

Научная статья

УДК 541.182

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037

ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА, СООТНОШЕНИЕ СИЛАНОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

**Татьяна Федоровна Кузнецова¹, Елизавета Александровна Копыш²,
Алексей Владимирович Кондрашев³, Владимир Геннадьевич Прозорович⁴,
Дарья Витальевна Печёнка⁵, Дилноза Жураевна Жумаева⁶, Андрей Иванович Иванец⁷**

^{1–5,7}Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

⁶Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, Ташкент

¹tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

²liza_kopusch@mail.ru

³al-v-kondrashev@mail.ru

⁴Vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

⁵d.pecheoncka2013@yandex.by

⁶d.jumayeva@list.ru

⁷andreiiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

Аннотация

Исследованы корреляции между условиями получения и физико-химическими свойствами нанопористого кремнезема типа МСМ-48, осажденного темплатным методом в присутствии ферро-иона. Изучено изменение структуры мезопористого каркаса кремнезема, его текстурных свойств и энергетической неоднородности поверхности в зависимости от молярного соотношения Fe/Si, значения pH, температуры прокаливания и детемплатирования ксерогеля экстракцией растворителем.

Ключевые слова:

БЭТ, удельная поверхность, мезопоры, МСМ-48, ферросиликат

Благодарности:

статья выполнена при поддержке:

- 1) республиканского бюджета по заданию 2.1.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», 2021–2025 гг.;
- 2) гранта № Х22УЗБ-013 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2022–2024 гг.

Для цитирования:

Текстуальные свойства, соотношение силанолов и энергетическая неоднородность поверхности упорядоченного мезопористого кремнезема, функционализированного катионами металлов / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 203–209. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.

Original article

TEXTURAL PROPERTIES, SILANOL RATIO, AND ENERGY INHOMOGENEITY OF THE SURFACE OF ORDERED MESOPOROUS SILICA FUNCTIONALIZED BY METAL CATIONS

**Tatyana F. Kouznetsova¹, Elizaveta A. Kopysh², Alexey V. Kondrashev³, Vladimir G. Prozorovich⁴,
Daria V. Pechenka⁵, Dilnoza J. Jumayeva⁶, Andrey I. Ivanets⁷**

^{1–5,7}Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

⁶Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

¹tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

²liza_kopusch@mail.ru

³al-v-kondrashev@mail.ru

⁴Vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

⁵d.pecheoncka2013@yandex.by

⁶d.jumayeva@list.ru

⁷andreiiivanets@yandex.by

Abstract

Correlations between the preparation conditions and the physicochemical properties of *MCM-48* nanoporous silica deposited by the template method in the presence of ferro-ion have been studied. The change in the structure of the mesoporous silica skeleton, its textural properties, and energy inhomogeneity of the surface, depending on the Fe/Si molar ratio, pH value, calcination temperature, and xerogel detemplating by solvent extraction, was studied.

Keywords:

BET, surface area, mesopores, *MCM-48*, ferrosilicate

Acknowledgments:

the paper was supported by

1) of the republican budget under assignment 2.1.02 of the State Scientific Research Program "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorgchemistry", 2021-2025;

2) grant No. Kh22UZB-013 of the Belarusian Republican Foundation for Basic Research, 2022-2024.

For citation:

Textural properties, silanol ratio, and energy inhomogeneity of the surface of ordered mesoporous silica functionalized by metal cations / T. F. Kouznetsova [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 203–209. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.

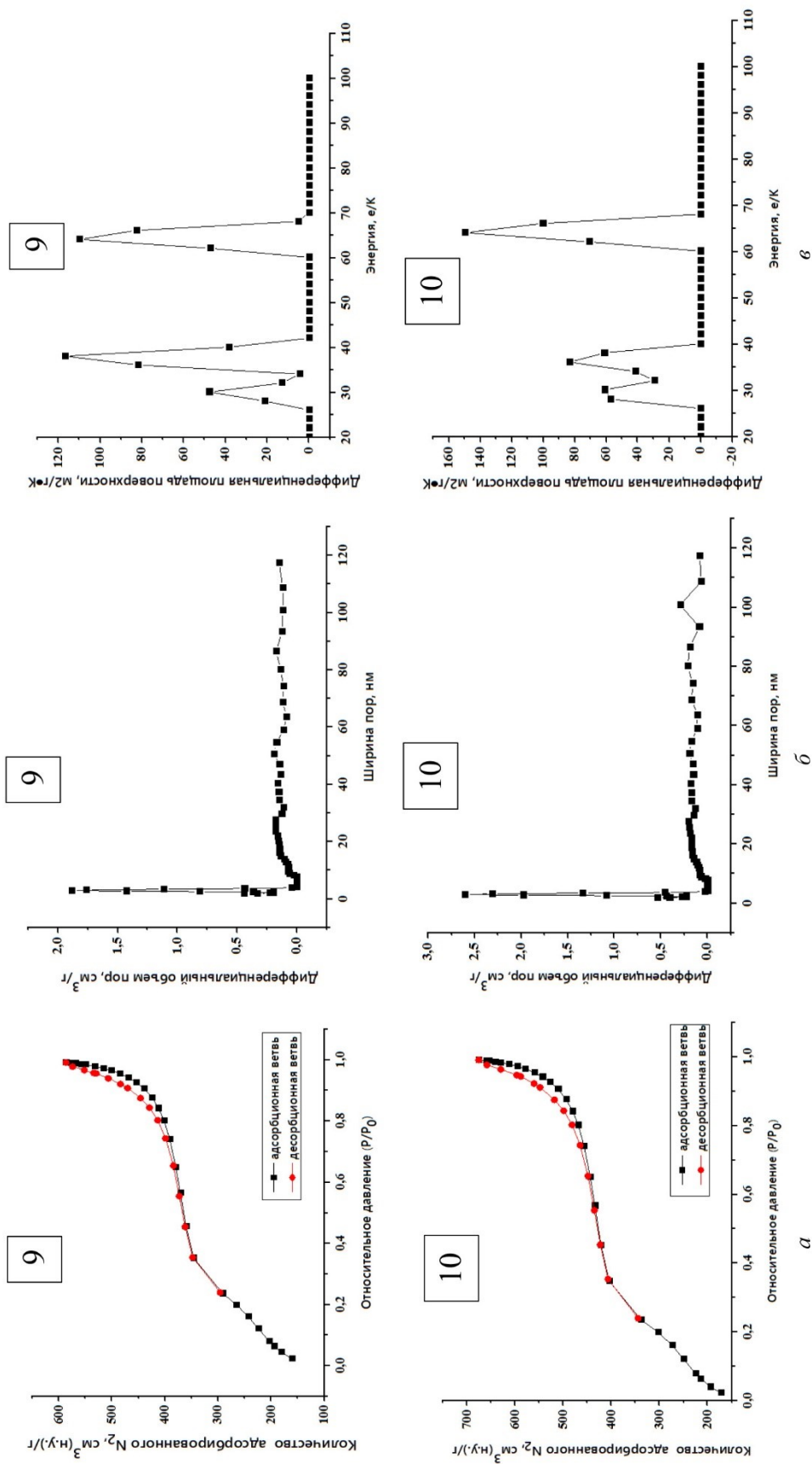
Введение

В научной литературе достаточно информации о различных модификациях упорядоченных мезопористых материалов типа *M41S*, однако попытки расширить диапазон их каталитических приложений за счет сильнокислотного катализа мезопористыми катализаторами пока не работают [1]. Легкая кислотность самих упорядоченных мезопористых кремнеземных материалов остается весьма заманчивой для тонкого химического синтеза, однако данные материалы редко используют в качестве собственно катализаторов как таковых. Каталитические функции в них создают дополнительно путем включения активных центров в кремнеземные стенки или осаждения активных каталитических разновидностей на внутренней поверхности материала, а диффузию реагентов к активным центрам улучшают, увеличивая размер пор, уменьшая размеры частиц или формируя мезопоры внутри микропористых кристаллов [2–6]. Например, открытая мезопористая структура носителя катализатора Фентона может обеспечивать образование не только высокодиспергированных, но и пространственно однородных активных центров. Плотность силанолов в упорядоченных мезопористых материалах, особенно в *MCM-41*, ниже, чем в обычном гидроксिलированном оксиде кремния (IV), для которого она составляет около 4–6 Si–OH/нм². Для кубически упорядоченного мезопористого материала *MCM-48* это значение равно 1,4–1,9 групп/нм², для гексагонально упакованного *MCM-41* — от 2 до 3 групп Si–OH /нм², а для *SBA-15* с более крупными порами — 1,0 Si–OH/нм².

Цель настоящей работы — повышение практической значимости и синтез материалов, потенциально полезных для новых каталитических приложений с сохранением текстуры и адсорбционной активности мезопористого *MCM-48* при его функционализации низковалентным ферро-ионом.

Результаты исследований

Все измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота полученными силикатами и ферросиликатами относятся к изотермам типа IV(a), присущим мезопористым адсорбентам, согласно *IUPAC* (рис. 1а). Крутизна перегиба, доказывающая однородность мезопор, понемногу сглаживается в соответствии с постепенной утратой упорядоченности мезопор адсорбентами в ряду: *MCM-48* > Fe*MCM-48* (1/99) > Fe*MCM-48* (5/95), — связанной с включением ферро-ионов в структуру образцов. Из распределений пор, $PSD = f(D)$, на рис. 1б и из данных таблицы видно, что узкие и острые пики в диапазоне размеров пор примерно до 3,0 нм согласуются с табличными значениями среднего диаметра пор $D_{sp\ Des.}$. Анализ текстурных свойств ферросиликатов Fe*MCM-48* доказывает, что удельная поверхность и объем пор у них ниже, чем у «чистого» *MCM-48*, что подтверждает влияние инкорпорируемого ферро-иона. Дополнительно к геометрическим эффектам, создаваемым пористостью образцов, из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота оценивали степень энергетической неоднородности адсорбции в виде кривых распределения площади поверхности относительно интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент (рис. 1в). Потерю упорядочения мезопористой текстуры подтверждали данными РФА (рис. 2).



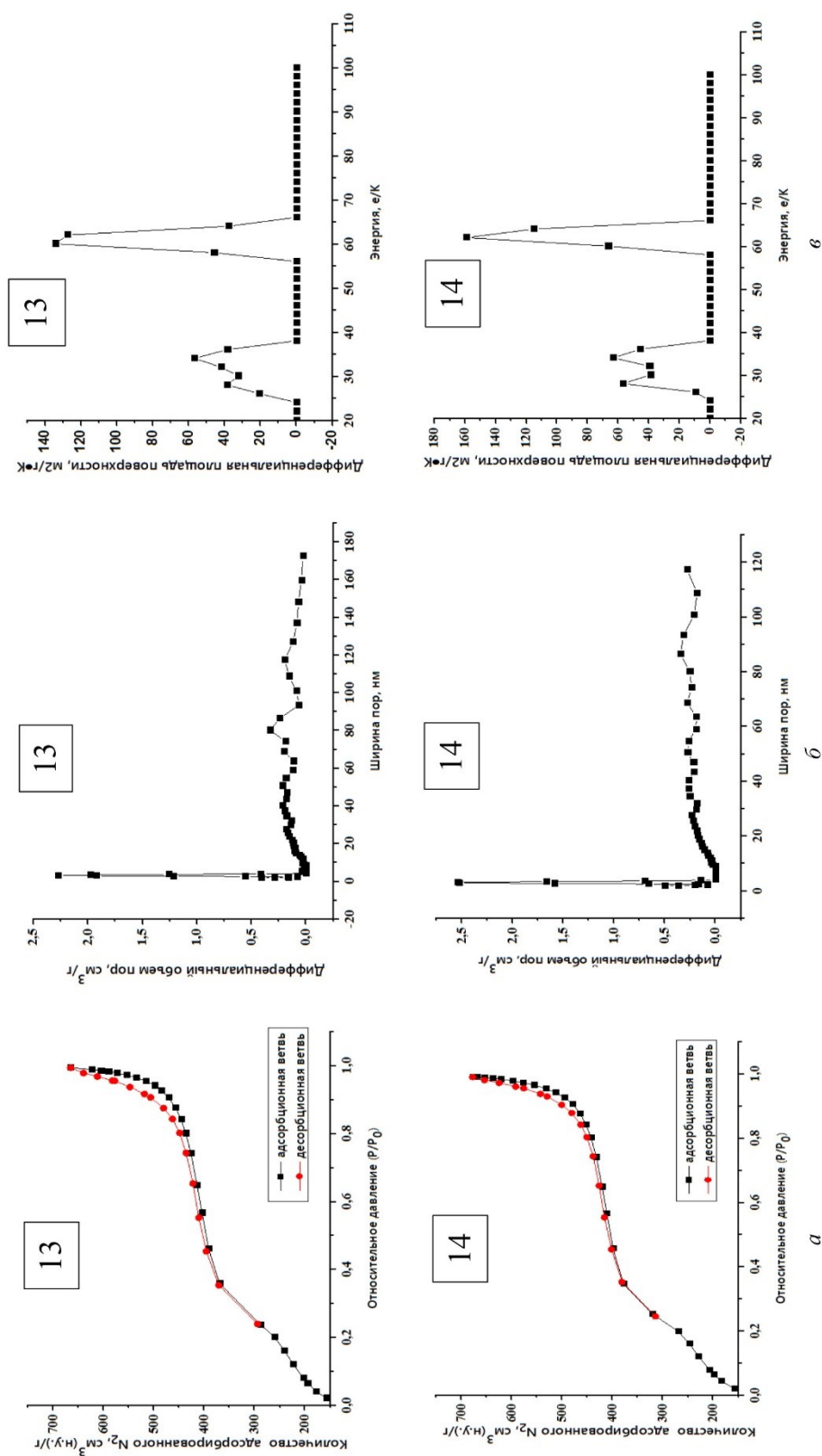


Рис. 1. Линейные изотермы адсорбции-десорбции азота (а), рассчитанные из них *NLDFT*-кривые распределения пор по размерам (б) и кривые распределения интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент (в) для «кислотных» (9, 10) и «основных» (13, 14) образцов FeMCM-48 с соотношением Fe/Si = 1/99, обработанных термически при 673 (9, 13) и 923 К (10, 14). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице

Из анализа табличных данных видно симбатное изменение энергетической константы $C_{\text{БЕТ}}$, рассчитываемой по уравнению БЭТ, с полярностью поверхности. Причиной снижения полярности является гидрофобизация кремнеземного каркаса в результате его дегидратации с ростом температуры, а также при модификации ферро-ионом либо вследствие обработки ксерогеля этанолом в Сокслете (данный эффект обозначен в таблице символом «*»).

Распределение интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент для «кислотных» и «основных» образцов *MCM-48* (5, 6), рассчитанное методом *NLDFT*, носит полимодальный характер, и большая часть поверхности характеризуется разными интенсивностями взаимодействия (рис. 1в). Каждый из параметров распределения отображает три моды различной интенсивности. Для «кислотных» (9, 10) образцов *FeMCM-48* интенсивны вторая и третья моды, а для «основных» (13, 14) — третья.

Удельная поверхность *MCM-48* и *FeMCM-48*, по БЭТ (A_{sp} , $A_{\text{БЕТ}}$), *t*-методу (A_{ext}), Барретту — Джойнер — Галенде ($A_{\text{BJH Des}}$), общий объем пор ($V_{\text{sp Des}}$), объем мезопор ($V_{\text{BJH Des}}$), средний размер пор ($D_{\text{sp Des}}$), средний размер мезопор ($D_{\text{BJH Des}}$) и энергетическая константа $C_{\text{БЕТ}}$

№ п/п	<i>T</i> , К	pH	Fe(II)/Si	<i>A</i> _{sp} , м ² /г	<i>A</i> _{BET} , м ² /г	<i>A</i> _{ext} , м ² /г	<i>A</i> _{BJH Des} , м ² /г	<i>V</i> _{sp Des} , см ³ /г	<i>V</i> _{BJH Des} , см ³ /г	<i>D</i> _{sp Des} (4 <i>V</i> / <i>A</i> _{BET}), нм	<i>D</i> _{BJH Des} (4 <i>V</i> / <i>A</i>), нм	<i>C</i> _{BET}
1	673	4	0/100	870	911	1074	406	0,79	0,57	3,5	5,6	73
2	923			1097	1167	1574	563	1,00	0.71	3.4	5,1	53
3*	673			850	899	1058	339	0,77	0,55	3,4	6,5	61
4*	923			993	1066	1327	338	0,88	0,60	3,3	7,1	48
5	673	9		770	801	901	343	0,68	0,47	3,4	5,5	86
6	923			1033	1090	1382	801	1,01	0,87	3,7	4,4	66
7*	673			831	876	1056	403	0,77	0,56	3,5	5,5	63
8*	923			931	994	1531	460	0,84	0,60	3,4	5,2	50
9	673	4	1/99	926	981	1348	487	0,89	0,67	3,6	5,5	58
10	923			1057	1134	1581	576	1,02	0,77	3,6	5,4	46
11*	673			887	947	1137	369	0,82	0,58	3,4	6,2	53
12*	923			960	1042	1401	386	0,91	0,65	3,5	6,7	42
13	673	9		907	956	1169	708	0,99	0,89	4,1	5,0	67
14	923			941	997	1417	611	1,01	0,83	4,1	5,5	58
15*	673			965	1017	1270	657	1,02	0,87	4,0	5,3	64
16*	923			886	946	1383	518	0,91	0,72	3,8	5,6	50
17	673	4	5/95	987	1040	1320	477	0,89	0,65	3,4	5,4	55
18	923			1063	1141	1766	499	0,93	0,64	3,3	5,1	46
19*	673			961	1030	1349	340	0,82	0,53	3,2	6,2	49
20*	923			1019	1103	1478	320	0,88	0,57	3,2	7,1	43
21	673	9		836	884	1109	682	0,91	0,83	4,1	4,8	61
22	923			839	896	1194	566	0,90	0,78	4,0	5,5	50
23*	673			908	971	1239	668	0,97	0,83	4,0	5,0	51
24*	923			993	1068	1505	591	1,03	0,83	3,9	5,6	46

Согласно рис. 2, основной дифракционный пик (211) смещается в сторону более высоких значений 2θ с увеличением содержания Fe(II). Ферро-ион частично встраивается в обменные катионные тетраэдрические позиции SiO_2 в средне- или крупнопористом каркасе и в стенках мезопор *MCM-48*, но в основном он находится вне каркаса. Интенсивность дифракционного пика (211) уменьшается с увеличением содержания Fe^{2+} , что свидетельствует о разупорядочении структуры мезопор *MCM-48*. Дифракционные картины прокаленных образцов *FeMCM-48* отчетливо показывают только один пик (211), индексируемый как кубическая структура мезопор.

ИК-Фурье-спектры в каркасной и гидроксильной области чисто силикатных *MCM-48* и ферросиликатных образцов *FeMCM-48* демонстрируют полосы, характерные для мезопористых материалов типа *MCM-48*, как показано на рис. 3. В каркасной области (1300–400 см^{-1}), фундаментальная полоса колебаний приблизительно 1090 см^{-1} относится к ν_{as} (Si-O-Si). Полосы приблизительно 965 см^{-1} , наблюдаемые для образцов *FeMCM-48*, соответствуют валентным колебаниям ν_{as} (Si-O-Fe) в каркасе *MCM-48*. Полоса слегка смещается в сторону более низкого волнового числа

($\approx 968\text{--}965\text{ см}^{-1}$) в образцах FeMCM-48 по сравнению с волновым числом ($\approx 962\text{--}958\text{ см}^{-1}$) в MCM-48 . Ферро-ион может быть частично включен в каркас MCM-48 .

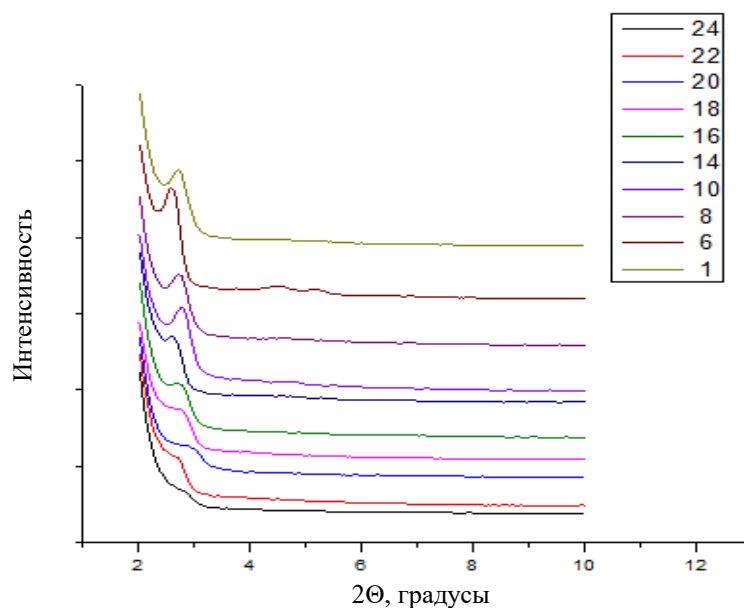


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы «кислотных» (1, 10, 18, 20) и «основных» (6, 8, 14, 16, 22, 24) образцов MCM-48 (1, 6, 8) и FeMCM-48 (10, 14, 18, 20, 22, 24) с молярным соотношением Fe/Si , равным 1/99 (10, 14, 16) и 5/95 (18, 20, 22, 24), после обработки в Сокслете (8, 16, 20, 24). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице

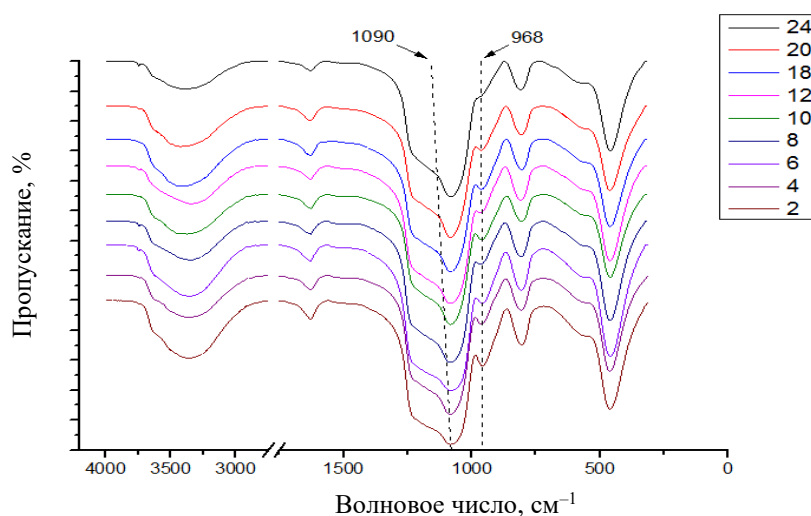


Рис. 3. ИК-спектры с Фурье-преобразованием «кислотных» (2, 4, 10, 12, 18, 20) и «основных» (6, 8, 24) образцов MCM-48 (2, 4, 6, 8) и FeMCM-48 (10, 12, 18, 20, 24) с молярным соотношением Fe/Si , равным 1/99 (10, 12) и 5/95 (18, 20, 24), после обработки в Сокслете (4, 8, 12, 20, 24). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице

Выводы

Для синтеза ферросиликатного нанокompозита с текстурными свойствами в «нанодиапазоне» размеров частиц и пор предложен и реализован метод, основанный на использовании в качестве матрицы мезопористого кремнезема с геометрической топологией MCM-48 , осажденного темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа (II). Метод позволяет контролируемо производить ферросиликатный нанокompозит с широким набором характерных значений удельной

поверхности, распределения пор по размерам, объема и диаметра мезопор. Полученные наноконкомпозиты могут быть высокоэффективными катализаторами Фентона в типичных условиях, а также найти широкое применение в различных гетерогенных металлооксидных каталитических системах, иллюстрируя перспективный способ формирования в них активных центров.

Список источников

1. Beltran F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor // Appl. Catal. B: Environ. 2002. Vol. 39. P. 221–231.
2. Chao C. Y. H., Kwong C. W., Hui K. S. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination // J. Hazardous Materials. 2007. Vol. 143, No. 1–2. P. 118–127.
3. Kjaergaard S., Molhave L. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds // Atmos. Environ. 1991. Vol. 25A, No. 8. P. 1417–1426.
4. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials / C. W. Kwong [et al.] // Atmos. Environ. 2008. Vol. 42. P. 2300–2311.
5. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed / C. C. Chang [et al.] // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 161. P. 287–293.
6. Farai P. C., Órfão J. J., Pereira M. F. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 2121–2126.

References

1. Beltran F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, Vol. 39, pp. 221–231.
2. Chao C. Y. H., Kwong C. W., Hui K. S. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 143, No. 1–2, pp. 118–127.
3. Kjaergaard S. K., Molhave L. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 1991, Vol. 25A, No. 8, pp. 1417–1426.
4. Kwong C. W., Chao C. Y. H., Hui K. S., Wan M. P. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, pp. 2300–2311.
5. Chang C. C., Chiu C. Y., Chang C. Y., Chang C. F., Chen Y. H., Ji D. R., Yu Y. H., Chiang P. C. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. J. Hazard. Mater., 2009, Vol. 161, pp. 287–293.
6. Farai P. C., Órfão J. J., Pereira M. F. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids. Catalysis Communications, 2008, Vol. 9, pp. 2121–2126.

Информация об авторах

Т. Ф. Кузнецова — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией;
Е. А. Копыш — магистрант, младший научный сотрудник;
А. В. Кондрашев — ведущий инженер;
В. Г. Прозорович — магистр, научный сотрудник;
Д. В. Печенка — аспирант, младший научный сотрудник;
Д. Ж. Жумаева — доктор технических наук, профессор, руководитель фундаментальных и прикладных проектов;
А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, проф., ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

T. F. Kouznetsova — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory;
E. A. Kopysh — Undergraduate, Junior Researcher;
A. V. Kondrashev — Leading Engineer;
V. G. Prozorovich — Master, Researcher;
D. V. Pechenka — Graduate, Junior Researcher;
D. J. Jumaeva — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of Fundamental and Applied Projects;
A. I. Ivanets — Corresponding Member NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 02.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.