



УДК 541.183

Синтез и изучение адсорбционных свойств мезопористых кремнезёмов, модифицированных никелем и медью

Шмелев А.А., Филиппова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/611>

Темплатным методом синтезированы образцы мезопористых кремнезёмов типа МСМ, проведено их модифицирование медью (МСМ(Cu)) и никелем (МСМ(Ni)) и изучены их текстурные характеристики. С использованием метода обращенной газовой хроматографии получены термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальная теплота адсорбции и изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) для тестовых органических соединений, склонных к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Рассчитаны вклады специфических взаимодействий адсорбатов с синтезированными МСМ. Изучены компенсационные зависимости между теплотой и энтропией адсорбции тестовых адсорбатов.

Ключевые слова: мезопористые кремнезёмы, модифицирование переходными металлами, термодинамика адсорбции, обращенная газовая хроматография, компенсационные зависимости

Synthesis and adsorption properties of mesoporous silica modified with nickel and copper

Shmelev A.A., Filippova E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.

Samara University, Samara

Interest in the investigation of adsorption and thermodynamic characteristics of mesoporous silica gels is increasing due to a number of advantages of these materials, such as chemical inertness, developed specific surface area, high chemical and mechanical stability, low toxicity and biospecificity. All these properties make them promising for use in medicine, as sorbents and carriers for catalysts of industrially important processes.

The aim of this work was to synthesize mesoporous silicas modified with nickel and copper and to study their adsorption properties. The synthesis of mesoporous silicas and their modification with nickel and copper nanoparticles were developed. Moreover, textural characteristics of these materials were obtained. In addition, it was shown that the modification leads to a significant decrease in the specific surface area and pore volume. Likewise, the differential heat of adsorption (\bar{Q}_l) and changes in standard differential molar entropies of adsorption $\Delta S_{l,c}^0$ of test organic compounds with various types of intermolecular interactions were calculated using inverse gas chromatography. In conclusion, it is shown that modification MCM with nickel and copper nanoparticles increases dispersive interactions of organic compounds on this materials comparing to unmodified MCM. Analysis of compensatory thermodynamic dependencies has established that entropy is the determining thermodynamic parameter for adsorption of organic compounds on MCM, MCM (Ni) and MCM (Cu).

Keywords: mesoporous silica, modification with metals, nickel, copper, adsorption thermodynamics, gas chromatography, compensatory dependencies

Введение

Интерес к изучению мезопористых силикагелей обусловлен рядом преимуществ этих материалов, таких как химическая инертность, развитая удельная поверхность, высокая химическая и механическая стабильность, низкая токсичность и биоспецифичность, что делает их перспективными для использоваться в медицине [1, 2], в качестве сорбентов [3-5] и носителей для катализаторов промышленно важных процессов [6-8].

Мезопористые кремнеземные материалы типа МСМ являются относительно малоизученными для использования в качестве адсорбентов и неподвижных фаз в хроматографии. Применение МСМ, характеризующимися узким распределением пор по размерам, в качестве неподвижных фаз для хроматографии позволяет значительно увеличить эффективность разделения. МСМ построены из аморфной фазы диоксида кремния, вместе с тем они характеризуются дальним порядком – существующие мезопоры расположены регулярно; для таких материалов свойственна большая удельная площадь поверхности.

Метод темплатного синтеза является перспективным для получения материалов, с заданной пористой структурой, которая обеспечивается использованием исходного шаблона [9]. Полученные темплатным синтезом материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими кремнеземами - в мезопористых структурах присутствует возможность варьировать геометрию и размер пор.

Для придания кремнезему дополнительных свойств проводят модифицирование его поверхности различными соединениями. Полученные материалы сочетают в себе первоначальные свойства кремнезема и свойства привитого соединения. Модифицирование поверхности материала ионами некоторых металлов способствует увеличению его каталитических свойств [10-12]. Композиты на основе МСМ могут использоваться в качестве адсорбентов для физиологически активных веществ, таких как витамины [13] и аминокислоты [14].

Целью настоящей работы являлся синтез мезопористых кремнеземов, модифицированных никелем и медью, и исследование их адсорбционных свойств.

Эксперимент

Методом темплатного синтеза получены 3 образца мезопористых структурированных кремнеземных материала типа МСМ: немодифицированный МСМ, модифицированный никелем (МСМ(Ni)) и модифицированный медью (МСМ(Cu)). В качестве структурообразующего агента (темплата) использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Схема синтеза мезопористых кремнеземов

Темплат (ЦТАБ) растворяли в водно-спиртовой среде при интенсивном перемешивании в течение 30 минут и затем добавляли по каплям тетраэтоксисилан (ТЭОС) с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Величину *pH* реакционной смеси доводили раствором аммиака до 10 и перемешивали в течение 5 часов. Реакционную смесь оставляли на воздухе 24 часа, а затем образец помещали в автоклав высокого давления (NoaLab Shaker 2.0/ Shaker 2.1). Синтез проводили при давлении 5 атм и температуре 115°C в течение 5 часов. После автоклавирования полученные образцы фильтровали и промывали деионизированной водой до нейтральной среды (*pH*=7-7.5). Для удаления темплата проводили температурную обработку в муфельной печи в течение 5 часов при 650°C.

Модифицирование МСМ никелем проводили по следующей методике: навеску образца МСМ помещали в спиртовой раствор хлорида никеля определенной концентрации и перемешивали в течение 2 часов. Этиловый спирт испаряли и образец подвергали температурной обработке при 450°C в токе водорода в течение 5 часов для восстановления никеля. Модифицирование мезопористого кремнезема медью проводили по следующей методике: образец мезопористого кремнезема помещали в водный раствор сульфата меди (CuSO₄) определенной концентрации и перемешивали в течение 2 часов. Растворитель испаряли и образец подвергали температурной обработке при 450°C в токе водорода в течение 5 часов для восстановления меди. Наличие никеля и меди на поверхности МСМ подтверждены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Концентрация меди и никеля составляла около 7% масс.

Текстурные характеристики образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Для определения удельной площади поверхности использовали модель Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении P/P₀ 0.05-0.3. Общий объем пор и распределение мезопор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН). Для анализа микропор использовали метод функционала плотности DFT.

Для изучения адсорбционных свойств, синтезированных мезопористых кремнезёмов, применяли метод обращенной газовой хроматографии. Использовали газовый хроматограф TraceGC с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты. Применяли металлическую насадочную колонку длиной 50,2 см и внутренним диаметром 2 мм. Адсорбатами служили органические соединения, склонные к различным типам межмолекулярного взаимодействия (дисперсионные, ориентационные, индукционные, донорно-акцепторное взаимодействие и др.): нормальные алканы (гексан, гептан, октан), метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, м-ксилол, ацетонитрил. Все используемые вещества имели квалификацию «химически чистый». Адсорбаты вводили в хроматографическую колонку микрошприцем после разбавления пробы воздухом до достижения предела чувствительности прибора, что позволяло работать в линейной области изотермы адсорбции (области Генри). Хроматографические исследования проводили в интервале температур 423-463 К. Обработку хроматографических данных проводили с использованием программы Xcalibur™ (Home Page version 1.4 SR1).

Для расчета термодинамических характеристик адсорбции применяли следующие формулы [15-17]:

- чистый (эффективный) объем удерживания адсорбата рассчитывали по формуле:

$$V_N = (t_R - t_M) \cdot F_C \cdot j_3^2, \quad (1)$$

где t_R – время удерживания адсорбата; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (в качестве такого вещества использовали пропан); F_C – объемная скорость газа-носителя; j_3^2 – коэффициент Джеймса и Мартина.

- объемная скорость газа-носителя рассчитывали по формуле:

$$F_C = F_a \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{(P_a - P_w)}{P_a}, \quad (2)$$

где F_a – скорость газа-носителя при температуре окружающей среды, T_c – рабочая температура колонки, T_a – температура окружающей среды, P_a – атмосферное давление, P_w – давление паров воды.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по формуле:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{y0}}, \quad (3)$$

где W_a – масса адсорбента; S_{y0} – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при различных температурах, на основании которых по уравнению

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{Q}_1}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o}{R} + 1$$

рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\bar{Q}_1 = -\Delta \bar{U}_1$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) $\Delta \bar{S}_{1,c}^o$. Для изменения энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе $C_G=1$ мкмоль/ см^3 и концентрация на поверхности адсорбента $\Gamma=1$ мкмоль/ см^2 .

Для расчета вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции строили зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{Q}_1 от поляризуемости тестовых адсорбатов. Вклады специфического взаимодействия адсорбатов с исследуемым адсорбентом рассчитывали по следующей формуле [18]:

$$\Delta \bar{Q}_{1,\text{спец}} = \bar{Q}_{1,\text{сорбата}} - \bar{Q}_{1,\text{н-алкана}}, \quad (4)$$

где $\bar{Q}_{1,\text{сорбата}}$ – общая теплота адсорбции исследуемого соединения; кДж/моль; $\bar{Q}_{1,\text{н-алкана}}$ – теплота адсорбции гипотетического n -алкана с таким же значением поляризуемости, что и у исследуемого вещества.

Обсуждение результатов

Полученные данные по удельной площади поверхности и геометрическим характеристикам пор, синтезированных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения удельных площадей поверхности и геометрических характеристик пор для МСМ, МСМ(Ni) и МСМ(Cu)

Название	S (БЭТ) ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$ ВН des ($\text{см}^3/\text{г}$)	$D_{\text{эф}}$ (ВН des) (nm)	$D_{\text{эф}}$ DFT (nm)
МСМ	600±30	0.828	<4	2.38
МСМ(Ni)	235±12	0.305	< 4	2.4
МСМ(Cu)	250±20	0.315	< 4	2.4

Из приведенных в таблице данных следует, что для всех синтезированных мезопористых материалов характерна область с диаметром пор меньше 4 нм. Установлено, что при модифицировании металлами удельная площадь поверхности МСМ уменьшается практически в 2.5 раза, а общий объем пор уменьшается более чем в 2 раза. Очевидно, никель и медь при модифицировании сорбируются в поры МСМ, что и приводит к такому большому изменению удельной поверхности и объема пор.

На рисунках 1-3 представлены температурные зависимости констант Генри для тестовых адсорбатов на синтезируемых МСМ.

Температурные зависимости константы Генри характеризуются высокими коэффициентами детерминированности ($R^2 > 0.98$), что позволяет сделать вывод о достоверности рассчитанных термодинамических характеристик адсорбции. Для изуче-

ния вклада специфических взаимодействий тестовых веществ с адсорбентом анализировали графики зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от поляризуемости. На рисунке 4 представлена зависимость для системы с МСМ(Cu) (аналогичные зависимости были получены и на МСМ и МСМ(Ni)).

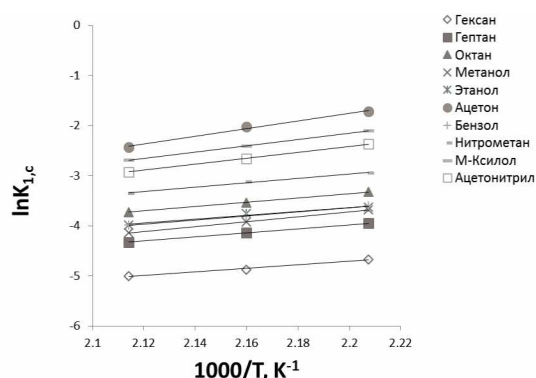


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых органических соединений на немодифицированном МСМ.

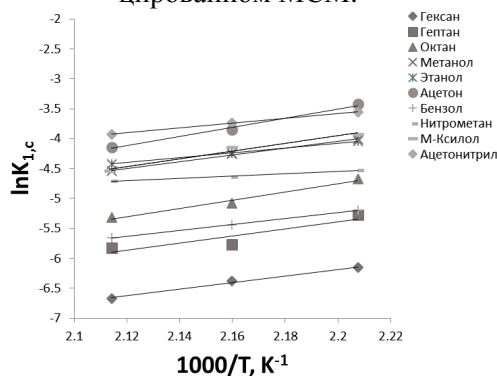


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма константы Генри для некоторых тестовых органических соединений на МСМ(Cu)

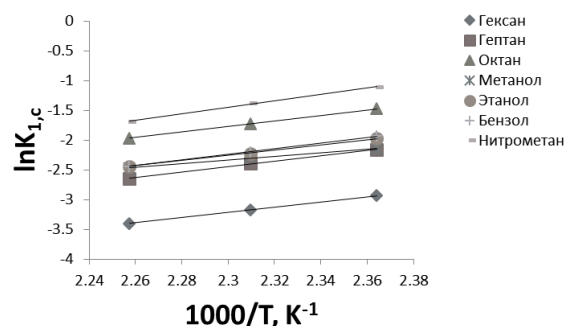


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма константы Генри для некоторых тестовых органических соединений на МСМ(Ni).

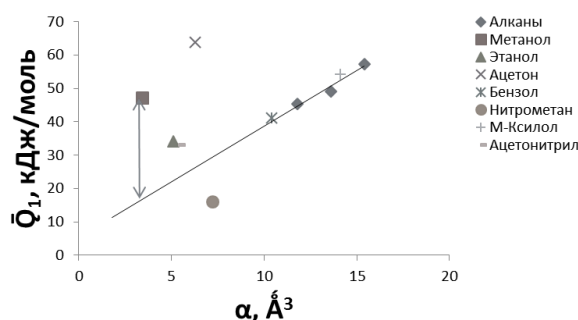


Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости адсорбатов на МСМ(Cu).

В таблице 2 представлены значения дифференциальных теплот адсорбции (\bar{Q}_1), изменений стандартных дифференциальных молярных энтропий адсорбции ($\Delta \bar{S}_{1,c}^0$) и вкладов энергии специфических взаимодействий ($\Delta \bar{Q}_{1,c,спец}$) в общую энергию адсорбции тестовых соединений, склонных к различным типам межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 2. Величины \bar{Q}_1 (кДж/моль), $\bar{Q}_{1,c,спец}$ (кДж/моль), $\Delta \bar{S}_{1,c}^0$ Дж/(моль*К) для исследуемых адсорбатов на немодифицированном МСМ и модифицированных МСМ

Сорбат	МСМ			МСМ(Ni)			МСМ(Cu)		
	\bar{Q}_1	$-\Delta \bar{S}_{1,c}^0$	$\Delta \bar{Q}_{1,c,спец}$	\bar{Q}_1	$-\Delta \bar{S}_{1,c}^0$	$\Delta \bar{Q}_{1,c,спец}$	\bar{Q}_1	$-\Delta \bar{S}_{1,c}^0$	$\Delta \bar{Q}_{1,c,спец}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гексан	30.1	113.6	-	36.6	119.1	-	45.3	159.5	-
Гептан	33.2	114.4	-	37.7	115.3	-	49.1	161.2	-
Октан	35.8	114.9	-	38.5	111.5	-	57.3	174.0	-
Метанол	40.7	128.9	23.8	25.0	85.2	-7.2	47.3	146.3	30.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Этанол	31.8	108.6	12.2	36.7	111.4	3.6	34.1	117.1	11.9
Ацетон	64.2	164.0	42.7	51.2	128.1	17.5	63.7	177.5	37.5
Бензол	33.8	113.0	5.8	39.1	116.9	3.2	41.2	142.4	1.3
Нитрометан	36.5	113.1	13.5	45.0	123.9	10.8	16.0	81.3	-13.2
<i>m</i> -Ксилол	52.3	141.2	18.5	46.2	119.8	8.3	54.3	160.5	2.1
Ацетонитрил	49.3	136.9	29.3	30.1	85.8	-3.2	33.3	111.3	10.1

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что адсорбция всех исследуемых тестовых соединений характеризуется высокими значениями $\Delta \bar{S}_{1,c}^0$. По-видимому, это связано с тем, что адсорбция на синтезированном МСМ сопровождается проникновением молекул адсорбатов в мезопоры, что приводит к достаточно сильному снижению конфигурационной подвижности исследуемых молекул. При адсорбции на классическом силихроме С-120 с диаметром пор выше 20 нм этот эффект менее выражен [18]. Установлено, что теплоты адсорбции на модифицированных МСМ отличаются от таковых на немодифицированном МСМ. Величины \bar{Q}_1 для *n*-алканов на модифицированных МСМ увеличиваются. Так, прирост теплоты адсорбции для алканов на МСМ(Ni) составляет от 2.7 до 6.5 кДж/моль, а для образца МСМ(Cu) прирост теплоты лежит в пределах от 15 до 22 кДж/моль. Для бензола и *m*-ксилола вклады специфических взаимодействий уменьшаются в исследуемых системах в следующем порядке - $\Delta \bar{Q}_{1,cneu}(\text{МСМ}) > \Delta \bar{Q}_{1,cneu}(\text{МСМ(Ni)}) > \Delta \bar{Q}_{1,cneu}(\text{МСМ(Cu)})$. Таким образом, при модифицировании МСМ никелем и медью у кремнеземного материала усиливается склонность к дисперсионным взаимодействиям, и они вносят существенный вклад в адсорбцию различных органических соединений из газовой фазы на этих материалах. Для других тестовых соединений это изменение может быть, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Вклады специфических взаимодействий этанола на модифицированных МСМ ниже, чем на немодифицированных образцах мезопористого кремнезема, что указывает на ослабление способности модифицированных МСМ образовывать водородные связи с органическими соединениями. Особенно ярко это проявляется на образце МСМ, модифицированном никелем. Вклады специфических взаимодействий в адсорбцию ($\Delta \square_{1,cneu}$) для нитрометана выше на немодифицированном МСМ, по сравнению с модифицированными МСМ. Это указывает на снижении роли донорно-акцепторных и ориентационных взаимодействий в адсорбцию органических соединений при модифицировании мезопористого кремнезема никелем и медью. Исходя из значений $\Delta \square_{1,cneu}$ для ацетона и ацетонитрила можно сделать вывод, что склонность к ориентационным и индукционным взаимодействиям на модифицированных кремнеземах также снижается. Таким образом, показано, что модифицирование мезопористого кремнезема ведет к снижению специфических и повышению дисперсионных взаимодействий при адсорбции органических соединений, склонных к таким типам взаимодействий.

При сравнении адсорбционных свойств МСМ(Ni) и МСМ(Cu) показано, что величины теплот адсорбции для алканов на МСМ(Cu) значительно выше, чем на МСМ(Ni). Этот факт свидетельствует о большей склонности МСМ(Cu) к дисперсионным взаимодействиям с сорбатами по сравнению с МСМ(Ni). При адсорбции на МСМ(Cu) метанол характеризуется большей теплотой адсорбции, чем этанол. Исходя из величин $\Delta \bar{Q}_{1,cneu}$ для этанола можно предположить, что склонность к образованию водородных связей с сорбатами у МСМ(Cu) выше, чем у МСМ(Ni). Значение $\Delta \bar{Q}_{1,cneu}$ для ацетона на МСМ(Cu) выше, чем на МСМ(Ni). Это свидетельствует о большей склонности МСМ(Cu) к специфическим взаимодействиям с органическими

соединениями, в частности, донорно-акцепторным. Теплота адсорбции для нитрометана на МСМ(Cu) характеризуется очень низким значением. Для объяснения этого факта требуется проведение дополнительных исследований. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что природа металла значительно влияет на адсорбционные свойства МСМ, что позволяет использовать модифицирование МСМ никелем и медью для производства адсорбентов, селективных при разделении органических соединений различной структуры.

Для оценки адсорбционных свойств адсорбентов по отношению к веществам различной природы важно иметь представление о физикохимии процесса. Для этого целесообразно анализировать зависимости между теплотой и энтропией адсорбции, на основании которых можно определить, какой из этих термодинамических факторов определяет процесс. На рисунке 5 показаны зависимости между теплотой и энтропией адсорбции для тестовых адсорбатов на синтезированных МСМ.

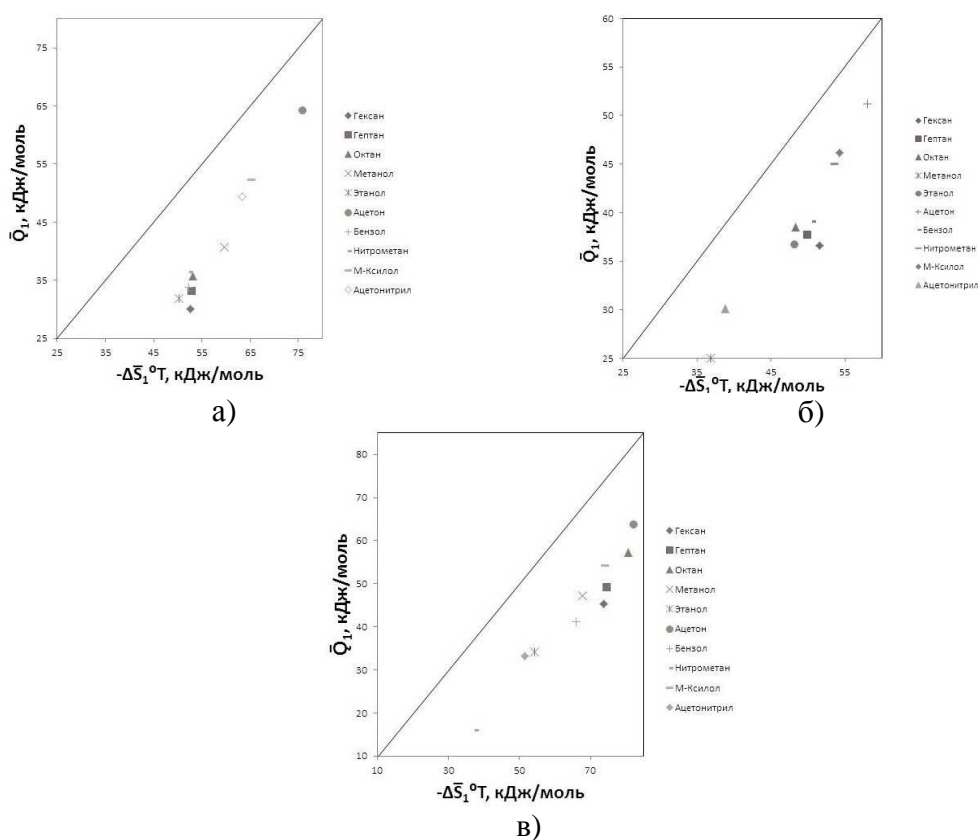


Рис. 5. Компенсационная зависимость между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а) немодифицированный МСМ; б) МСМ(Ni); в) МСМ(Cu).

Анализируя термодинамические компенсационные зависимости можно сделать вывод о преобладающей роли энтропийного фактора при адсорбции тестовых адсорбатов на всех синтезированных мезопористых кремнеземах.

Заключение

Разработан синтез мезопористых кремнезёмов и модифицирование их никелем и медью. Получены текстурные характеристики этих материалов; показано, что модифицирование приводит к значительному снижению удельной поверхности и объёма пор. Методом обращенной газовой хроматографии рассчитаны дифференци-

альные теплоты адсорбции (\bar{Q}_1) и изменения стандартных дифференциальных молярных энтропий при адсорбции $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ тестовых органических соединений, склонных к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Показано, что модифицирование МСМ никелем и медью приводит к усилению дисперсионных взаимодействий тестовых органических соединений на этих материалах по сравнению с немодифицированным МСМ. Анализ компенсационных термодинамических зависимостей показал, что определяющим термодинамическим параметром при адсорбции органических соединений на МСМ, МСМ(Ni) и МСМ(Cu) является энтропия.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-43-630358 p_a.
Acknowledgments: The work supported by the RFBR 17-43-630358 p_a.*

Список литературы

1. Akpotu S., Moodley B. // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 261. pp. 540-549.
2. Shariatnia Z., Zahraee Z. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 501. pp. 60-76.
3. Zhang L., Li Y., Zhou H. // *Energy*. 2018. Vol. 149. pp. 414-423.
4. Карпов С. И., Ресснер Ф., Селеменов В. Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 2. С. 125-140.
5. Филиппова Е.О., Шафигулин Р.В., Шмелев А.А., Плешакова Ю.С. и др. // *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т.52. № 12. С. 159-165.
6. Kumar Roy S., Dutta D., Talukdar A. // *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 103. pp. 38-46.
7. Kowalczyk A., Borcuch A., Michalik M. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 240. pp. 9-21.
8. Abrokwhah R. Y., Deshmane V. G., Kuila D. // *Journal of Molecular Catalysis*. 2016. Vol. 425. pp. 10-20.
9. Han P., Liu T., Ji X., Tang S. // *Chinese Chemical Letters*. 2017. Vol. 29. pp. 1305-1309.
10. Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T. et al. // *Journal of Molecular Catalysis*. 2005. Vol. 230. pp. 49-58.
11. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol. 151. pp. 113-125.
12. Ambursa M. M., Sudarsanam P. et al. // *Fuel Processing Technology*. 2017. Vol. 162. pp. 87-97.
13. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. // *Chemistry of Materials*. 2005. Vol. 17. pp. 829-833.
14. Vinu A., Hossain K. Z., Kumar G. S., Ariga K. // *Carbon*. 2006. Vol. 44. No 3. pp. 530-536.
15. Онучак Л.А., Буланова А.В., Курбатова С.В. Расчеты в газовой хроматографии. Самара. «Самарский университет». Ч.1. 2012. 22 с.
16. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. Высш. шк. 1986. 360 с.
17. Kopytin K. A., Kudryashov S. Yu., Onuchak L. A. et al. // *Liq. Cryst. and their Appl.* 2017. Vol. 17 (4). pp 60-66.
18. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10. № 5. С. 713-722.

References

1. Akpotu S., Moodley B., *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol. 261, pp. 540-549.
2. Shariatnia Z., Zahraee Z., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, Vol. 501, pp. 60-76.
3. Zhang L., Li Y., Zhou H., *Energy*, 2018, Vol. 149, pp. 414-423.
4. Karpov S., Roessner F., Selemenev V. et al., *Sorptionsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 2, pp. 125-140.
5. Filippova E., Shafigulin R., Shmelev A., Pleshakova Y. et al., *Butlerov Communications*, 2017, Vol. 52, No 12, pp. 159-165.

6. Kumar Roy S., Dutta D., Talukdar A., *Materials Research Bulletin*, 2018, Vol. 103, pp. 38-46.
7. Kowalczyk A., Borcuch A., Michalik M. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, Vol. 240, pp. 9-21.
8. Abrokwah R.Y., Deshmane V.G., Kuila D., *Journal of Molecular Catalysis*, 2016, Vol. 425, pp. 10-20.
9. Han P., Liu T., Ji X., Tang S., *Chinese Chemical Letters*, 2017, Vol. 29, pp. 1305-1309.
10. Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T. et al., *Journal of Molecular Catalysis*, 2005, Vol. 230, pp. 49-58.
11. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, Vol. 151, pp. 113-125.
12. Ambursa M. M., Sudarsanam P. et al., *Fuel Processing Technology*, 2017, Vol. 162, pp. 87-97.
13. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G., *Chemistry of Materials*, 2005, Vol. 17, pp. 829-833.
14. Vinu A., Hossain K. Z., Kumar G. S., Ariga K., *Carbon*, 2006, Vol. 44, No 3, pp. 530-536.
15. Onuchak L.A., Bulanova A.V., Kurbatova S.V., *Raschety v gazovoj hromatografii*, Samara, «Samariskij universitet», pt1, 2012, 22 p.
16. Kiselev A.V., *Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya v adsorbicii i hromatografii*, M., Vyssh. shk., 1986, 360 p.
17. Kopytin K.A., Kudryashov S.Yu., Onuchak L.A. et al., *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, Vol. 17 (4), pp 60-66.
18. Parkaeva (Borovikova) S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G., *Sorpsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 5, pp. 713-722.

Шмелев Александр Александрович – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Филиппова Елена Олеговна – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Шафигулин Роман Владимирович – доцент кафедры физической химии и хроматографии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Буланова Анджела Владимировна – профессор кафедры физической химии и хроматографии, д.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Shmelev Alexander A. – the postgraduate student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara.

Filippova Elena O. - the postgraduate student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: fileona@mail.ru

Shafigulin Roman V. - Ph.D. (chemistry), associate prof., department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: shafiro@mail.ru

Bulanova Andzhela V. - prof., grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: av.bul@yandex.ru