4732)20-89-32

**Khludneva Alina S.** – student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [a-kh-01@yandex.ru](mailto:a-kh-01@yandex.ru)

**Karpov Sergey I.** – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [karsiv@mail.ru](mailto:karsiv@mail.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, e-mail: [frank.roessner@uni-oldenburg.de](mailto:frank.roessner@uni-oldenburg.de)

**Selemenev Vladimir F.** – the professor, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [com-mon@chem.vsu.ru](mailto:com-mon@chem.vsu.ru)