

Научная статья
УДК 541.182
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038

РАЗРАБОТКА И ПОИСК ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЕЙ НОВЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ БИОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА В СИЛОКСАНОВУЮ ОСНОВУ ПРИ ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИИ В МОНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

**Татьяна Федоровна Кузнецова¹, Елизавета Александровна Копыш²,
Полина Маратовна Смольская³, Дилноза Жураевна Жумаева⁴, Андрей Иванович Иванец⁵**

^{1,2,5}Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

³Белорусский государственный университет, химический факультет, г. Минск

⁴Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана, г. Ташкент

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

²liza_kopusch@mail.ru ³p.shornikova07@gmail.com ⁴d.jumayeva@list.ru

⁵andreiiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

Аннотация

Развит универсальный подход к биомиметическому синтезу гибридных органосиликатных нанокмпозитов с хорошим контролем текстуры и функциональности, состоящий в использовании биомакромолекул в качестве мезогенных темплатов. Основная стратегия заключается в объединении самоассоциации полисахаридных наностержней с «гибкостью» золь-гель процесса в химии силоксановых олигомеров, формируемых при различных pH 3, 5, 8. Измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами, полученными при pH 5 и 8, относятся к изотермам типа IV (а), характерным для мезопористых адсорбентов. На изотермах преобладает треугольный гистерезис $H_2(a)$, обусловленный сетевыми эффектами в упорядоченных мезопористых материалах типа SBA-16 и KIT-5. Изотермы образцов, полученных при pH 3, являются изотермами гибридного типа (I+IV) с гистерезисом H_4 , что присуще микропористым адсорбентам с щелевидными мезопорами между агрегатами кремнеземных частиц. Контроль текстурных свойств гибридных нанокмпозитов и пористого кремнезема возможен путем изменения температуры термической активации органосиликатных образцов и значения pH среды осаждения кремнегеля. Преимуществом развиваемого синтеза является формирование новых функциональностей на поверхности кремнезема посредством его термической обработки при сохранении полисахаридного темплата либо в качестве собственной функциональной основы, либо углеродного ресурса.

Ключевые слова:

нанокмпозит, золь-гель метод, гибридный материал, кремнеземный прекурсор, адсорбционные свойства, удельная поверхность, мезопоры

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 № X22Y3B-013 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2022–2024 гг.

Для цитирования:

Разработка и поиск функциональностей новых органокремнеземных нанокмпозитов с включением биополимеров целлюлозы и хитозана в силоксановую основу при их преобразовании в монодисперсные частицы мезопористого кремнезема / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 210–215. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038.

DEVELOPMENT AND SEARCH FOR THE FUNCTIONALITIES OF NEW ORGANIC SILICA HYBRID NANOCOMPOSITES INCLUDING CHITOSAN BIOPOLYMERS IN A SILOXAN FRAMEWORK WHEN THEIR CONVERSION INTO MONODISPERSE MESOPOROUS SILICA PARTICLES

Tatyana F. Kouznetsova¹, Elizaveta A. Kopysh², Polina M. Smolskaya³, Dilnoza J. Jumayeva⁴, Andrey I. Ivanets⁵

^{1,2,5}Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

³Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Minsk, Belarus

⁴Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, Tashkent

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

²liza_kopusch@mail.ru ³p.shornikova07@gmail.com ⁴jumayeva@list.ru ⁵andreiiivanets@yandex.by

Abstract

A new universal approach to the biomimetic synthesis of hybrid organosilicate nanocomposites with texture and functionality good control has been developed, which consists in the use of biomacromolecules as mesogenic templates. The main strategy is to combine the self-association of polysaccharide nanorods with the flexibility of the sol-gel process

in the chemistry of siloxane oligomers formed at various pH values of 3, 5, 8. The measured isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by samples obtained at pH 5 and 8 refer to isotherms of type IV (a) characteristic of mesoporous adsorbents. The isotherms are dominated by the triangular hysteresis *H2(a)*, which is due to network effects in ordered mesoporous materials of the *SBA-16* and *KIT-5* types. The isotherms of the samples obtained at pH 3 are of the hybrid type (I+IV) with the *H4* hysteresis inherent in microporous adsorbents with slit-like mesopores between agglomerates of silica particles. It is shown that the control of the textural properties of hybrid nanocomposites and porous silica is possible by changing the temperature of thermal activation of organosilicate samples and the pH value of the silica gel precipitation medium. The advantage of the developed synthesis is the formation of new functionalities on the surface of silica through its heat treatment while maintaining the polysaccharide template either as its own functional basis or as a carbon resource.

Keywords:

nanocomposite, sol-gel method, hybrid material, silica precursor, adsorption properties, surface area, mesopores

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 Bioorganic chemistry", 2021–2025; 2) grant No. Kh22UZB-013 of the Belarusian Republican Foundation for Basic Research, 2022–2024.

For citation:

Development and search for the functionalities of new organic silica hybrid nanocomposites including chitosan biopolymers in a siloxan framework when their conversion into monodisperse mesoporous silica particles / T. F. Kouznetsova [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 210–215. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038.

Введение

Развитие альтернативных подходов к направленному синтезу объектов нанометрового размера, основанных на процессах самоассоциации, относится к прорывной инновационной методологии. Таковой является получение наноматериалов на основе самосборки темплатов на молекулярном уровне, применимое к формированию объемного пористого материала, что доказано на примере золь-гель метода и матричного синтеза. Хотя кремнеземным наноматериалам посвящено достаточное количество обзоров в координационной и супрамолекулярной химии, мезопористые твердые тела с регулярной структурой по-прежнему представляют интерес для различных направлений науки о материалах, поскольку могут использоваться в приложениях, требующих адсорбции молекул и большого объема пор, таких как катализ, сепарация, доставка лекарств и газовая адсорбция [1–3].

В настоящей работе изучены процессы формирования упорядоченного мезопористого кремнезема методом темплатного золь-гель синтеза с использованием нематических жидкокристаллических биомакромолекулярных темплатов, в качестве которых выступают полимеры из возобновляемых природных ресурсов. Среди них такой полисахарид, как имеющий несколько аминогрупп и потому растворимый в кислом водном растворе хитозан.

Золь-гель минерализация мезопористых наночастиц кремнезема охватывает четыре процесса:

- 1) золь-гель синтез кремнезема;
- 2) использование биополимера в качестве темплата;
- 3) модификацию метода Штёбера в разбавленных условиях для формирования монодисперсных сферических наночастиц;
- 4) удаление темплата прокаливанием или с помощью экстракции.

Целью работы является получение функциональных органокремнеземных гибридных нанокомпозитов с включением биополимера хитозана в силоксановую основу, а ее основные задачи, помимо поиска новых функциональностей при трансформации гибридного ксерогеля в частицы пористого кремнезема, состоят в адаптации его текстурных характеристик.

Результаты исследований

Формирование гибридных хитозанокремнеземных материалов изучали при значениях pH осаждения кремнегеля, равных 3, 5, 8, и температурах постсинтетической обработки гибридных ксерогелей, составляющих 573, 673 и 923 К.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 1 и 2) относятся к изотермам типа IV (а), по классификации IUPAC [4]. Изотермы образцов, полученных при значении pH 3, являются изотермами гибридного типа (I+IV). Их форма присуща микропористым адсорбентам,

а петля капиллярного гистерезиса формы Н4 — щелевидным или клиновидным мезопорам. На изотермах образцов, полученных при рН 5 и 8, преобладает гистерезис формы Н2 (а), обусловленный более сложными структурами мезопор и действующими сетевыми эффектами.

Достаточно крутая десорбционная ветвь, характерная для петель Н2 (а), связана либо с закупоркой пор в узком диапазоне их размеров, либо с кавитационным испарением, либо с тем и другим вместе. Петли Н2(а) образуются в упорядоченных мезопористых кремнеземах типа *SBA-16* или *KIT-5*.

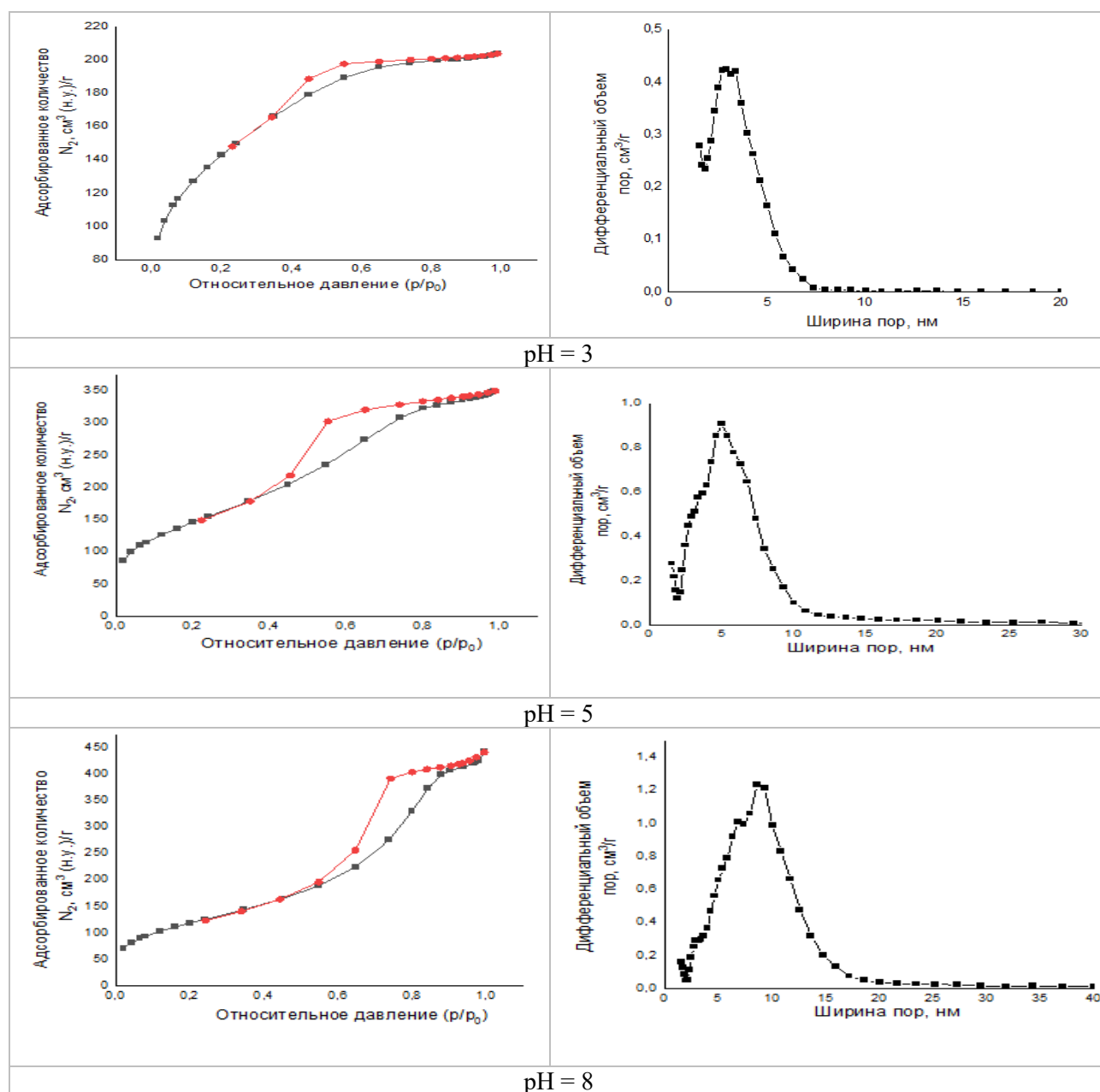


Рис. 1. Линейные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и рассчитанные из них кривые *NLDFT*-распределения объема пор по размерам для органокремнеземных образцов 565, 568, 569, модифицированных хитозаном при разных значениях рН, после термообработки при 923 К

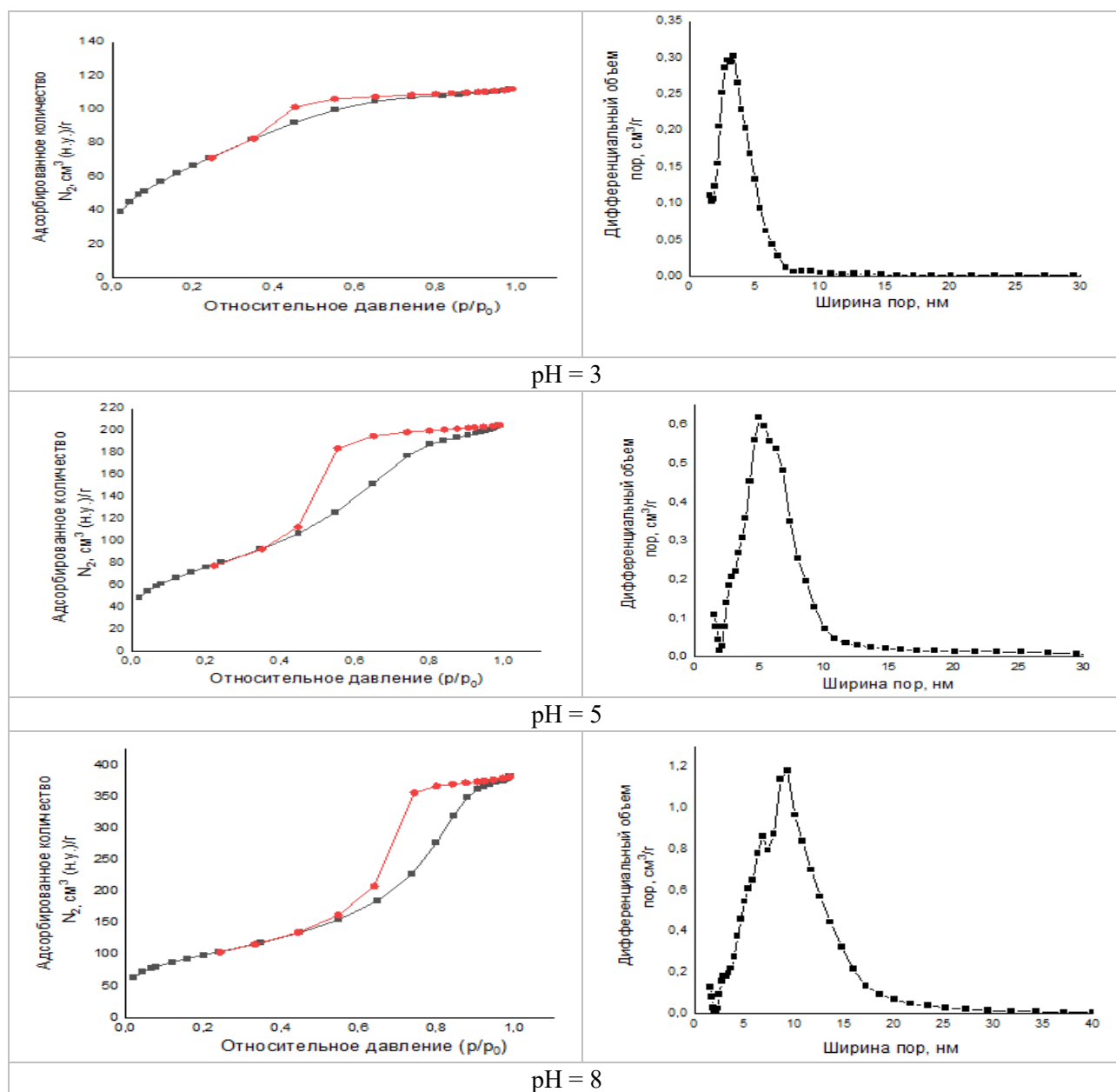


Рис. 2. Линейные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и рассчитанные из них кривые *NLDFT*-распределения объема пор по размерам для органокремнеземных образцов 572, 570, 574, модифицированных хитозаном при разных значениях pH, после термообработки при 573 К

Энергетическая константа $C_{\text{ВЕТ}}$, значения которой приведены в табл. 1 и 2, будучи связанной с энергией взаимодействия азота с поверхностью кремнезема, позволяет сравнивать полярность поверхностей аналогичных модифицированных материалов [5, 6]. Сопровождаемое падением константы $C_{\text{ВЕТ}}$ снижение полярности подразумевает, что некоторые малополярные центры образуются на поверхности кремнезема, синтезированного с использованием хитозана во время процесса его термоактивации. В случае использования только уксусной кислоты с ростом температуры термической активации от 573 до 923 К константа $C_{\text{ВЕТ}}$ снижается от 432 до 258 при pH 3. В образцах при этом идентифицируются микропоры, поверхность которых с ростом температуры тоже падает от 193 до 127 м²/г, то есть так же, как и объем микропор — от 0,08 до 0,05 см³/г (табл. 1, 2). Такое изменение текстурных параметров кремнезема с ростом температуры связано с гидрофобизацией поверхности кремнезема при дегидратации.

Таблица 1

Физическая сорбция азота нанокompозитами, модифицированными хитозаном и уксусной кислотой, после прокаливания при 573–923 К

ASAP 002-	pH	T, К	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ВН des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{des}}, \text{ нм}$	$D_{\text{ВН des}}, \text{ нм}$	$C_{\text{ВЕТ}}$
572	3	573	248	275	0,17	0,14	2,8	3,3	57
570	5		277	266	0,32	0,34	4,6	3,8	92
574	8		358	329	0,59	0,61	6,6	5,7	106
573	3	673	503	437	0,31	0,19	2,5	3,2	131
571	5		472	411	0,46	0,51	3,9	4,1	134
575	8		575	465	0,69	0,72	6,0	5,7	119
565	3	923	513	429	0,31	0,19	2,4	3,2	129
568	5		536	552	0,54	0,59	4,0	4,0	71
569	8		437	447	0,67	0,71	6,1	5,7	70

Распределения мезопор по размерам с четкими мономодальными пиками, приведенные на рис. 1 и 2, доказывают однородность мезопор. На рис. 1 основная мода, соответствующая преобладающему диаметру мезопор, при увеличении pH от 3 до 8 и при температуре 923 К смещается по оси диаметров от 4 до ≈ 10 нм. При изменении pH от 3 до 8 и при температуре 573 К — от 3 до ≈ 10 нм, но с другой интенсивностью пика по сравнению с рис. 2.

Таблица 2

Параметры физической адсорбции азота нанокompозитами, модифицированными in situ уксусной кислотой при разных значениях pH, после термической активации ксерогеля

ASAP 002-	pH	T, К	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ВН des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{des}}, \text{ нм}$	$D_{\text{ВН des}}, \text{ нм}$	$C_{\text{ВЕТ}}$
576	3	573	638	445	193	0,34	0,12	0,08	2,1	3,1	432
579	5		404	419	—	0,55	0,58	—	5,5	4,5	70
581	8		316	342	—	0,38	0,40	—	4,8	3,8	64
577	3	673	615	453	179	0,33	0,12	0,08	2,1	3,2	373
580	5		477	497	—	0,66	0,69	—	5,5	4,5	69
578	3		488	361	127	0,26	0,13	0,05	2,1	4,5	258
582	5	923	471	497	—	0,63	0,66	—	5,0	4,0	65
583	8		576	594	—	0,65	0,70	—	4,5	3,9	72

Результаты объясняются катионными полиэлектролитными свойствами хитозана, которые позволяют ему ассоциироваться с силоксановыми олигомерами — предшественниками кремнезема при формировании гибридных нанокompозитов.

Выводы

Основная стратегия нового универсального подхода к биомиметическому синтезу гибридных органокремнеземных нанокompозитов с хорошим контролем текстуры и функциональности заключается в объединении самоассоциации полисахаридных наностержней хитозана с «гибкостью» золь-гель процесса в химии силоксановых олигомеров, формируемых при различных значениях pH 3, 5, 8. Контроль текстурных свойств гибридных нанокompозитов и пористого кремнезема возможен путем изменения температуры их термической активации и значения pH среды осаждения кремнегеля. Новые функциональности при сохранении полисахаридного темплата либо в качестве собственной функциональной основы, либо углеродного ресурса посредством термической обработки являются преимуществом развиваемого синтеза.

Список источников

1. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace / K. Ariga [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. 2007. Vol. 251. P. 2562–2591.

2. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid / F. Hoffmann [et al.] // *Materials Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 3216–3251.
3. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / D. Trong On [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253. P. 545–602.
4. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069.
5. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory // *Proc. Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Boston, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1996. P. 699–706.
6. Bardestani R., Patience G.S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements — BET, BJH, and DFT // *Can. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 97. P. 2781–2791.

References

1. Ariga K., Vinu A., Hill J. P., Mori T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, Vol. 251, pp. 2562–2591.
2. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, Vol. 45, pp. 3216–3251.
3. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 2003, Vol. 253, pp. 545–602.
4. Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivie J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, Vol. 87, No. 9–10, pp. 1051–1069.
5. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory. *Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Boston, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1996, pp. 699–706.
6. Bardestani R., Patience G. S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements — BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, Vol. 97, pp. 2781–2791.

Информация об авторах

Т. Ф. Кузнецова — кандидат химических наук, доцент, зав. лабораторией;

Е. А. Копыш — магистрант, младший научный сотрудник;

П. М. Смольская — студент;

Д. Ж. Жумаева — доктор технических наук, профессор, руководитель фундаментальных и прикладных проектов;

А. И. Иванец — член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

T. F. Kouznetsova — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory;

E. A. Kopysh — Undergraduate, Junior Researcher;

P. M. Smolskaya — Student;

D. J. Jumaeva — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of Fundamental and Applied Projects;

A. I. Ivanets — Corresponding Member, 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.