

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «Синтез пористих та непористих кремнеземних наноматеріалів та їх функціоналізація комплексами Ванадію для використання в гетерогенному каталізі»

Виконала студентка 4-го року навчання,
напряму підготовки
~~Хімія~~ Хімія

Мясілова Анастасія Вадимівна

Науковий керівник: Мурланова Т.В.
кандидат технічних наук, ст. викладач

Рецензент Тущенна М. А.
д.х.н., с.н.с. (прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « 98 балів (відмінно) »

Секретар ЕК Мурланова Т.В.
« 12 » червень 2024 р.

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «Синтез пористих та непористих кремнеземних наноматеріалів та їх функціоналізація комплексами Ванадію для використання в гетерогенному каталізі»

Виконала студентка 4-го року навчання,
напряму підготовки
6.040101-Хімія

Мясілова Анастасія Вадимівна

Науковий керівник: Мурланова Т.В.
кандидат технічних наук, ст. викладач

Рецензент _____
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК _____
« ____ » _____ 2024 р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ.....	4
ВСТУП.....	5
1.1. Пористі кремнеземні матеріали	7
1.2. Поняття золь-гель процесу	8
1.3. Застосування пористих кремнеземних монолітів	14
1.4. Непористі кремнеземні матеріали	17
1.5. Актуальність використання ванадій-оксидних каталізаторів.....	21
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	25
2.1. Матеріали та реактиви.....	25
2.2. Методики функціоналізації непористого кремнезему для одержання гетерогенних каталізаторів.....	26
2.2.1. Методика амінування наночастинок непористого кремнезему	26
2.2.2. Методика функціоналізації амінокремнезему 2-гідроксибензальдегідом.....	27
2.2.3. Методика іммобілізації функціоналізованого 2-гідроксибензальдегідом амінокремнезему ванадій-оксидним комплексом .	27
2.3. Методики одержання макро та мезопористих кремнеземних монолітів	28
2.3.1. Методика одержання стандартних за характеристиками пористих кремнеземних монолітів для модифікування.....	28
2.3.2. Методика одержання кремнеземних монолітів з маленьким діаметром пор.....	29
2.3.3. Методика одержання кремнеземних монолітів з середнім діаметром пор.....	30
2.3.4. Методика одержання кремнеземних монолітів з широким діаметром пор.....	31
2.4. Методики функціоналізації пористих кремнеземних монолітів.....	31
2.4.1. Процес покриття монолітів пластиковим корпусом (cladding).....	31
2.4.2. Методика одержання амінованих кремнеземних матриць.....	32

2.4.3. Методика функціоналізації амінованого кремнезему 2-гідроксибензальдегідом.....	33
2.4.4. Методика модифікації функціоналізованого кремнезема комплексом ванадій оксиду	34
2.5. Методи дослідження.....	35
2.5.1. Дослідження площі поверхні та розподілу пор за розмірами за допомогою фізичної сорбції азоту	35
2.5.2. Дослідження наявності функціональних груп за допомогою ІЧ-спектроскопії	36
2.5.3. Дослідження складу зразку методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) та скануючої електронної мікроскопії (SEM).....	36
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ..	38
3.1. Одержання матриць макро-мезопористих кремнеземних монолітів з різними характеристиками залежно від умов їх синтезу	38
3.2. Аналіз пористих кремнеземних монолітів методом фізичної сорбції азотом	43
3.3. Підтвердження та дослідження результатів функціоналізації наночастинок та пористих монолітів методом інфрачервоної спектроскопії .	50
3.4. Дослідження функціоналізації наночастинок кремнезему та пористих монолітів методом SEM та ЕДС	53
ВИСНОВКИ.....	59
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	61

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

ПЕГ- поліоксиетилен

3-АПТЕС - (3- амінопропіл)триетоксисилан

ТЕОС- тетраетилортосилікат

$S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні

Кремнеземні моноліти – пористі продовгуваті структури кремнезему

Зразки:

TM_006 – чистий пористий кремнеземний моноліт

TM_006_01_F – початкова частина пористого кремнеземного моноліту модифікованого 3-АПТЕС (амінокремнезем)

TM_006_01_M – середня частина пористого кремнеземного моноліту модифікованого 3-АПТЕС (амінокремнезем)

TM_006_01_R – кінцева частина пористого кремнеземного моноліту модифікованого 3-АПТЕС (амінокремнезем)

TM_006_Sal – амінокремнеземний пористий моноліт модифікований 2-гідроксибензальдегідом

TM_006_VO₄SO – модифікований ванадій-оксидним комплексом пористий моноліт

TM_SiO₂ – чистий непористий нанокремнезем

TM_SiO₂_800 – чистий непористий нанокремнезем прожарений при 800 °C

TM_SiO₂_подріб – розтертий непористий нанокремнезем прожарений при 800 °C

TM_SiO₂_NH₂ – непористий амінокремнезем

TM_SiO₂_Sal – непористий амінокремнезем модифікований 2-гідроксибензальдегідом

TM_SiO₂_VO₄SO – непористий нанокремнезем функціоналізований ванадій-оксидним комплексом

ВСТУП

Гетерогенний каталіз є важливим та найбільш популярним видом каталізу на даний момент. Таке часте надання йому переваги в хімічних процесах зумовлено рядом характеристик, таких як економічність, легкість у виділенні з реакційного середовища катализатора, можливість його повторного використання та інше. У свою чергу завдяки явним перевагам гетерогенного каталізу, все більшої популярності набувають композитні носії катализаторів, зокрема носії на основі кремнезему. Носії для катализаторів виконують важливу функцію утримання катализаторів від потрапляння до реакційної суміші та спрощує процес відділення продуктів реакції та катализатора а також його подальшого відновлення. Кремнезем як матеріал має багато варіацій, що дає можливість обирати фізичні характеристики (пористість, площа поверхні) необхідного носія без зміни його якісного складу. За рахунок своєї специфічної будови, кремнеземні матриці для катализаторів можуть утворювати структури з різними розмірами пор (пористі моноліти) або ж мати сферичну форму пористих структур всередині (кремнеземні наночастинки) [1].

Важливим аспектом є також підбір катализатора для функціоналізації кремнеземних носіїв, у даній роботі як каталітичний комплекс був використаний ванадій-оксидний комплекс VO_2 . Ванадій (V) проявляв себе як активний катализатор для багатьох реакцій, зокрема окислення спиртів до альдегідів та кетонів, повідомлялося, що катализатор на основі цього металу отримав хороші результати в реакції окислення етанолу до ацетальдегіду, та загалом Ванадій (V) може селективно окислювати бензилові, ароматичні та циклічні вуглеводні, тож є досить привабливим катализатором для утворення органічних сполук, що широко застосовуються в промисловому виробництві, наприклад лікарських препаратів [2, 3].

Актуальність

З огляду на такий широкий вибір не тільки структури кремнеземних носіїв, але і їх фізичних характеристик, постало питання про ефективність функціоналізованих наночастинок та функціоналізованих пористих матеріалів

(монолітів), можливості їх застосування та визначення унікальних характеристик, які можуть виділити даний матеріал серед інших.

Мета роботи: порівняти ефективність функціоналізації пористих та непористі кремнеземні матриць ванадій-оксидними комплексами для їх подальшого використання в гетерогенному каталізі.

Відповідно до мети роботи були поставлені наступні завдання:

1. Розробити методику синтезу пористих кремнеземних монолітів із заданим розміром пор та розподілом пор за розмірами.
2. Розробити методику функціоналізації пористих монолітів ванадій-оксидними комплексами.
3. Модифікувати непористі кремнеземні частинки ванадій-оксидними комплексами.
4. Проаналізувати основні характеристики (питому площу поверхні, розмір пор та розподіл пор за розмірами) пористих кремнеземних монолітів та непористих кремнеземних наночастинок методом низькотемпературної адсорбції та десорбції азоту до та після функціоналізації.
5. Проаналізувати ефективність модифікації пористих та непористих носіїв методами ІЧ спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Пористі кремнеземні матеріали

Дослідження властивостей пористих кремнеземних матеріалів у формі монолітів – нещодавнє відкриття науковців, що подає великі надії щодо використання цих пористих структур не тільки як носіїв для каталізаторів, але і для хімічного розділення речовин, термоізоляції, в електрохімічних процесах та в процесах адсорбції CO₂. Натхненником цього виду матеріалу, як і в багатьох випадках є природа, а саме структура бамбуку, який має пори, канали, які виконують транспортну функцію в рослині. Пористість матеріалу забезпечує монолітам велику площу поверхні для їх подальшої функціоналізації. Також можливість створення матеріалу з різними розмірами мезо- та макропор, корегуючи умови синтезу, забезпечує індивідуальний підбір характеристик носія для конкретного застосування [4].

Ще один приклад пористих систем, що трапляються у природі – людська кістка. Остеони, наприклад, мають концентричні ламелі та пори, що втілюють комбінацію волокон, фібрил гідроксиапатиту та колагену на мікро- та нанорівнях, подібно до бамбуку з його природною ієрархією з епідермісом, судинними пучками та паренхімою, кожен з яких відіграє певну роль у його міцності та механізмах підтримки.

Пористі матеріали, що характеризуються тривимірними каркасами та містять пори різного розміру — мікропори (<2 нм), мезопори (2–50 нм) і макропори (>50 нм) — пропонують унікальні переваги. Макропори сприяють швидкому перенесенню маси, тоді як мікро- та мезопори, доступні через дифузію, забезпечують великі площі поверхні для процесів адсорбції [1].

Шаблонні методи стали ефективними інструментами для створення ієрархічних пористих матеріалів, що пропонують точний контроль структурних властивостей. Два основні підходи, ендотемплування та екзотемплування, передбачають вбудовування шаблонів у матеріал або використання пористого твердого тіла як основи, відповідно, з подальшим видаленням шаблону для отримання бажаної пористості. Різні речовини, як наприклад бульбашки газу,

кристали льоду, солі та біоматеріали є шаблонами в цих методах, забезпечуючи різноманітність конструкцій матеріалів. Проте даний метод не є досконалим, а обмежувачим фактором ж саме шаблон, який необхідно видаляти після синтезу та який значною мірою впливає на характеристики утвореної структури.

Крім того, на формування ієрархічної структури може впливати точне налаштування умов процесу та подальша обробка. Технології копій, що включають процеси просочення та кальцинації, призводять до отримання ієрархічних вуглецевих матеріалів із мікро- та макророзмірними характеристиками, які віддзеркалюють оригінальний пористий скелет. Процедури самоскладання, позбавлені шаблонів, створюють структури з інтегрованими макро- мікро- та мезопорами. Крім того, такі методи, як поділ фаз під час золь-гель процесів, створюють ефективні шляхи для синтезу ієрархічних пористих матеріалів, придатних для різноманітних застосувань[5].

1.2. Поняття золь-гель процесу

Золь-гель метод привернув значну увагу в наукових дослідженнях завдяки своїй здатності синтезувати різноманітні матеріали, включаючи скло, кераміку, полімери та органічно-неорганічні гібриди. Витоки цього методу сягають 1846 року, в якому М. Ебельман виявив, що гідроліз тетраетилортосилікату в кислих умовах утворює структуру SiO_2 , схожу на скло. Цей метод базується на реакціях гідролізу та конденсації неорганічних прекурсорів у водному середовищі, утворюючи золь, який піддається гелеутворенню. Отриманий гель демонструє мікро- або мезопористість, що досягається завдяки поділу фаз, викликаному додаванням водорозчинного полімеру під час утворення золю. Для контролю кінетики гелеутворення та макropористої структури використовуються різні полімери, такі як полі(оксиетилен) або поліакрилова кислота. Такий метод чудово підходить для матеріалів на основі кремнезему, де часто використовують тетраетилортосилікат як прекурсор. Модифікації з (3-амінопропіл)триметоксисиланами або (3-меркаптопропіл)триметоксисиланами розширюють його корисність до органічно-неорганічних гібридних гелів. Також

великий попит зараз мають гелі оксидів металів і перехідних металів з використанням попередників алкоксидів.

Перехід до твердої фази, яка називається гідрогелем, передуює процесам сушіння для отримання монолітних твердих речовин, наприклад, аерогелів. Ці відмінності визначають умови сушіння та властивості матеріалу.

Процес синтезу пористих матеріалів (Рис 1.1) з ієрархічною структурою включає кілька етапів, а саме золь-гель синтез із фазовим поділом, в наслідок чого утворюється макро- та мікропористий гель. Наступним етапом є розширення пор за допомогою гідротермічної обробки, після заміна розчинника та видалення органічного шаблону з пор за допомогою кальцинації [1].

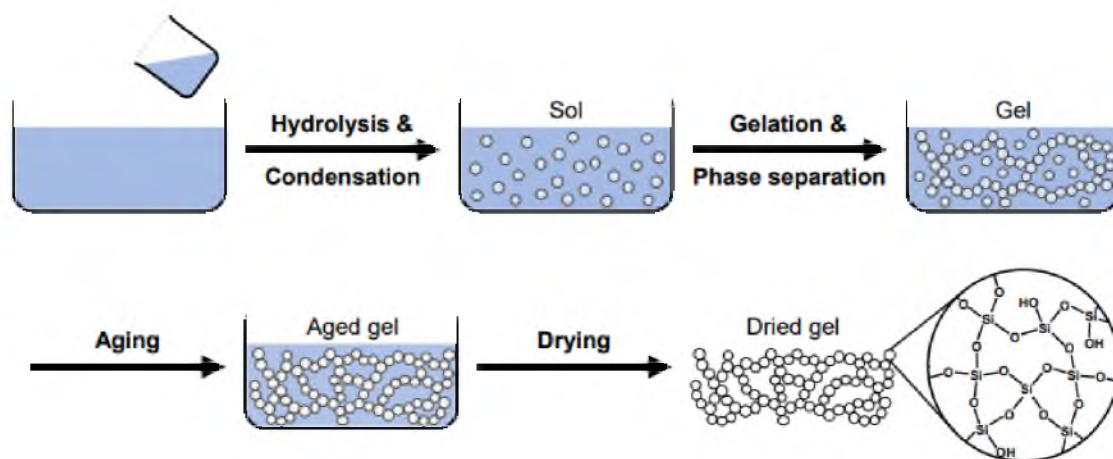


Рис 1.1. Схематична поетапна ілюстрація золь-гель процесу для SiO_2 [1]

В даній роботі синтез пористих кремнеземних структур у вигляді монолітів проводився з використанням сечовини. Далі детальніше про даний метод.

Представлений метод контрольованого синтезу ієрархічно структурованих монолітів кремнезему з використанням діаміду карбонатної кислоти включає кілька ключових етапів. Спочатку формується ієрархічна структура за рахунок фазового поділу полімеру, що дозволяє отримати більш складну архітектуру матеріалу. Процес синтезу силікагелів відбувається за участі діаміду карбонатної кислоти, яка формує мезопористу систему за рахунок вивільнення основи шляхом розкладання на аміак та вуглекислий газ за високої температури. За для прямого включення її в гідрогель та створення однорідного розширення пор під час гідротермічної обробки, прийнято додавати її до вихідного водного

розчину. Варто зазначити, що діамід карбонатної кислоти впливає також і на товщину скелета отриманого моноліту та на розмір макропор, а саме зі збільшенням концентрації діаміду зменшується середній розмір макропор та потовщується скелет. Також відомо, що діамід карбонатної кислоти впливає не тільки на пористість, але й на часові послідовності гелеутворення та фазового розділення під час синтезу. Це може мати суттєвий вплив на ефективність використання монолітів як проточних мікрореакторів, зокрема для вивчення кінетики внутрішніх реакцій [3].

Крім того, впровадження процедури покриття синтезованих монолітів (кледдінг) дозволяє не тільки забезпечити безшовне розміщення монолітів в колоні під високим тиском, а й функціоналізувати їх поверхню для отримання каталітично активних носіїв. Це відкриває можливості для дослідження реакцій на молекулярному рівні без обмежень, що важливо для розробки нових каталітичних систем і вивчення їх кінетичних властивостей [6].

Як вже було написано раніше, першим етапом золь-гель методу є гідроліз, коли металоїди піддаються гідролітичним реакціям за умов різного рН. Швидкість гідролізу значною мірою залежить від рівня рН, вона помітно повільна при рН 7 і значно швидка при рН 0 або 14. Як правило, алколюляти служать попередниками, причому алколюляти пропонують кращий контроль гідролізу через їх підвищену реакційна здатність до гідролізу та конденсації. Вибір прекурсора безпосередньо впливає на швидкість гідролізу, причому довші та складніші радикальні залишки призводять до повільнішого гідролізу через збільшення стеричних перешкод і захисту активного центру від нуклеофільної атаки. Реакція гідролізу розгортається через різні механізми нуклеофільного заміщення залежно від рН. У кислих умовах протонування алкоксигрупи викликає зсув заряду, утворюючи спирт як вихідну групу, тоді як вода діє як нуклеофіл. Тригональна біпіраміда служить перехідним станом у результаті створення негативно зарядженої молекули зі слабо зв'язаними аксіальними лігандами. І навпаки, під час основного гідролізу гідроксид-іон діє як потужний нуклеофіл безпосередньо на кремній, ініціюючи розщеплення алколюляту. У

нейтральних умовах вода є менш потужним нуклеофілом, що призводить до меншої швидкості гідролізу.

Ступінь гідролізу визначається концентрацією води, позначеною значенням, яке представляє молярне співвідношення між водою та попередником. Значення концентрації води має бути щонайменше рівним кількості лігандів у попереднику металоїду, щоб забезпечити повний гідроліз, причому більш високі значення корелюють зі збільшенням швидкості гідролізу. У міру прогресування гідролізу конденсація кремнеземної основи стає все більш домінуючою. Гелеутворення знаменує перехід від золю до гелю, що характеризується ростом і з'єднанням гідролізованих і конденсованих частинок у тривимірну структуру. Реакції конденсації (Рис 1.2) під час цього процесу утворюють димери, тримери та олігомери шляхом видалення води або відповідного спирту, у результаті чого утворюється колоїдний розчин, відомий як золь, що містить дрібнодисперсні тверді наночастинки [1].

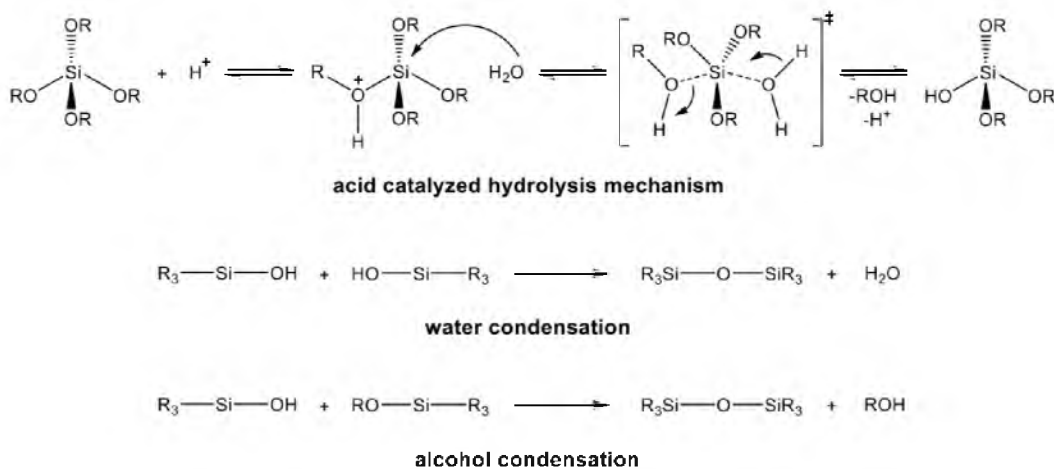


Рис 1.2. Механізм гідролізу, каталізований кислотою та реакція конденсації [1]

Взаємодії між олігомерами та з розчинником підтримують зважений стан, запобігаючи осіданню частинок. Гідрокси- або оксогрупи на поверхні впливають на зшивання частинок золю через реакції конденсації, що призводить до утворення коротких ланцюгів, які накопичують більше частинок для утворення тривимірної мережі. Незв'язані частинки приєднуються до цієї мережі, створюючи мікрогелеві області, відомі як гелеві фази. Кожна фаза гелю

розширюється в міру того, як накопичується більше частинок золи з рідкої фази, завершуючись безперервною мережею. Точка гелеутворення позначає момент, коли утворюється останній зв'язок, що спричиняє швидке збільшення в'язкості та утворення твердого гелю. Під час цього процесу рН має значний вплив на ріст частинок. Реакції конденсації відбуваються повільніше в слабкокислотних або сильно основних умовах, що робить це лімітуючою стадією. За цих умов ріст частинок відбувається за схемою «обмеженої реакцією агрегації кластерів», сприяючи конденсації на кінцевих силанольних групах за допомогою електронних імпульсів. Підвищення рН посилює нуклеофільність через депротонування силанольних груп, зміщуючи реакцію, що обмежує швидкість. Потім відбувається конденсація на центральних атомах кремнію олігомерів, що призводить до утворення більших окремих частинок, що полегшує реакцію олігомерів і утворення більших частинок. Після точки гелеутворення структурні зміни зберігаються, оскільки гель підтримує контакт із рідкою фазою. Будь-які зміни всередині гелю внаслідок проникнення рідини в його пори називаються старінням гелю [2,3].

Поліконденсація передбачає подальше з'єднання реакційноздатних гідроксильних груп на поверхні гелю, посилюючи когезію мережі, тим самим збільшуючи її механічну міцність і стабільність. Синерезис означає усадку гелевої мережі в поєднанні з витісненням рідини з пор внаслідок реакцій поліконденсації. Цей процес є результатом реакції двох гідроксильних груп з утворенням оксогрупи або силанольного зв'язку у випадку кремнію. Ця реакція відбувається за двома напрямками: коли сусідні поверхневі гідроксильні групи реагують і коли гнучкі гелеві ланцюги необоротно взаємодіють, що призводить до звуження мережі, оскільки дві гідроксильні групи займають більше місця, ніж силанольний зв'язок. Дозрівання Оствальда залежить від розчинності оксиду силіцію, який змінюється залежно від кривизни поверхні. Як правило, опуклі поверхні розчиняються легше, ніж увігнуті, внаслідок чого матеріал розчиняється в опуклих областях і випадає в осад у увігнутих. Це явище збільшує площу контакту між агрегованими частинками, збільшуючи середній розмір пор,

одночасно зменшуючи питому площу поверхні. Крім того, збільшення контакту частинок збільшує жорсткість утвореної мережі [1].

Зміною умов синтезу можна корегувати фізичними властивостями отриманих пористих структур. Після гелеутворення на окремому етапі встановлюється базовий рН для посилення структури кремнезему та розширення мікропор до мезопор, чому сприяє підвищена розчинність SiO_2 . Конкретний розмір мезопор регулюється в залежності від концентрації іонів OH^- і тривалості старіння. Більш тривалі процеси та вищі значення рН призводять до збільшення мезопор, але жорсткі умови можуть повністю розчинити гель. Підвищення температури збільшує інтенсивність цих процесів, за допомогою гідротермального розширення. Зміни рН можна досягти шляхом заміни розчинника або основних прекурсорів, таких як діамід карбонатної кислоти, які розкладаються при більш високих температурах. Старіння суттєво впливає на стабільність гелевої сітки та розмір мезопор, тоді як гідротермічна обробка менше впливає на макропори. Розширення пор стає вирішальним під час останнього етапу синтезу, сушіння, яке є ключовим для стабільних монолітів без тріщин. Нестабільність гелю або некоректні методи сушіння, можуть спричинити розтріскування. Крім того, видалення розчинника призводить до зменшення об'єму (усадки), викликаючи напругу сітки та розтріскування [1].

Процес сушіння можна розділити на три основні етапи. Спочатку випаровується рідина, що оточує гель. Оскільки зовнішня поверхня утримує лише тонку плівку рідини, друга стадія включає утворення менісків в отворах пор, що характеризуються радіусом через поверхневий натяг порової рідини. На завершальному етапі рідина випаровується з пор, в результаті чого меніски відриваються. Залишкова тонка плівка рідини залишається на стінках пор над менісками. Товщина цієї плівки зменшується, коли меніски відступають, поки вся рідина не буде видалена з пор. Це утворення меніска схоже на краплю води, яка утворюється на поверхні, її вигнута поверхня викликає капілярний натяг.

Існують різні методи сушіння для отримання монолітів без тріщин. Одним із найпоширеніших методів є надкритична сушка, коли добре зберігається форма

гелю. У цьому процесі рідина з пор або перетворюється в надкритичний стан, або замінюється надкритичною рідиною, як CO_2 . Це усуває поверхневий натяг рідини в порах, запобігаючи напрузі на мережу пор. Отримані гелі, відомі як аерогелі, є стабільними та зберігають свою форму без розтріскування.

Іншим підходом є субкритичне сушіння, яке може бути досягнуто методами заміни розчинника. Наприклад, водну пористу рідину гідрогелю замінюють етанолом або метанолом з подальшою заміною другого розчинника діетиловим ефіром або н-пентаном. Потім гель сушать при кімнатній температурі та атмосферному тиску, можливо з легким нагріванням, якщо виконується лише перша заміна розчинника [4].

Після сушіння полімер, який використовувався для розділення фаз, зазвичай видаляють, щоб зберегти чистий неорганічний каркас. Це можна зробити шляхом спалювання (кальцинування) при високих температурах, перетворюючи органічну речовину на елементарний вуглець, а потім на CO_2 без істотного впливу на структуру. В якості альтернативи можна провести екстракцію полімеру розчинником, хоча такий етап матиме наслідки для будови пористої структури.

Золь-гель процес дуже чутливий до змін таких параметрів, як полярність розчину золю, рН, різниця мас, температура, тиск і забруднювачі. Навіть незначні зміни можуть істотно вплинути на властивості одержуваних монолітів. Укראй важливо підтримувати однакові умови у підготовчих роботах для забезпечення відтворюваних результатів. Розуміння хімічних і фізичних принципів цієї техніки важливе. Налаштування структурних і хімічних аспектів вимагає глибокого розуміння кожного кроку, щоб модифікувати та адаптувати їх відповідно до конкретних потреб або застосувань [1].

1.3. Застосування пористих кремнеземних монолітів

Кремнеземні моноліти відомі своєю тривимірною структурою, яка утворює єдине пористе тіло, яке забезпечує прямий доступ до спеціально сконструйованих активних поверхонь для різноманітних застосувань. Ці

ієрархічно структуровані пористі кремнеземні моноліти широко використовуються в хімічному розділенні, теплоізоляції, біомедичному скринінгу, електрохімічних процесах, адсорбції CO₂, гетерогенному каталізі, суперконденсаторах і датчиках. Наприклад, включення наноструктурованого германію в діелектричні моноліти кремнезему, по типу діатомових водоростей, є перспективним для оптоелектронних застосувань, таких як напівпровідникові конденсатори. Крім того, фотохімічні біореактори, що використовують ієрархічно структурований, пористий, прозорий SiO₂, знерухомлюють біологічні об'єкти для перетворення сонячного світла в хімічну енергію за допомогою фотосинтезу. Крім того, органофункціональні моноліти кремнезему з дігліколамідними групами, синтезовані за допомогою золь-гель процесу, демонструють надзвичайну ефективність у відділенні та вилученні Th(IV) з мінеральних фільтратів. Макро-мезопористі моноліти кремнезему, особливо популярні в цих сферах застосування, сприяють швидкому транспорту, де переважно адвекція, через їх макропори, одночасно використовуючи велику зовнішню площу поверхні їх мезопористої структури для ефективного масопереносу та функціональності. Їх поверхня, збагачена силанольними групами, легко модифікується органосиланами або неорганічними прекурсорами. Порівняно з альтернативними бімодальними опорними структурами, такими як упаковані шари мезопористих частинок, кремнеземні моноліти пропонують більш однорідні структурні характеристики, покращуючи транспортування та загальну продуктивність завдяки високій пористості, взаємопов'язаності, низькій об'ємній щільності, великій площі поверхні, механічній та термічній стабільності та стійкості до розчинників. Ця універсальність дозволяє використовувати різні стратегії функціональності для задоволення конкретних функціональних потреб. Макромезопористі моноліти кремнезему дуже підходять для таких застосувань, як високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) і твердо-рідинний гетерогенний каталіз. Така придатність пояснюється їхньою бімодальною пористою структурою, яка складається з великих макропор, які сприяють швидкому потоку, керованому тиском, і

менших мезопор, доступних лише через дифузію, що забезпечує значну площу поверхні для адсорбції або реакції. Крім того, вони пропонують широкий спектр текстурних властивостей і функцій [1, 5].

Основною перевагою використання цих монолітів, особливо в мікрореакторах безперервного потоку, є їх здатність значно зменшувати перепади тиску, водночас пропонуючи більшу гнучкість конструкції порівняно з реакторами з наповненим шаром. Їхня бімодальна пориста структура, що включає текучі макропори (~1 мкм) і мезопористий скелет, призводить до механічно стабільних шарів із високою зовнішньою пористістю, що призводить до гідравлічної проникності, порівнянної з колонками, наповненими частинками приблизно 5-6 мкм. Ця висока проникність забезпечує короткий час аналізу, що відповідає вимогам високопродуктивних скринінгових програм [6].

У застосуваннях безперервного потоку кремнеземні моноліти поєднують три ключові переваги: велику питому поверхню для високої навантажувальної здатності, коротку дифузійну довжину, що сприяє ефективному транспортуванню та реакції, і визначену гідравлічну проникність, що дозволяє мінімізований перепад тиску та точний час перебування. За допомогою золь-гель процесу ці розміри можна точно налаштувати шляхом налаштування параметрів синтезу, що робить їх ідеальними для різних цільових застосувань.

Ці моноліти були випробувані в синтезі тонких хімічних речовин з використанням проточних мікрореакторів, демонструючи значно вищу продуктивність порівняно з реакторами з упакованим шаром і реакторами періодичної дії. Однак їх використання в експериментах з потоком створює проблеми через усадку стрижнів пористого кремнезему під час поліконденсації, що запобігає прямому гелеутворенню в трубках. Варіанти облицювання, такі як використання термозбіжних матеріалів, таких як полі(тетрафторетилен) (PTFE) або поєднання їх з полімерними смолами, є поширеними рішеннями, про які повідомляється в літературі. Однак нержавіюча сталь може бути більш придатним матеріалом, щоб витримати суворі умови в експериментах ВЕРХ [1].

1.4. Непористі кремнеземні матеріали

Імобілізовані на носії каталізатори пропонують значні переваги в основних галузях промисловості, наприклад, фармацевтична, або ж хімічна, завдяки можливості повторного використання, досить низької вартості за рахунок цього, екологічності та легкості у відділенні каталізаторів від реакційної суміші[7]. Проте часто активність іммобілізованих каталізаторів нижча за гомогенні, через вплив носія на активні центри каталізатора, тому важливим є правильний підбір каталітичного комплексу для іммобілізації. Нещодавно повідомлялось про розробку високоактивного гетерогенного оксованадієвого каталізатора, V-MPS4, де п'ятивалентний оксованадій ковалентно зв'язаний із внутрішніми поверхнями мезопористого кремнезему (Рис1.3). Цей каталізатор продемонстрував ефективність у різних реакціях, включаючи рацемізацію та пряме нуклеофільне заміщення спиртів. Передбачено, що V-MPS4 також може служити окисно-відновним каталізатором для окислювальних біарильних зв'язків, таких як карбазолі, які привернули увагу завдяки своїй реакційній здатності та потенціалу як біоактивних сполук і функціональних молекул. Хоча попередні спроби використання різних каталізаторів стикалися з такими проблемами, як гомозв'язок, низька регіоселективність і проблеми з надмірним окисненням, в оглядовій статті наведені проблеми спробували подолати. У дослідженні повідомляється про каталізовані V-MPS4 хемо- та регіоселективні CDC-реакції 3-гідроксикарбазолів з аренолами з використанням молекулярного кисню як кінцевого окислювача, з висновком, що гетерогенні каталізатори є кращими за відповідні гомогенні каталізатори для цієї реакції [8].

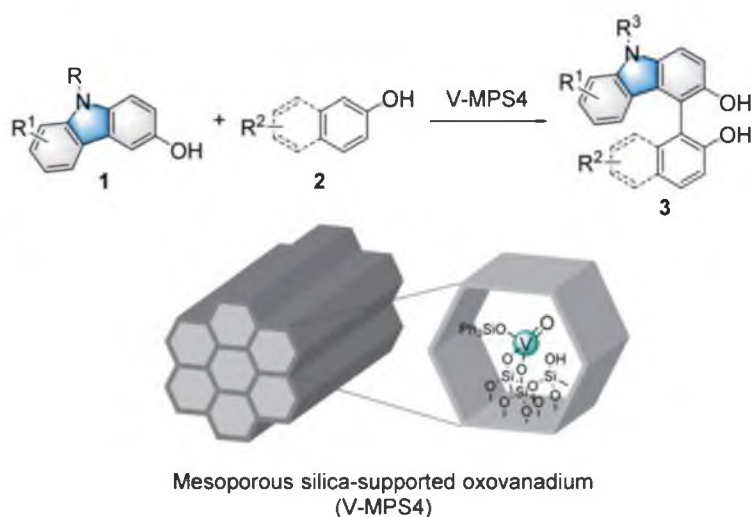


Рис 1.3. Гетерогенні каталізовані комплексом оксованадію перехресні дегідрогенні зв'язки гідроксикарбазолів(1) з аренолами (2) [8]

Для початку умови реакції перевіряли незахищеним 3-гідроксикарбазолом з 2-нафтолом каталізатора V-MPS4 в CH_2Cl_2 в атмосфері кисню, що дало продукт крос-сполучання з 86% по виходу. Далі в статті описуються результати гомо- гетеро- та некаталітичних реакцій з утворення різних продуктів та з різною продуктивністю реакції. В ході досліджень кращу селективність до субстрату та каталітичну активність проявив каталізатор V-MPS4.

Вивчення області застосування та обмежень 3-гідроксикарбазолів за оптимізованих умов реакції виявило кілька ключових моментів. Карбазоли, що містять замісники 6-Br або 6-Me, демонструють безперешкодну реакцію з 2-нафтолом з утворенням продуктів реакції. Карбазол з р-подовженою структурою також ефективно реагує з високим виходом продукту (89%). Заміщені карбазоли з металами, фенолами або п-толільними групами на атомах нітрогену дають продукти з виходами від 58% до 72%. Примітно, що навіть електроноакцепторний N-Ac-заміщений 3-гідроксикарбазол і може давати продукт, що є проблемою для раніше описаних оксованадієвих комплексів, ймовірно, через його високий окислювальний потенціал. Ці результати підкреслюють універсальність і реакційну здатність 3-гідроксикарбазолів з різними замісниками [8].

Вивчення області застосування та обмежень 2-нафтолів також виявило важливі результати. 2-нафтоли з електродонорними або електроноакцепторними групами в 6-му положенні дають продукти з виходами від 52% до 82%.

Для дослідження механізму каталітичної реакції (Рис 1.4), були проведені реакції за типових умов з подальшим дослідженням зразків на ЯМР. За результатами дослідження V-MPS4 зазнає рівноваги обміну замісників, переважно утворюючи проміжні сполуки проміжної сполуки А. Ця проміжна сполука потім може бути перетворена на проміжну сполуку В, що містить радикал ванадій(IV), шляхом одноелектронного окислення, враховуючи, що потенціал окислення 1а нижчий, ніж потенціал 2а. Подальше утворення зв'язку С-С з 2а призводить до проміжного С. Нарешті, окислення молекулярним киснем і повторна ароматизація завершують каталітичний цикл, регенеруючи V-MPS4 та/або А та утворюючи 3аа як продукт. Утворення форм ванадію (IV) було підтверджено аналізом електронного спінового резонансу (ЕСР) V-MPS4 після реакції перехресного дегідрування в атмосфері азоту. Спостерігався чіткий октетний сигнал, характерний для ванадію (IV), що вказує на утворення різновиду ванадію (IV) в результаті реакції перехресного дегідрування. І навпаки, спектр ЕСР оригінальної структури V-MPS4, що містить ванадій (V), не показав сигналів, які можна виявити [8].

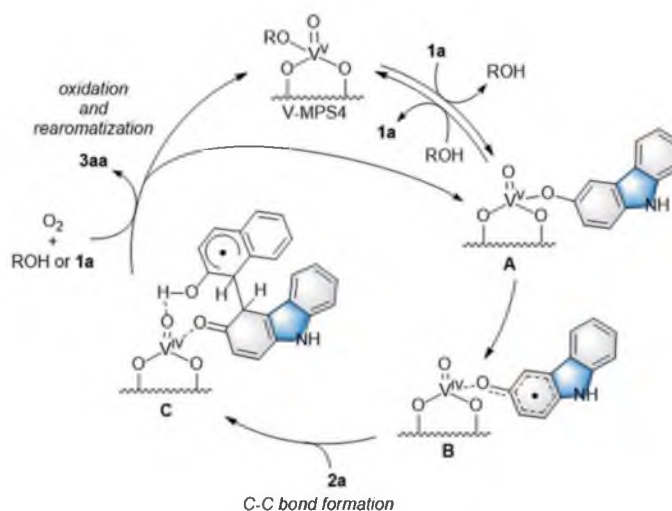


Рис 1.4 . Механізм каталітичної реакції [8]

Таким чином, реакції перехресного дегідрування між 3-гідроксикарбазолами і 2-нафтолами були успішно досягнуті з використанням оксованадію (V-MPS4), нанесеного на мезопористий кремнезем як гетерогенний каталізатор. Реакції протікали успішно з високими виходами бажаних продуктів перехресного з'єднання.

Слід зазначити, що гетерогенний каталізатор V-MPS4 продемонстрував достовірно вищу активність порівняно з іншим комплексом $\text{VO}(\text{OSiPh}_3)_3$, незважаючи на те, що обидва реагенти мають майже ідентичні структури оксованадію [8].

Також досить перспективним є синтез органо-неорганічного гібридних мезопористих матеріалів на основі кремнію РМО іммобілізовані ванадій оксидним комплексом (Рис 1.5) [9]. Унікальні структурні особливості цих матеріалів роблять їх потенційно корисними в широкому діапазоні передових застосувань, таких як селективне розділення, зондування, каталіз тощо. Крім того, ці матеріали відрізняються від органічних полімерів більшою термічною, хімічною та механічною стійкістю [10]. Селективне окислення спиртів до карбонільних сполук є однією з основних реакцій органічного синтезу. На додаток до традиційних методів, заснованих на стехіометричних кількостях перехідних металів, в літературі також повідомлялося про ефективні каталітичні методи з використанням каталізаторів на основі перехідних металів. В оглядовій статті повідомляється про ефективну та придатну для вторинної переробки РМО з іммобілізованим оксо-ванадієвим комплексом для селективного окислення спиртів до карбонільних сполук з використанням трет-бутилгідропероксиду як окислювача [9].

За аналізом ТГА концентрація ванадію в комплексі є 3,2 %, що відповідає завантаженню каталізатора 0,62 ммоль/г. Вивчено каталітичний потенціал каталізатора для окиснення спиртів з використанням безводного трет-бутилгідропероксиду як окисника. Після завершення реакції каталізатор можна виділити простим фільтруванням, а отриманий фільтрат піддати звичайній обробці для отримання відповідної карбонільної сполуки. Серед різних

досліджуваних субстратів α -гідроксикетони виявилися найбільш реакційноздатними порівняно з первинними та вторинними спиртами. Важливо зазначити, що первинні спирти селективно перетворюються на відповідні альдегіди за схожих умов реакції. Без каталізатора реакція не протікала, а використання інших основ Шиффа не призводило до утворення окислених продуктів. Таким чином, каталізатор 2 виявився ефективним для окиснення спиртів, підтверджено його стабільність та можливість багаторазового використання [9].

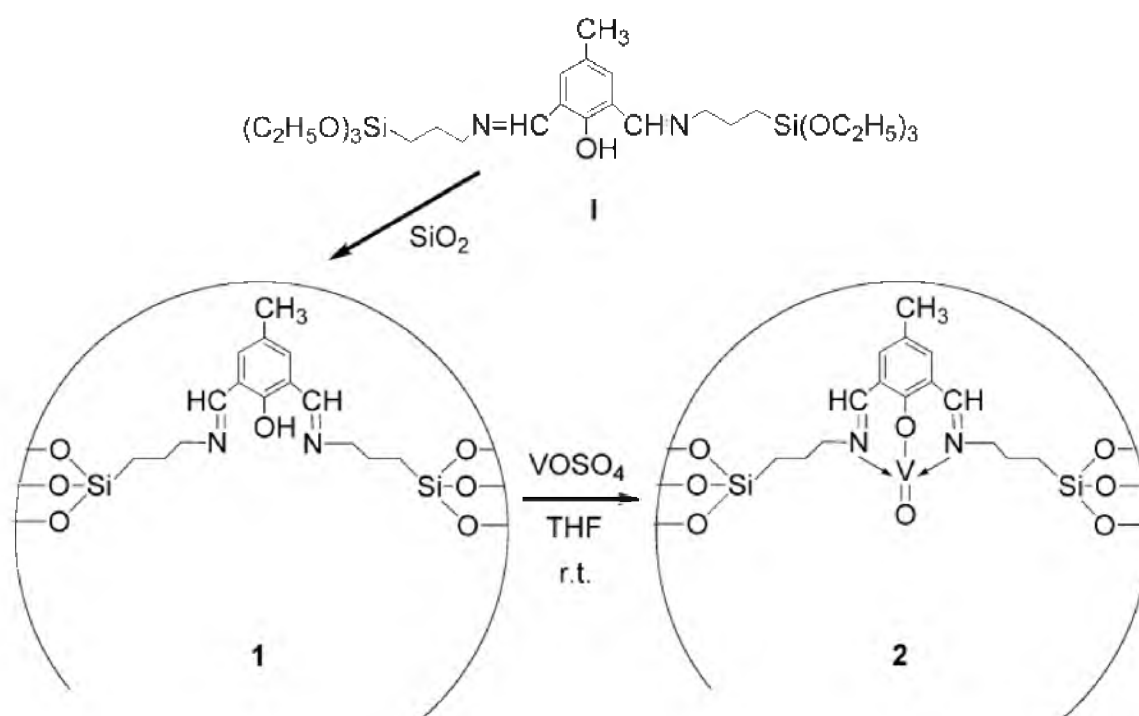


Рис 1.5. Синтетичний шлях до оксо-ванадієвої основи Шиффа [9]

В ході даного дослідження виготовлена високоефективна іммобілізована оксо-ванадієва основа Шиффа на новому гібридному кремнеземному матеріалі показала високу ефективність, високий вихід продукту в м'яких умовах та легкість у виділенні та подальшому аналізі. Також, що дуже важливо під час процесу не відбувалося вимивання металу або ліганду з реакційної системи [9].

1.5. Актуальність використання ванадій-оксидних каталізаторів

Комплекси ванадій-оксиду здобули безліч застосувань за рахунок великої кількості ступенів окиснення ванадію в сполуках. Часто каталізатори на основі

ванадію використовують в гомогенному каталізі, проте такий тип каталізу є не ефективним, так як є складним у відділенні каталізатору від реакційної суміші. Набагато перспективнішим є гетерогенний каталіз з використанням носіїв [11]. Промисловий інтерес представляють каталітичні реакції в процесах окислення в присутності окислювача, наприклад, алкілгідроксипероксидів, H_2O_2 або O_2 . Також перспективним напрямком є дослідження ванадійвмісних ферментів в різноманітних каталітичних процесах живих організмів [13]. За рахунок легкості взаємоперетворень ступеню окислення ванадію в комплексах (+4 та +5), гнучкості координаційних чисел, високої спорідненості до кисню та властивостей ванадієвих центрів як кислот Льюїса, ці сполуки мають перспективи застосування в багатьох окислювальних каталітичних реакції. Важливим аспектом синтезу оксованадійвмісних комплексів є стійкість утвореної сполуки, адже реакції можуть проходити в жорстких умовах, тож каталізатор має зберігати свою структуру та бути максимально універсальним для широкого спектру реакцій. Комплекси, що містять ванадій оксид здобули широкого застосування в реакції окислення алканів та спиртів, епоксидування алкенів та амілових спиртів, окисного бромовання, сульфоксикування органічних сполук [12].

Також такий тип ванадієвих сполук, що відіграють важливу роль є ванадієві галопероксидази – ферменти, які сприяють окисненню галогенідів, перетворюючи їх на відповідні гіпогалогенові кислоти або на споріднені двоелектронні окиснені галогенідні проміжні продукти. Для цього вони використовують пероксид водню як окисник. Існує кілька типів галопероксидаз: йодопероксидази (окислюють йодид), бромпероксидази (окислюють бромід і йодид) і хлорпероксидази (окислюють хлорид, бромід і йодид). Утворені в результаті сполуки, ймовірно, є частиною захисної системи організму, яка може запобігати забрудненню мікроорганізмами або діяти як антифедантна система. Ванадієві пероксидази, які містяться в червоних і бурих морських водоростях або в наземних грибах, показали здатність каталізувати бромовання різних органічних субстратів, включаючи 2-хлор-5,5-диметил-1,3-циклогексанедіон,

який є стандартним субстратом для оцінки активності галопероксидази з використанням H_2O_2 як окисника (Рис 1.6). Але, за відсутності нуклеофільного акцептора, другий еквівалент пероксиду водню відновлює проміжний продукт бромовання, що призводить до утворення броміду та синглетного кисню [12].

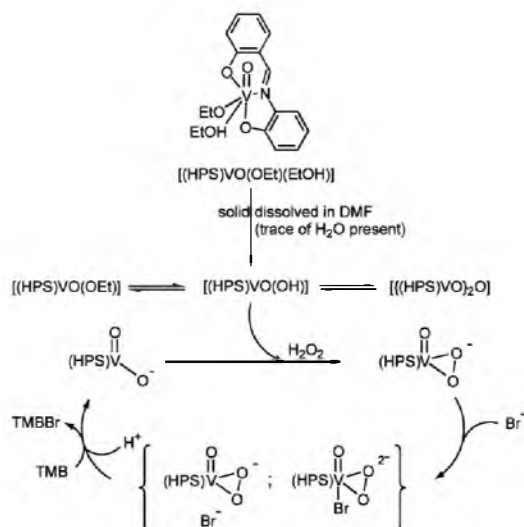


Рис 1.6. Механізм окиснення броміду H_2O_2 за участі каталізатора $(\text{HPS})\text{VO}(\text{OH})$ [12]

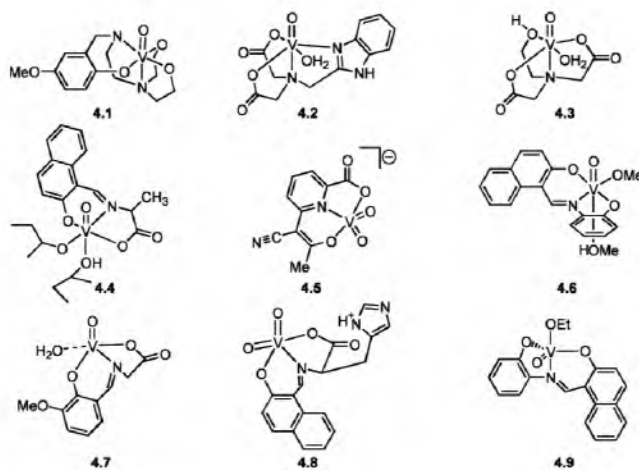


Рис 1.7. Структурні моделі активних центрів ванадійвмісних галопероксидаз [12]

Ванадієві галопероксидази контролюють процеси окиснення галогенідів, що зрештою призводить до галогенування субстратів або, за відсутності відповідних субстратів, до перетворення пероксиду водню на синглетний кисень і воду [14].

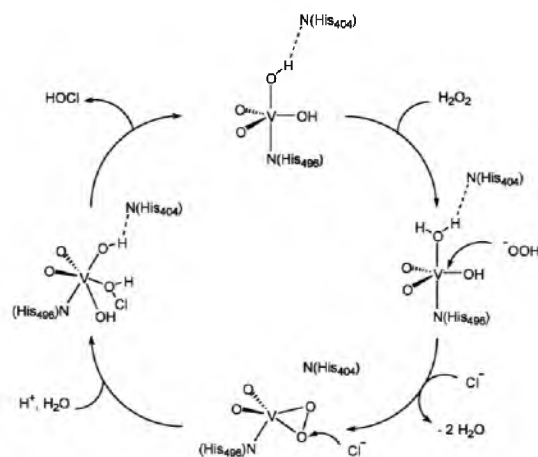


Рис 1.8. Процес каталізу V-CIPO [14]

Крім того, за певних умов V-галопероксидази можуть забезпечувати енантіоселективне сульфоксидування (Рис.1.8.). Тож ці сполуки можуть використовуватись як каталізатори бромовання, а також як каталізатори епоксидування, гідроксилування, сульфоксилування та окиснення спиртів [14].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та реактиви

Для одержання кремнеземних монолітів були використані:

- Полі(оксиетилен) – Fluka Analytical, 10000 г моль⁻¹, 81280-KG; $T_{\text{пл}}=62-65^{\circ}\text{C}$, $M=10000$ Да; $\rho=1,21$ г/мл;
- Діамід карбонатної кислоти – Sigma-Aldrich, 33247-250G; $T_{\text{пл}}=132-135^{\circ}\text{C}$, $M=60,06$ Да; $\rho=1,335$ г/мл;
- Тетраметилортосилікат – Sigma-Aldrich, $T_{\text{кип}}=121-122^{\circ}\text{C}$, $M=152,25$ Да; $\rho=1,032$ г/мл;
- (3-амінопропіл) триетоксисилан – TCI, CAS121-44-8; $T_{\text{кип}}=217^{\circ}\text{C}$, $M=221,372$ Да; $\rho=0,946$ г/мл;
- Сухий толуен –Sigma-Aldrich $T_{\text{кип}}=110,6^{\circ}\text{C}$, $M=92,14$ Да; $\rho=1,146$ г/мл;
- 2-гідроксибензальдегід – Sigma-Aldrich, $T_{\text{кип}}=196-197^{\circ}\text{C}$, $M=122,12$ Да; $\rho=1,146$ г/мл;
- $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – TCI, CAS № 123334-20-3, $T_{\text{пл}}=105^{\circ}\text{C}$, $M=163$ Да, чистота 68,0 – 76,0 %;
- Наночастинки непористого кремнезему

Інші речовини та матеріали

- Метанол
- Толуен для промивання ;
- Трубки з ПEEK (поліетеркетон)
- Етанова кислота 99% (виробник)

2.2. Методики функціоналізації непористого кремнезему для одержання гетерогенних каталізаторів

2.2.1. Методика амінування наночастинок непористого кремнезему

Для отримання амінованих наночастинок непористого кремнезему було проведено реакцію поверхневих силанольних груп з 3-АПТЕС (Рис.2.1.). Для модифікування 4 г наночастинок силіки нагрівали при $t=800^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год після досягнення цієї температури для звільнення активних адсорбційних центрів, видалення можливих органічних забруднювачів та фізично сорбованої води. Прожарені наночастинок кремнезему діставали з пічки при температурі 500°C та їхнє подальше охолодження здійснювали в ексікаторі з CaCl_2 . Для здійснення амінування 4 г охолоджених до кімнатної температури наночастинок кремнезему поміщали в круглдонний реактор з трьома горловинами, заливали його розчином 3- АПТЕС з толуеном у якості розчинника і кип'ятили при температурі 110°C зі зворотнім холодильником в інертному середовищі при постійному перемішуванні протягом 4 годин. Кількість 3-АПТЕС для функціоналізації визначали з розрахунку на 4 г кремнезему ~ 4 ммоль SiOH груп 3-APTES брали з 2-кратним надлишком ~ 8 ммоль 3- АПТЕС. Так як використовували 3-APTES у рідкому вигляді – його масу ділили на щільність, для визначення об'єму: $\rho(3\text{-APTES}(25^{\circ}\text{C})) = 0,945$ г/мл.

$$V(3 - \text{АПТЕС}) = \frac{n(3 - \text{АПТЕС})}{Mr(3 - \text{АПТЕС})} \times \rho(3 - \text{АПТЕС})$$

$$(0,008 \text{ моль} * 221,37 \text{ г/моль})/0,945 \text{ г/мл} = 1,87205 \text{ мл.}$$

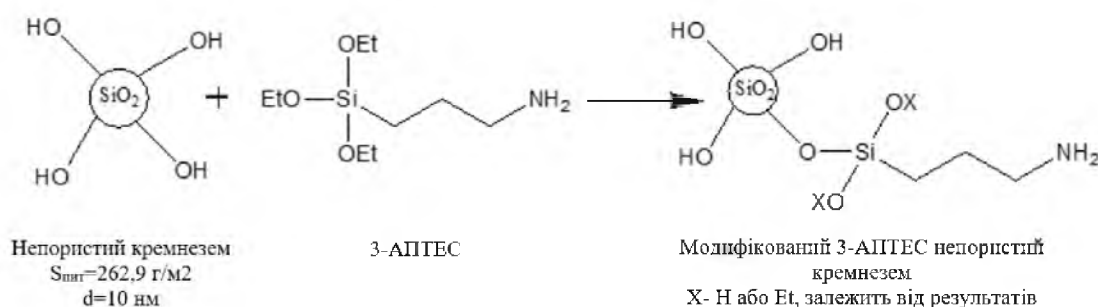


Рис 2.1. Рівняння реакції стадії амінування непористих наночастинок кремнезему

Після функціоналізовані частинки нанокремнезему промивали толуеном і метанолом до остаточного видалення незв'язних силанольних груп. Для контролю вимивання небажаних груп використовували якісну реакцію елюату з саліциловим альдегідом (спостерігається жовте забарвлення при наявності в розчині первинних амінів). Подальшу наявність груп перевіряли за допомогою ІЧ спектроскопії, EDX та елементного аналізу.

2.2.2. Методика функціоналізації амінокремнезему 2-гідроксибензальдегідом

Для отримання наночастинок непористого кремнезему з іммобілізованим на поверхні 2-гідроксибензальдегідом (Рис 2. 2) було використано 4 г наночастинок аміносиліки поміщали в круглодонний реактор з трьома горловинами, заливали його розчином 2-гідроксибензальдегідом з дистильованим толуеном у якості розчинника і кип'ятили при температурі 110°C зі зворотнім холодильником в інертному середовищі при постійному перемішуванні протягом 4 годин. Кількість ліганду для функціоналізації визначали з розрахунку на 4 г кремнезему ~ 4 ммоль SiOH груп реагент брали з 2-кратним надлишком ~ 8 ммоль.

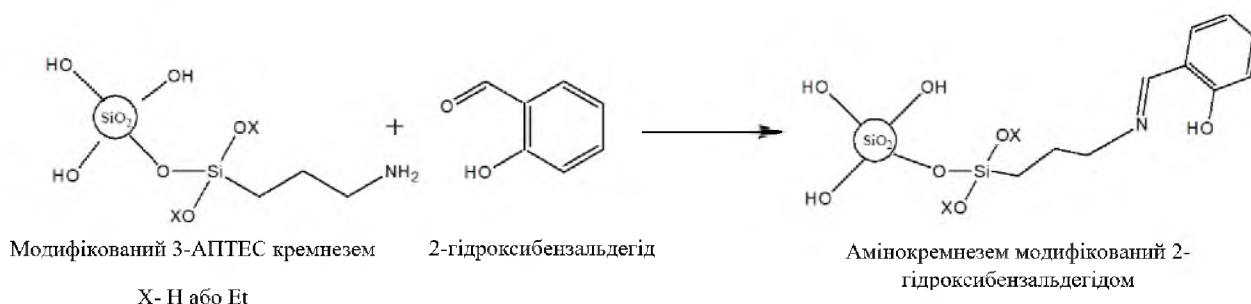


Рис 2.2. Рівняння реакції модифікації непористих наночастинок 2-гідроксибензальдегідом

2.2.3. Методика іммобілізації функціоналізованого 2-гідроксибензальдегідом амінокремнезему ванадій-оксидним комплексом

Просушену функціоналізовану силіку кількістю 0,25 г насипали в скляну баночку з якорем для магнітної мішалки та додавали етанол в якості розчинника, при неперервному помішуванні до наносиліки додавали 0,035 мл триетиламіну

після чого додавали зазделегідь приготований розчин VO_2SO_4 (з розрахунку на 0,0639 г солі 1 мл води) (Рис 2.3).

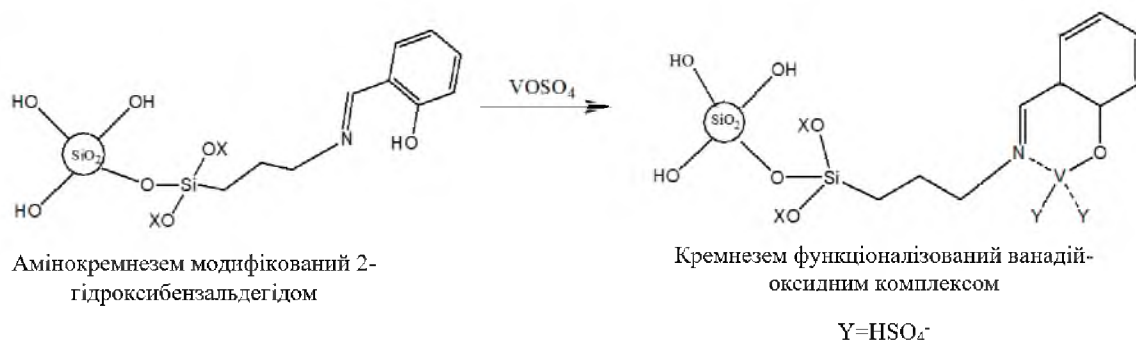


Рис 2.3. Рівняння реакції іммобілізації ванадій-оксидного комплексу на поверхні непористих наночастинок кремнезему

Після додавання комплексу, баночки щільно закрили та залишили на магнітній мішалці на 48 годин. Отриману після функціоналізації силіку промивали метанолом 3 дні з щоденним центрифугуванням та заміною розчинника.

Наявність прищеплених комплексів підтверджували методом фізичної сорбції азотом та EDX аналізом.

2.3. Методики одержання макро та мезопористих кремнеземних монолітів

2.3.1 Методика одержання стандартних за характеристиками пористих кремнеземних монолітів для модифікування

Описана методика розроблена на основі опрацьованих літературних джерел для синтезу монолітів за стандартними умовами для отримання середнього розподілу пор в межах даної роботи.

Синтез кремнеземних монолітів на основі процесу Наканіші був адаптований з роботи Meinius et al (Рис 2.4). 1,2100 г поліетиленгліколю ($10000 \text{ г моль}^{-1}$) і 0,900 г кабоніл діамід розчиняли в 10 мл 0,01 М етанової кислоти і перемішували при кімнатній температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Після цього посудину з розчином ставили на крижану баню і перемішували 20 хв при

0 °С. Додавали 5,6 мл тетраметилортосилікату (ТЕОС) і суміш перемішували при 0 °С протягом 20 хвилин. Суміш переносили в трубки з нержавіючої сталі з діаметром 0,32 см (по 1 мл розчину у кожену трубку) і залишали в реакційній камері (VC3 4018 від Vo'tsch) при 22,5°С на 22 години. Потім моноліти діставали з трубок переносили в центрифужні пробірки зі заздалегідь підготовленим 0,01 М розчином етанової кислоти, що містить 9 г карбоніл діаміду на 100 мл розчину для гідротермічної обробки. Гідротермічну обробку проводили нагріванням до температури 95°С за 12 годин та витримували моноліти протягом 15 годин при 95°С. Після гідротермальної обробки змінювали розчин карбоніл діаміду на розчин метанолу для промивання і обережно струшували на лабораторному шейкері протягом трьох днів зі зміною розчину метанолу кожен день. Для прожарювання (кальцинування) моноліти нагрівали до 330 °С протягом 15 год. Було отримано моноліти довжиною 6-8 см і діаметром 0,32 см та питомою площею поверхні 350 м²/г. Очікувана кількість монолітів 12-15 шт.

Рівняння реакції золь-гель синтезу для одержання пористих кремнеземних матриць

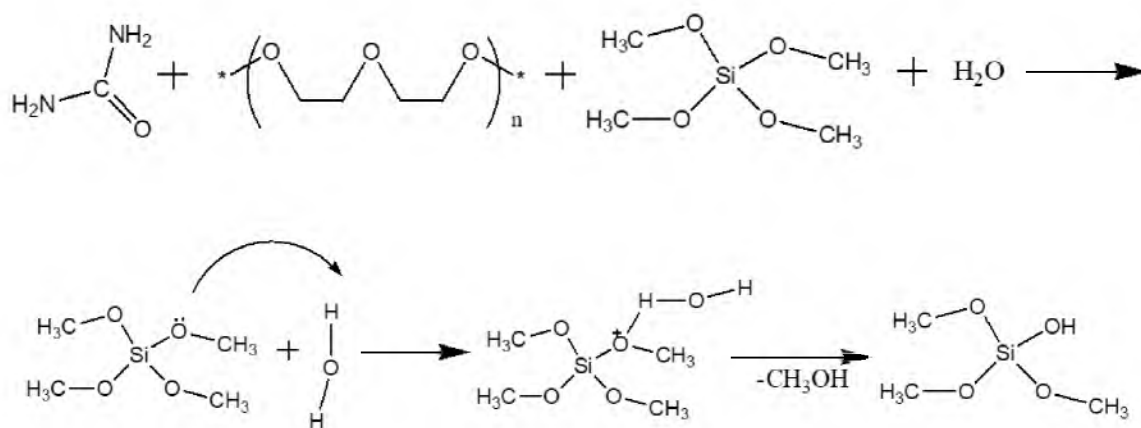


Рис 2.4. Рівняння реакції золь-гель синтезу для створення мезо-макропористих структур

2.3.2. Методика одержання кремнеземних монолітів з маленьким діаметром пор

Синтез кремнеземних монолітів був адаптований з Meiniusch et al 1,2100 г поліетиленгліколю (10000 г моль⁻¹) і 0,900 г карбоніл діаміду розчиняли в 10 мл 0,01 М етанової кислоти і перемішували при кімнатній температурі 25,2 °С

протягом 10 хв. Після цього посудину з розчином ставили на крижану баню і перемішували 20 хв при 0 °С. Додавали 5,6 мл тетраметилортосилікату і суміш перемішували при 0 °С протягом 20 хвилин. Суміш переносили в трубки з нержавіючої сталі з діаметром 0,32 см (по 1 мл розчину у кожену трубку) і залишали в кліматичній камері при 22,5°С на 20 годин. Потім моноліти діставали з туб переносили в центрифужні трубки зі заздалегідь підготовленим 0,01 М розчин етанової кислоти, що містить 9 г карбоніл діаміду на 100 мл розчину для гідротермічної обробки. Гідротермічну обробку проводили нагріванням до температури 70°С за 10 годин та витримували моноліти протягом 10 годин при 70°С. Після гідротермальної обробки змінювали розчин на розчин на розчин метанолу для промивання і обережно струшували на лабораторному шейкері протягом трьох днів зі зміною розчину метанолу кожен день. Для прожарювання (кальцинування) моноліти нагрівали до 330 °С протягом 15 год.

2.3.3. Методика одержання кремнеземних монолітів з середнім діаметром пор
Синтез кремнеземних монолітів був адаптований з Meinusch et al 1,2100 г поліетиленгліколю (10000 г моль⁻¹) і 0,900 г карбоніл діаміду розчиняли в 10 мл 0,01 М етанової кислоти і перемішували при кімнатній температурі 25,2 °С протягом 10 хв. Після цього посудину з розчином ставили на крижану баню і перемішували 20 хв при 0 °С. Додавали 5,6 мл тетраметилортосилікату і суміш перемішували при 0 °С протягом 20 хвилин. Суміш переносили в трубки з нержавіючої сталі з діаметром 0,32 см (по 1 мл розчину у кожену трубку) і залишали в кліматичній камері при 22,5°С на 20 годин. Потім моноліти діставали з туб переносили в центрифужні трубки зі заздалегідь підготовленим 0,01 М розчин етанової кислоти, що містить 9 г карбоніл діаміну на 100 мл розчину для гідротермічної обробки. Гідротермічну обробку проводили нагріванням до температури 90°С за 10 годин та витримували моноліти протягом 10 годин при 90°С. Після гідротермальної обробки змінювали розчин на розчин на розчин метанолу для промивання і обережно струшували на лабораторному шейкері

протягом трьох днів зі зміною розчину метанолу кожен день. Для прожарювання (кальцинування) моноліти нагрівали до 330 °С протягом 15 год.

2.3.4. Методика одержання кремнеземних монолітів з широким діаметром пор
Синтез кремнеземних монолітів був адаптований з Meinusch et al 1,2100 г поліетиленгліколю ($10000 \text{ г моль}^{-1}$) і 0,900 г карбоніл діаміду розчиняли в 10 мл 0,01 М етанової кислоти і перемішували при кімнатній температурі 25,2 °С протягом 10 хв. Після цього посудину з розчином ставили на крижану баню і перемішували 20 хв при 0 °С. Додавали 5,6 мл тетраметилортосилікату і суміш перемішували при 0 °С протягом 20 хвилин. Суміш переносили в трубки з нержавіючої сталі з діаметром 0,32 см (по 1 мл розчину у кожену трубку) і залишали в кліматичній камері при 22,5°С на 20 годин. Потім моноліти діставали з туб переносили в центрифужні трубки зі заздалегідь підготовленим 0,01 М розчин етанової кислоти, що містить 9 г карбоніл діаміну на 100 мл розчину для гідротермічної обробки. Гідротермічну обробку проводили в автоклаві нагріванням до температури 100°С за 20 годин та витримували моноліти протягом 20 годин при 100°С. Після гідротермальної обробки змінювали розчин на розчин на розчин метанолу для промивання і обережно струшували на лабораторному шейкері протягом трьох днів зі зміною розчину метанолу кожен день. Для прожарювання (кальцинування) моноліти нагрівали до 330 °С протягом 15 год.

2.4. Методики функціоналізації пористих кремнеземних монолітів

2.4.1. Процес покриття монолітів пластиковим корпусом (cladding)

Для покриття були використані трубки з полімеру ПЕЕК (поліефірефіркетон). Для покриття брали необхідний моноліт з відомою довжиною та відрізали трубку трохи меншу за розмір моноліта, після чого поміщали моноліт в корпус трубки та ставили в піч на 1 год за $t = 365^\circ \text{C}$. Після чого готовий моноліт, який не має щілин між пластиком та кремнеземом, віддавали на накрутку різьби для подальших маніпуляцій з ним (Рис2.5).



Рис 2.5. Пористий кремнеземний моноліт після кледдінгу в розрізі та загальний вигляд [4]

2.4.2. Методика одержання амінованих кремнеземних матриць

Функціоналізація кремнеземних монолітів проходила в проточній комірці. Перед початком роботи з проточною коміркою, систему промивали метанолом, після чого промивали синтезований моноліт в пластиковому корпусі толуеном. Після 5 хв промивання моноліту розчинником в проточну комірку подавали заздалегідь підготований розчин для амінування. Розчин містив необхідну кількість амінуючого агенту 3- АПТЕС та сухого толуену в залежності від розміру кремнеземного моноліту (Рис 2.6). Через чутливість 3- АПТЕС до повітря розчин для функціоналізації готували в інертному середовищі на лінії Шленка в присутності аргону. Функціоналізація тривала 12 годин за температури 80 °С та швидкості циркуляції розчину 0,1 мл/с. Після амінування моноліт повторно промивали толуеном. Для розрахунку кількості амінуючого реагенту вираховували площу конкретного кремнеземного моноліту з розрахунку в 1 см кремнеземного носія 20 г, та визначивши заздалегідь питому площу поверхні синтезованих матриць. Після чого розраховували кількість силанольних груп даного зразка та розраховували кількість молей силанольних груп після чого розраховували необхідну кількість речовини 3-АПТЕС, беручи амінуючий агент у двократному надлишку.

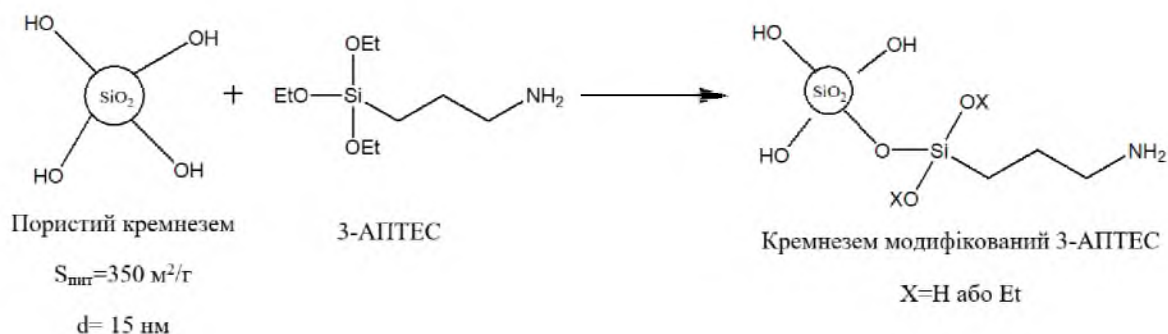


Рис 2.6. Рівняння реакції стадії амінування кремнеземних матриць

Після модифікації просушений у вікуумній печі амінований кремнеземний моноліт розрізали на три частини, діставали з пластикового корпусу, маркували відповідно до напрямку потоку амінуючого розчину (початок- середина- вихід) розтирали в порошок та віддавали на аналізи для засвідчення успішності модифікації.

2.4.3. Методика функціоналізації амінованого кремнезему 2-гідроксибензальдегідом

Методику функціоналізації 2-гідроксибензальдегідом проводили аналогічно до описаної вище методики. В проточну комірку, заздалегідь промиту толуеном встановлювали амінований кремнеземний моноліт, який перед роботою промивали розчином толуену, після чого розчин для промивання замінювали на розчин для функціоналізації, що містив 2-гідроксибензальдегід та дистильований толуен (Рис 2.7). Кількість 2-гідроксибензальдегіду вираховували за кількістю силікатних груп в зразку кремнеземного моноліту, з розрахунку в 1 см кремнеземного моноліту 20 мг силіки, знаючи питому площу поверхні конкретної партії монолітів, а саме $349,69 \text{ м}^2/\text{г}$, можна розрахувати площу поверхні зразку, помноживши масу силіки зразку на $S_{шт}$, після чого визначити кількість силанольних груп з розрахунку $1 \text{ м}^2 \text{ силіки} = 4,6 \cdot 10^{18}$ груп SiOH . Після чого переводимо кількість груп в кількість речовини за формулою $\nu = N(\text{SiOH})N_A$ після чого визначаємо об'єм 2-гідроксибензальдегіду, необхідного для функціоналізації:

$$V = \frac{Mr(C_6H_4(OH)(CH=O)) * 2v}{\rho(C_6H_4(OH)(CH=O))}$$

Де Mr -молярна маса 2-гідроксибензальдегіду ρ -густина 2-гідроксибензальдегіду
 $2v$ - кількість речовини з врахуванням використання подвійного надлишку

Функціоналізація проводилась на проточні комірці 12 годин за температури 80 °С та швидкості циркуляції розчину 0,1 мл/с. Після функціоналізації моноліт повторно промивали толуеном.

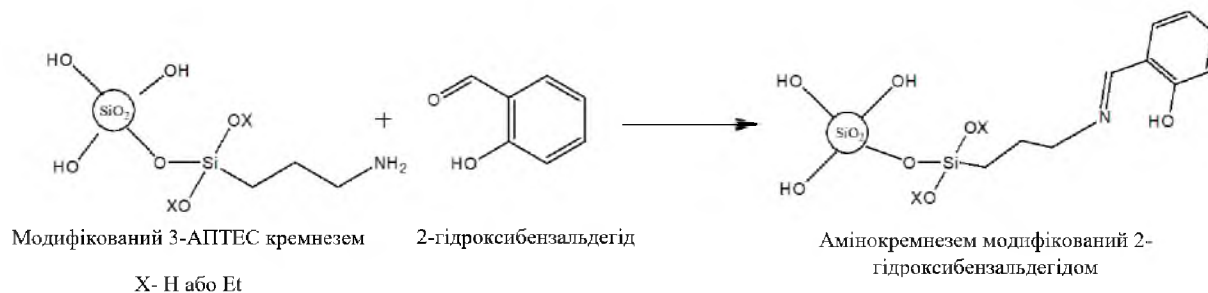


Рис 2.7. Рівняння реакції прищеплення 2-гідроксибензальдегіду на поверхню пористого кремнеземного моноліту

Після модифікації просушений у вакуумній печі функціоналізований 2-гідроксибензальдегідом амінований кремнеземний моноліт розрізали на три частини, діставали з пластикового корпусу, маркували відповідно до напрямку потоку функціоналізованого розчину проточної комірки (початок- середина-вихід) розтирали в порошок та віддавали на аналізи для контролю успішності модифікації.

2.4.4. Методика модифікації функціоналізованого кремнезема комплексом ванадій оксиду

Модифікацію проводили в проточній комірці, систему якої до початку роботи промили толуеном, після чого за допомогою проточної комірки промили толуеном моноліт, по закінченню 5 хв промивання замінили розчин толуену на розчин для модифікації, що містив сульфат ванадію $VOSO_4 \cdot X H_2O$ розчиненому у воді, метанолу та триетиламіну (Рис 2.8). Розрахунки кількості солі проводили аналогічно до попередніх методик, з розрахунку на кожну силанольну групу відповідну кількість сульфату ванадій оксиду та множили кількість речовини на

молярну масу сульфату (163 г/моль). Після підготовлений та промитий метанолом моноліт функціоналізували за допомогою суміші розчиненого у 2 мл дистильованої води ванадій оксид сульфату та додавали 10 мл метанолу та 16,8 мкл триетиламіну.

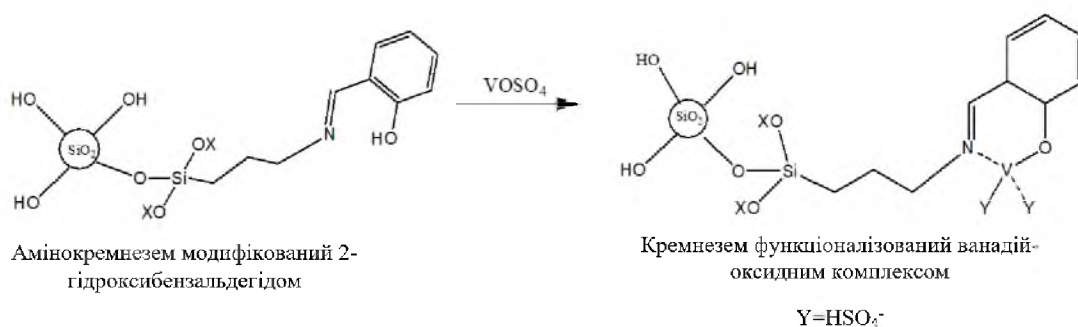


Рис 2.8. Рівняння реакції іммобілізації ванадій-оксидного комплексу на поверхні пористого кремнеземного моноліту

Функціоналізацію провидили 12 годин за температури 22,5 °С та швидкості циркуляції розчину 0,1 мл/с.

Після модифікації просушений у вікуумній печі комплексом кремнеземний моноліт розрізали на три частини, діставали з пластикового корпусу, маркували відповідно до напрямку потоку функціоналізованого розчину проточної комірки (початок- середина- вихід) розтирали в порошок та віддавали на аналізи для контролю успішності модифікації.

2.5. Методи дослідження

2.5.1. Дослідження площі поверхні та розподілу пор за розмірами за допомогою фізичної сорбції азоту

Цей метод один з основних методів для вивчення площі поверхні та дослідження пористих тіл. Дослідження проводили протягом 12 годин та температури 77 К в апараті Quantachrome Quadrasorb evo, Anton Paar. Попередньо розтертий зразок фіксованої маси поміщали в пробірки для фізісорбції, після чого вони були направлені на дослідження. Перед вимірюванням зразки вакуумували протягом 6 годин при температурі 120°C.

Даний метод дозволяє дізнатись величину питомої площі поверхні як пористих так і непористих тіл, розподіл пор за розмірами у пористих тілах, а також допомагає встановити як змінюються ці параметри при подальшій модифікації зразків. Фізична сорбція азотом є легким у виконанні аналізом, що займає відносно небагато часу та не потребує специфічних маніпуляцій зі зразком [5, 23].

2.5.2. Дослідження наявності функціональних груп за допомогою ІЧ-спектроскопії

Даний метод є одним з найбільш популярних для швидкого визначення певних функціональних груп на поверхні досліджуваного зразка. Основний принцип роботи полягає у властивості молекули поглинати інфрачервоне випромінювання в певних частотних діапазонах та робити висновок про будову речовини. Обмеженням методу може бути його недостатня точність визначення, тому метод слід комбінувати з іншими способами визначення будови сполуки і також необхідно тримати зразок подалі від вологи адже метод чутливий не тільки забруднень, але і до вологи. В конкретному випадку дозволяє побачити прищеплені функціональні групи, що дає впевненість в тому, що функціоналізація пройшла успішно. Дослідження проводили в спектрометрі FT-IR Spectrometer ALPHA Bruker [4, 24].

2.5.3. Дослідження складу зразку методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) та скануючої електронної мікроскопії (SEM)

Даний аналітичний метод використовується для визначення елементного складу зразка. При EDX-дослідженні сфокусований пучок електронів бомбардує зразок, змушуючи його випромінювати характерне рентгенівське випромінювання. Потім ці відбиті рентгенівські промені збираються і аналізуються за допомогою детектора. Кожен елемент у зразку випромінює рентгенівські промені певної енергії, що дозволяє визначити, які саме елементи присутні в зразку та їхню відносну концентрацію. Метод є досить зручним, адже

для дослідження потрібні дуже малі кількості зразка, що скорочує витрати матеріалу та досить легкий в обробці даних, проте має невисоку точність визначення, тож рекомендований для комбінування з іншими методами визначення складу речовини.

В комбінації з EPC використовувався метод SEM, суть якого полягає в отриманні якісного зображення поверхні об'єкта за допомогою фокусування пучка електронів на поверхню зразка через електромагнітні лінзи. Зображення формується за рахунок вимірювання відповіді відбитих, розсіяних або поглинутих електронів. Метод дозволяє отримати зображення з великим масштабом та необмежений в обробці магнітних та немагнітних матеріалів. До недоліків методу можна віднести потребу в спеціальних підготовках зразку, така мікроскопія потребує вакууму і також метод має обмежену глибину проникнення: зразок можна аналізувати лише на поверхні.

Аналіз зразків методами EDX та SEM проводили на приладі Tescan XEIA3 (включаючи детектори вторинних електронів, електронів зворотного розсіювання та електронів пропускання, EDX (EDAX), захисно-газовий і вакуумний шлюз (Leica Microsystems), крію етап (Leica Microsystems)) [6, 25].

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Одержання матриць макро-мезопористих кремнеземних монолітів з різними характеристиками залежно від умов їх синтезу

Приготування мезо-макропористих кремнеземних монолітів за допомогою золь-гель синтезу за процедурою «процес Наканіші», показує виражену чутливість до фізико-хімічних параметрів формуючого розчину (його концентрації, прекурсорів, рН, температури тощо) [6]. Зміна цих параметрів під час золь-гель синтезу може впливати на кінцеву мезо- та макропористість та розподіл пор за розмірами (Табл. 3.1.).

Таблиця 3.1. Вплив температури золь-гель синтезу на макро-мезопористість кремнеземних монолітів

Характеристики	Температура кліматичної камери під час золь-гель синтезу		
	22,0 °C	23,5 °C	25,0 °C
Макропори, нм	2700	1500	800
Мезопори, нм	15	12	11,6
Загальний питомий об'єм пор, см ³ /г	0,9	1,06	1,3
Загальна питома площа, см ² /г	350	464	487

Було виявлено, що на стадії золь-гель синтезу температура кліматичної камери під час гелеутворення буде впливати на загальний об'єм, діаметр макро- та мезопор та питому площу поверхні. Зменшення температури кліматичної камери лише на 1,5 °C під час реакції гелеутворення подвоює середній розмір макропор у діапазонах температур від 22,0 до 25,0 °C (Табл. 3.1). Основною причиною такої значної чутливості розміру пор до температури є вища швидкість реакції при більш високих температурах та зміщення точки гелеутворення. Крім того невеликі різниці температур під час реакції

гелеутворення впливають на мезопористість [1]. Показано, що це явище в основному спричинене залежними від температури відмінностями в розмірах макропор і скелета та неоднорідним розподілом розмірів мезопор всередині кремнеземного скелета.

Також був досліджений вплив наявності та відсутності гідротермальної обробки на пористу структуру кремнеземних монолітів (Рис.3.1.).

Вплив гідротермальної обробки на фізичні характеристики синтезованих пористих кремнеземних монолітів

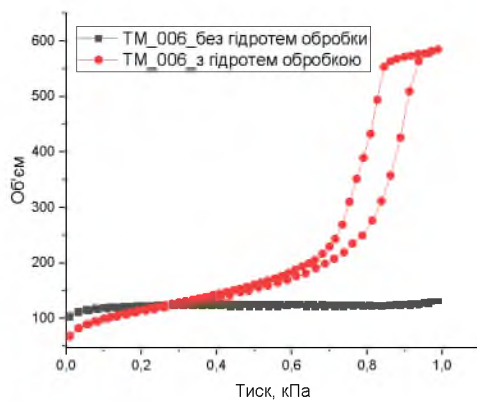


Рис 3.1. а) Ізотерми адсорбції для моноліта без гідротермальної обробки та з гідротермальною обробкою

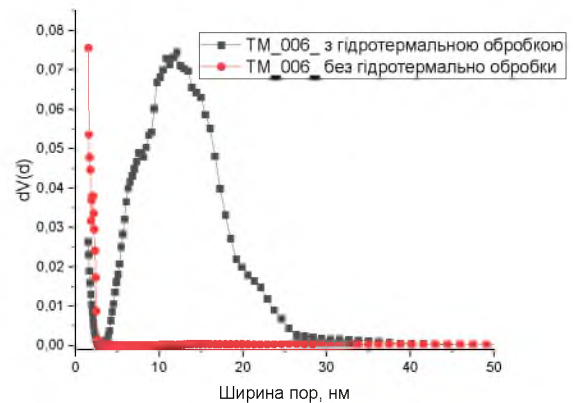


Рис 3.1.б) Розподіл пор за розміром для моноліта з та без гідротермальної обробки

Рис 3.1. Дані фізичної адсорбції/ десорбції азотом для пористого кремнеземного моноліта без та з гідротермальною обробкою

Ізотерми для пористого кремнеземного моноліту (Рис 3.1.а) після гідротермальної обробки належать до ізотерм типу IVa, в яких наявна петля гістерезису, що каже про мезопористість структури. Можна відмітити також, що для ізотерми адсорбції моноліту без гідротермічної обробки відсутня петля гістерезису, що свідчить про наявність лише макро- та мікропористої структури, однорідність поверхні та розподілу пор за розміром, що підтверджує графік розподілу пор за розміром (Рис 3.1. б), можна стверджувати, що моноліт не демонструє капілярної конденсації, що, власне, і підтверджує відсутність

мезопор всередині зразка. Також відсутність петлі гістерезису для моноліту без гідротермальної обробки та графік розподілу пор за розміром свідчить про заблокованість пор та відсутність сполученої мережі мезопор між макропорами.

Також були визначені основні пористі характеристики моноліту з гідротермальною обробкою та без гідротермальної обробки (Табл. 3.2.).

Таблиця 3.2. Порівняння основних характеристик моноліту з гідротермальною обробкою та без гідротермальної обробки

Фізичні характеристики	Моноліт з гідротермальною обробкою	Моноліт без гідротермальної обробки
Питома площа поверхні, м ² /г	400	472
Середній об'єм пор, см ³ /г	0,887	0,201
Середній діаметр пор, нм	12	1,56

Як можна побачити з таблиці гідротермальна обробка значною мірою впливає на утворення мезопор всередині моноліта та суттєво зменшує питому площу поверхні та збільшує об'єм пор за рахунок їх протравлення в кремнеземній структурі моноліта за допомогою карбаміду, який сприяє відкриванню тупікових пор та формує сполучену систему мезопор по всьому моноліту [6]. Зменшення питомої площі поверхні після гідротермальної обробки спричинене протравленням карбамідом за високої температури мезопор.

Був досліджений вплив температури та тривалості гідротермальної обробки кремнеземних монолітів з протравлюванням пор карбамідом в діапазоні температур від 70 до 100 °С та тривалості від 20 до 40 годин (Табл. 3.3.)

Таблиця 3.3. Залежність фізичних характеристик пористих монолітів від умов гідротермальної обробки

Температура	Час нагрівання	Час інкубації	Питома площа поверхні м ² /Г	Діаметр пор (адсорбція) нм	Діаметр пор (десорбція) нм	Об'єм пор см ³ /Г
	год	год				
70	10	10	828	6	7	1,12
	10	20	652	7	8,5	0,95
	20	20	652	7	9	1,07
80	10	10	579	7	9	0,88
	10	20	531	11	11	1,02
	20	20	531	9	11	0,97
95	12	15	350	12	15,5	0,907
100	10	10	291	15,5	18,5	1,05
	10	20	311	15	21	1,02
	20	20	225	20	21	1,01

З наведених даних можна зробити висновок, що при підвищенні температури гідротермальної обробки зменшується питома площа поверхні та збільшується діаметр та об'єм пор, що можна пояснити більш активним протравленням структури розчином карбаміду. Аналогічно до збільшення температури, подовження часу гідротермальної обробки як на стадії нагрівання так і інкубації зменшує питому площу та збільшує об'єм та діаметр пор.

Важливим аспектом роботи було визначення оптимальних характеристик пористих монолітів саме для іммобілізації на поверхні досить габаритних

ванадієвмісних комплексів. Ідеальним співвідношенням діаметр пор: розмір молекули, для успішної дифузії в моноліті, є 1:10 [4], тобто молекула має бути мінімум в 10 разів менша за діаметр пор, для її успішного закріплення на поверхні та усунення потенційних стеричних утруднень та відкритого доступу до активних центрів для подальшого каталізу [7]. Було важливо створити розгалужену систему відкритих мезопор для успішного транспорту всередині моноліту.

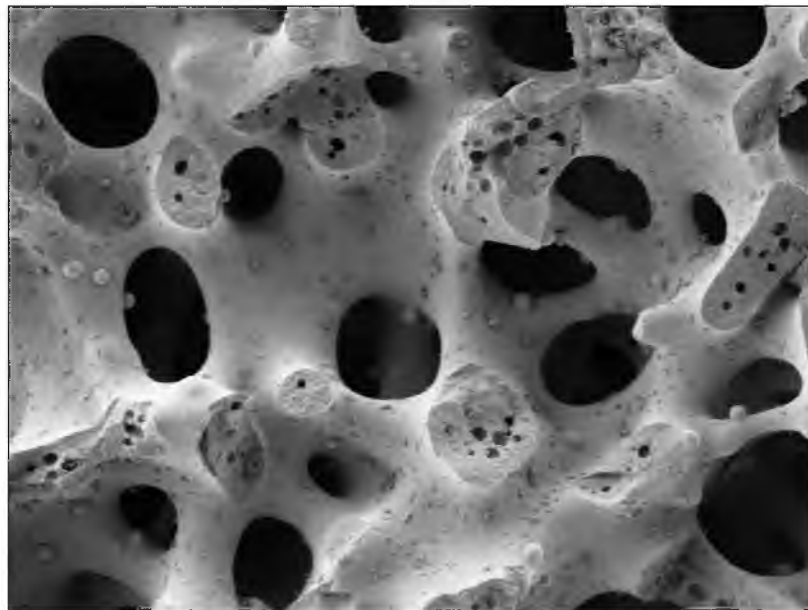


Рис 3.2. Зображення SEM поверхні пористого кремнеземного моноліту

Тому для функціоналізації ванадій-оксидним комплексом були обрані мезо-макропористі моноліти, морфологію яких можна побачити на Рис 3.2. Структура має помітні мезо- та макропори, параметри яких можна контролювати зміною умов золь-гель синтезу та гідротермічної обробки, як зазначалось раніше.

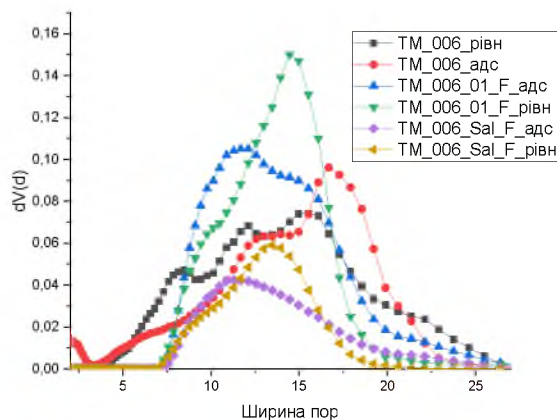
З огляду на отримані дані було обрано оптимальні характеристики пористих кремнеземних монолітів для функціоналізації, а саме: $S_{\text{пит}} = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр пор = 15 нм, $V \text{ пор} = 0,9 \text{ см}^3/\text{г}$. Рекомендовані умови синтезу: для золь-гель етапу: температура кліматичної камери $22,5^\circ\text{C}$ протягом 20 годин, та для гідротермальної обробки: нагрівання протягом 12 годин до температури 95°C і інкубація за цієї температури протягом 15 годин. Відтворюваність характеристик монолітів за цих умов є досить високою, важливим є дотримання обраного

режиму, адже синтез пористих монолітів на усіх етапах є досить чутливим до змін температури та умов, як зазначалось вище.

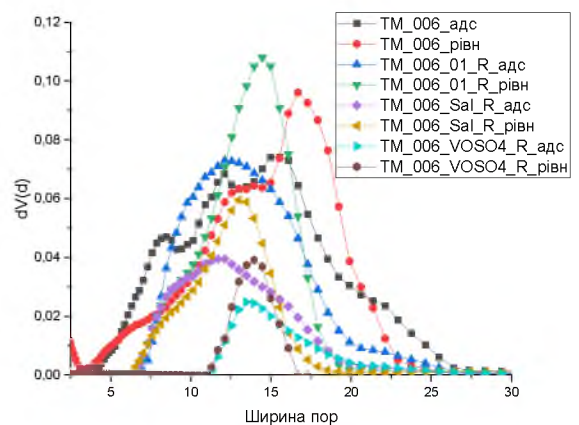
3.2. Аналіз пористих кремнеземних монолітів методом фізичної сорбції азоту

Підібрані для даної роботи кремнеземні моноліти мають оптимальні фізичні характеристики для функціоналізації, показують себе як привабливі для подальшого їх дослідження.

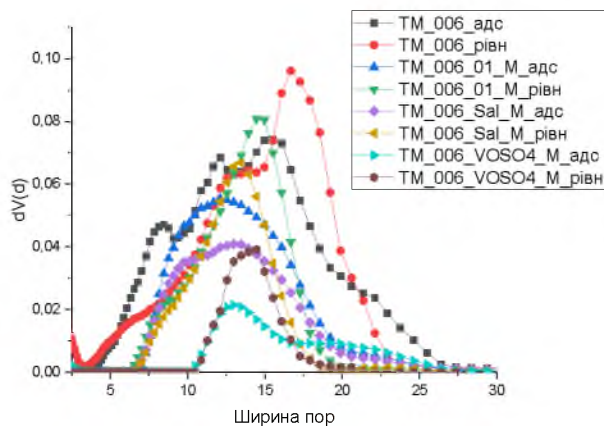
На основі даних графіків Рис 3.3. можемо зробити висновок, що чистий нефункціоналізований моноліт має більший діаметр пор та розподіл пор за розміром та з кожною стадією функціоналізації ширина пор та їх об'єм загалом зменшуються, враховуючи погрішність вимірювань та особливість не повністю прогнозованого результату функціоналізації моноліту. На графіках можна побачити по дві криві до кожного зразку: адсорбційна крива відповідає за етап адсорбції азоту поверхнею моноліта, рівноважна – за десорбцію азоту з поверхні кремнезему. Як можна побачити, на жодному графіку адсорбційна та рівноважна криві не співпадають повністю, що каже про певну заблокованість пор на окремих діапазонах значень ширини пор.



Графік розподілу пор за розміром для початкової частини пористого кремнеземного моноліта на усіх стадіях функціоналізації



Графік розподілу пор за розміром для кінцевої частини пористого кремнеземного моноліта на усіх стадіях функціоналізації



Графік розподілу пор за розміром для середньої частини пористого кремнеземного моноліта на усіх стадіях функціоналізації

Рис 3.3. Графіки розподілу пор за розміром для кожної частини моноліта на усіх стадіях функціоналізації

Нефункціоналізований кремнеземний моноліт (Рис 3.3) має розподіл пор від 5 до 27 нм, амінокремнеземний моноліт – від 7,5 до 26 нм, функціоналізований лігандом – від 7,5 до 23 нм, моноліт з комплексом – від 11 до 25 нм. Можна зробити висновок, що з кожним етапом функціоналізації зменшується кількість мікро та мезопор.

Таблиця 3.4. Аналіз результатів фізичної адсорбції/десорбції азоту для пористих кремнеземних монолітів на усіх стадіях функціоналізації

	Назва зразку	Об'єм пор, см ³ /г	Діаметр пор, нм	Питома площа поверхні, м ² /г
Кремнеземний моноліт	TM_006.00	0,907	15,533	350
Амінований кремнеземний моноліт	TM_006.01.F	0,904	14,46	268
	TM_006.01.M	0,503	14,406	135
	TM_006.01.R	0,661	14,460	172
Функціоналізований альдегідом кремнеземний моноліт	TM_006.04Sal.F	0,36	13,467	91
	TM_006.04Sal.M	0,383	13,367	106
	TM_006.04Sal.R	0,339	12,991	99
Функціоналізований комплексом кремнеземний моноліт	TM_006.03_VOISO4.F	0,074	14,460	38
	TM_006.03_VOISO4.M	0,160	14,460	38
	TM_006.03_VOISO4.R	0,119	13,944	47

На основі отриманих експериментальних даних (Табл. 3.4) питомої площі поверхні та об'єму і розміру пор можна зробити висновок про успішну функціоналізацію, розрахунок проводили, порівнюючи зміну питомої площі поверхні чистого кремнеземного моноліту з функціоналізованим.

Таблиця 3.5. Відсотковий показник зміни фізичних характеристик пористих кремнеземних монолітів після кожного етапу функціоналізації

	Назва зразку	Адсорбційно здатний залишок, %	
		S _{пит}	Об'єм пор
Кремнеземний моноліт	ТМ_006.00	100	100
Амінований крмнезений моноліт	ТМ 006.01.F	76	99,66924
	ТМ 006.01.M	38,56	55,45755
	ТМ 006.01.R	49,27622	72,87762
Функціоналізований альдегідом крмнеземний моноліт	ТМ 006.04Sal.F	26,0056	39,69129
	ТМ 006.04Sal.M	30,34631	42,22712
	ТМ_006.04Sal.R	28,2596	37,37596
Функціоналізований комплексом крмнеземний моноліт	ТМ 006.03 VOSO4.F	10,88076	8,15877
	ТМ 006.03 VOSO4.M	10,88076	17,64057
	ТМ_006.03_VOSO4.R	13,30721	13,12018

Підсумовуючи результати (Табл. 3.5), можна стверджувати, що після іммобілізації ванадій-оксидного комплексу на поверхні пористого кремнезему питома площа поверхні зменшилась зі 100 % для чистого адсорбенту кремнезему до 13 % адсорбційно здатної поверхні, що підтверджує те, що 87% площі поверхні були зайняті функціональними групами. Також з отриманих даних можна зробити висновок, що найменш ефективно функціоналізувалась початкова частина пористого моноліту, а стабільно ефективно- середня частина. Яка є найбільшою за своєю довжиною, а отже і кількістю силанольних груп частиною моноліта.

Аналіз ізотерм адсорбції/ десорбції азоту для пористого кремнеземного моноліта на усіх стадіях функціоналізації

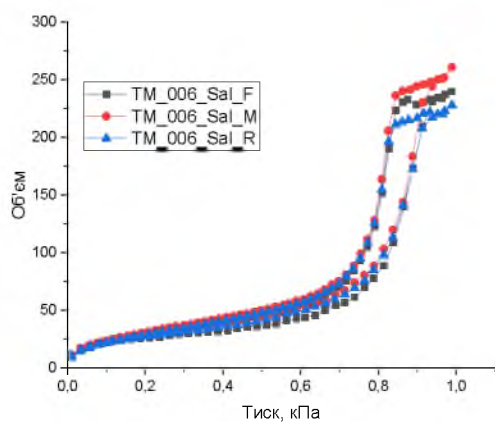


Рис 3.4. а) Ізотерми для кожної частини функціоналізованого лігандом моноліту

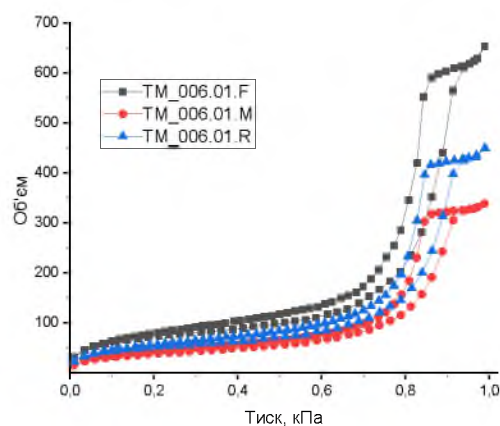


Рис 3.4. б) Ізотерми кожної частини амінованого моноліту

Рис 3.4. Ізотерми адсорбції/ десорбції азоту для пористих монолітів

З ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на пористих кремнеземних монолітах (Рис. 3.4) можна побачити, що для кожного етапу функціоналізації загальний об'єм пор зменшується. Аналогічні висновки про зменшення об'єму пор можна зробити для кожної частини моноліту: об'єм пор значно зменшується для кінцевої частини моноліта та майже не змінюється для початкової, це каже про утворення градієнту функціоналізації поверхні пор амінуючим агентом та нерівномірний розподіл функціональних груп від початкової до кінцевої ділянок моноліту (Рис. 3.4.б).

В свою чергу для непористих наночастинок кремнезему, які також є привабливими для використання їх як носіїв каталітичних комплексів, було виявлено тенденцію до утворення пористих агломератів, що буде описано нижче.

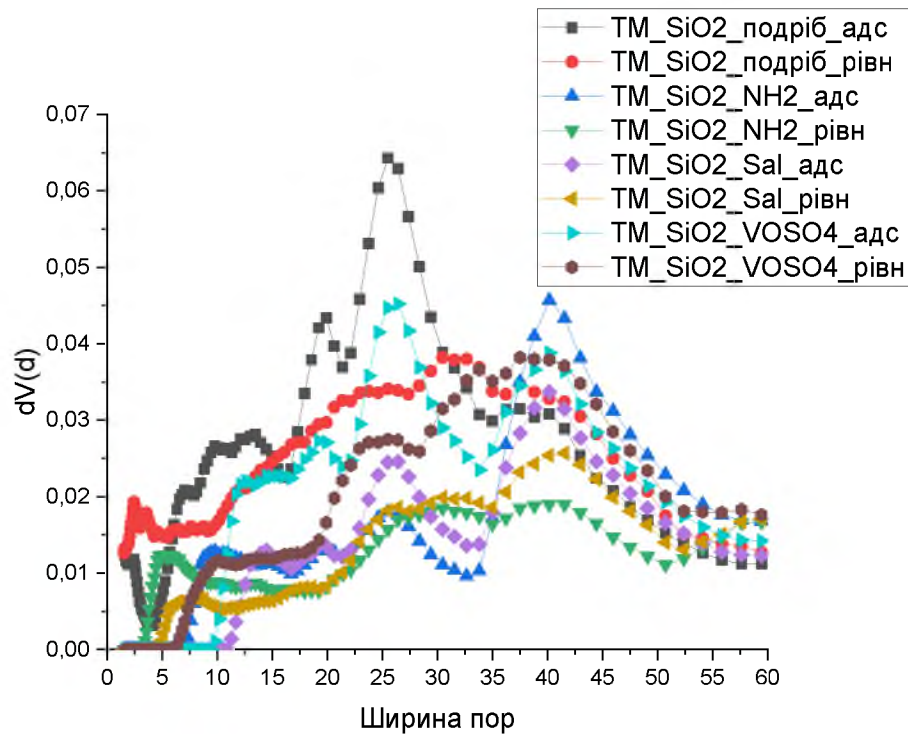


Рис 3.5. Графік розподілу пор за розміром для агломератів непоритих наночастинок кремнезему

В ході досліджень було визначено, що при прожарюванні наночастинок кремнезему при 800°C , частинки утворюють пористі агломерати, що мають широкий розподіл пор, що можна побачити на Рис. 3.5, аналогічно до пористих монолітів криві адсорбції та рівноважні криві не збігаються, що говорить про заблокованість пор, яка виражена набагато яскравіше в агломератів, ніж в монолітів. Самі по собі частинки використаного аморфного кремнезему є непористими з неоднорідною поверхнею, що утворює певну мікропористість, яку було показано методом СЕМ. Певна пориста структура для цього матеріалу з'являється після прожарювання при високих температурах за рахунок утворення хаотично об'єднаних агломератів. Цю пористість було проаналізовано методом адсорбції та десорбції азоту, але визначення чітких показників об'єму та діаметру пор не є можливим.

На основі даної таблиці можна зробити висновок про успішність функціоналізації, за рахунок зниження адсорбційно здатної площі поверхні на кожному з етапів функціоналізації.

Таблиця 3.6. Аналіз результатів фізичної адсорбції/десорбції азоту для агломератів непористих наночастинок кремнезему на усіх стадіях функціоналізації

	Назва зразку	Питома площа поверхні м ² /г
Чистий кремнезем	TM SiO ₂	383
	TM SiO ₂ подрібнені	379
	TM SiO ₂ 800 °C	263
Амінокремнезем	TM SiO ₂ NH ₂ 1	194
	TM SiO ₂ NH ₂	140
Кремнезем з альдегідом	TM_SiO ₂ _Sal	78
Кремнезем функціоналізований комплексом	TM_SiO ₂ _Sal_VO ₄ _1_1_Et ₃ N	76

Адсорбційно здатний залишок після амінування наночастинок кремнезему складав 50,6 %, отже 49,4 % поверхні було зайнято аміногрупами (Табл. 3.6). Адсорбційно здатний залишок після функціоналізації альдегідом 20,445 %.

З наведених даних можна зробити висновок про успішність функціоналізації непористих наночастинок на основі зменшення питомої площі поверхні, а отже і адсорбційно здатної площі чистого SiO₂.

Аналіз ізотерми адсорбції для непористих наночастинок кремнезему наведено на рис. 3.6.

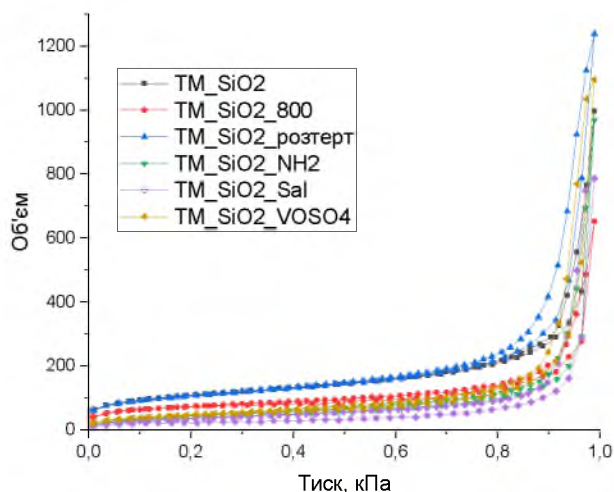


Рис 3.6. Ізотерма адсорбції для наночастинок

Ізотерми адсорбції для наночастинок кремнезему належать до 3 типу, що характерно для непористих матеріалів з певною мікропористістю на поверхні, про що кажуть незначні петлі гістерезису для кожного зразку, які значно менші ніж для монолітів, різниця продемонстрована на Рис. 3.7., що підтверджує наявність мезопористої структури для монолітів та її відсутність для непористої силіки.

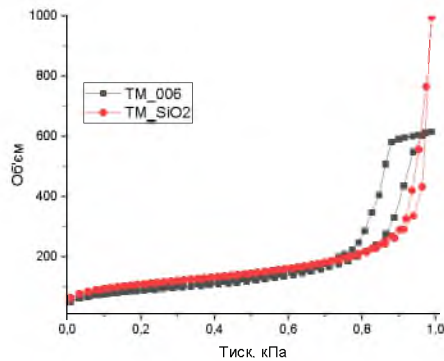


Рис 3.7.а) Ізотерми для чистого пористого моноліту та непористих наночастинок кремнезему

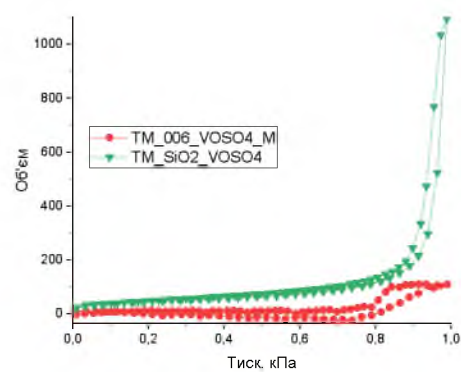


Рис 3.7.б) Ізотерми для чистого пористого моноліту та непористих наночастинок кремнезему функціоналізованих ванадій-оксидним комплексом

Рис 3.7. Графік порівняння ізотер адсорбції/ десорбції азоту для пористих монолітів та непористих наночастинок

З ізотерм (Рис. 3.7) можна побачити, що зразки мають різний тип ізотерми, різні петлі гістерезису, а отже відносяться до різних типів матеріалів.

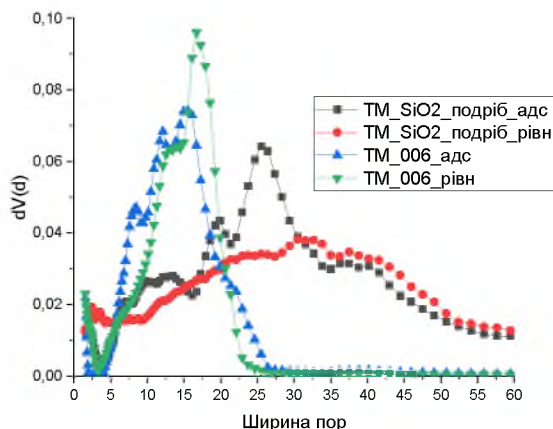


Рис 3.8. а) Графіки розподілу пор за розміром для чистого пористого моноліту та агломератів чистих наночастинок кремнезему

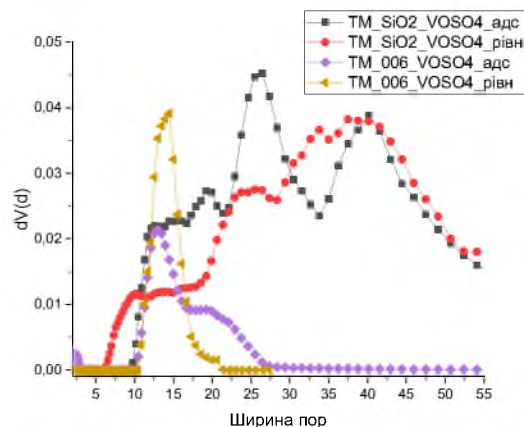


Рис 3.8. б) Графіки розподілу пор за розміром для функціоналізованого ванадій-оксидним комплексом пористого моноліту та агломератів наночастинок кремнезему

Рис 3.8. Порівняння розподілу діаметру пор початкових агломератів непористих наночастинок та пористих кремнеземних монолітів та функціоналізовані ванадій-оксидним комплексом

З даних графіків на Рис 3.8. можна зробити висновок, що агломерати з непористих наночастинок кремнезему мають більший розподіл пор за розміром, а отже і макропористість, а зміна об'єму коливається незначною мірою, в порівнянні з пористими монолітами.

3.3. Підтвердження та дослідження результатів функціоналізації наночастинок та пористих монолітів методом інфрачервоної спектроскопії

На рис. 3.9. представлені FTIR спектри для мезо-макропористого моноліту на різних стадіях функціоналізації. Смугу валентних коливань для зв'язку Si-O знаходимо на частоті 1060 см^{-1} для усіх спектрів моноліту, що свідчить про незмінність його кремнеземної структури в ході функціоналізації. Для усіх зразків наявні також смуги поглинання на 1700 см^{-1} , 800 см^{-1} та 455 см^{-1} , що відповідають силікатним групам моноліту.

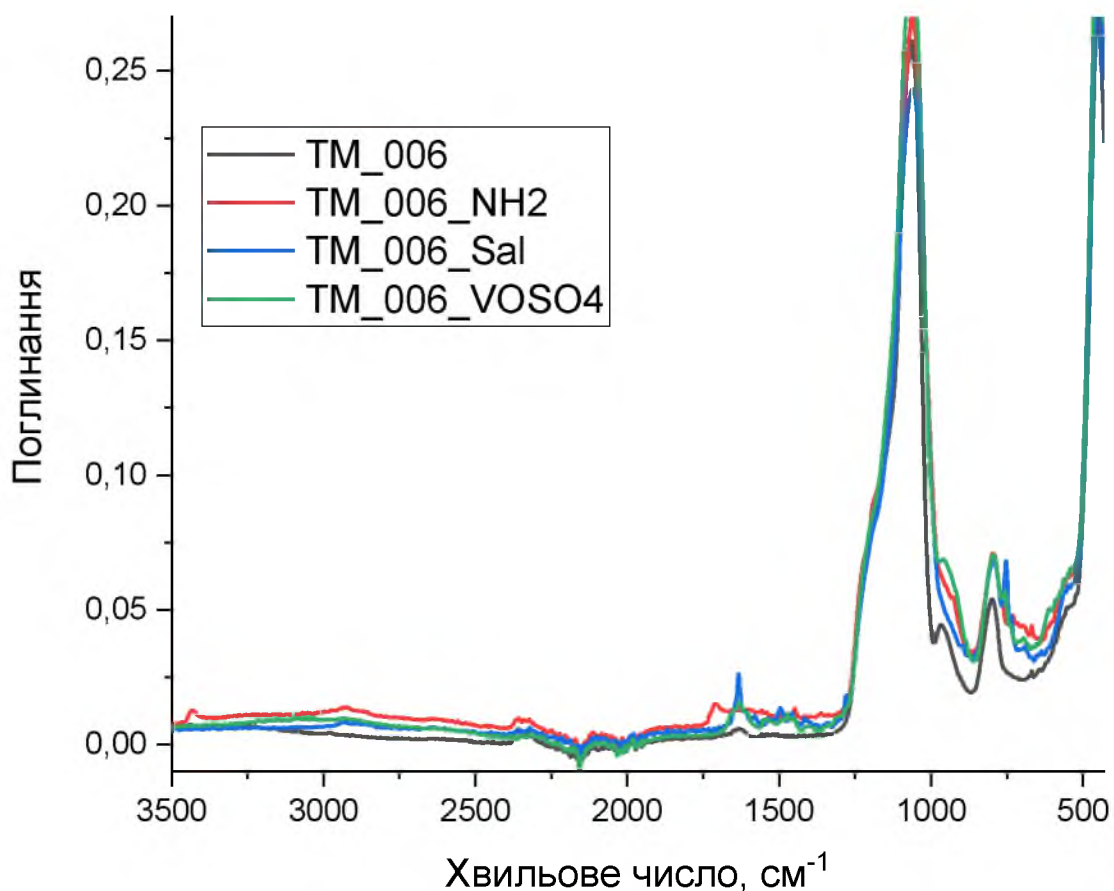


Рис 3.9. Спектри FTIR функціоналізованого пористого моноліту на різних етапах функціоналізації

На спектрі для амінокремнезему окрім смуг поглинання, для кремнеземної структури, з'являються також смуги поглинання на частоті 3438 см^{-1} (сл) характерні для валентних коливань зв'язку N-H у аміногрупах.

Для моноліту функціоналізованого лігандом спостерігаються характеристичні смуги коливань на частоті 1634 см^{-1} (сл), що відповідають деформаційним коливанням N-H зв'язків, 1500 см^{-1} (сл) що відповідають деформаційним коливанням N-H зв'язків або ж C-N зв'язкам ароматичного кільця, 1460 см^{-1} (сл) - деформаційним коливанням C-H в метильних (-CH₃) і метиленових (-CH₂-) групах, 1416 см^{-1} (сл) – деформаційним коливанням C-N

зв'язку, 1714 (сл) деформаційні коливання C=O групи, характерний для карбонільних сполук (альдегідів або кетонів).

Для моноліту з іммобілізованим комплексом присутні характеристичні смуги на частоті 1634 cm^{-1} (сл), що відповідають деформаційним коливанням N-H зв'язків, 1542 cm^{-1} (сл) – деформаційним коливанням C=C зв'язків, а також характеристична смуга на частоті 950 cm^{-1} (сл) відповідає коливанню зв'язку V-O.

Отже за допомогою ІЧ-спектроскопії можна засвідчити успішну функціоналізацію пористих монолітів за рахунок наявності характеристичних смуг для аміногруп на спектрі амінокремнезему та смуги поглинання, характерної для зв'язку V-O для моноліту, функціоналізованого ванадій-оксидним комплексом.

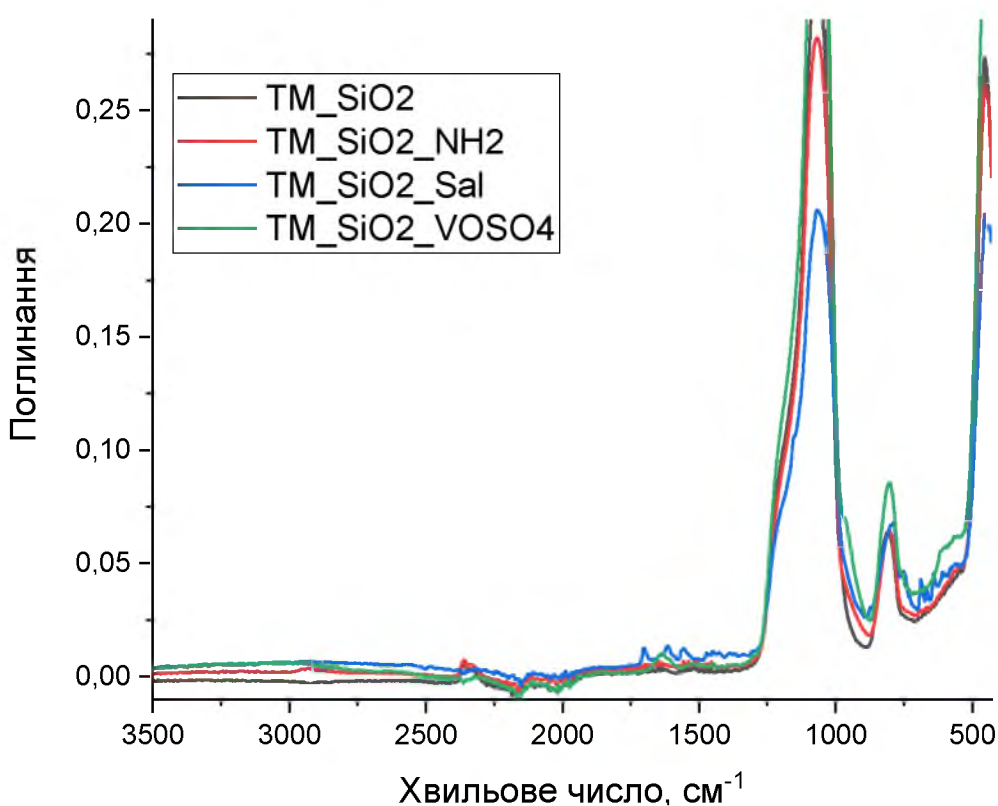


Рис 3.10. ІЧ-спектроскопія для різних етапів функціоналізації непористих наночастинок силіки

Смуга валентних коливань (Рис 3.10) для Si-O знаходимо на частоті 1060 см^{-1} будь-якого спектру, також для усіх зразків наявні смуги поглинання на 1700 см^{-1} , 800 см^{-1} та 455 см^{-1} , що свідчить про наявність силікатних груп та незмінність кремнеземної структури під час усіх етапів функціоналізації.

Для кремнезему функціоналізованого лігандом спостерігаються смуги поглинання на 1706 см^{-1} (ср), що відповідають деформаційним коливанням зв'язку C=O, які характерні для альдегідів та підтверджують наявність альдегідної групи, 1620 см^{-1} (сл), що відповідають деформаційним коливанням зв'язку N-H у вторинних амінах, 1560 см^{-1} (сл)- деформаційні коливання N-H у вторинних амінах.

Для силіки з іммобілізованим комплексом: характеристична смуга поглинання на частоті 1637 см^{-1} (сл) відповідає деформаційним коливанням зв'язку N-H у вторинних амінах, смуга 960 см^{-1} (ср) відповідає деформаційним коливанням зв'язку V-O у оксованадієвих комплексах.

Отже на основі проаналізованих ІЧ-спектрів для наночастинок кремнезему можна зробити висновок про їх успішну функціоналізацію, що підтверджується наявністю характеристичних смуг альдегідної групи та смуг для вторинних амінів для наночастинок функціоналізованих 2-гідроксибензальдегідом, а також наявністю характеристичної смуги для зв'язку V-O для спектру наночастинок з іммобілізованим ванадій-оксидним комплексом.

3.4. Дослідження функціоналізації наночастинок кремнезему та пористих монолітів методом SEM та ЕДС

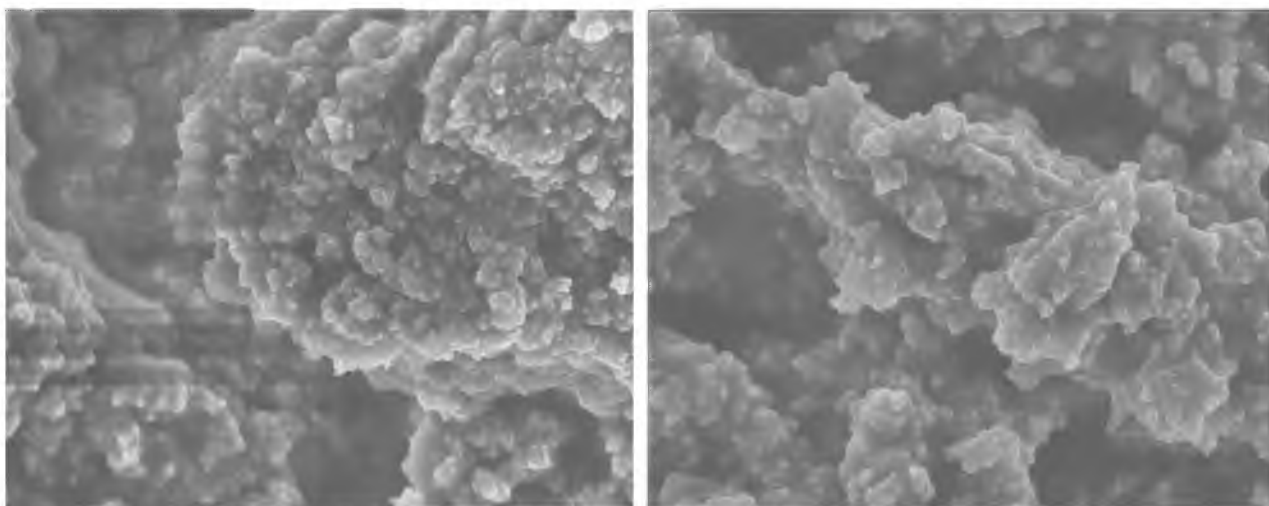


Рис 3.11. Зображення SEM поверхні непористого нанокремнезему

З зображення поверхні агломератів наночастинок кремнезему (Рис 3.11) можна побачити, що поверхні непористої силіки є неоднорідною, також можна побачити агломерати наночастинок. Що утворилися після прожарювання, які і забезпечують мікропористість нанокремнеземних агломератів.

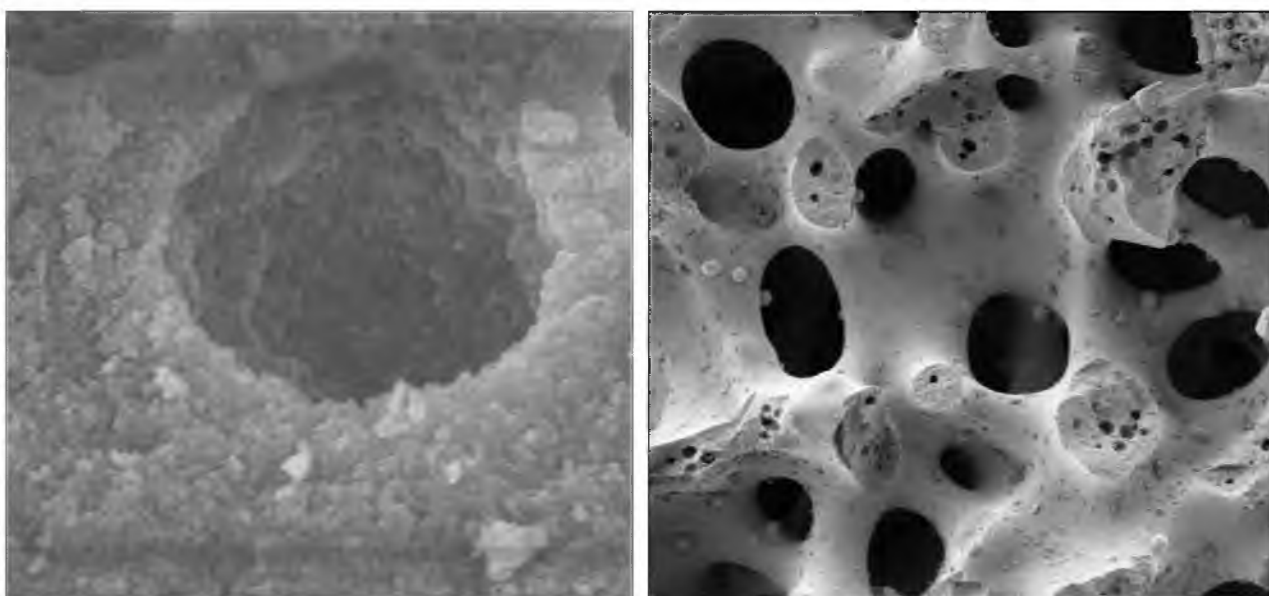
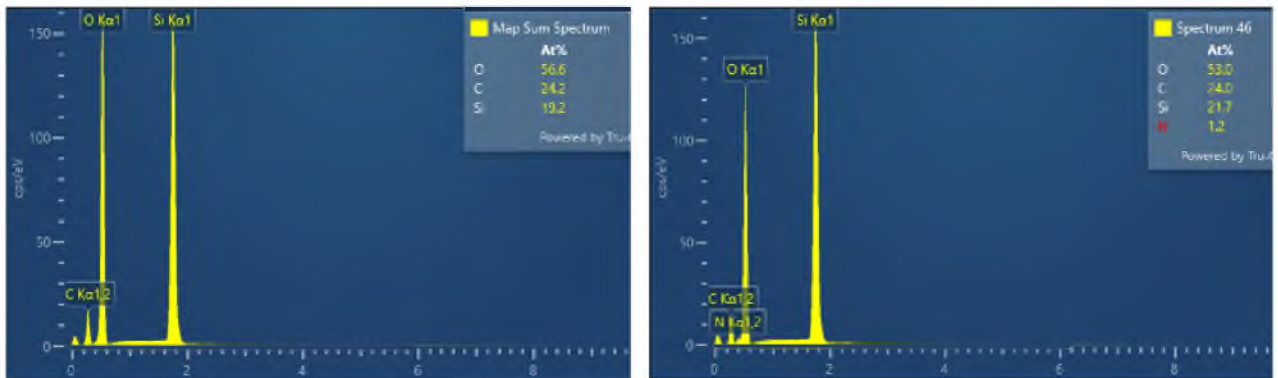


Рис 3.12. Зображення SEM поверхні пористого кремнеземного моноліту

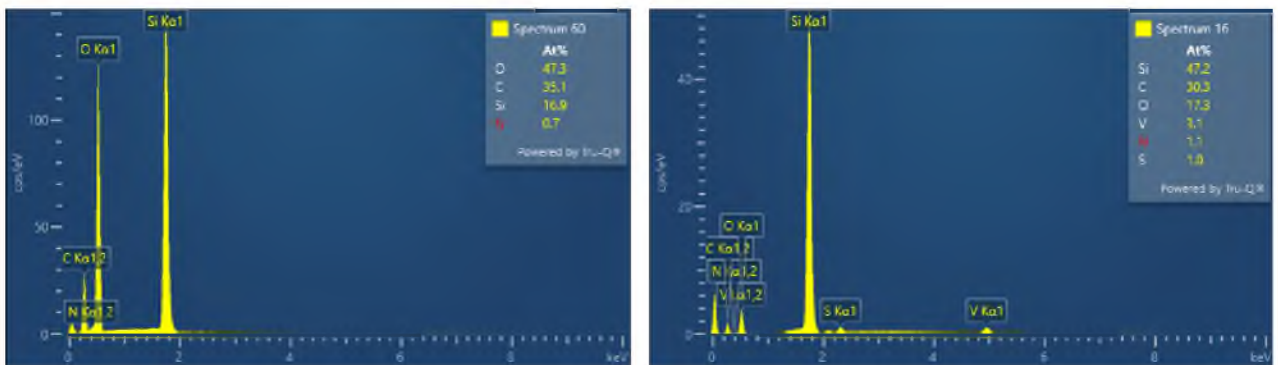
На зображенні поверхні пористого кремнеземного моноліту (Рис 3.12) чітко можна побачити характерні для даного виду носія мезопори, які відповідають за транспорт та формуються на етапі гідротермічної обробки.

Результати ЕДС для непористих наночастинок кремнезему на усіх стадіях функціоналізації



Чистий непористий кремнезем

Непориста аміносилика



Непориста аміносилика модифікована лігандом

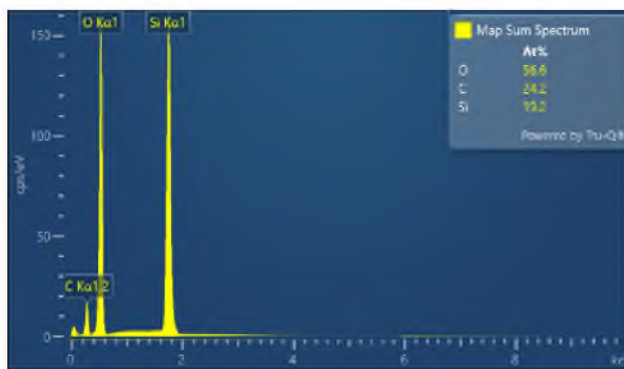
Непориста наносиліка модифікована ванадій-оксидними комплексами

Рис 3.13. Діаграми ЕДС для непористих наночастинок кремнезему на кожній стадії функціоналізації

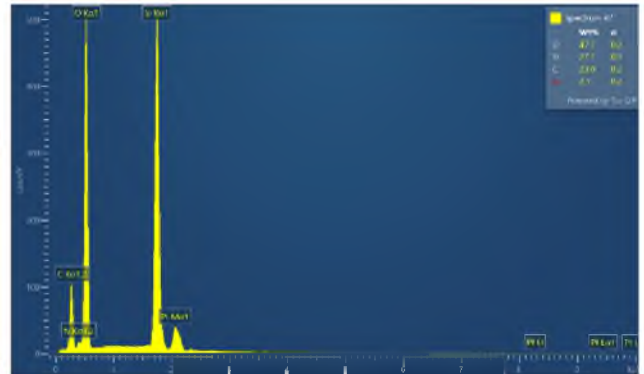
За результатами ЕДС дослідження для непористих наночастинок кремнезему (Рис. 3.13) можна зробити ряд висновків: амінування наночастинок пройшло вдало, на діаграмі для аміносилики спостерігається 1,2 мас % Нітрогену від маси зразка, що входить до складу аміногруп, прищеплених до поверхні носія. Про успішність прищеплення ліганду (2-гідроксибензальдегіду) свідчить

зменшення кількості Нітрогену на поверхні зразка, що каже про перехід первинних аміногруп у вторинні, а також збільшення вмісту Карбону за рахунок іммобілізації на поверхні органічного ліганду. Також можна стверджувати про успішну іммобілізацію ванадій-оксидного комплексу на поверхні, оскільки на діаграмі останньої стадії функціоналізації спостерігається 3,1 мас% Ванадію від загальної маси зразка. Певну кількість Сульфуру на поверхні аналізованого зразка можна пояснити тим, що частина сульфат йонів із початкової солі ванадилсульфату входить до сольватної оболонки іммобілізованого на поверхні комплексу.

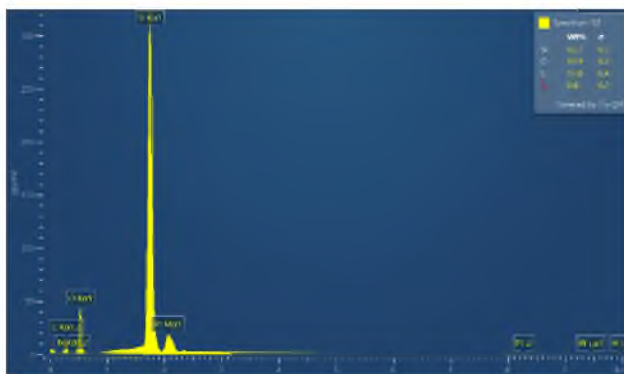
Результати ЕДС для пористого кремнеземного моноліта на усіх стадіях функціоналізації представлені на рисунку 3.14.



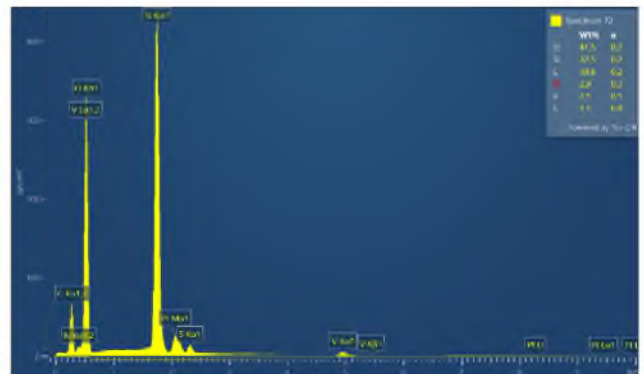
Чистий кремнеземний моноліт



Амінований моноліт



Моноліт функціоналізований лігандом



Моноліт функціоналізований ванадій-оксидним комплексом

Рис 3.14. Діаграми ЕДС для пористих кремнеземних монолітів на кожній стадії функціоналізації

За даними ЕДС для пористого кремнеземного моноліту можна зробити аналогічні висновки про вдалу функціоналізацію на кожному етапі: аналогічно прослідковується поява Нітрогену в кількості 2,1 мас. % від загальної маси зразка, після чого спостерігається його зменшення для пористого моноліту функціоналізованого лігандом (2-гідроксибензальдегідом) більше ніж в половину. На діаграмі зразку фінального етапу функціоналізації ванадій-оксидним комплексом спостерігається поява Ванадію у кількості 2,1 мас. % від загальної маси зразку, що значно менше ніж для функціоналізованих комплексом наночастинок та в половину меншу кількість Сульфуру. Такий суттєвий розрив у кількості Ванадію на поверхні зразків після функціоналізації можна пояснити більшою доступністю до активних центрів у наночастинок, ніж у монолітів, оскільки у монолітів ці центри знаходяться на більш складнодоступній внутрішній поверхні мезопор і їх функціоналізація відбувається за рахунок прокачування реагентів через моноліти, а саме лише через сполучену між собою систему проточних макропор, проте цей спосіб забезпечує більш надійне закріплення іммобілізованих на поверхні пор комплексів без загроз вимивання.

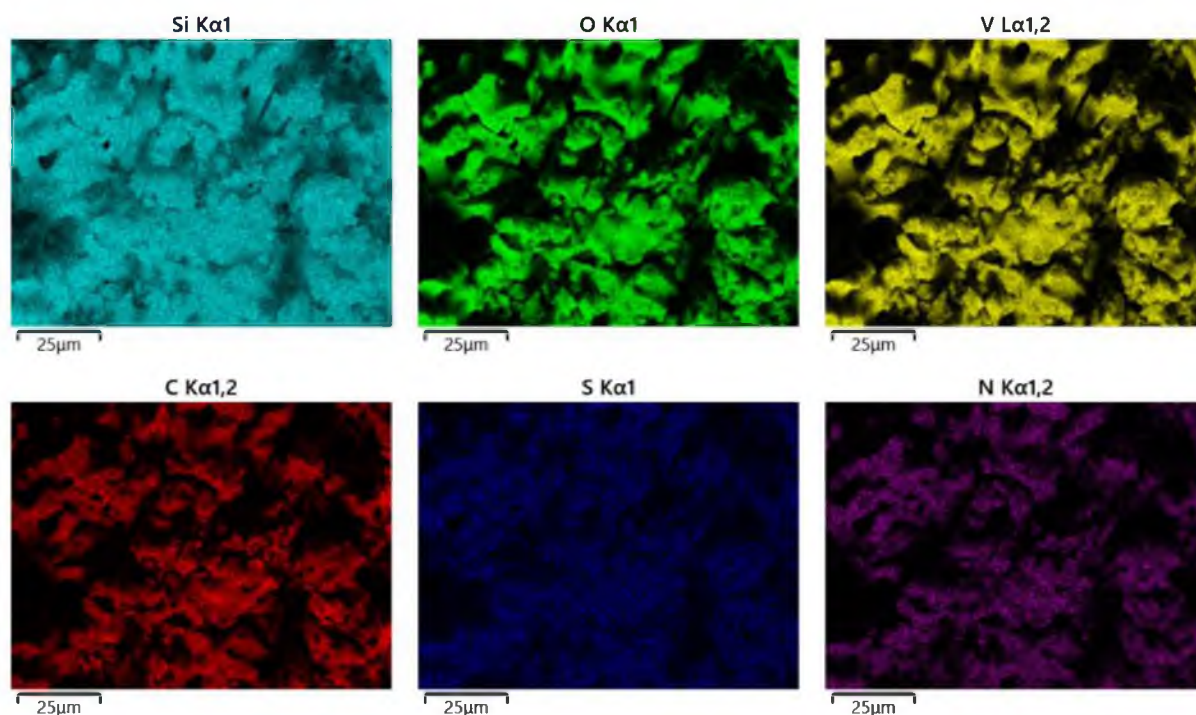


Рис 3.15. Розподіл елементів на поверхні пористого кремнеземного моноліту

З даних карт розподілу (Рис. 3.15) можна зробити висновок не тільки про успішну іммобілізацію Ванадію на поверхні, але і про рівномірний розподіл елементів на поверхні зразку, а інтенсивність забарвлення каже про велику кількість елементів на поверхні пористого кремнеземного моноліту

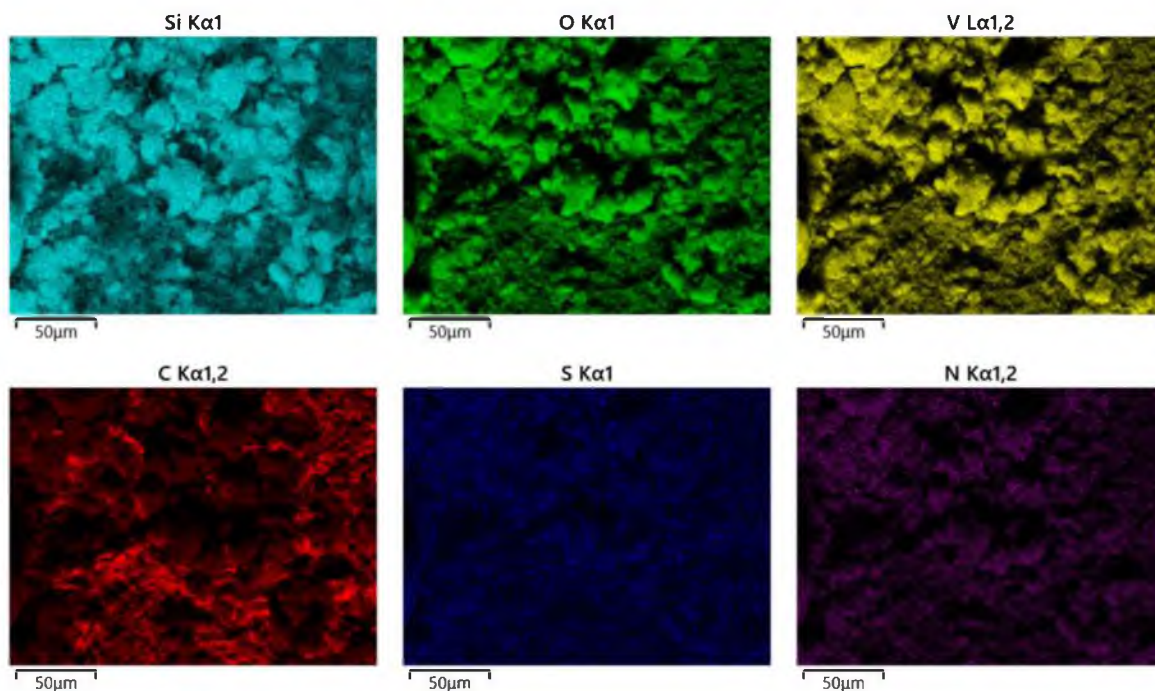


Рис 3.16. Розподіл елементів на поверхні непористих наночастинок кремнезему

З карт розподілу елементів (Рис. 3.16) на поверхні непористих наночастинок силіки видно наявність в достатній кількості функціоналізуючих агентів, елементи яких на поверхні зразку розподілені рівномірно.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику синтезу пористих кремнеземних монолітів з оптимальними характеристиками для функціоналізації з середнім діаметром пор 15 нм та розподілом пор за розмірами від 5 до 20 нм, середнім об'ємом $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ та питомою площею поверхні $350 \text{ м}^2/\text{г}$.
2. Розроблено методику функціоналізації пористих монолітів ванадій-оксидними комплексами на проточній HPLC комірці. Модифікування включало 3 стадії: амінування, обробку 2-гідроксибензальдегідом та іммобілізацію ванадієвих комплексів.
3. Розроблено методику функціоналізації непористих кремнеземних частинок в інертних умовах в непроточному реакторі з утворенням каталітичних ванадій-оксидних комплексів на їхній поверхні.
4. Підтверджено успішну функціоналізацію пористих кремнеземних монолітів на непористих наночастинок кремнезему за допомогою методу фізичної сорбції азоту, в результаті функціоналізації відбувається зменшення об'єму та розміру пор та питомої площі поверхні для мікро-мезопористих монолітів з $350 \text{ м}^2/\text{г}$ до $38 \text{ м}^2/\text{г}$ та для непористих частинок кремнезему з $383 \text{ м}^2/\text{г}$ до $76 \text{ м}^2/\text{г}$.
5. Функціоналізація для пористих монолітів та непористих наночастинок підтверджена методом ІЧ-спектроскопії на основі появи смуг поглинання на частоті 3438 см^{-1} (сл), характерних для валентних коливань зв'язку N-H аміногрупи на спектрі для амінокремнезему, смуг поглинання на частоті 1416 см^{-1} (сл), що відповідають деформаційним коливанням C-N зв'язку, та 1714 см^{-1} (сл) - деформаційним коливанням C=O групи, характерним для карбонільних сполук (альдегідів або кетонів) для зразків функціоналізованих 2-гідроксибензальдегідом та засвідчено іммобілізацію ванадій-оксидного комплексу на пористих та непористих кремнеземних носіях появою характеристичної смуги на частоті 950 см^{-1} (сл), що відповідає коливанню зв'язку V-O.

6. Методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено приєднання сполук ванадію до поверхні кремнеземних наноматеріалів та підтверджено їх морфологію. При функціоналізації кремнеземних монолітів вміст Ванадію складав 2.1 мас.% від загальної маси зразка, для непористих частинок кремнезему вміст Ванадію сягав 3.1 мас. % від загальної маси зразка за рахунок більшої доступності їхніх активних адсорбційних центрів для функціоналізації. З карт розподілу елементів по поверхні зразків видно, що їх функціоналізація комплексами ванадії відбулася досить рівномірно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Richard Kohns, M.Sc. Understanding sol–gel processing: Hierarchical silica monoliths towards applications in chemical reaction engineering-2020
2. Susmita Bhunia MCM-41-Supported Oxo-vanadium(IV) Complex: A Highly Selective Heterogeneous Catalyst for the Bromination of Hydroxy Aromatic Compounds in Water/ Debraj Saha, and Subratanath Koner-2011
[dx.doi.org/10.1021/la202094p](https://doi.org/10.1021/la202094p)
3. Jenna R. Taft VO(dtpa) Complexes Immobilized on Mesoporous Silica: Structural Characterization and Mechanistic Investigation of Sulfide and Alkene Oxidation Reactions- 2019
<https://scholarworks.uvm.edu/graddis/976>
4. R. Kohns In situ synthesis and characterization of sulfonic acid functionalized hierarchical silica monoliths/ R. Meyer, M. Wenzel, J. Matysik, D. Enke, U. Tallarek-2020
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05383-z>
5. Katie A. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials/ Cychosz, a Re´my Guillet-Nicolas, a Javier Garcı´a-Martı´nezb and Matthias Thommes -2017
6. Kevin Turke Amine-Functionalized Nanoporous Silica Monoliths for Heterogeneous Catalysis of the Knoevenagel Condensation in Flow/ Rafael Meinus, Pascal Cop, Eric Prates da Costa, Raoul D. Brand, Anja Hens, Peter R. Schreiner, and Bernd M. Smarsly-2020
[10.1021/acsomega.0c04857](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04857)
7. M. Thommes Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review – 2021
[10.1002/admi.202002181](https://doi.org/10.1002/admi.202002181)
8. Xingtao Gao Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy/ Israel E. Wachs- 2000
[10.1021/jp992867t](https://doi.org/10.1021/jp992867t)

9. Kengo Kasama Chemo- and regioselective cross-dehydrogenative coupling reaction of 3-hydroxycarbazoles with arenols catalyzed by a mesoporous silicasupported oxovanadium/ Kyohei Kanomata, a Yuya Hinami, a Karin Mizuno, a Yuta Uetake, bc Toru Amaya, bd Makoto Sako, e Shinobu Takizawa, e Hiroaki Sasaie and Shuji Akai-2021

<https://doi.org/10.1039/D1RA07723F>

10. Petr Knotek Vanadium supported on hexagonal mesoporous silica: active and stable catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes/ Libor Capek, Roman Bula'nek, and Jiří Adam-2007

<https://doi.org/10.1007/s11244-007-0239-2>

11. Sanny Verma Novel Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Supported Oxovanadium Schiff Base for Selective Oxidation of Alcohols/- 2011

<https://doi.org/10.1002/adsc.201100018>

12. Manas Sutradhar Vanadium complexes: Recent progress in oxidation catalysis/Luísa M.D.R.S. Martins a b, M. Fátima C. Guedes da Silva a, Armando J.L. Pombeiro -2015

[10.1021/ic3017062](https://doi.org/10.1021/ic3017062)

13. Wimonrat TRAKARNPRUK Oxidation of Alcohols over Vanadium Catalysts/ Piyanoot HOONSART-2007

[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(07\)60025-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(07)60025-4)Отримайте права та контент

14. Ligtenbarg, A.G Catalytic oxidations by vanadium complexes/J; Hage, R.; Feringa, B.L.-2003

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00308-9)

15. Ryan R Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective/ David M. Kaphan, Christopher L. Marshall, Peter C. Stair, Alfred P. Sattelberger, and Massimiliano Delferro-2018

[10.1021/acs.chemrev.8b00245](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245)

16. T. Ben Zid Chiral vanadyl salen catalyst immobilized on mesoporous silica as support for asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides/ I. Khedher A. Ghorbel-2009

[10.1007/s11144-010-0167-1](https://doi.org/10.1007/s11144-010-0167-1)

17. Sourav Chakraborty Atomically precise vanadium-oxide clusters /Brittney E. Petel, Eric Schreiber and Ellen M. Matson -2021

<https://doi.org/10.1039/D0NA00877J>

18. C. P. Haas High-performance monoliths in heterogeneous catalysis with single-phase liquid flow/ T. Müllner, R. Kohns, D. Enke, U. Tallarek-2017

<https://doi.org/10.1039/C7RE00042A>

19. F. Bauer Functionalization of porous siliceous materials, Part 2: Surface characterization by inverse gas chromatography/ R. Meyer, S. Czihal, M. Bertmer, U. Decker, S. Naumov, H. Uhlig, M. Steinhart, D. Enke-2019

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.031>

20. C. Wang A sol–gel biotemplating route with cellulose nanocrystals to design a photocatalyst for improving hydrogen generation/J. Li, E. Paineau, A. Laachachi, C. Colbeau-Justin, H. Remita-2020

<https://doi.org/10.1039/C9TA12665A>

21. Sunshine D. Kurbah Peroxidative catalytic oxidation of alcohols catalyzed by heterobinuclear vanadium(V) complexes using H₂O₂ as terminal oxidizing agents/M. Asthana Ibanphylla Syiemlieh Ram A. Lal-2018

<https://doi.org/10.1002/aoc.4299>

22. Ali Gharib Catalytic Oxidation of Alcohols, Phenols using Vanadium Substituted Keggin Heteropolyacids and Preyssler catalysts in Green conditions/Manouchehr Jahangir , Mina Roshani-2008

<https://doi.org/10.3390/ecsoc-12-01214>

23. <https://www.uni-giessen.de/en/faculties/research-centers/materials/platt/geraete-en/gerate-en/physisorption-autosorb>

24. <https://www.uni-giessen.de/en/faculties/research-centers/materials/platt/geraete-en/gerate-en/uv-vis-nir-spectroscopy>

25. <https://www.uni-giessen.de/en/faculties/research-centers/materials/platt/geraete-en/gerate-en/field-emission-scanning-electron-microscopy>