

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ SiO₂–TiO₂

Сорбция органических молекул на неорганическую подложку приводит к получению новых функциональных материалов: аналитических реагентов, сорбентов, катализаторов, обладающих каталитическими или фотохимическими свойствами, биологической активностью. Модификация оксидов металлов и кремния органическими молекулами развивается для нужд ВЭЖХ, а также с целью повышения стабильности наноразмерных частиц. Полезные свойства получаемых композитов зависят от свойств поверхности, и в частности, от количества и природы активных сайтов поверхности. Поэтому разработка методов управляемой модификации свойств поверхности наноразмерных неорганических оксидов является чрезвычайно актуальной задачей [1].

Существует два подхода к решению поставленной задачи: усложнение морфологии поверхности оксидов, расширение спектра активных центров за счет получения композиционных материалов, а также поверхностная модификация полидентатными органическими соединениями. Последние отличаются наличием нескольких центров, как правило, различной природы, способных к связыванию с неорганической подложкой, что наряду с включением органической молекулы непосредственно в структуру геля, может существенно повысить прочность связывания органического компонента и носителя [2].

Широко исследована модификация оксидов металлов органическими молекулами путем физической сорбции – получение импрегнатов или сорбатов. Недостатком данного подхода является невысокая прочность гибридных органо-неорганических композитов. Применение метода химической привязки требует дополнительной функционализации органической молекулы и (или) неорганической подложки, что приводит к увеличению стоимости целевых материалов. Введение органических модификаторов в процессе синтеза позволяет повысить прочность связи органических модификаторов с подложкой, а также существенно упростить процесс модификации композита.

В представленных исследованиях использовались композиты SiO₂–TiO₂, полученные из различных исходных компонентов и отличающиеся методиками синтеза: 1) соосажденные композиты, получали из алкоксидов кремния (ТЭОС) и титана (ТБТ) по методике совместного гидролиза прекурсоров; 2) «золь-золь» композиты, получали из золя SiO₂ (синтезирован из гексафторкремниевой кислоты) и золя TiO₂ (получен пептизацией

предварительно осажденного гидратированного диоксида титана сильными кислотами); 3) «золь-ТБТ» композиты получали при взаимодействии золя SiO_2 и тетрабутоксид титана; 4) композиты «ядро-оболочка», где в качестве ядра использовали микросферические частицы SiO_2 (полученные осаждением из жидкого стекла), на которые в режиме гетероадагуляции осаждалась оболочка из золя диоксида титана.

Структурно-сорбционные свойства композита на границе раздела газ/твердое оценивали из изотерм низкотемпературной (77 K) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота композитов относятся к типу IV с гистерезисом H3. Удельная поверхность немодифицированных композитов составляет 270–320 $\text{м}^2/\text{г}$, сорбционный объем – до 0,2–0,3 $\text{см}^3/\text{г}$. При этом композит, полученный из золь (образец 1 рисунок 1) обладает значительно более высокими сорбционными характеристиками и выраженным гистерезисом.

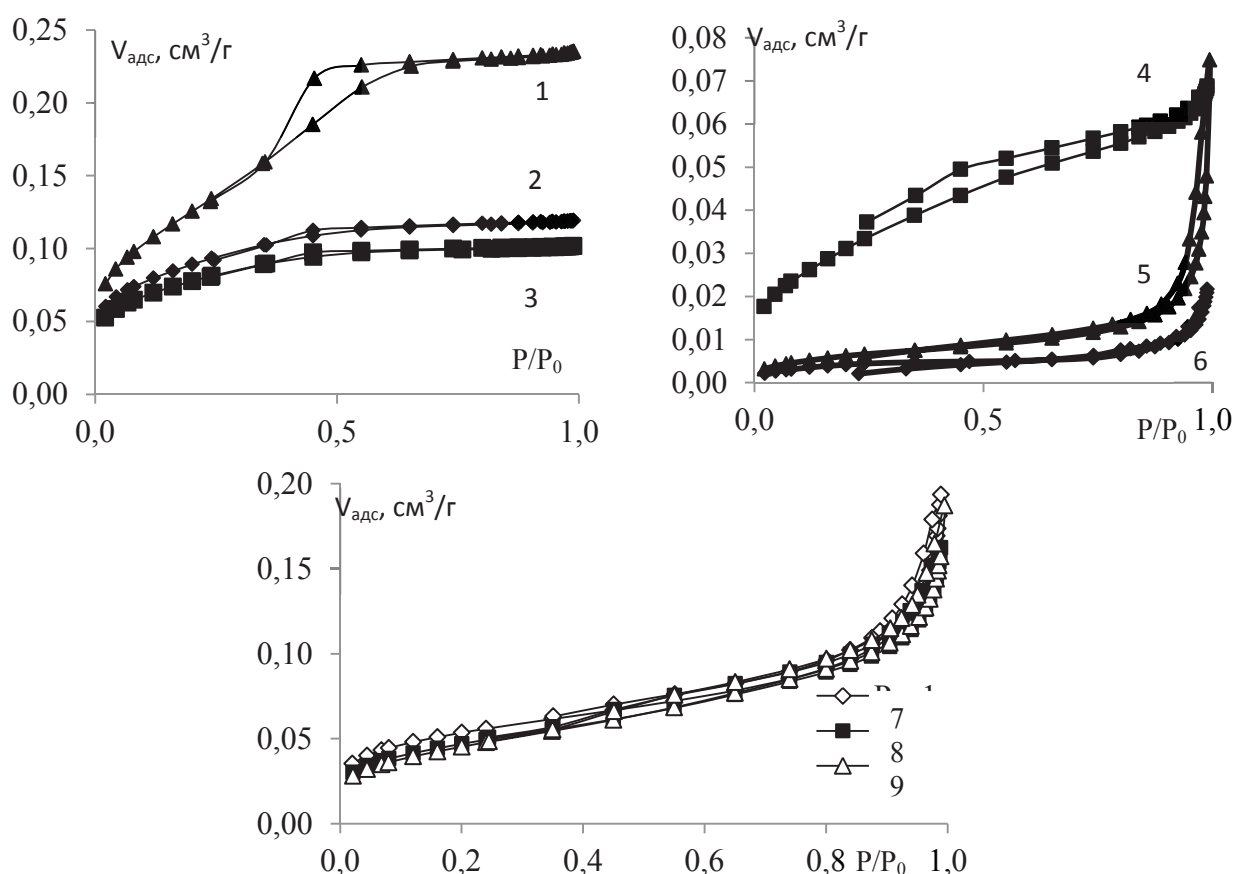


Рисунок – 1. Изотермы адсорбции-десорбции композитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: немодифицированные композиты $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 1 – золь-золь композит, 2 – получен из алкоксидов, 3 – золь $\text{SiO}_2\text{+ТБТ}$; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, модифицированные кислотами: 4 – 2-хлор-4-нитробензойной, 5 – салициловой, 6 – терефталевой; композиты «ядро-оболочка»: 7 – без модификатора, 8 – L-винная кислота, 9 – салициловая кислота

Таблица 1 – Условия синтеза и кислотно-основные центры поверхности в композитах SiO₂ – TiO₂

Тип образца	Кислота-модификатор, соотношение композит : кислота	Условия промывки	S _{уд} , м ² /Г	Σ	1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8
SiO ₂ -TiO ₂ из алкоксидов	Без модификатора	–	319***	43,24	10,04	2,08	0,50	13,86	3,22	9,96	3,23	0,35
	Пиромеллитовая (1:0,25)	отпечаток	–	8,98	0,00	0,00	0,00	4,48	4,5	0,00	0,00	0,00
	2-хлор-4-нитробензойная (1:0,25)	отпечаток	117***	44,25	2,02	0,10	0,00	2,57	17,99	6,11	10,58	4,88
Композит золь SiO ₂ - ТБТ	Без модификатора	–	189/434	56,46	13,99	5,78	4,37	8,44	19,58	0,00	2,63	1,67
	L-винная (1:0,1)	отпечаток	159	46,86	13,24	2,2	1,11	2,59	23,05	3,79	0,43	0,45
	L-винная (1:0,25)	отпечаток	179/421	46,27	14,57	2,19	0,93	3,17	21,73	0,00	3,17	0,51
	L-винная (1:0,5)	отпечаток	54	64,86	19,91	4,26	0,00	5,05	23,41	0,00	4,7	7,53
Ядро-оболочка	Без модификатора	–	216/192	28,24	5,68	0,00	0,00	10,83	2,23	7,30	2,20	0,00
	*L-винная (1:0,25)	отпечаток	166	22,17	11,15	0,00	0,00	5,54	5,48	0,00	0,00	0,00
	**L-винная(1:0,25)	отпечаток	–	42,59	19,00	4,16	0,00	0,00	19,43	0,00	0,00	0,00
	*Малоновая (1:0,25)	без отмывки	–	64,00	12,72	10,93	4,83	12,41	4,25	9,51	9,35	0,00
	** Малоновая (1:0,25)	отпечаток	170***	54,95	16,13	0,00	0,00	12,82	22,73	0,56	2,71	0,00
	** Миндальная (1:0,25)	отпечаток	–	51,15	18,80	0,00	0,57	6,62	19,24	0,00	5,92	0,00
	2-хлор-4-нитробензойная (1:0,25)	отпечаток	117*	40,38	7,02	0,00	1,10	13,63	18,63	0,00	0,00	0,00
	** Салициловая (1:0,25)	отпечаток	24***	45,95	13,05	0,00	0,00	18,14	9,40	3,70	1,66	0,00

Примечание: температура обработки всех образцов 60 °С. Массовое соотношение между оксидами SiO₂ – TiO₂ = 50:50.

* Кислота вводилась в суспензию диоксида кремния на стадии синтеза;

** Кислота модификатор вводилась после синтеза и отмывки композита;

*** Образцы прокалены при 500°С 2 ч

Модифицирование композиционных материалов органическими кислотами приводит к уменьшению текстурных характеристик композитов, особенно это заметно при введении органического модификатора на начальной стадии формирования композита.

Частицы композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » образуют сложные агрегаты неправильной формы, сохраняя при этом сорбционный объем до 0,18–0,22 $\text{см}^3/\text{г}$, удельная поверхность составляет 192 $\text{м}^2/\text{г}$. Для них также проявляется тенденция в уменьшении дисперсности и сорбционной емкости в присутствии органических кислот (образцы 7–9, рисунок 1), однако эта зависимость выражена слабее.

Кислотно-основные центры исследованных композитов SiO_2 – TiO_2 характеризуются достаточно широким диапазоном рК, особенно это касается не модифицированных образцов. Природа исходных и модифицирующих компонентов, их содержание, порядок введения, условия промывки приводят к существенному изменению количества кислотно-основных центров поверхности и их природы.

Модификация образцов золь-золь пиромеллитовой кислотой значительно снижает концентрацию активных центров поверхности. Введение 2-хлор-4-нитробензойной кислоты практически не изменяет общее количество центров, однако изменяет их распределение, в частности увеличивает содержание активных центров в щелочной области.

Введение органических кислот в композиты «ядро-оболочка» приводит к росту общей концентрации активных центров поверхности, однако их различие по значению рК уменьшается, в частности, существенно снижается количество активных центров с рК > 6. При этом наиболее широкий спектр активных центров поверхности показывают образцы, модифицированные малоновой кислотой. Отмывка таких образцов для формирования отпечатка приводит к уменьшению валового количества активных центров и снижению их дисперсии по рК.

Таким образом, показано, что в результате модификации композитов SiO_2 – TiO_2 , полученных различными методами с применением прекурсоров различной природы, происходит изменение не только структурно-адсорбционных свойств, но и кислотно-основных характеристик поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Проект № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Титова Ю. А., Федорова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Оксиды металлов и кремния – эффективные катализаторы процессов препаративной органической химии // Успехи химии.– 2015.– 84.– № 12.– С. 1294.

2. Федорова О. В., Мурашкевич А. Н., Корякова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Структурно управляемое модифицирование поверхности индивидуальных и двойных оксидов Si, Ti, Al, и Zr органическими молекулами. Новые подходы и возможности //Тезисы пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». – СПб.: Издательство «Лема», 2018 г.– С. 108–109.

Л.В. Шмыглева, А.Е. Укше,
Л.С. Леонова, А.В. Черняк
ИПХФ РАН, Черноголовка

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНА И ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих сенсоров на водород и монооксид углерода стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики. Поэтому поиск новых материалов для использования в качестве электролита в твердотельных потенциометрических сенсорах является актуальной задачей.

В сенсорах такого типа в качестве протон проводящей мембраны чаще всего используют хорошо проводящие твердые электролиты типа гетерополисоединений (ГПС, рис. 1) [1]. Недавно нами был обнаружен новый класс высокоэффективных протонных проводников – каликсаренсульфокилот (рис. 1) [2], существенным достоинством которых является их пластичность, позволяющая формировать сенсоры без введения в электролит дополнительных непроводящих пластифицирующих добавок типа полиэтилена или тефлона. [3]

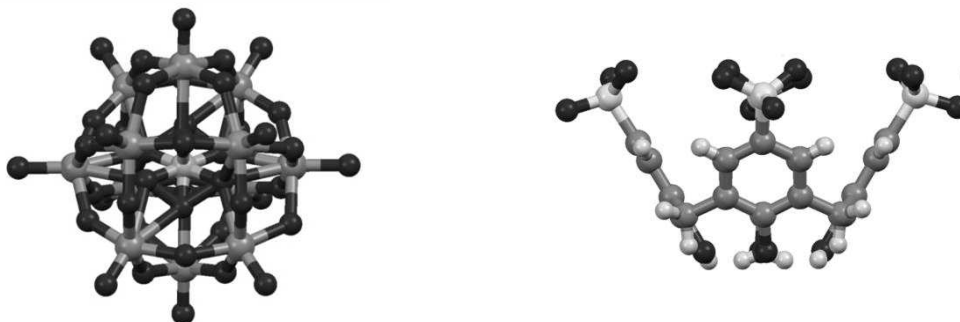


Рисунок 1 – Структура фосфорновольфрамовой кислоты (слева) и каликс[4]аренсульфокилоты (справа)