

УДК 541.18:543.544

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

П. Н. Нестеренко, Е. П. Нестеренко, А. В. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Изучено модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия с помощью триоксида алюминия. Из ИК-спектров сорбента следует, что модифицирование оксидом алюминия проходит только по поверхности кремнезема. Методом адсорбции азота показано, что удельная площадь поверхности сорбента уменьшилась на 30% по сравнению с немодифицированным кремнеземом. Свойства полученного сорбента изучены по удерживанию ароматических углеводородов в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ. Кремнезем, модифицированный оксидом алюминия, удерживает ароматические углеводороды слабее, чем немодифицированный, что связано с изменением химических свойств носителя и его удельной поверхности.

Широкое применение кремнезема в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ и динамическом концентрировании обусловлено, прежде всего, его механической прочностью и развитой поверхностью, а также возможностью варьировать пористую структуру сорбентов на его основе, включая диаметр и объем пор [1, 2]. Довольно часто требуется, чтобы кремнезем обладал рядом дополнительных свойств (высокая гидролитическая или термическая устойчивость и т.п.), для чего его поверхность модифицируют органическими, неорганическими или металлокомплексными соединениями. Такие модифицированные кремнеземы обладают и химическими свойствами привитого соединения, и свойствами кремнезема как твердого тела (развитой поверхностью и пористостью). Гидролитическую устойчивость модифицированного кремнезема в щелочной среде можно повысить путем введения в его структуру ионов алюминия или циркония. Так, при pH 10 около 1% оксида кремния переходит в раствор, тогда как пропитывание его солями алюминия снижает эту величину в пять раз [3, 4]. Термическую устойчивость кремнезема можно увеличить модифицированием оксидами металлов или некоторыми органическими реагентами, но при модифицировании, например метанолом, кремнезем устойчив при температуре до 400°, а при модифицировании оксидом циркония – до 650–700°.

Частицы кремнезема могут быть модифицированы в результате присоединения к ним различных атомов или групп атомов, способных изменить физические и химические свойства поверхности. Модифицирование кремнезема может проходить как по объему сорбента, так и только по поверхности.

В основном для модифицирования по объему сорбента используют два способа. В первом случае совместно осаждают оксиды кремния и металла из смеси растворов Na_2SiO_3 и соли металла, которым модифицируют (предпочтительнее нитрат, поскольку он разлагается при 150°) [2], а затем гидролизуют либо в присутствии NH_3 , либо с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HCl с последующей гидротермальной обработкой [5]. Второй способ состоит в смешении раздельно осажденных гелей кремниевой кислоты и гидроксида металла [5]: навеску кремнезема перемешивают

с водным раствором соли металла (например, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) в течение 4–5 ч, при этом pH раствора увеличивают до 10,5, добавляя раствор NH_3 . Осадок отфильтровывают и высушивают при температуре 450° не менее 6 ч.

Для модифицирования кремнезема оксидами металлов по поверхности используют следующие способы:

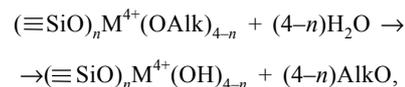
1) Взаимодействие кремнезема с галогенидами бора, фосфора, алюминия, титана, олова, германия, циркония, ванадия и других элементов в безводной среде при 200–800° [1, 2, 5–7].

2) Пропитывание кремнезема растворами нитратов и галогенидов металлов с последующим высушиванием при комнатной температуре и прокаливанием при 400–600° не менее 6 ч [1, 2, 5].

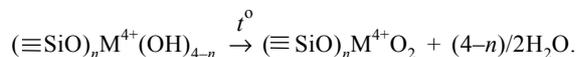
3) Наиболее перспективный способ – обработка кремнезема алкоксидами металлов (например, тетрабутоксидом циркония) [8–11] – включает в себя механическое перемешивание кремнезема с раствором алкоксида металла в абсолютном органическом растворителе при комнатной температуре:



гидролиз полученного соединения:



и обезвоживание при 100–120° в течение нескольких часов с последующим прокаливанием при 200–250°:



Алкоксидный способ предпочтительнее, так как при модифицировании с помощью нитратов или галогенидов пропитка кремнезема может быть неравномерной, и в результате будет получено неоднородное покрытие оксидной пленкой. В случае обработки галогенидами задача осложняется необходимостью проведения всех действий в атмосфере сухого азота из-за их легкой гидролизваемости.

Цель настоящей работы состояла в разработке методики для модифицирования поверхности силикагеля слоем

оксида алюминия с помощью алкоксидов алюминия и исследование его свойств.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали: кремнезем марки Silasorb 600 (*Chemapol*, Чехословакия); диаметр частиц 15 мкм, $S_{уд} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор 6,8 нм; триоксид алюминия ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) (*Aldrich*, США); изопропанол (*J.T. Baker*, США). В качестве элюента для ВЭЖХ использовали гексан.

Аппаратура. В работе использовали ИК-спектрометр «Protégé-460»; прибор для измерения удельной поверхности методом адсорбции азота «Micromeritics ASAP 2000»; жидкостный хроматограф, состоящий из насоса высокого давления «Beckman 114 M», петлевого дозатора «Rheodyne 7125» с петлей объемом 25 мкл, спектрофотометрического детектора «MicriUvis 20», и системы обработки данных «Экохром»; хроматографические колонки (50×4,6 мм). Регистрацию пика проводили по поглощению света с длиной волны 254 нм. Расход элюента составлял 1 мл/мин.

Методика эксперимента. Модифицирование кремнезема оксидом алюминия проводили по методике, аналогичной описанной для алкоксидов циркония в статье [11]. Ввиду гидролизуетости триоксида алюминия модифицирование поверхности проводили в абсолютном изопропанол. В круглодонную колбу помещали навеску кремнезема (5 г) и взвесь триоксида алюминия (11,18 г)

в 200 мл абсолютного изопропанола и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Избыток триоксида алюминия отделяли седиментацией в абсолютном изопропанол. Затем модифицированный кремнезем гидролизуют заменой изопропанола на дистиллированную воду и отделяли от выделившегося гидроксида алюминия седиментацией в воде, после чего модифицированный силикагель несколько раз промывали ацетоном и высушивали на воздухе в течение 3 сут.

На третьей стадии высушенный на воздухе модифицированный силикагель и навеску немодифицированного силикагеля (2–3 г) подвергли термической обработке при 120° в течение 5,5 ч. Масса полученного силикагеля, модифицированного оксидом алюминия, составила 8,54 г.

Обсуждение результатов

Идентификация полученного соединения. Полученное соединение идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре «Protégé-460». Сравнивали 5 образцов: аморфный алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 - 25:75$), аморфный кремнезем, Silasorb 600 (непрокаленный, прокаленный и модифицированный оксидом алюминия). Каждый образец тщательно измельчали и перемешивали с твердым бромидом калия (поскольку галогениды щелочных металлов прозрачны для инфракрасного излучения в широкой области), после чего смесь прессовали в таблетку (правильный диск). ИК-спектры снимали в области 1400–400 см^{-1} . Для идентификации полученного сорбента можно сравнивать его спектр со спектрами немодифицированного кремнезема и аморфного алюмосиликата. Для силикатных каркасов характерны пики в областях 1350–750 см^{-1} (колебание SiO_2) и 600–400 см^{-1} (SiO). В области 1250–750 см^{-1} в основном рассматривают два пика: в области 1250–1000 см^{-1} (несимметричный пик) и 900–750 см^{-1} (симметричный пик). Для алюмосиликатного каркаса характерно смещение несимметричного пика (1250–1000 см^{-1}) в длинноволновую область, практически исчезают пики в областях 1000–900 см^{-1} и 850–700 см^{-1} .

Для кремнезема, модифицированного оксидом алюминия, наблюдается слабое смещение несимметричного пика в длинноволновую область, заметное уменьшение пика в области 1000–900 см^{-1} и сильная деформация симметричного пика (850 – 700 см^{-1}) (рис.1). Таким образом, модифицирование силикагеля прошло только по поверхности и оксид алюминия не внедрился в каркас.

Исходя из полученных данных можно сделать предположение о наличии на поверхности кремнезема моносоля оксида алюминия, при этом часть микропористой структуры исходного кремнезема заполнена оксидом алюминия.

ИК-спектры поглощения ОН-групп на поверхности модифицированного кремнезема. Сравнивали два образца: Silasorb 600 немодифицированный и модифицированный оксидом алюминия. Из каждого образца прессовали таблетку, помещали в кювету и прокаливали при температуре 500° в течение 25 мин для удаления физически связанной воды, после чего снимали ИК-спектры поглощения ОН-групп в области 3800–3200 см^{-1} . Наличие воды и силанольных групп на поверхности кремнезема можно об-

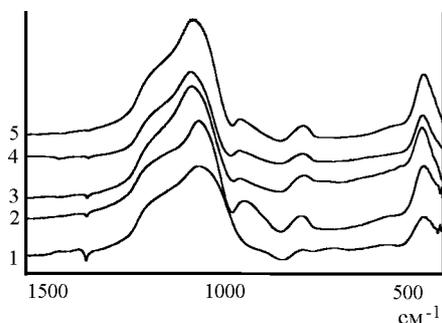


Рис. 1. ИК-спектры колебания каркаса аморфного алюмосиликата (1) и кремнезема: аморфного (2), модифицированного оксидом алюминия (3), прокаленного (4), непрокаленного (5)

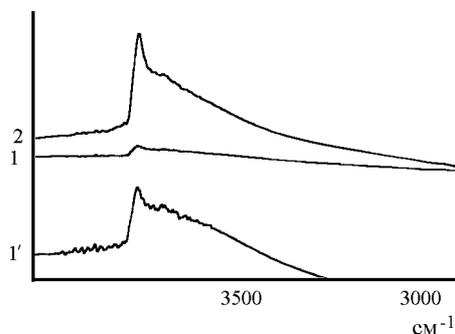


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ОН-групп немодифицированного (1, 1' – увеличенное изображение) и модифицированного кремнезема (2)

Сравнение времен удерживания ароматических углеводородов на прокаленном кремнеземе и на модифицированном монослоем оксида алюминия

Сорбент	Время удерживания, мин.		
	бензол	нафталин	антрацен
Прокаленный Silasorb 600	1,242	1,742	1,992
Silasorb 600, модифицированный Al_2O_3	0,808	0,817	0,867

наружить по двум характеристическим полосам поглощения: $3800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и 1650 см^{-1} . Различным типам силанольных групп соответствует полоса поглощения $3800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

На рис. 2 видно, что интенсивность пика (3740 см^{-1}), соответствующего кремнезему, модифицированному оксидом алюминия, намного больше пика, соответствующего немодифицированному кремнезему. Столь большая разница обуславливается тем, что на поверхности модифицированного кремнезема находятся гидроксогруппы, связанные с алюминием.

Определение удельной поверхности модифицированного силикагеля методом адсорбции азота проводили на приборе «Micromeritics ASAP 2000». Сначала образец прокаляли под вакуумом при температуре 350° в течение 24 ч. Адсорбцию азота проводили при температуре $77,24\text{K}$ ($-195,91^\circ$). Как показали результаты исследования, площадь поверхности кремнезема, модифицированного оксидом алюминия, составила $380\text{ м}^2/\text{г}$ (площадь поверхности немодифицированного кремнезема составляла $530\text{ м}^2/\text{г}$). Заметное уменьшение удельной площади поверхности сорбента можно объяснить тем, что в ре-

зультате модифицирования микропоры на его поверхности были заполнены оксидом алюминия.

Исследование адсорбционных свойств модифицированного кремнезема методом ВЭЖХ. В зависимости от химических свойств внешнего слоя, каждый пористый сорбент характеризуется своей сорбционной способностью, которая может быть оценена сравнением времени удерживания модельных органических соединений, например, в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Сравнивали два образца сорбента (Silasorb 600 прокаленный и модифицированный оксидом алюминия, для чего заполняли ими две одинаковые хроматографические колонки). В качестве сорбата выбрали неполярные ароматические углеводороды: бензол, нафталин и антрацен. В качестве элюента для неполярных углеводородов использовали гексан; расход элюента составил 1 мл/мин. Хроматографические пики детектировали по светопоглощению в УФ-области (254 нм). Для каждого углеводорода рассчитывали средние времена удерживания по результатам трех вводов пробы. Значения времен удерживания углеводородов на немодифицированном и модифицированном кремнеземах представлены в таблице.

Снижение времени удерживания ароматических углеводородов кремнеземом, модифицированным оксидом алюминия (по сравнению с немодифицированным кремнеземом), можно объяснить заметным уменьшением удельной площади поверхности (на 30 %) модифицированного кремнезема. Время удерживания ароматических углеводородов в обоих случаях оказалось пропорциональным количеству бензольных колец в составе молекул, что соответствует теории хроматографии. Снижение времени удерживания на кремнеземе, модифицированном оксидом алюминия, может иметь важное практическое значение для сокращения продолжительности анализа сильно-сорбируемых веществ, таких как азотистые основания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 1986.
2. Айлер Р. Химия кремнезема / Под ред. В.П. Прянишникова. М., 1982.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев, 1991.
4. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков, 1997.
5. Дзисько В.А., Карнаузов А.И., Тарасова Д.В. Основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск, 1978.
6. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., 1972.
7. Мингалев П.Г., Ржевский Д.В., Перфильев Ю.Д. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 53.
8. Silva R.B., Collins C.H. // J. Chromatogr. A. 1999. **845**. P. 417.
9. Benvenuti E.V., Gushikem Y., Davanzo C.U. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. **88**. P. 3193.
10. Ohta K. // J. Chromatogr. A. 2000. **884**. P. 113.
11. Ohta K., Morikawa H., Tanaka K. et al. // J. Chromatogr. A. 2000. **884**. P. 123.

Поступила в редакцию 01.12.00