

УДК 541.45/.459:541.182.8/.84:544.774:548.313

## Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 в результате постсинтетической активации

Светлана А. Козлова<sup>а\*</sup>, Владимир А. Парфенов<sup>а</sup>,  
Людмила С. Тарасова<sup>б</sup>, Сергей Д. Кирик<sup>а,в</sup>

<sup>а</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

<sup>б</sup> Красноярский научный центр СО РАН,  
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>в</sup> Сибирский федеральный университет,  
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия <sup>1</sup>

Received 24.11.2008, received in revised form 15.12.2008, accepted 22.12.2008

*Изучено влияние различных типов постсинтетического воздействия (прокаливание, активация поверхности в нейтральной, кислой и щелочной водных средах при 100 °С, во фтороводородной кислоте) на состояние силанольного покрытия поверхности мезоструктурированного мезопористого силикатного материала МСМ-41. Характеризация поверхности проведена с помощью рентгенографии, ИК-спектроскопии, термического анализа и методом адсорбции азота. Травление поверхности приводит к увеличению концентрации силанольных групп. Обнаружено, что для МСМ-41 из-за особенностей строения имеется предельная концентрация, превышение которой приводит к разрушению материала. Для водных растворов при 100 °С значение предельной концентрации составляет 3-4 ОН/нм<sup>2</sup>. Несмотря на разрушение удельные характеристики материала (внутренняя поверхность, объем, параметр решетки) остаются неизменными. Таким образом, имеются ограничения на активацию поверхности. Состав среды влияет на скорость распада материала, но не влияет на плотность силанольного покрытия.*

*Ключевые слова: SiO<sub>2</sub>, мезопористый мезоструктурированный силикат, МСМ-41, силанольное число, термический анализ, рентгенографический анализ, ИК-спектроскопия.*

### Введение

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) являются широко используемыми селективными сорбентами, эффективными катализаторами, поверхностными иммобилизаторами и т.д. [1, 2]. Способность поверхности кремнезема к химическому мо-

дифицированию определяется содержанием различных типов силанольных групп Si-OH (изолированные, геминальные и вицинальные группы) (рис. 1), их поверхностной концентрацией (силанольное число), реакционной способностью и термической стабильностью.

\* Corresponding author E-mail address: sakozlova@gmail.com

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

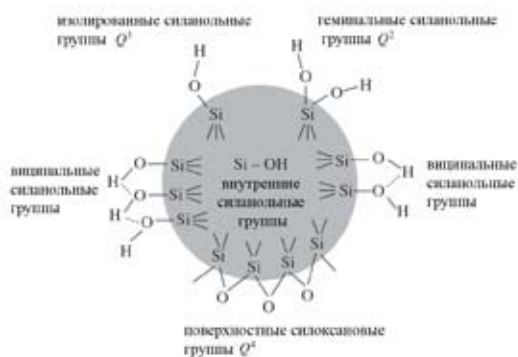


Рис. 1. Типы силанольных групп на поверхности силикатных материалов [20]

Наличие и количество гидроксильных групп на силикатной поверхности может быть зафиксировано рядом химических и физико-химических методов: посредством химических взаимодействий [3-5], хроматографией [6], ИК-спектроскопией [7-14], ЯМР-спектроскопией [15-17], термогравиметрией [17-22], или дифференциальной сканирующей калориметрией [23, 24], и некоторыми другими.

Химические методы основаны на реакции поверхностных OH-групп с селективно реагирующим соединением (диметилхлорсилан [3], метилитий [4], реактив Гриньяра [25], литийалюминийди-*n*-бутиламид [26] и др.). С использованием химических данных были получены силанольные числа для различных типов кремнеземов, находящиеся в пределах 2,90-4,08 OH-групп/нм<sup>2</sup> [4]. Нолл с соавторами [27] определили для образцов вулканита силанольную плотность от 3,63 до 5,78 OH/нм<sup>2</sup>, для аэросила – 2,00-2,21 OH/нм<sup>2</sup>. Айлер [28] наблюдал, что в образцах силикагеля, высушенных при 170 °С, общее количество воды составляло 8 OH/нм<sup>2</sup>, из них около 5,7 OH/нм<sup>2</sup> были поверхностными силанольными группами. В работах [25, 29] показано, что на 1 нм<sup>2</sup> приходится 4,6 групп OH. Де Бур и др. [30] вычислили, что максимальное теоретически возможное значение силанольного

числа составляет всего 4,55 OH-групп/нм<sup>2</sup>.

Ценную информацию о гидроксильном покрове оксидов дает метод ИК-спектроскопии. Узкая симметричная полоса поглощения (п.п.) при 3749 см<sup>-1</sup> свободных силанольных групп проявляется в спектре всех кремнеземов после обработки в вакууме при высоких температурах (выше 600 °С). Спектральным критерием наличия адсорбированных молекул воды являются п.п. деформационных колебаний молекул H<sub>2</sub>O (1640 см<sup>-1</sup>). Гидроксильные группы, связанные взаимной водородной связью, имеют широкие п.п. в области 3600-3400 см<sup>-1</sup>. Количественный анализ, основанный на ИК-спектроскопии, достаточно сложен. Журавлев [31] после определения концентрации силанольных групп более чем на 100 различных образцах кремнезема методом дейтериевого обмена с масс-спектрометрическим анализом пришел к заключению, что силанольное число полностью гидроксильированного кремнезема находится в пределах 4,2-5,7 OH/нм<sup>2</sup>. Бермудец [32], используя <sup>1</sup>H-ЯМР, нашел, что концентрация силанольных групп на силикагеле составляет 4,2 OH-групп/нм<sup>2</sup>.

Дзисько с соавторами [33] опубликовала первые результаты по применению термогравиметрического способа для определения числа поверхностных OH-групп на кремнеземах, который в настоящее время находит широкое применение [18, 20]. Ланге [34] установил, что имеются два вида адсорбированной воды, один из которых десорбируется при прогреве образца в интервале 25-105 °С, другой – в интервале 105-180 °С. Лыгин [8] отмечает, что процесс термического дегидроксилирования кремнеземов включает две стадии: на первой стадии (500-600 °С) происходит конденсация связанных водородной связью поверхностных силанольных групп. На второй

стадии (600-1200 °С) идёт более глубокая реконструкция участков поверхности. Анализ литературных сведений показывает, что каждый силикатный материал или даже образец в рамках одного типа ведет себя по-разному, и получаемые значения силанольного числа варьируются в достаточно широком интервале [4, 6, 8-10, 15, 24, 25-29, 32, 35].

Исследуемый в настоящей работе мезопористый мезоструктурированный силикат МСМ-41 [36] получается методом жидкокристаллического темплатирования при конденсации неорганической компоненты (силиката) в присутствии структурообразующего агента – поверхностно-активного вещества (ПАВ). Структура указанного материала представляет собой каркас в форме пчелиных сот. Диаметр пор – около 35 Å, толщина стенки между порами – 8 Å. Материал обладает удельной поверхностью около 1000 м<sup>2</sup>/г.

Несмотря на единый химический состав с многочисленными формами кремнезёмов, мезоструктурированные силикаты в силу своих структурных особенностей [37-41] проявляют специфические свойства. Ранее были проведены количественные измерения плотности силанольного покрытия материалов типа МСМ-41 с помощью ИК-спектроскопии [10, 15, 35], комплексным методом ТГ/ДТА [15, 17, 35, 42] и методами ядерного магнитного резонанса [35]: <sup>1</sup>H ЯМР [17] и <sup>29</sup>Si ЯМР [15]. В отношении предварительно прокаленного при 550 °С силикатного материала МСМ-41 было установлено [17], что количество физически сорбированной воды на его поверхности составляет менее 1 молекулы на 1 нм<sup>2</sup>, количество остаточных силанольных групп при 550 °С составляет 0,82-0,84 ОН/нм<sup>2</sup>, при 1000 °С ОН-группы практически отсутствуют. По другим данным [35], гидратированные образцы МСМ-41 содержат 0,27-0,30 ОН-групп на 1 атом Si, или 4,43 ммоль/г. Жао с

соавторами [15] определили для прокаленного МСМ-41 2,5 ОН/нм<sup>2</sup> и для «экстрагированного» образца – 3,0 ОН/нм<sup>2</sup>. Такую низкую концентрацию (2,5-3,0 ОН/нм<sup>2</sup>) по сравнению с другими кремнезёмами (5-8 ОН/нм<sup>2</sup>) авторы объясняют тем, что МСМ-41 более упорядочен, нежели другие кремнезёмы и, как следствие, высоко конденсированная поверхность содержит меньшее число SiOH-групп.

Исследования по влиянию поверхностных активаций на силанольную плотность встречаются в литературе в основном для кремнезёмов (силикагелей) [43-46] и практически отсутствуют для мезоструктурированных материалов. В настоящей работе протестированы различные методы гидросилирования поверхности, проанализировано их влияние на количество Si-OH групп. Практическая цель данной работы состояла в выборе эффективного метода активирования поверхности силикатного материала МСМ-41 перед химическим модифицированием при сохранении пористой структурированности материала.

### Экспериментальная часть

**Подготовка образцов.** Синтез МСМ-41 проводили по методике, предложенной в [47]. Используемые реактивы: тетраэтоксисилан (TEOS): Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>, ч.д.а., ТУ 6-09-3687-74; цетилтриметиламмония бромид (СТАВг): C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>NBr, Aldrich (Cat.:85.582-0); водный раствор аммиака 13,4 М, ρ=0,905г/см<sup>3</sup>, ч.д.а.; этанол (EtOH), 96 % масс. Мольное соотношение реагентов: 1 TEOS : 0,2 СТАВг : 22 NH<sub>3</sub> : 52 EtOH : 475 H<sub>2</sub>O.

3,98 г СТАВг растворяли в водно-спиртовом растворе (400 мл H<sub>2</sub>O и 168 мл EtOH) при комнатной температуре при активном перемешивании. По завершении растворения добавляли 89 мл аммиака (рН 12,5). Затем медленно добавляли 11,5 г TEOS и

Таблица 1. Условия химической активации поверхности МСМ-41

№	Обозначение образца	Реагент для обработки	pH	$\tau$ , час	T, °C
1	S0-ext	Экстрагирование ПАВ	–	24×4	20
2	S1-3h	Отжиг ПАВ	–	3	550
3	S1-20h	Отжиг ПАВ	–	20	550
4	S1-HCl-1M	<i>1M HCl</i>	–	1	100
5	S1-HCl-pH2	<i>HCl</i>	2	1	100
6	S1-H <sub>2</sub> O	<i>H<sub>2</sub>O</i>	6-7	1	100
7	S1-NH <sub>3</sub>	<i>NH<sub>3</sub><sub>aq</sub></i>	10	1	100
8	S1-HF	<i>0,17M HF</i>	–	½	20

перемешивали раствор в течение двух часов. Далее при температуре 120 °C в течение двух часов проводили гидротермальную обработку. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

В работе было применено два способа извлечения органической компоненты (поверхностно-активного вещества – ПАВ) из полученного органосиликатного композита: экстрагирование (образец S0-ext) и отжиг (S1-3h и S1-20h). Отжиг проводился при 550 °C в воздушной среде в течение 3 ч (образец S1-3h) и 20 ч (образец S1-20h). Экстрагирование ПАВ проводили четырехкратным воздействием на образец эквимолярной смеси 1M HCl и этилового спирта с экспозицией по 24 ч. Содержание ПАВ контролировалось методом ИК-спектроскопии. Образец S1-20h подвергался различным видам химического травления (табл. 1): кипячение в воде (нейтральная среда), в аммиачном растворе (щелочная среда) и в растворах кислот HF и HCl.

#### **Методы характеристики образцов.**

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), оборудованном графитовым монохроматором, при использовании Cu K $\alpha$ -излучения. Условия съемки: диапазон по 2 $\Theta$  – 0,70-10,00°, шаг – 0,026°,  $\Delta t$  – 90 с.

Адсорбционные измерения поверхности выполняли на приборе ASAP 2420 (Micromeritics) при T=98K в интервале относительных давлений (p/p<sub>0</sub>) 0,06-0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели BET [48] в интервале (p/p<sub>0</sub>) 0,06-0,25, поверхность микропор – методом «t-plot» [49], внутренний объем – по методу «single point BET» [50, с.30], и распределение пор по размерам получено по уравнению изотермы ВДН [51].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord 75IR в интервале 400-4000 см<sup>-1</sup> с использованием методики таблетирования образца с KBr.

Термический анализ образцов проводили в платиновых тиглях на термическом анализаторе STA449-QMS403c (Netzsch). Вес образцов – 5 мг, интервал съёмки 40-1250 °C, скорость нагрева – 10 °C/мин. Разложение проводилось в потоке аргона (30 мл/мин) с масс-спектрометрическим анализом отводимых газов.

#### **Обсуждение результатов**

**Рентгенографический анализ.** На рис. 2 представлены рентгенограммы исследованных образцов. На рентгенограммах можно обнаружить до 4-пиков, характерных для двухмерной гексагональной структуры МСМ-41. Общее сопоставление показывает, что зна-

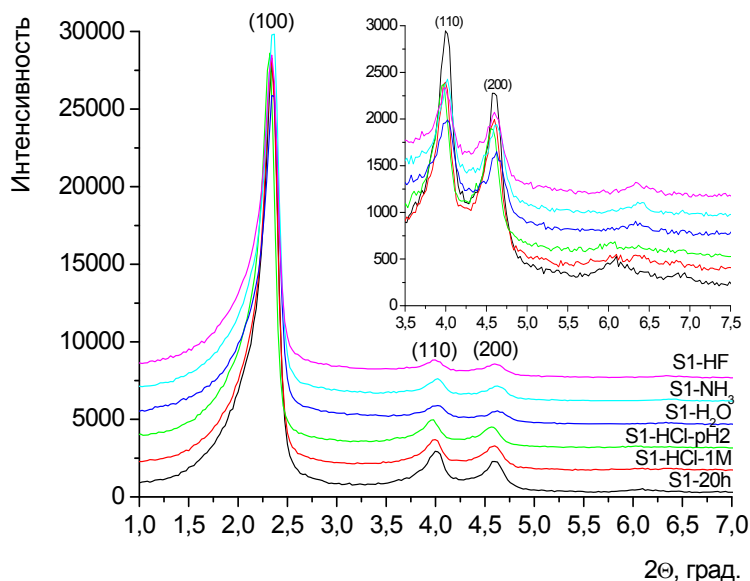


Рис. 2. Дифрактограммы образцов (табл. 2). Во вставке представлена область  $2\theta$  3.5-7.5 град. Соотношение рефлексов (100)/(110): для S1-20h, S1-HCl-1M, S1-HCl-pH2, S1-H<sub>2</sub>O, S1-NH<sub>3</sub>, S1-HF составляет 7.1; 5.4; 5.3; 3.5; 4.1 и 3.1, соответственно. Измеренные параметры решетки лежат в интервале  $(44.1 \pm 0.02)$

чительных изменений структурированности не происходит. Детальное рассмотрение позволяет увидеть ряд ожидаемых особенностей. Небольшое уменьшение параметра наблюдается при переходе от S1-3h к S1-20h. Очевидно, что за сокращение параметров ответственен процесс конденсации силиката. Разброс параметров ячейки для образцов №3-8 (рис. 2) укладывается в величину менее 1 %, что вполне объяснимо техническими эффектами съемки в малых углах. На рентгенограммах можно заметить небольшое перераспределение интенсивности (уменьшение интенсивности второго и третьего пиков по отношению к первому), которое вызвано заполнением пор фрагментами распада каркаса. Таким образом, примененные виды активации поверхности приводят к небольшой деградации (растворению) частиц материала, в целом не меняя размеров периодичности.

**ИК-спектроскопия.** Разнообразие зарегистрированных ИК-спектров представлено на рис. 3 спектрами образцов S1-20h,

S1-3h и S1-HCl-1M. Спектры S1-HCl-pH2; S1-H<sub>2</sub>O; S1-NH<sub>3</sub>; S1-HF; S0-ext аналогичны ИК-спектру S1-HCl-1M. Из различий указанных спектров необходимо отметить следующее. Образец S1-3h, а также с меньшей интенсивностью образец S1-20h имеют узкую п.п. в районе 3745-3750 см<sup>-1</sup>, которая интерпретируется как валентные колебания (O-H) изолированных силанольных групп [24, с. 882]. После проведения любого вида активации поверхности п.п. при 3750 см<sup>-1</sup> исчезает или частично сливается с широкой п.п. с максимумом 3440-3480 см<sup>-1</sup>, вызываемой вицинальными силанольными группами. Такое изменение вызвано ростом числа силанольных групп на поверхности и возникновением водородных связей между ними. Вичинальным группам также отвечают полосы с максимумами 1600-1640 см<sup>-1</sup>, 2344-2368 см<sup>-1</sup> [19]. Область 250-1200 см<sup>-1</sup> включает три полосы, отвечающие колебаниям Si-O-Si связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub>.

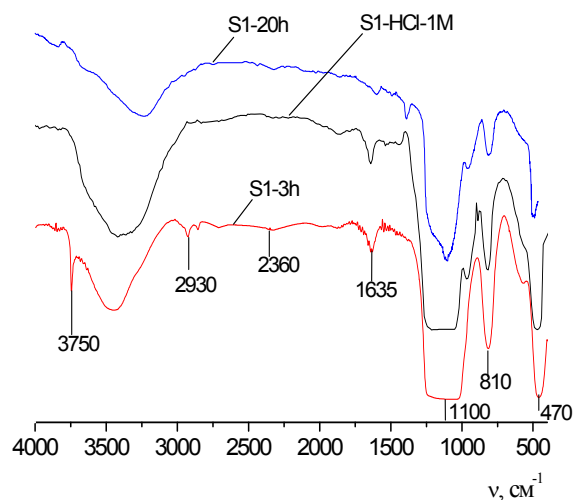


Рис. 3. ИК-спектры образцов (табл. 1). П.п. при  $3750\text{ см}^{-1}$  видна только на прокаленных необработанных образцах S1-20h и S1-3h. Образец S1-3h был недостаточно прокален, вследствие чего на его спектре наблюдается п.п. при  $2930\text{ см}^{-1}$ . У образца S1-20h вследствие длительного хранения на воздухе значительная часть изолированных групп оказалась связанной с водой водородными связями (область п.п. при  $3750\text{ см}^{-1}$  перекрывается с областью  $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ )

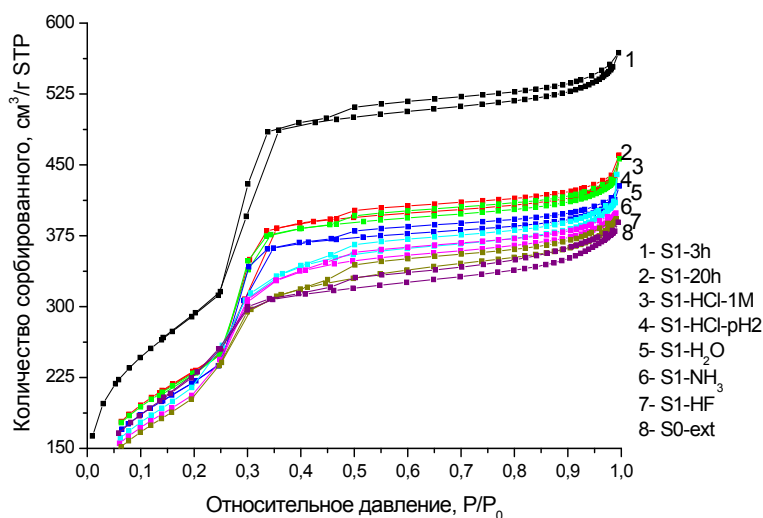


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции азота для исследуемых образцов

Таблица 2. Адсорбционные характеристики образцов

Обозначение образца	Удельная поверхность (BET), $S_{уд}$ (м <sup>2</sup> /г)	Общий объем пор (Single point BET), $V_{пор}$ (см <sup>3</sup> /г)	Диаметр пор (ВН), $d_{пор}$ (Å)
S0-ext	831	0,58	28,9
S1-3h	1048	0,86	32,7
S1-20h	844	0,67	29,7
S1-HCl-1M	836	0,67	30,6
S1-HCl-pH2	801	0,64	28,6
S1-H <sub>2</sub> O	789	0,63	31,1
S1-NH <sub>3</sub>	749	0,61	29,1
S1-HF	748	0,60	30,0

**Адсорбционные измерения.** На рис. 4 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота исследуемыми образцами. На основании данных по адсорбции стандартными методами был рассчитан ряд величин (табл. 2). Величина диаметра пор, вычисленная методом ВН [47], имеет эффективный характер. В случае материала МСМ-41, где физический диаметр пор, определенный из дифракционных данных, составляет примерно  $(35 \pm 1)$  Å, в свою очередь, «адсорбционный» диаметр может отражать присутствие в порах не связанных с каркасом частиц.

Несмотря на большой параметр ячейки, наличие в образце S0-ext не удаленной органической компоненты объясняет меньшую удельную поверхность и меньший внутренний объем по сравнению с S1-3h. Прокаливание в течение 3 ч (образец S1-3h) сопровождается более полным освобождением пор и увеличением поверхности. Дальнейшее прокаливание вызывает значительную конденсацию кремнезема, приводящую к сжатию решетки (образец S1-20h).

Из полученных результатов по адсорбции азота (табл. 2) видно, что обработка МСМ-41 в растворах различной кислотности приводит к незначительным изменениям в пористой

структуре. В целом, это согласуется с рентгеноструктурными и ИК-спектроскопическими данными, описанными выше. Из представленных в табл. 2 данных можно наблюдать уменьшение площади поверхности и уменьшение объема пор образцов относительно исходного (S1-20h). Подобные изменения происходят при варьировании кислотности раствора, если не брать в расчет случай с HF. Такое поведение МСМ-41 совпадает с литературными данными [45-46] по воздействию агрессивных сред на кремнеземы, в соответствии с которыми в результате воздействия в аморфном кремнеземе также наблюдается уменьшение площади поверхности. Однако наблюдаемое увеличение размера пор у кремнезёмов отсутствует для образцов МСМ-41. Причина этого может быть связана с молекулярным устройством структурированного силиката МСМ-41 [37-41]. Травление вызывает растворение стенок пор МСМ-41, вместе с которыми исчезает часть внутреннего объема и поверхности. По существу, происходит растворение материала, предполагаемый механизм которого приведен на рис. 5. Удельные значения внутреннего объема и поверхности при этом изменяются незначительно.

Наименьший объем пор наблюдается для образцов S1-HF и S1-NH<sub>3</sub>, что может быть

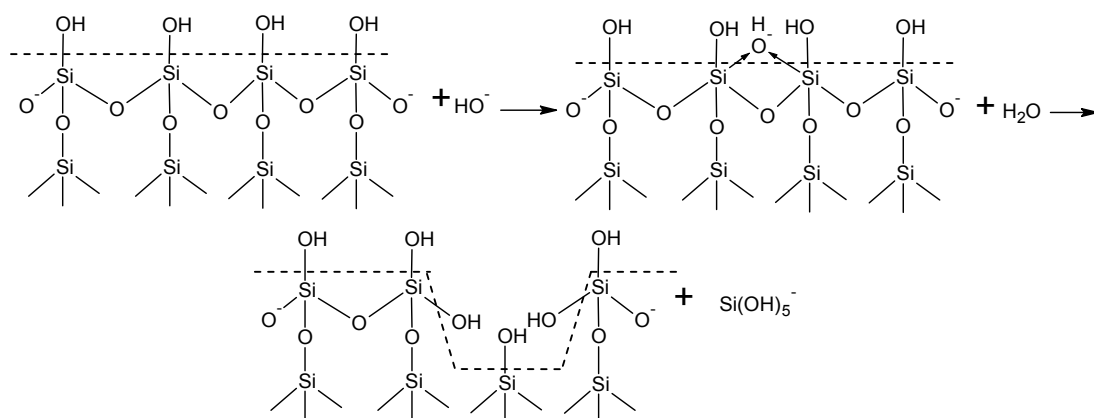


Рис. 5. Механизм растворения кремнезема в воде в присутствии ионов  $\text{OH}^-$  по Айлеру [28]. Пунктирная линия показывает поверхность раздела фаз (кремнезем-вода)

объяснено заполнением пор фрагментами распада материала.

**ТГ/ДТА-анализ.** Определение количества сорбированной воды и силанольных групп на поверхности для каждого образца было выполнено термическим анализом. Количество физически сорбированной воды определялось как потеря массы до 200 °С. Общее количество силанольных групп рассчитывалось по потере массы от 200 до 1250 °С. В табл. 3 приведены суммарные результаты анализа, выраженные в различных единицах для удобства сравнения.

По количеству воды, сорбированной на поверхности, образцы могут быть разделены на три группы. Наибольшее значение показывает образец S0-ext, что является ожидаемым результатом, поскольку здесь кремнезем находится в наименее конденсированном состоянии, с большим количеством силанольных групп. Примерно вдвое меньшее значение показывают образцы S1-3h, S1-HCl-1M, S1-H<sub>2</sub>O. К третьей группе можно отнести образцы, имеющие менее четверти сорбированной воды от значения первой группы. Образец S1-HF, например, имеет наименьшее количество сорбированной воды среди всех активированных образцов. Его поверхность в результате

активации оказалась покрытой гидрофобными атомами фтора, и, как следствие, такое состояние препятствует присутствию воды на поверхности.

По содержанию гидроксильных групп на поверхности выделяются образцы S0-ext и S1-20h. Образец S0-ext имеет максимальное значение, что, как отмечалось, является следствием неполной конденсации кремнезема. Вместе с тем полученное значение близко к плотности атомов кремния на поверхности поры (4,48 атомов/нм<sup>2</sup>) и соответствует максимальному теоретически возможному значению силанольного числа 4,55 OH-групп/нм<sup>2</sup> [30]. Очевидно, что наличие большого числа силанольных групп уменьшает связность кремнийкислородного каркаса материала. Так, образец S0-ext наименее устойчив среди рассмотренных. Он не выдерживает длительной обработки в кислотах или щелочах. Отметим, что на каждые две силанольные группы приходится примерно одна молекула сорбируемой воды, то есть молекула воды связана с поверхностью кремнезема двумя H-связями. Образец S1-20h наиболее стабилен среди рассмотренных, что есть следствие наименьшей величины силанольного числа. Здесь лишь каждый четвертый атом кремния



Таблица 3. Результаты термического анализа образцов\*

№ обр.	Обозначение образца	Содержание физически сорбированной воды			Содержание гидроксильных групп		
		$W_{H_2O}$ , %	$n_{H_2O}$ , ммоль/г	$N_{H_2O}$ , групп/нм <sup>2</sup>	$W_{OH}$ , %	$n_{OH}$ , ммоль/г	$N_{OH}$ , групп/нм <sup>2</sup>
1	S0-ext	5,54	3,1	2,2	6,32	7,0	5,1
2	S1-3h	2,48	1,4	0,9	5,16	5,7	3,6
3	S1-20h**	0,07	0,0	0,0	1,66	1,8	1,3
4	S1-HCl-1M	1,78	0,9	0,7	3,95	4,4	3,2
5	S1-HCl-pH2	1,30	0,7	0,5	3,67	4,1	3,1
6	S1-H <sub>2</sub> O	2,90	1,6	1,2	4,54	5,0	3,9
7	S1-NH <sub>3</sub>	1,03	0,6	0,5	4,94	5,1	4,4
8	S1-HF	0,37	0,2	0,2	4,02	4,5	3,6

\* Расчет [17]  $n_{H_2O}$  и  $n_{OH}$  проводился по формуле:  $n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2(W_{T_0} - W_{T_{fin}})}{100 \cdot M_{H_2O}}$ , где  $W_{T_0} - W_{T_{fin}}$  – потеря массы (вес. %) в температурном интервале  $T_0 - T_{fin}$ ,  $M_{H_2O}$  – молекулярная масса воды. Число молекул воды и OH-групп ( $N$ ) на 1 нм<sup>2</sup> рассчитывали согласно уравнению (2):  $N = \frac{n \cdot N_A \cdot 10^{-18}}{S_{yo}}$ , (2), где  $n$  – число молей воды или OH-групп, ммоль/г;  $N_A$  – число Авогадро,  $S_{yo}$  – удельная площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>/г.

\*\* Термический анализ образца S1-20h был произведен сразу после прокаливания, т.е. фактически отсутствовал контакт с воздухом.

имеет OH-группу. Остальные образцы обладают близкой силанольной плотностью в диапазоне примерно 3-4 OH-групп/нм<sup>2</sup>. Эта величина соответствует тому, что с вероятностью 65-85 % каждый атом кремния имеет OH-группу. Близость значений силанольной плотности образцов после различных видов обработки, по-видимому, свидетельствует о том, что существует предел плотности, выше которого происходит распад молекулярной структуры МСМ-41 в условиях воздействия на образцы. Таким образом, под наблюдением оказываются образцы, имеющие одинаковые поверхностные свойства. Такое предположение хорошо согласуется с дифракционными данными, указывающими на деградацию образцов и с адсорбционными данными, фиксирующими примерно одинаковые текстурные характеристики.

При рН 2 (изоэлектрическая точка) для кремнезема наблюдается минимальное растворение, чем может быть объяснено мини-

мальное силанольное число (3,1 OH/нм<sup>2</sup>) для образца S1-HCl-pH2.

Таким образом, процесс активации, переходящий в процесс травления поверхности силикатного материала МСМ-41, независимо от вида реагента в водных средах протекает по следующей схеме. Поверхность подвергается воздействию молекул среды, которые, в конечном счете, не входят в состав продуктов взаимодействия, за исключением воды и фтора в случае образца S1-HF. Результатом является раскрытие силоксановых связей (Si-O-Si), скрепляющих каркас материала, и образование на поверхности новых силанольных групп (Si-OH). Концентрация силанольных групп на поверхности при обработке в водных растворах при 100 °С лежит в интервале 3-4 OH/нм<sup>2</sup>. Участки поверхности, где эта концентрация оказывается выше, разрушаются, причем в силу малой толщины стенки (около 8 Å) происходит унос материала стенки и об-

разование сначала отверстий – микропор, связывающих основные мезопоры, и затем полное разрушение стенки, представляющей фрагмент материала. В результате все фрагменты мезопористого тела с повышенной концентрацией силанольных групп отделяются и удельные характеристики (параметр решетки, удельная поверхность и плотность силанольных групп) сохраняются. Очевидно, что скорость разрушения каркаса в различных средах разная.

С точки зрения представленной схемы становятся ясными требования к процедурам активации поверхности, которые сводятся к тому, чтобы в минимальной степени разрушить материал и получить максимальную силанольную плотность. В результате проведенных исследований было показано, что наиболее подходящим видом активации можно считать постсинтетическое кипячение мезоструктурированного материала MCM-41 в хлороводородной кислоте.

***Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ-ККФН 070796805, ККФН 18G161, №78 Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН.***

#### Список литературы

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии/ Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Тертых В.А., Белякова А.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 261 с.
3. A.M. Varvarin and L.A. Belyakova. Method for determining the concentration of isolated silanol groups on silica surface with dimethylchlorosilane // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76. №2. P. 203-206.
4. S.C. Antakli, J. Serpinet. Determination of the concentration of silanol groups by a chemical reaction with methylolithium and GC measurements of evolved methane // Chromatographia. 1987. Vol. 23. № 10. P. 767-769.
5. A.V. Karyakin, G.A. Muradova and G.V. Maisuradze. IR spectroscopic study of water with silanol groups // Journal of Applied Spectroscopy. 1970. Vol. 12. №5. P. 675-677.
6. S. Wallace and L.L. Hench. Structural analysis of water adsorbed in silica gel // J. Sol-Gel Science and Technology. 1994. №1. P. 153-168.
7. Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. Исследование химических свойств дегидроксилированной и регидроксилированной поверхности кремнезема методом инфракрасной спектроскопии // ЖФХ. 1986. Т. 60. №7. С. 1701-1706.
8. Лыгин В.И. Исследование методом ИК-спектроскопии изменения структуры поверхности кремнеземов при термическом дегидроксилировании и регидроксилировании в парах воды // Журн. общ. хим. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 1448-1451.
9. S. Läufer. Infrarot-spektralphotometrische Bestimmung der “freien” Silanolgruppen in pyrogenen Kieselsäuren // Z. Anal. Chem. 1980. Bd. 301. S. 10-13.
10. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek. Concentration of surface hydroxyl group on MCM-41 // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. Vol. 27. P. 321-328.
11. T.N. Lambert, S. Chittamuru, H.K. Jacobs et. al. Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica // Phys. Chem Chem. Phys. 2000. №2. P. 3217-3226.

12. A.A. Christy and P.K. Egeberg. Quantitative determination of surface silanol groups in silicagel by deuterium exchange combined with infrared spectroscopy and chemometrics // *Analyst*. 2005. Vol. 130. P. 738-744.
13. B.A. Morrow, I.A. Cody, L.S.M. Lee. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica // *J. Phys. Chem.* 1976. Vol. 80. №25. P. 2761-2767.
14. Burneau Andre and Cedric Carteret. Near infrared and *ab initio* study of the vibrational modes of isolated silanol on silica // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. №2. P. 3217-3226.
15. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker et.al. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 6525-6531.
16. J. Casanovas, F. Illas, G. Pacchioni. *Ab initio* calculations of  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 326. P. 523-529.
17. S. Ek, A. Root, M. Peussa et al. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H}$  MAS NMR results // *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 379. P. 201-212.
18. A.N. Murashkevich, P.P. Mardilovich et. al. Structural arrangement of silanol groups of some silica-fillers according to spectroscopic and gravimetric data // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1993. Vol. 57. №3-4. P. 709-713.
19. A.V. Karyakin, G.A. Muradova and G.V. Maisuradze. IR spectroscopic study of water with silanol groups // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1970. Vol. 12. №5. P. 675-677.
20. V.V. Potapov and L.T. Zhuravlev. Temperature dependence of the concentration of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31. №5. P. 661-670.
21. B. Lumely, T.M. Khong, D. Perrett. The characterization of chemically bonded chromatographic stationary phases by thermogravimetry // *Chromatographia*. 2004. Vol. 60. №1/2. P. 59-62.
22. R.F. de Farias, C. Airoidi. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface // *J. Thermal Anal.* 1998. Vol. 53. P. 751-756.
23. C.A. Fung Kee Fung, M.F. Burke. Investigation of the behaviour of water on the surface of modified silica using differential scanning calorimetry // *J. Chromatogr. A*. 1996. Vol. 752. P. 41-57.
24. S. Wallace and L.L. Hench. Structural analysis of water adsorbed in silica gel // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 1994. №1. P. 153-168.
25. J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven et al. Hydroxyl content in silica gel "Aerosil" // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. P. 800-805.
26. G.E. Kellum and K.L. Uglum. Lithium aluminum dibutylamide as a direct acidbase titrant for determination of silanols // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. № 341. P. 1623-1627.
27. W. Noll, K. Damm, R. Fauss // *Kolloid-Z.* 1960. Vol. 169. P. 18.
28. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. Т. 1,2. – 1127 с.
29. T. Morimoto, H. Naono. Water content on metal oxides. I. Water content on silica gel, magnesium oxide, zinc oxide and titanium dioxide // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973. Vol. 46. P. 2000-2003.

30. J.H. de Boer. Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxyd-Systeme // *Angew. Chem.* 1958. Vol. 70. №13. P. 383-389.
31. L.T. Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // *Langmuir.* 1987. Vol. 3. P. 316-318.
32. V.M. Bermudez. Infrared study of boron trichloride chemisorbed on silica gel // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. P. 3249.
33. Дзисько В.А., Вишневецкая А.А. и Чесалова В.С. Влияние термической обработки на каталитическую активность силикагеля // *ЖФХ.* 1950. Т. 24. С. 1416-1419.
34. K.R. Lange. The characterization of molecular water on silica surfaces // *J. Colloid. Sci.* 1965. Vol. 20. P. 231.
35. H. Landmesser, H. Kosslick., W. Storek et al. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 101-103. P. 271-277.
36. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834-10843.
37. L.A. Solovyov, S.D. Kirik, A.N. Shmakov and V.N. Romannikov. X-ray structural modelling of silicate mesoporous mesophase materials // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2001. Vol. 44-45. P. 17-23.
38. Парфенов В.А., Кирик С.Д. Влияние реакционной среды на гидротермальную устойчивость мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2003. №11. С. 787-793.
39. L.A. Solovyov, O.V. Belousov, R.E. Dinnebier et al. X-ray Diffraction Structure Analysis of МСМ-48 Mesoporous Silica // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 3233-3237.
40. S.D. Kirik, O.V. Belousov, V.A. Parfenov, and M.A. Vershinina. System approach to analysis of the role of the synthesis components and stability of МСМ-41 mesostructured silicate material // *Glass Physics and Chemistry.* 2005. Vol. 31. №4. P. 439-451.
41. Парфенов В.А., Кирик С.Д. Детальное исследование изменений каркаса мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 на основных стадиях его формирования методом рентгеновской дифракции // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2006. №2. С. 6-11.
42. S.A. Araujo, M. Ionashiro, V.J. Fernandes et al. Thermogravimetric investigations during the synthesis of silica-based МСМ-41 // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2001. Vol. 64. P. 801-805.
43. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
44. Жданов С.П. Сравнительное исследование структуры пористых стекол адсорбционными методами и под электронным микроскопом // *Докл. АН СССР.* 1952. Т. 82. С. 281-284.
45. Исирикян А.А. Модифицирование текстуры сорбентов // *Докл. АН СССР.* 1967. Т. 174. №3. С. 631-633.
46. Закупра В.А., Лебедев Е.В., Манза И.А. О влиянии химической обработки на структуру и адсорбционные свойства силикагелей различных марок // *Химия и технология топлив и масел.* 1964. Т. 8. С. 21-26.

47. Белоусов О.В., Парфенов В.А., Соловьев Л.А., Кирик С.Д. Способ ускоренного получения мезопористых мезоструктурированных силикатных материалов типа МСМ-41. Пат. РФ №2287485 // 2005.
48. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309.
49. G.J. Halsey. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 16. №10. P. 931-937.
50. S. Lowell, J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity. – Chapman, 1984. – 247 p.
51. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in pure substances // J. Am. Soc. 1951. Vol. 73. P. 373.

## **The State of Silanol Coverage of the Mesostructured Silicate Material MCM-41 as a Result of Postsynthetic Activation**

**Svetlana A. Kozlova<sup>a</sup>, Vladimir A. Parfenov<sup>a</sup>,  
Ludmila S. Tarasova<sup>b</sup> and Sergey D. Kirik<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

<sup>b</sup> *Krasnoyarsk scientific center SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

<sup>c</sup> *Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The influence of various types of postsynthetic activations (calcination, treatment in neutral, acid and alkaline water mediums at 100°C, in hydrofluoric acid) on the state of silanol coverage of mesostructured silicated material MCM-41 surface was studied. The surface was characterized by XRD, IR-spectroscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption. Activation of surface resulted in increasing silanol groups concentration. There was found the limit of the silanol number for MCM-41, beyond which the material destruction caused because of structure features. The value of critical silanol number is 3-4 OH/nm<sup>2</sup> for water solutions at 100°C. In spite of a destruction the specific characteristics of a material (the internal surface, volume, parameter of a lattice) remain invariable. Thus, there are limits on activation of a surface. The composition of reaction solution influences the rate of material collapse, but does not influence density of silanol coverage.*

*Keywords: SiO<sub>2</sub>, mesostructured mesoporous silicate, MCM-41, silanol number, thermogravimetric analysis, XRD, IR-spectroscopy.*

---