ГЛАВА 1. Характеристика предмета, методологія, дизайн

Фактори, що визначають фізико-хімічні і технічні характеристики матеріалів.
Пористість (поверхня пор, об'єм пор, діаметр (розмір) пор, сполучення пор, взаємна орієнтація пор)
Морфологія (гранулометричний склад, форма гранул, упаковка гранул),
Механічна стійкість,
Термічна стійкість.
Плівки і мембрани.
Хімічний склад поверхні.
Активні центри (льюісівська і бренстедівська кислотності, іонообмінні центри, густина розташування центрів на поверхні).
Гідрофільність (гідрофобність) поверхні.
Особливості реакцій оксидних матеріалів у водних розчинах.

Пористі матеріали, зокрема матеріали на основі оксидів елементів, широко застосовуються в технологічних процесах синтезу і переробки речовин як каталізатори або сорбенти. Проте багато десятиліть хіміки не можуть наблизитися до ефективності дії синтетичних каталізаторів або сорбентів у порівнянні з тим, що відбувається у живій природі. Сучасні технології синтезу, наприклад, амоніаку є найбільш енергоємними процесами в хімічній промисловості. Синтез іде за умов високих температури і тиску, тоді як в природі азот фіксуючі бактерії здійснюють цей процес за звичайних умов. Інший вражаючий приклад – це фотосинтез вуглеводів з води та вуглекислого газу. Вивченню та спробі моделювати цей процес в лабораторних умовах присвячено багато зусиль наукових центрів з усього світу, а результати висвітлені у десятках монографій та десятках тисяч публікацій. Проте до сьогодні хіміки не можуть запропонувати технологію яка хоча б приблизно відповідала ефективності процесів, що відбуваються в природі. Пористі матеріали широко застосовують і в іншій надзвичайно важливій науковій і технологічній галузі – зниженні шкідливого впливу виробництва на природне середовище. Перш за все – це процеси відділення та нейтралізації шкідливих відходів. Для розділення і концентрування речовин у рідких відходах (рідинні радіоактивні відходи (РРВ), сильно засолені шахтні води тощо) широке застосування знайшли ***мембранні технології*** – обернений осмос та електродіаліз. В основі цих методів закладено використання пористих матеріалів (мембран), створенням яких займається багато наукових центрів світу. Іонообмінні і сорбційні методи також широко використовуються в сучасних методах технологічної переробки сировини і промислових відходів.

Новий напрямок використання технологій синтезу пористих матеріалів пов'язаний із синтезом мікрореакторів. Хімікам давно відомі особливі хімічні властивості речовин, які знаходяться в мікрооб'ємі (капілярний ефект). Згадаємо, що саме в мікрооб'ємах (філаменти клітин, мембрани) реалізуються хімічні процеси в живій природі, які не відтворюються за тих же умов (температура, тиск) в лабораторіях з використанням макрореакторів. Зараз успіхи розвитку хімічного матеріалознавства дозволяють розробляти методи синтезу в мікрореакторах – нанорозмірних капілярах і порожнинах. Опубліковані технологічні схеми і відповідні розрахунки використання мікрореакторів в сучасних виробництвах хімічних речовин. Зрозуміло, що мікрореактори створюються лише хімічним шляхом. Нанорозмірні порожнини і з'єднання між ними у відповідності з технологічною схемою – нова актуальна задача хімічного матеріалознавства.

Разом з тим протягом двох останніх десятиліть ситуація (принаймні в науковому плані) почала докорінно змінюватися коли хіміки навчилися не лише синтезувати речовини певного складу, але й управляти взаємним просторовим розташуванням атомів (молекул) в матеріалі. Поруч із становленням такого наукового напрямку як ***інженерія кристалів*** почала розвиватися хімія упорядкованих структур в традиційно аморфних органічних і неорганічних матеріалах, якими в більшості своїй є полімери серед органічних сполук і силікагель – найбільш відомий неорганічний матеріал, що широко

використовується в науці і техніці. Розвиток електронної техніки поставив мету створення приладів молекулярних розмірів. Термін ***молекулярна електроніка*** не означає сьогодні далекі плани. Транзистори та інші електротехнічні елементи молекулярних розмірів вже створені в лабораторіях світу і невдовзі будуть впроваджуватися в промисловість. Отже в сучасній техніці матеріалом є не тільки речовина макроскопічних розмірів, а й окрема молекула, або невелика сукупність атомів, або асоціати з невеликої кількості молекул – речовини мікроскопічних (молекулярних) розмірів. Часто використовують спеціальний термін *нанорозмірні* частинки. Для мікроскопічних матеріалів відсутні такі характеристики як „пружність", „твердість" тощо, які є критичними для макроматеріалів. Слід зупинитися на ***наноматеріалах***, які відображають згадані тенденції розвитку сучасної техніки. Функціональні властивості наноматеріалів зумовлені частинками нанорозмірів. Наноматеріалом можна вважати як самі наночастинки, так і наночастинки, що знаходяться в якійсь матриці. В першому випадку наноматеріал, як і наночастинки, є мікроматеріалом, у другому – мікроматеріалом, в якому матриця є макроносієм наночастинок. Прикладами макроскопічних наноматеріалів можуть бути колоїдні розчини, тверді аморфні речовини (порошки, плівки тощо), функціональні властивості яких зумовлені наночастинками, що містяться в матриці. Проте лише наявність функціонально відповідних наночастинок в макроматеріалі не визначає його фізико-хімічні і технічні властивості. Потрібно врахувати „транспортні" властивості матеріалів. Якщо наночастинки виконують функції активних центрів, що каталізують певні хімічні реакції, матеріал повинен забезпечити легкий доступ (приплив) реагентів до наночастинок і відплив продуктів реакції. Це забезпечується в таких пористих матеріалах як ***молекулярні сита***, в яких наночастинки закріплюються на поверхні пор потрібного розміру і таким чином регулюються транспортні властивості матеріалу в цілому. Якщо наночастинки виконують функції фотоперетворювача, то матеріал – матриця повинен, по-перше, бути прозорим для квантів світла, що перетворюються, а по-друге, забезпечувати контакт донорів електронів з акцепторами. З наведених прикладів бачимо, що до матеріалу матриці ставляться вимоги **організації** взаємного розташування функціональних центрів. Як побачимо далі, хімічні методи створення ***організованих середовищ*** – є одними з центральних в сучасному хімічному матеріалознавстві.

Відзначимо становлення ***супрамолекулярної хімії***, яка узагальнила ідеї синтезу матеріалів типу ***гість – хазяїн*** і дала багато прикладів ***розпізнавання*** взаємодіючих речовин. За селективністю ці лабораторні реакції наближаються до фермент – субстратної надзвичайно селективної взаємодії в живій природі. Ця ідея була узагальнена на синтез технологічних матеріалів різного призначення із застосуванням ***молекулярного імпринтингу***. Під молекулярним імпринтингом розуміють такий метод синтезу матеріалу, в якому матриця (хазяїн) містить порожнини, що є комплементарними до молекул гостя. Відповідність розмірів і форм зовнішньої поверхні молекули – гостя і поверхні порожнини ще порівнюють з відповідністю *ключ – замок*. Проте досягнення селективної реакції (взаємодії) гість – хазяїн базується не тільки на їх *топологічній відповідності* (комплементарності). Близьку форму та розмір поверхні можуть мати багато різних за складом молекул. Тому навколо молекули – гостя, що містить певні функціональні групи, синтезується (збирається) оболонка, внутрішня поверхня якої, також має специфічні функціональні групи, які просторово розташовані так, щоб забезпечити найбільш енергетично вигідне хімічне зв'язування в цій системі. Так у додаток до топологічної відповідності створюється *хімічна відповідність*. Таким чином, розпізнавання реалізується як за рахунок комплементарності (топологічної відповідності) розмірів та форми поверхні гостя і порожнини хазяїна, так і за рахунок хімічної відповідності у розташуванні функціональних груп. Таке подвійне сито створює умови для виявлення високої селективності в реакціях утворення сполук типу гість – хазяїн.
Розглянемо декілька прикладів синтезу таких матеріалів.

На рис 1 наведено три різновиди методів молекулярного імпринтингу. Молекула гостя, що розпізнається, обведена кривим замкненим контуром, позначено цифрою (1). Темними трикутником, колом і прямокутником позначені різні функціональні групи молекул мономерів, що здатні зшиватися (полімеризуватися), утворюючи матрицю хазяїна навколо молекули – гостя. В першому варіанті, рис 1а, на першій стадії синтезу утворюються молекулярні асоціати між молекулою хазяїна - протеїну і, в даному випадку, трьома молекулами, що містять функціональні групи різного типу та подвійні зв'язки для можливості їх зшивання з утворенням полімерної матриці – хазяїна. На стадії (2) проводиться реакція полімеризації.

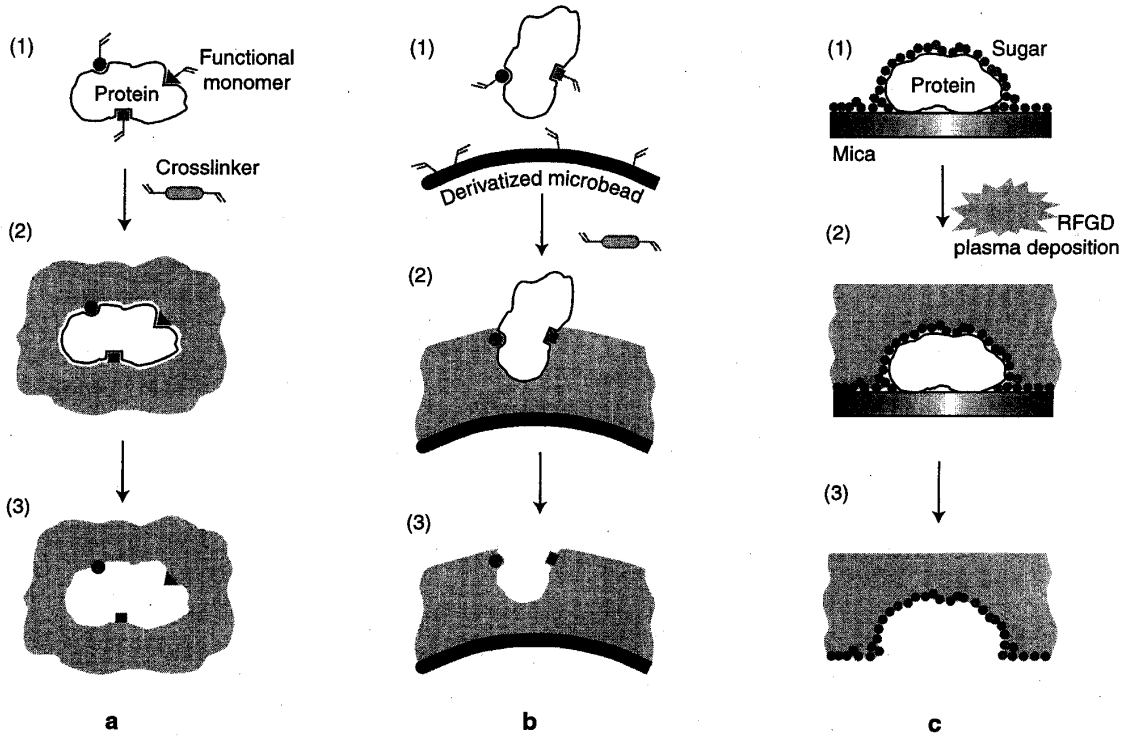


Рис1 Три варіанти молекулярного імпринтингу.

На стадії (3) з одержаного матеріалу видаляються молекули гостя. Після цього матеріал з порожнинами такої форми і з таким розташуванням певних функціональних груп буде поглинати і міцно утримувати лише молекули субстрату, що вибрані для його синтезу. Такий метод синтезу зветься іще ***темплатним*** синтезом, а молекула гостя (субстрату) – ***темплатом***.

В другому варіанті, рис. 1b, розглядається система, що складається з темплату, вільних молекул функціоналізованих мономерів та сорбенту з хімічно прищепленими молекулами мономерів. Після утворення асоціатів (подібно до першого варіанту) на першій стадії проводиться реакція полімеризації, яка, по-перше створює оболонку хазяїна навколо темплату, а по-друге полімерна плівка (матеріал – хазяїн) прикріплюється до поверхні сорбенту. На третій стадії молекули темплату видаляються і дістаємо готовий матеріал. Нарешті, в третьому варіанті (рис. 1c) на першій стадії молекули темплату адсорбують на гідрофільній поверхні слюди і вкривають ультратонким (близько до мономолекулярного) шаром дисахариду. На другому етапі дисахарид для закріплення вкривають тонким шаром полімеру, що наносять у цьому випадку плазмовим методом. На третьому етапі відділяють підкладку з слюди і видаляють молекули темплату. Дістають матеріал у вигляді полімерної плівки, яка має порожнини, що відповідають формі темплату і які функціоналізовані молекулами дисахариду.

Розглянемо інший приклад використання імпринтингу для створення сенсорів. Для підвищення селективності сенсорів, що базуються на вольтамперометрії, на електроди часто наносять тонкі мембрани з певними розмірами пор. Такі мембрани не дають змоги

іонам, розміри яких перевищують розміри пор, дістатися до електродів і прийняти участь в електрохімічному процесі. Проте, як уже згадувалося вище, просторові обмеження, хоча й підвищують селективність розпізнавання, бувають не завжди достатніми.

В одній з лабораторій було використано імпринтинг для регулювання здатності тих чи інших іонів проходити крізь полімерну мембрану. Загальну схему хімічної модифікації поверхні електроду наведено на рис. 2.

Як електрод використано нанесену на скло електропровідну оксидну плівку ITO (певним чином приготований матеріал на основі суміші оксидів індію та олова). За допомогою обробки поверхні ITO толуоловим розчином 3-метакрилоксопропілтриметоксисилану (3-MPS) залишки метакрилової кислоти прищеплювалися до поверхні плівки ITO.

На наступному етапі функціоналізована метакриловою кислотою поверхня ITO оброблялася розчином суміші метакрилової кислоти (MAA), етиленглікольдиметакрилату (EDMA) (зшиваючий компонент), теофіліну (темплат) та ініціатора реакції полімеризації (AIBN) – 2,2'-азобіс(ізобутіронітрилу). На останній, третій стадії видаляли кополімер, що не був зв'язаний з поверхнею оксидної плівки, та теофілін і діставали готовий електрод з модифікованою поверхнею. Товщина ковалентно зв'язаної з поверхнею електрода полімерної плівки не перевищувала 10 нм. Розміри функціоналізованих порожнин в полімерній плівці визначалися розмірами та розміщенням функціональних груп молекули теофіліну. Як видно з формули теофіліну, він має кілька основних центрів, що можуть утворювати міцні водневі зв'язки з карбоксильними групами MMA і бути основою для розпізнавання. На рис. 3 наведено зображення поверхні полімерної плівки, одержані методом атомної силової мікроскопії; (A) відповідає плівці, що не містить теофіліну, (B) – плівці з порожнинами заповненими теофіліном. Більша нерівність (шершавість) поверхні у другому випадку очевидно свідчить про її більшу пористість. Автори дослідження перевірили селективність дії такого електроду порівнюючи величину струму в вольт-амперограмах розчинів фероціаніду, за умов присутності або відсутності теофіліну або його аналогу – кофеїну. Останній відрізняється за складом тим, що атом водню в NH – групі імідазольного фрагменту теофіліну заміщений на метильну групу. Було показано, що при використанні електроду вкритого полімерною плівкою з імпринтингом теофіліну, наявність останнього в розчині впливає на величину струму, тоді як наявність кофеїну не впливає. Контрольні виміри з електродом вкритим такою ж плівкою без імпринтингу теофіліну показали, що наявність в розчині як теофіліну, так і кофеїну не впливає на величину струму електрохімічного окиснення – відновлення фероціаніду. Отже маємо приклад успішного використання молекулярного імпринтингу для розв'язання складної аналітичної проблеми – селективного визначення сполук аналогів.

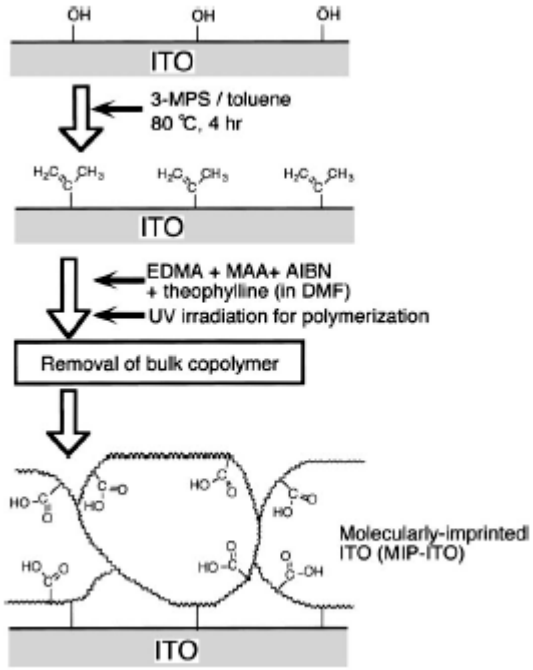
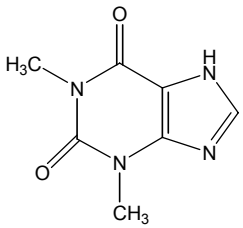


Рис.2 Схема модифікації поверхні змішаного оксиду індія і олова полімерною плівкою з імпринтингом теофіліну.



Теофілін

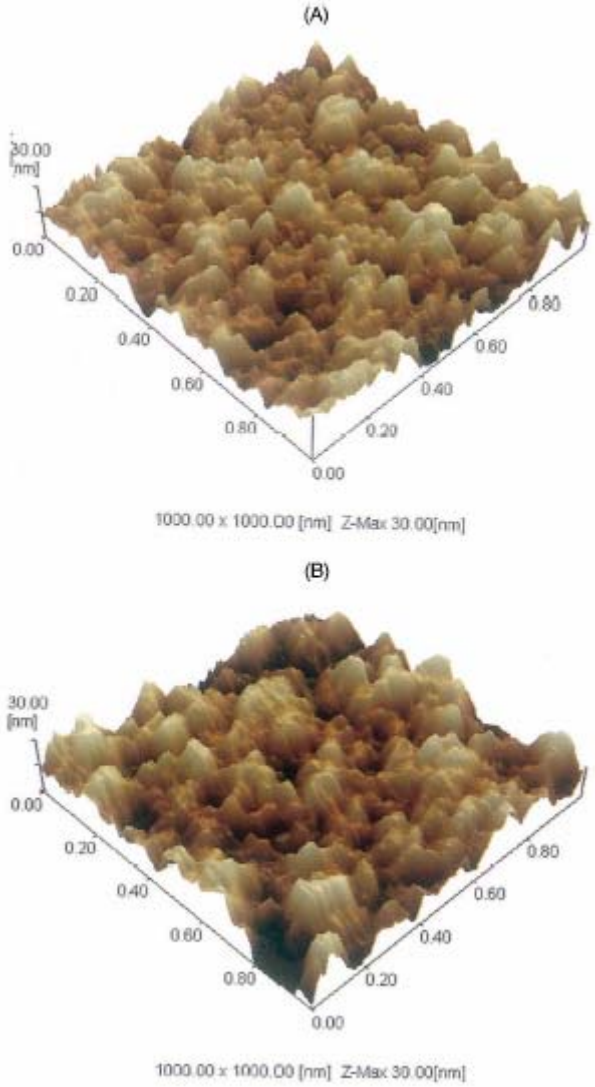
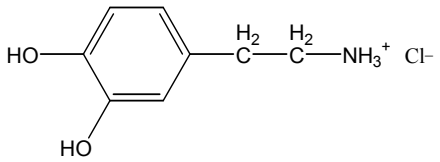


Рис. 3 Зображення поверхні електроду, вкритого полімерною плівкою з імпринтингом теофіліну; (A): 0.1 M розчин нітрату, (B): 0.1 M нітрат і 5 mM теофілін. Зображення одержали за допомогою атомної силової мікроскопії.

Різноманітність вимог щодо властивостей матеріалів (механічна і хімічна стійкість, оптичні властивості тощо), які застосовуються в сенсорних технологіях, ставило задачу поширення методів молекулярного імпринтингу полімерів на інші матеріали. В першу чергу ідеї молекулярного імпринтингу були розроблені для такого поширеного неорганічного матеріалу, яким є силікагель. Здатність утворювати пори різного розміру, термічна і хімічна стійкість, здатність утворювати механічно міцні плівки і покриття зробило цей матеріал розповсюдженим в сенсорних технологіях. Якщо використати алкіл- та арил– оксисилани для синтезу за золь – гель технологію, можна одержати гібридні органічно – неорганічні матеріали. Відзначимо такі дві переваги золь-гель технології: по-перше, легкість приготування як плівок, так і об'ємних зразків; по-друге, м'які умови синтезу гелю дозволяють використати багато різноманітних сполук для імпринтингу.
Розглянемо приклад. Для підвищення селективності вольтамперометричного визначення допаміну (специфічного нейромедіатора) робочий скловуглецевий електрод був вкритий плівкою гібридного матеріалу, модифікованого силікагелю.



Допамін

Гібридний матеріал синтезували з використанням тетраметоксисилану (TMOS), фенілтриметоксисилану (PTMOS), метилтриметоксисилану (MTMOS) та допаміну (DA) які бралися у співвідношенні 1 : 0,1 : 0,1 : 0,025 відповідно. Вибір органічних похідних силану давав змогу регулювати гідрофільно – ліпофільні властивості матеріалу і спорідненість до допаміну. Фенілтриметоксисилан був вибраний як функціоналізований мономер оскільки він гідрофобний і має спорідненість до сполук з ароматичними фрагментами. Метилтриметоксисилан також додавав матеріалу гідрофобних властивостей і стабільність одержаного матеріалу. Плівки одержані з участю MTMOS виявилися набагато стабільнішими у водних розчинах у порівнянні з плівками одержаними без нього. Після видалення допаміну з одержаного гібридного матеріалу електроди з нанесеною плівкою сушили при температурі 100 ^{0}C.
Результати випробувань селективності виготовленого електроду виявилися досить добрими і проілюстровані в табл. 1 та на рис. 4. Як видно з рис. 4, синтезована без темплату полісилоксанова плівка (b) закриває поверхню електроду і допамін не може дифундувати і розряджатися. Коли плівка синтезована з імпринтингом допаміну (a), функціоналізовані порожнини в плівці дають змогу дифундувати допаміну до поверхні електроду і розряджатися на ньому. В той же час, як видно з таблиці 1, заважаюча за звичайних умов аскорбінова кислота не впливає на величину сигналу. Теж можна сказати і про неорганічні катіони і аніони. Таким чином, хоча залишилися деякі заважаючі сполуки, їх кількість та величина впливу на аналітичний сигнал значно зменшилися.

Інший фундаментальний процес – асоціація молекул на поверхні та в об'ємі з утворенням ***просторово упорядкованих, організованих систем*** інтенсивно вивчається протягом останніх десятиліть і сьогодні вже має багато технологічних застосувань. Здебільшого утворення організованих систем проходить як реакція ***самоасоціації***. Інтенсивне вивчення природи цієї реакції у водних розчинах позначилося введенням

Таблиця 1. Відносна величина відгуку електрода, вкритого полісилоксановою плівкою з темплатом – допаміном.

Сполука	Величина відгуку, в.о.
Допамін	67
Пірокатехін	65
L-бітартрат (норепінефрін)	33
2,3 – дигідроксинафталін	25
серотонін	23
аскорбінова кислота	0
3-(3,4-дигідроксифеніл)-L-аланін	0
3,4-дигідроксифенілоцтова кислота	0
пірокатехіновий фіолетовий	0
$Ru(bipy)_3^{2+}$	4
$Ru(NH_3)_6^{3+}$	4
$Fe(CN)_3^{3-}$	0

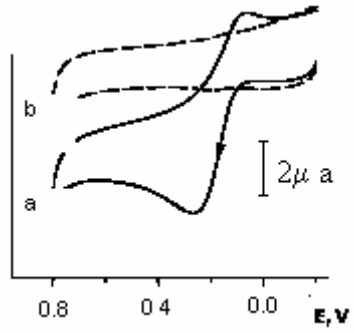


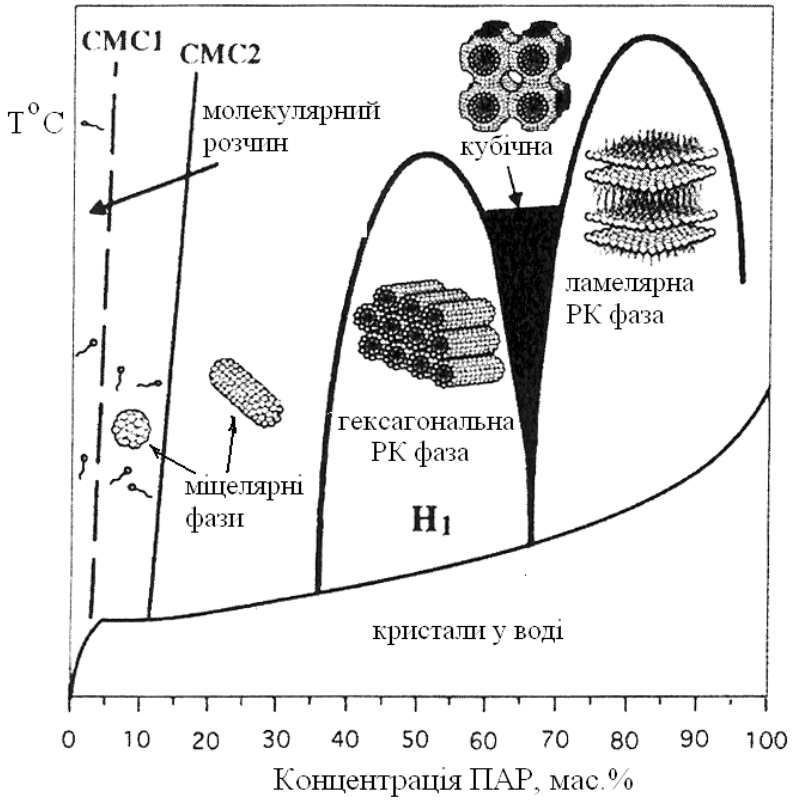
Рис. 4 Циклічні вольтамперограми 0.1 mM допаміну в 0.1M фосфатному буфері, pH 7.4;
a) плівка синтезована з темплатом;
b) плівка синтезована без темплату

поняття ***гідрофобні взаємодії***. Гідрофобні взаємодії є головною рушійною силою в утворенні клітинних мембран і тому реакції асоціації органічних *біфільних* молекул у водних розчинах називають мембраноподібною хімією. Прикладом відомих організованих систем, що широко використовуються в техніці, є *рідкі кристали* (РК), розчини *поверхнево активних речовин* (ПАР), *плівки Ленгмюр – Блоджет* (ЛБ) тощо. На відміну від кристалічних тіл, які звичайно є організованими системами, йдеться про організовані середовища більш лабільні, які наприклад, існують як організовані (структуровані) фрагменти рідких або твердих аморфних тіл.

Розглянемо кілька прикладів застосування реакцій самоасоціації для синтезу пористих матеріалів нового покоління.

Значним досягненням у синтезі неорганічних пористих матеріалів на основі оксидів елементів стали результати дослідників корпорації Mobil Oil, які розробили загальний принцип і методи синтезу ***упорядкованих мезопористих матеріалів*** (УММ). Публікації про ці дослідження з'явилися на початку 90-х років. Вперше синтезованими УММ були чисті кремнеземи та кремнеземи з невеликим вмістом оксиду алюмінію. Ці матеріали характеризуються вузьким розподілом пор за розміром, орієнтованістю пор в одному напрямку та їх певним взаємним розташуванням.

Ідея синтезу може бути проілюстрована за допомогою рис. 5.



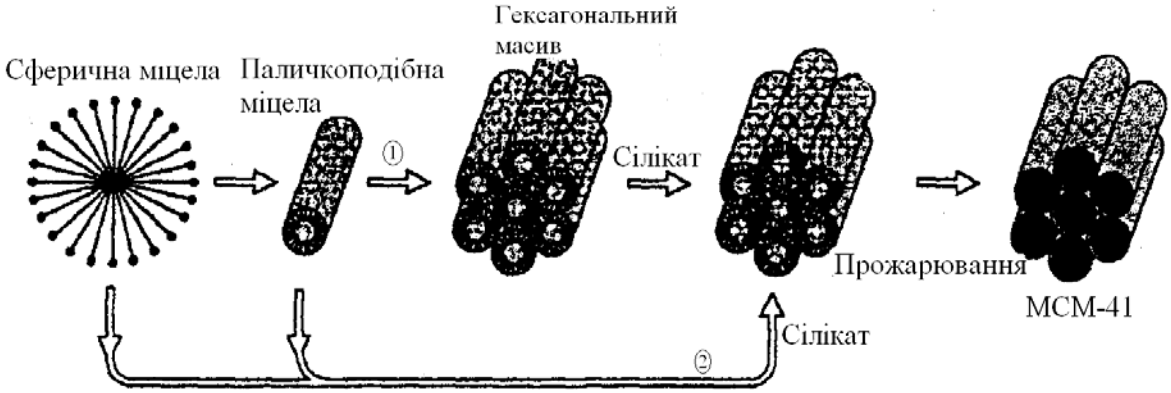


Рис. 5 Зміна структури розчинів ПАР в залежності від їх концентрації і температури (верхня частина);

Схема темплатного синтезу упорядкованого мезопористого матеріалу МСМ-41 з утворенням гексагональної фази (нижня частина).

У верхній частині рис.5 показані хімічні форми ПАР, які утворюються при різних концентраціях і температурах. При концентраціях менших за критичну концентрацію міцелоутворення $СМС_1$ ПАР існують у розчині у вигляді окремих молекул. При досягненні концентрації $СМС_1$ починають утворюватися сферичні міцели, які існують в розчині в рівновазі з молекулами ПАР. При досягненні другої концентрації міцелоутворення $СМС_2$ в розчині утворюються паличкоподібні міцели. Подальше зростання концентрації ПАР призводить до утворення рідкокристалічних мезофаз: гексагональної, кубічної, ламелярної, в яких міцели мають упорядковане просторове розташування.

Молекули поверхневоактивних речовин можуть бути іонними з зарядом „+" або „-„ або нейтральними. Якщо проводиться синтез УММ з кремнезему, який в умовах лужного середовища внаслідок дисоціації поверхневих гідроксильних груп утворює негативно заряджені багатоядерні іони і колоїдні частинки, вибираються катіонні ПАР. В розчинах із зростанням концентрації останніх відбувається їх самоасоціація з утворенням міцел різної форми, наприклад, сферичної або паличкоподібної, див. рис. 5. При подальшому зростанні концентрації ПАР відбувається утворення рідкокристалічних фаз. В залежності від складу ПАР та їх концентрації можуть утворюватися фази різної будови, наприклад, гексагональна, кубічна, ламелярна (див. рис. 5). Міцели в розчині виступають як центри (темплати) асоціації навколо них інших молекул. Як випливає із результатів досліджень цитованої вище корпорації Mobil Oil, негативно заряджені кластерні іони та колоїдні частинки кремнезему на першому етапі утворюють асоціати. На другому етапі внаслідок реакцій конденсації між асоційованими частинками кремнезему міцели ПАР вкриваються механічно стійкою плівкою кремнезему, утворюючи таким чином плівку певної форми. Згідно існуючої думки утворення кремнеземної плівки іде як безпосередньо на міцелах, ще не асоційованих в певну фазу, так і в міцелярній фазі. Так відбувається створення кремнеземної твердої фази. Особливістю цієї фази є наявність в ній упорядковано розташованих міцел. Після висушування та прожарювання на повітрі при температурі близько 500 ^{0}C органічні речовини згорають і в кремнеземі утворюються циліндричні порожнини (пори), див. рис. 5. Утворені пори мають дві унікальні дуже важливі для практичного застосування властивості, які зумовлені складом вибраного ПАР, складом прекурсору неорганічного компонента та умовами синтезу. Цими властивостями є практично однаковий розмір пор та їх упорядкована орієнтація. Як побачимо далі, саме вузький розподіл пор за діаметром в матеріалі забезпечує селективність каталітичних реакцій. Упорядкована направленість пор створює умови для поліпшення дифузійних процесів і отже швидкості реакцій в цілому.

Тип ПАР вибирається в залежності від складу оксиду та умов синтезу. На рис 6 схематично показано утворення ламелярної фази.

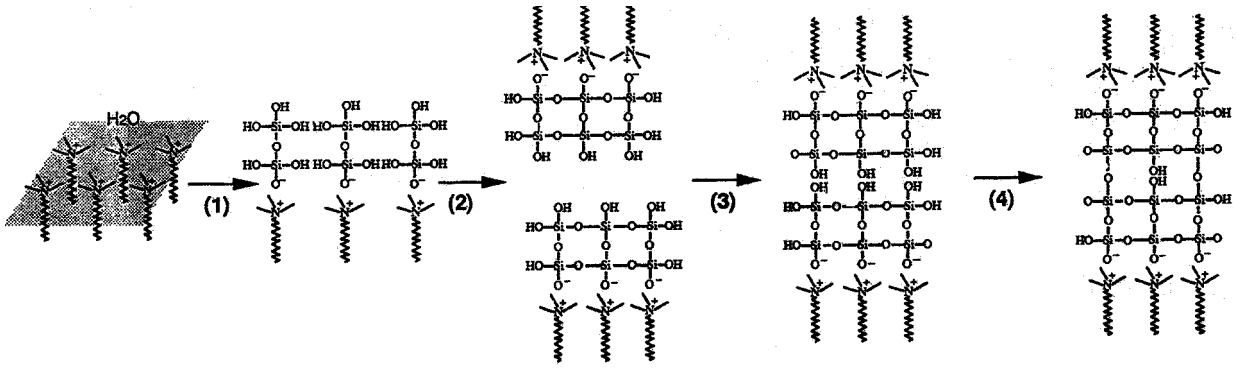
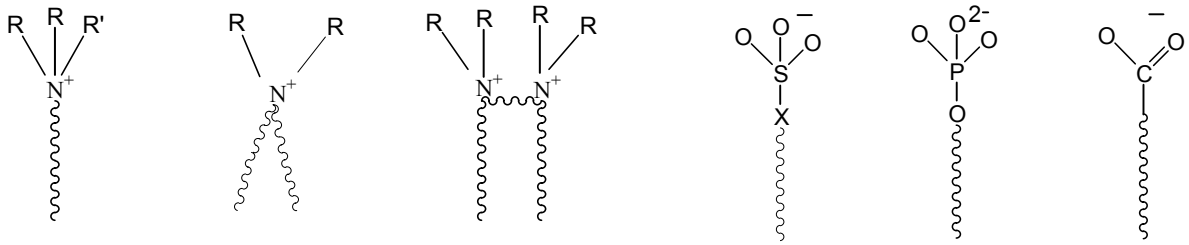


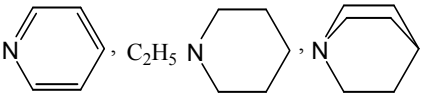
Рис. 6 Схема утворення ламелярної фази.

Приклади іонних ПАР наведено на рис. 7. Як нейтральні ПАР часто використовують довголанцюгові первинні або вторинні аміни.



a) R'=R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7;

b) R=CH_3, R'=$(CH_2)_3$-SO_3^-, C_2H_5, C_2H_4OH, CH_2-Ph; X=O, Ph, CH_2-, CF_2

c) (NR,R')= 

= C_8-C_{22}

Рис. 7 Формули катіонних і аніонних поверхневоактивних речовин, які часто застосовують як темплати для синтезу упорядкованих мезопористих сорбентів.

В останні роки все більше використовуються як темплати полімерні матеріали. Як неіонні ПАР часто використовують похідні поліетиленоксиду з різними вуглеводневими радикалами, наприклад, C_{11} – C_{15} $(PEO)_9$ (Tergitol 15-S-9), $C_8Ph(PEO)_8$ (Triton X-114).
Як і молекулярні ПАР ці полімери мають гідрофільну (PEO) і гідрофобну (відповідно C_{11} – C_{15} і C_8Ph). Гідрофільність цих полімерів регулюється кількістю етиленоксидних груп а гідрофобність – складом вуглеводневих радикалів. Крім цього використовуються ди (A – B) – і триблоккополімери (A – B – C). В цьому випадку гідрофільно – ліпофільний баланс полімеру регулюється гідрофільністю (гідрофобністю) та мольним співвідношенням гідрофільного і ліпофільного кополімерів. Наприклад, диблоккополімер полістирол – b – поліметилметакрилат (PS – b – PMMA) або його аналог полістирол – b – полібутилметакрилат (PS – b – PBMA).різняться складом гідрофобної частини. Полімерні ПАР утворюють в розчинах організовані середовища – рідкокристалічні фази, подібно до тих, що створюються мономолекулярними ПАР.
Крім згаданих поверхневоактивних речовин опубліковані дослідження, в яких як структуроутворюючі реагенти використані ліотропні рідкі кристали та емульсії.

Розглянемо коротко два прийоми, які дозволяють регулювати розміри міцел і завдяки цьому регулювати розміри пор в готовому матеріалі. Перший спосіб полягає у збільшенні гідрофобного ядра міцели за рахунок збільшення довжини вуглеводневих радикалів. На рис. 8 наведено дані, що показують як впливає довжина радикалів катіонних ПАР на розміри пор.

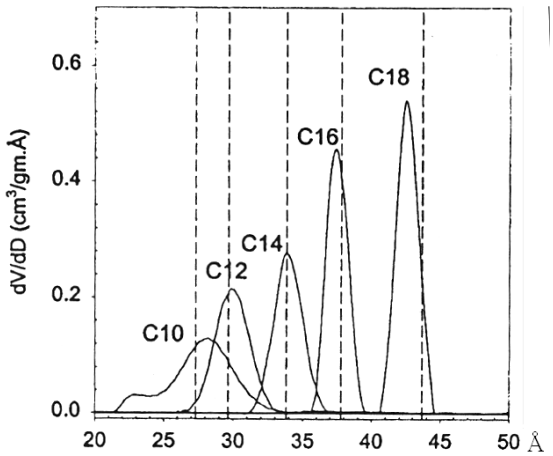


Рис.8 Залежність розподілу пор за діаметром в матеріалі МСМ-41 від довжини вуглеводневого радикалу катіонного ПАР за даними з адсорбції азоту при 77,4 К. Пунктиром відмічені положення піків на рентгенограмах.

Другий спосіб полягає у можливості збільшення гідрофобного ядра міцели за рахунок розчинення в ньому (солюбілізації) гідрофобних речовин. Схематично зростання діаметру міцели ПАР внаслідок солюбілізації проілюстровано на рис. 9

З наведених прикладів синтезу УММ зрозуміло, що в цьому випадку також ідеться про темплатний синтез але з дуже важливим узагальненням. Упорядковані пористі матеріали можна синтезувати використовуючи темплати, що мають власну надмолекулярну структуру, тобто утворюють упорядковану фазу (мезофазу).

Аналоги структуроутворюючої функції полімерів в синтезі упорядкованих неорганічних матеріалів добре відомі і в природі. Наприклад, кістки певної форми і взаємної орієнтації утворюються з кристалів гідросиапатиту товщиною 4 нм в структурованій матриці з білка колагену.

Перед тим як ми розглянемо загальні методи пошуку (синтезу) просторово упорядкованих темплатів, звернемо увагу на те, що їх склад і властивості повинні узгоджуватися з певними складом і властивостями хімічних форм кремнезему та інших оксидів в розчинах. Щоб забезпечити перебіг потрібних реакцій, гідролізу, конденсації, асоціації та структуроутворення, умови синтезу та склад системи в цілому потрібно вибирати виходячи з хімічних форм кремнезему (та інших оксидів) і ПАР в умовах синтезу.

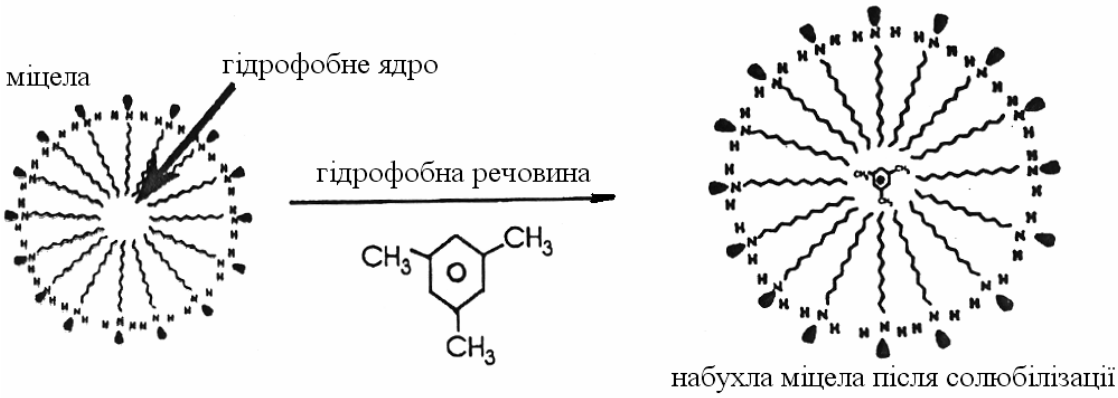


Рис. 9 Зростання розміру міцели після солюбілізації мезитилену

Формам вивчення кремнезему в різних фазах присвячена велика кількість досліджень. Оскільки дати повністю молекулярну структуру хімічних форм кремнезему (як і оксидів інших елементів) в розчинах та аморфних тілах за різних фізико-хімічних умов сьогодні часто неможливо, розроблені методи наближеної класифікації хімічних

форм кремнезему за відносною кількістю атомів силіцію зв'язаних, різною кількістю силоксанових зв'язків. В загальному вигляді хімічні форми силіцію у водних розчинах можна відобразити за допомогою формули $Si(OSi)_x(OH)_{4-x}$. Атоми силіцію в хімічній формі можуть мати один силоксановий зв'язок, x = 1. Такий тип атома силіцію позначається як Q^1. Атоми силіцію з двома (x = 2), трьома (x = 3) і чотирма (x =4) силоксановими зв'язками позначаються відповідно: Q^2, Q^3, Q^4.

Використання сучасних спектроскопічних методів, зокрема ЯМР на ядрах ^{29}Si дозволило Сведлу запропонувати в 1995 р хімічні форми кремнезему в розчинах, які наведено на рис. 10. Він ідентифікував та схематично представив 25 форм. Як видно з наведеного рис. 10, в умовах лужного середовища і достатньо високих концентрацій весь силіцій знаходиться у вигляді багатоядерних форм. Проте Сведл не робить ніяких висновків щодо величин зарядів цих форм, хоча ця характеристика дуже впливає на вибір умов синтезу, склад і властивості сорбенту, що одержують за золь-гель технологією. Результати більш ранніх робіт з дослідження форм силіцію у розчинах, що базувалися на pH-метричних дослідженнях, наведені на рис. 11. Наведений розподіл хімічних форм силіцію в

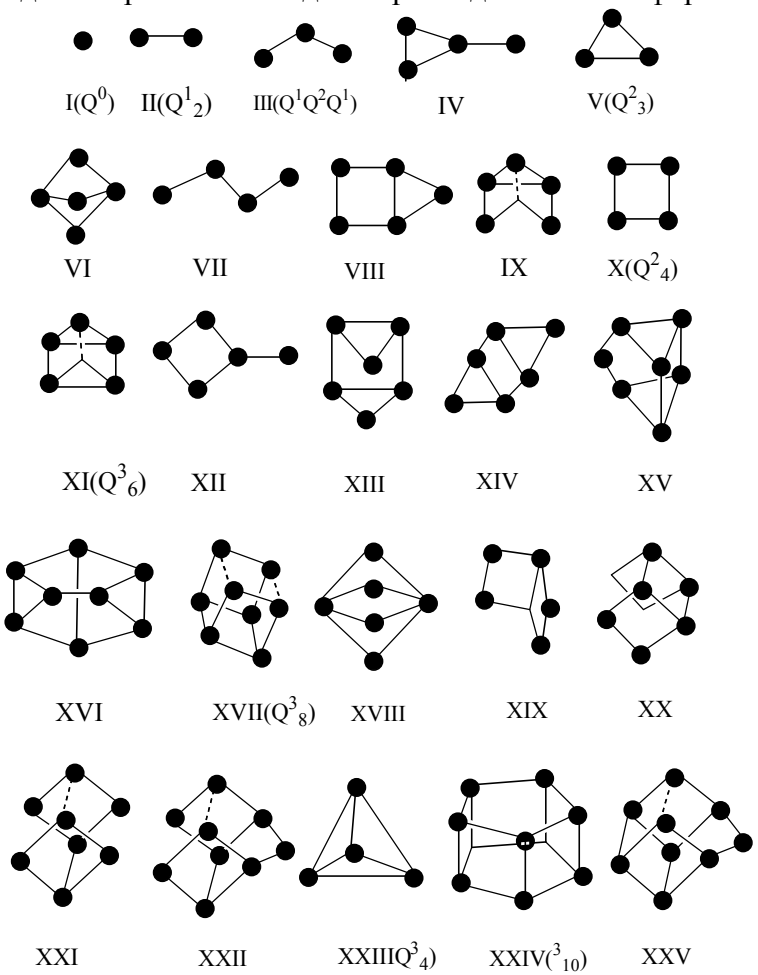


Рис.10 Хімічні форми кремнезему в лужному розчині ідентифіковані Сведлом, 1995 р (Swaddle T.W.) з даних ЯМР на ядрах ^{29}Si.

Темні кружечки відповідають тетраедричним атомам силіцію. Лінії відповідають силоксанових зв'язкам.

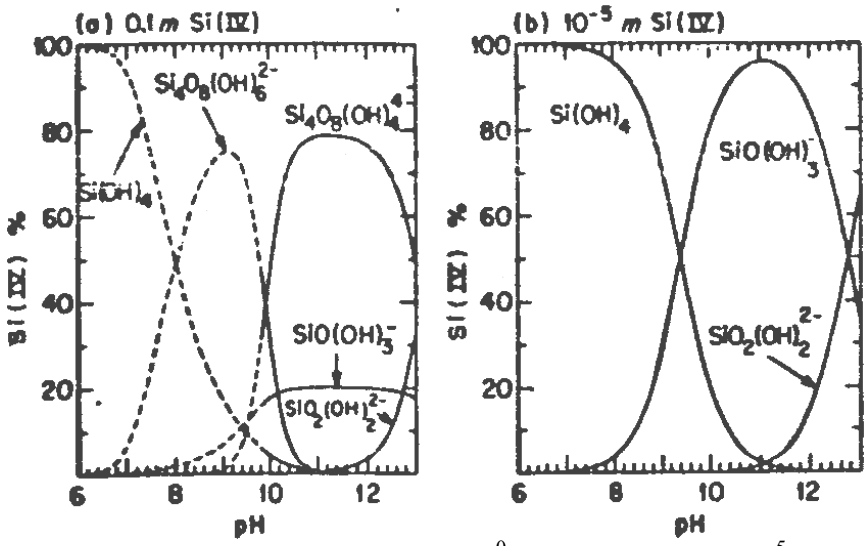


Рис. 11 Розподіл хімічних форм силіцію; I=3, 25 ^{0}C; a) 0,1 M і b) в 10^{-5} розчини силіцію (за даними Ch. F. Baes, Jr; R. F. Mesmer 1976 р.)

залежності від pH розчину і загальної концентрації силіцію при одному значенні іонної сили і однаковій температурі свідчить про надзвичайно сильний вплив цих факторів як на склад так і на розподіл форм. Було знайдено також істотний вплив катіонного складу розчину. Відзначимо, що в слабо кислому середовищі, pH=6, силіцій знаходиться або в нейтральній формі (розведений розчин) або крім того і в аніонній формі (0,1 M розчин). Інколи синтези матеріалів проводять в середовищі 0,1 M HCl. При цьому деякі автори вважають, що за цих умов силіцій знаходиться в катіонній формі хоча прямих свідчень про склад форм силіцію в сильно кислих середовищах в літературі немає. Оскільки оксид алюмінію теж широко використовується в суміші з кремнеземом для синтезу різних пористих матеріалів, на рис. 12 наведено розподіл хімічних форм алюмінію в водних розчинах в залежності від pH і концентрації.

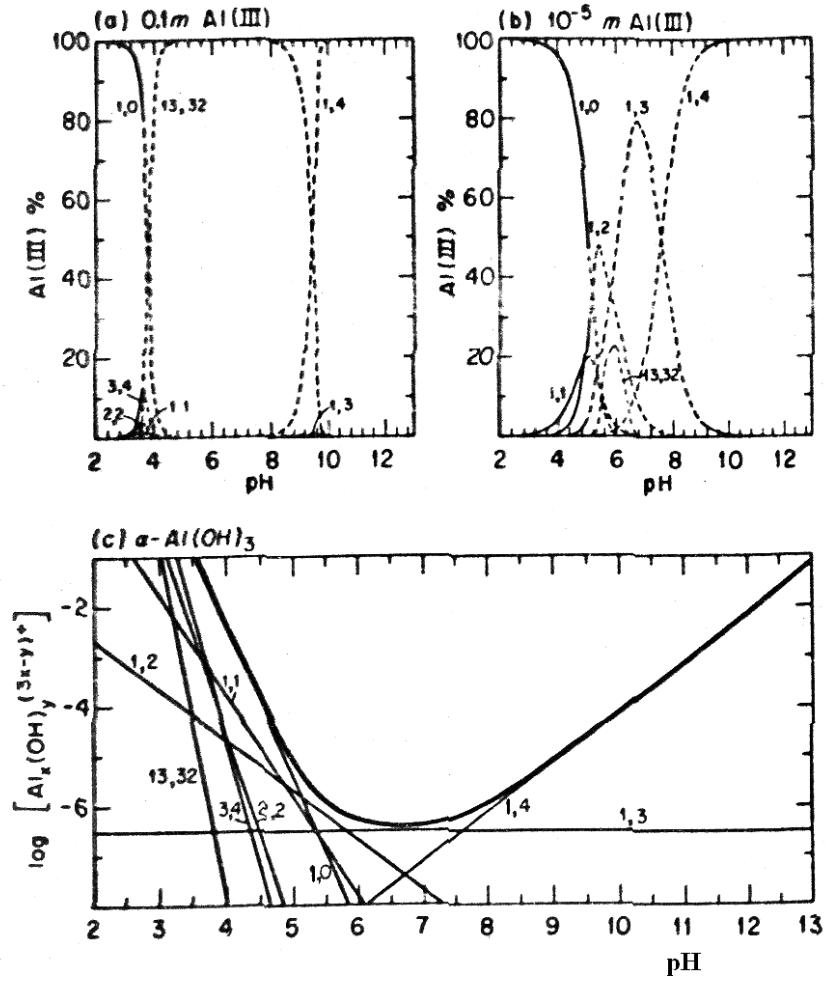


Рис. 12 Розподіл хімічних форм алюмінію; цифри на кривих показують значення x, y у відповідності з формулою гідроксокомплексів: $Al_x(OH)_y^{(3x-y)+}$; a) 0,1 M (Al(III); b) 10^{-5} M (Al(III); c) розчин насичений α-$Al(OH)_3$ –гібсит. Пунктирні криві в a) і b) відповідають ділянкам пересиченим по відношенню до α-$Al(OH)_3$; жирна крива в c) відображає зміну загальної концентрації Al(III) (за даними Ch. F. Baes, Jr; R. F. Mesmer 1976 р.)

Враховуючи хімічні форми існування кремнезему (або інших оксидів) в розчинах та типи структуроутворюючих речовин (катіонні, аніонні, нейтральні) загальні методи (принципи) золь – гель методів синтезу УММ за пропозицією Хью (Huo) можна представити так:

1. Метод (S^+I^-). В цьому випадку катіонний ПАР (S^+) використовують як структуроутворюючий реагент для аніонних неорганічних сполук (I^-). За цим методом синтезовано матеріал МСМ-41.
2. Метод (S^-I^+). В цьому варіанті структуроутворюючим є аніонний ПАР (S^-), який взаємодіє з позитивно зарядженими іонами неорганічних сполук.
3. Метод ($S^+X^-I^+$). В цьому випадку як ПАР, так і неорганічна сполука є катіонами, які з'єднуються негативно зарядженими протиіонами ($X = Cl^-$, Br^- тощо).
4. Метод ($S^-X^+I^-$). В цьому випадку обидва компоненти ПАР і неорганічна сполука є аніонами, які з'єднуються позитивно зарядженими протиіонами.

До цих методів іншими дослідниками запропоновано додати ($S^0X^-I^+$), (S^0I^0) тощо. Звичайно наведені типи реакцій утворення УММ не враховують усіх можливих ситуацій. Наприклад, при синтезі УММ із змішаними оксидами SiO_2 + Al_2O_3 в слабо кислому середовищі силіцій знаходитиметься в нейтральній формі (див. рис. 11), тоді як алюміній існуватиме у вигляді гідроксикатіонів (див. рис. 12).

Підсумовуючи сказане наголосимо: темплатний синтез УММ дає можливість одержати матеріали з потрібними розмірами, упорядкованістю розташування і відкритістю для контакту пор з зовнішнім середовищем. Передумовою такого синтезу повинна бути інформація про рівноважні хімічні та фазові форми в розчинах як структуроутворюючого реагенту, так і пороутворюючого матеріалу.

Розроблені методи синтезу УММ з:

- тонким регулюванням розмірів пор (на сьогодні відомі УММ з розмірами пор 1,5 – 20 нм);
- великим об'ємом пор (> 0,6 $см^3$/г) і високою сорбційної ємністю (64 мас.% бензолу при 50 Torr 298 К) як результат великого об'єму пор. Знайдено, що сорбційна ємність мезопористих матеріалів на порядок перевищує ємність звичайних сорбентів;
- великою питомою поверхнею (~ 700 – 1500 $м^2$/г);
- великою реакційною здатністю поверхні, легкою модифікацією властивостей поверхні, підвищеною селективністю кількох каталітичних реакцій;
- відмінною термічною, гідротермічною, хімічною і механічною стійкістю.

В літературі продемонстровані перспективи застосування МСМ-41 як селективного адсорбенту в різних методах розділення (ВЕРХ, суперкритична рідкісна хроматографія). Заміщення поверхневих гідроксильних груп триметилсилільними створює в порах гідрофобне оточення, що утруднює адсорбцію полярних молекул. Прищепленням тіольних груп, наприклад обробкою поверхні трис - (метокси/пропокси) – меркаптопропілсіланом, дістали сорбент для вилучення важких металів з промислових відходів. Мезопористі матеріали додали новий ефективний спосіб гетерогенізації гомогенних каталізаторів. Відома проблема використання гомогенних каталізаторів – трудність або неможливість їх відділення від продуктів реакції. Тому розроблено багато методів їх гетерогенізації шляхом адсорбції (хемосорбції) молекул каталізатора на поверхні твердих пористих носіїв. Ефективність такої гетерогенізації залежить зокрема від величини поверхні з прикріпленим каталізатором. Наприклад, хороші результати одержані при нанесенні молекул каталізаторів на поверхню аеросилу. Можливість синтетично регулювати розміри пор у відповідності з розміром молекул каталізаторів і молекул реагентів, які приймають участь в каталітичних реакціях, робить УММ дуже перспективними. На рис. 13 схематично наведено вигляд пори з прищепленим (іммобілізованим) комплексом хрому(III) з основою Шифа.

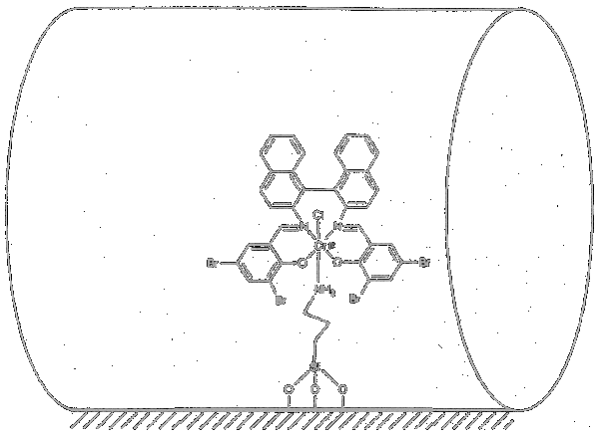


Рис. 13 Схема іммобілізації комплексу хрому (III) в мезопору МСМ-41.

Наявність спейсеру (вуглеводневого містка), яким молекула комплексу прикріплена до поверхні пори, робить молекулу каталізатору рухливішою і полегшує утворення активованого комплексу з реагентами, що в свою чергу, підвищує стерео селективність реакції.

Пористість

В цій книзі розглядаються аморфні пористі матеріали на основі оксидів елементів. Якщо матеріал одержують за золь-гель технологією, первинні колоїдні частинки внаслідок реакції конденсації утворюють зерна майже сферичної форми які після гідротермічної або термічної обробки зшиваються (внаслідок тієї ж реакції конденсації) утворюючи конгломерати. Щільність (густина) матеріалу залежить від умов синтезу: pH і концентрації золю, часу і температури витримки на стадіях золю і гелю, температури, швидкості і часу сушіння, температури, швидкості і часу прожарювання. Відомо, що великі швидкості видалення вологи з гелю, що досягається сушінням у надкритичній області, призводить до утворення матеріалів, об'єм яких може на 90% складатися з повітря. За цих умов утворюються *аерогелі*. Зниження швидкості сушіння і прожарювання та збільшення температури збільшує густину матеріалів. Такі матеріали (*ксерогелі*) складаються з частинок різного розміру, які виникають після розмелу або утворюються хімічним шляхом внаслідок осадження. Частинки матеріалу мають порожнини і тріщини, які в цілому звуться порами. З цього визначення випливає, що пори можуть мати найрізноманітнішу форму. Пори також утворюються і в плівкових матеріалах. Існує кілька характеристик матеріалів за властивістю пор: *форма*, *розмір* та *об'єм пор*, *розподіл пор за розміром*, *сполученість і відкритість пор*, *взаємна орієнтація пор*, *величина питомої поверхні*. Розглянемо характеристики пор детальніше. Пори аморфних матеріалів, які утворюються за найбільш поширеною золь-гель технологією, мають саму різноманітну форму. Тому така властивість пор як розмір для таких матеріалів не має точного геометричного змісту, а скоріше ефективний. Наявність пор різного розміру в матеріалі є його вадою, тому що в порах можуть адсорбуватися молекули (частинки), що істотно різняться за розміром. Вміння синтезувати матеріал з порами певного розміру означає підвищення *селективності* дії сорбенту. Таким чином, один із елементів дизайну пористих матеріалів залежить від наявності методів їх синтезу з наперед заданим розміром пор. Згідно рекомендації IUPAC (1994 р) тверді речовини за розміром пор поділяються на три групи: мікропористі (< 2 нм), мезопористі (2 – 50 нм) і макропористі (> 50 нм). Проте синтезувати матеріали з порами одного розміру практично неможливо. Тому практично важливою характеристикою є розподіл пор за розміром. Ця статистична характеристика може мати форму розподілу Гауса (інколи вона має складнішу несиметричну форму) і визначається шириною контуру розподілу на середині його висоти. Експериментальні дослідження розподілу пор за розміром вже були проілюстровані вище (див. рис. 8). Інші дані наведено на рис. 14. З рисунку видно згадані вище особливості УММ – досить вузький розподіл пор за розміром (особливо це видно для MCM-48) і зміна розміру пор в значних межах для різних матеріалів.

Форма пор також може мати вирішальне значення. Як побачимо з подальшого ефективність взаємодії адсорбенту з адсорбтивом залежить від їх топологічної і функціональної (хімічної) відповідності. Ефективність реакцій, що пов'язані з адсорбцією реагенту (реагентів), залежать від цієї відповідності. Такі інтегральні характеристики як об'єм пор і питома поверхня матеріалу також визначають його хімічну ефективність. Вміння синтезувати матеріали з високою питомою поверхнею дозволяє зменшити кількість каталізатору (сорбенту) і важливою метою хімії матеріалів. Пори в матеріалі

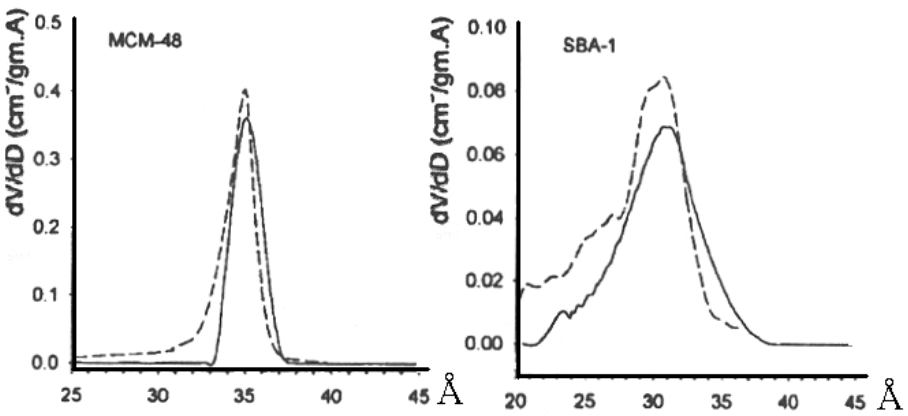


Рис. 14 Розподіл пор за розмірами в матеріалах MCM-48 та SBA-1.
Пунктирні і суцільні лінії відповідають розрахункам за різними моделями адсорбції.

можуть бути відкритими з різних боків. Тоді сорбтив може потрапити в пору із зовнішнього середовища. Часткова або повна закритість пор означає їх часткову або повну ізольованість від зовнішнього середовища і отже неефективність сорбенту з такими порами. Здобутком дослідників останнього десятиліття став синтез *упорядкованих мезопористих матеріалів* (УММ), в яких пори не тільки мають дуже вузький розподіл за розміром і однакову (здебільше циліндричну форму), а й однакову взаємну орієнтацію. В матеріалі MCM-41 циліндричні пори характеризуються двовимірною орієнтацією, тобто в матеріалі вони орієнтовані в паралельних площинах, утворюючи при цьому гексагонально упаковані конгломерати з циліндричних пор. В кубічній фазі, що утворюється в матеріалі MCM-48, орієнтація пор визначається трьома вимірами. Пори тут розташовані не взаємо паралельно (як в MCM-41), а розташовані одна до одної під різними кутами в трьох вимірах, утворюючи досить складну картину. Приклад моделювання взаємного розташування пор в кубічних фазах наведено на рис. 15.

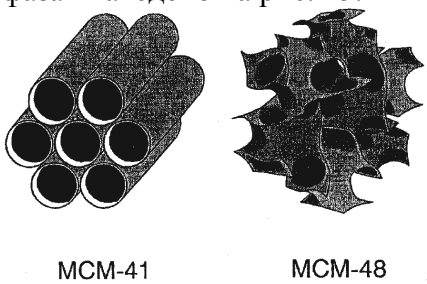


Рис.15 Моделі структур MCM-41 і MCM-48

Розглянемо приклади впливу форми та взаємного розташування пор на фізико-хімічні властивості сорбентів. На рис. 16 наведено хроматографічні характеристики сорбентів з різною пористою структурою. Порівняємо кубічний мезопористий матеріал MCM-48 з циліндричними порами, упорядкований мезопористий матеріал MSU-X з гробакоподібними порами і два матеріали з неупорядкованим розташуванням пор: нуклеосил, в якому пори – це щілини між упакованими сферичними частинками, APMS, гробакоподібні пори не мають упорядкованої взаємної орієнтації.

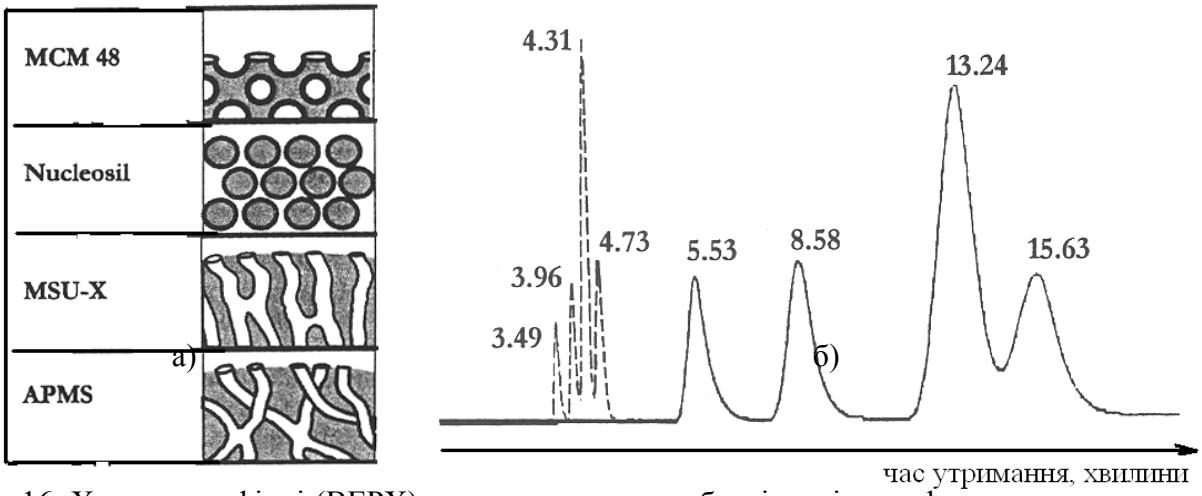


Рис.16. Хроматографічні (ВЕРХ) характеристики сорбентів з різною формою та взаємним розташуванням і сполученням пор; а) схематично показано форму пор та їх взаємне просторове розташування; б) хроматограми розчину чотирьох речовин: бензолу, нафталіну, біфенілу та фенатрену. Пунктирний контур відповідає нуклеосилу, взятому як сорбент, інший контур - MSU-1.

З наведеної на рис. 16 хроматограми бачимо, що використання нуклеосилу хоча й призводить до утворення гострих піків на хроматограмах, проте ці піки перекриваються внаслідок малого часу утримання речовин. Хроматограма, що одержується з використанням MSU-X, має хоча й ширші смуги, проте частина з них повністю розділена, що значно підвищує точність аналізу (якість розділення). Вивчення чотирьох названих сорбентів з точки зору їх застосування в ВЕРХ, дозволило визначити характеристики сорбентів, які найбільше впливають на якість хроматографічного розділення. MCM-48 має упорядковані пори, які добре сполучаються між собою. В нуклеосилі пори теж добре сполучаються проте їх орієнтація не упорядкована. Цей матеріал характеризується текстурною пористістю, яка утворюється при упаковці монодисперсних частинок. MSU-1 має упорядковані пори, які погано сполучаються між собою. В APMS неупорядковані пори теж погано сполучаються між собою. Це призводить до утворення широких піків. Таким чином, добре сполучення пор сприяє утворенню вузьких піків в адсорбційній ВЕРХ.

Нарешті нагадаємо, що сучасні методи електронної мікроскопії дозволяють побачити форму пор і упорядковане чи неупорядковане їх розташування в матеріалі. На рис. 17, 18 наведено приклади елоктрономікроскопічних досліджень.

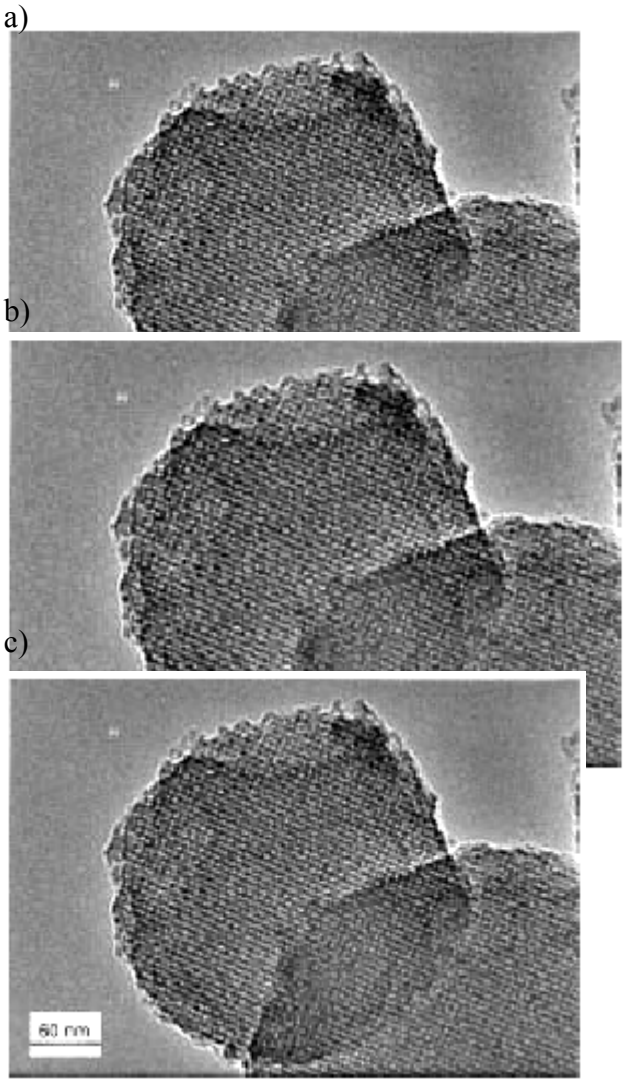


Рис.17 ТЕМ зображення прожареного МСМ-48; вздовж напрямків: a) [1 0 0]; b) [111]; c) [110].

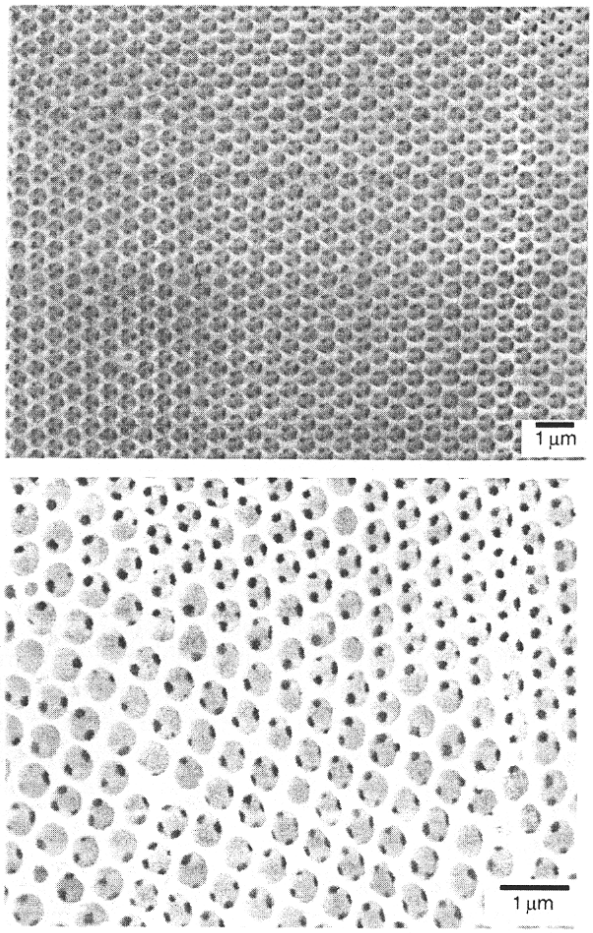


Рис. 18 СЕМ зображення макропористого кремнезему; зверху вниз: 1) упорядковані ділянки з гексагональною симетрією; 2) ділянка з гексагональною і квадратною симетрією.

На рис. 17a,c бачимо однорідне упорядкування пор, тоді як на. рис. 17b виявляється їх гексагональне розташування.

З фотографії на рис. 19 видно, що упорядкована ділянка пор макропористого кремнезему охоплює великий простір, десятки μm. Видно також присутність ділянок з різною симетрією, гексагональною і квадратною.

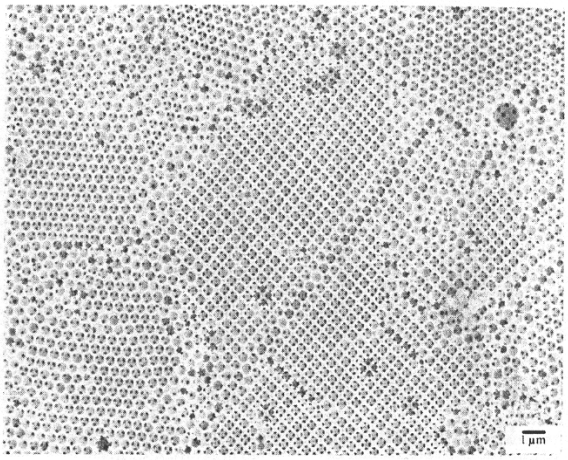


Рис.19 СЕМ зображення макропористого кремнезему.

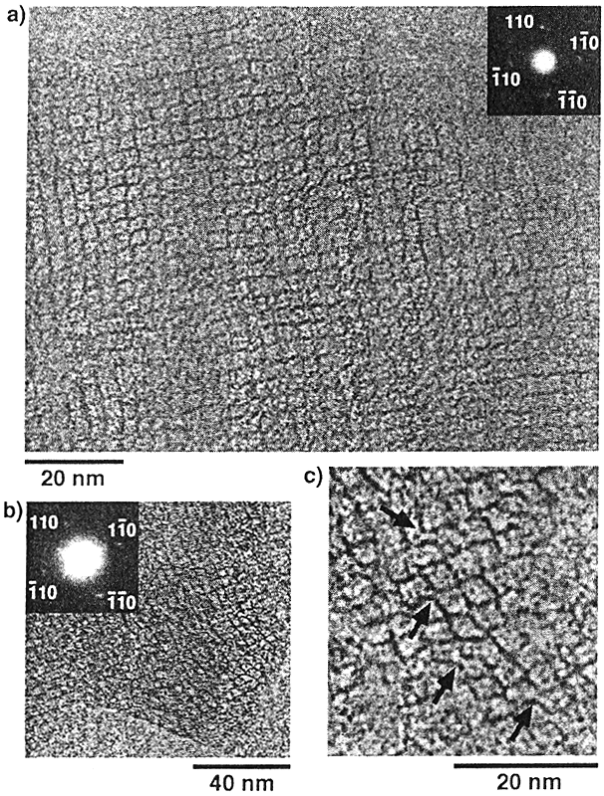


Рис.20 ТЕМ зображення мезопористого кремнеземного матеріалу типу KSW-2. а)прожарений; b), c) тільки висушені.

На рис. 20 показана фотографія, що відображає упорядковане розташування пор квадратної форми.

Морфологія.

Форма і розміри частинок сорбенту суттєво впливають на його властивості. Легше передбачувати властивості сорбенту, якщо він утворений монодисперсними частинками і вони мають однакову форму. Різні синтетичні методи дають матеріали з частинками різними за формою і розміром. МСМ-41 може бути приготований з частинками сферичної, дискоїдної, гідроїдної та паличкоподібної форми. Синтезовані частинки з розмірами від мікрометра до міліметра, частинки у вигляді порожніх сфер. Макроматеріал може бути у вигляді порошку, монолітного гелю або плівки. Упорядковані мезопористі плівки товщиною 0,2 – 10 μm можуть бити вирощені з або без підкладки. Для деяких спеціальних застосувань, наприклад, розділення біомолекул або виготовлення сенсорів для великих молекул бажано, щоб пори були орієнтовані вертикально, радше ніж горизонтально, по відношенню до поверхні підкладки. Це було досягнуто з використанням методів безперервного потоку або проведенням реакції синтезу в сильному магнітному полі. Глибоке покриття підкладки за допомогою нанесення розведеного розчину, в якому іде процес золеутворення, з наступним повільним випаровуванням розчинника також дає змогу виростити орієнтовану плівку. Описані також методи синтезу частинок у вигляді пустотілих трубок.

На рис. 21 – 24 наведено електрономікроскопічні зображення частинок синтезованих матеріалів.

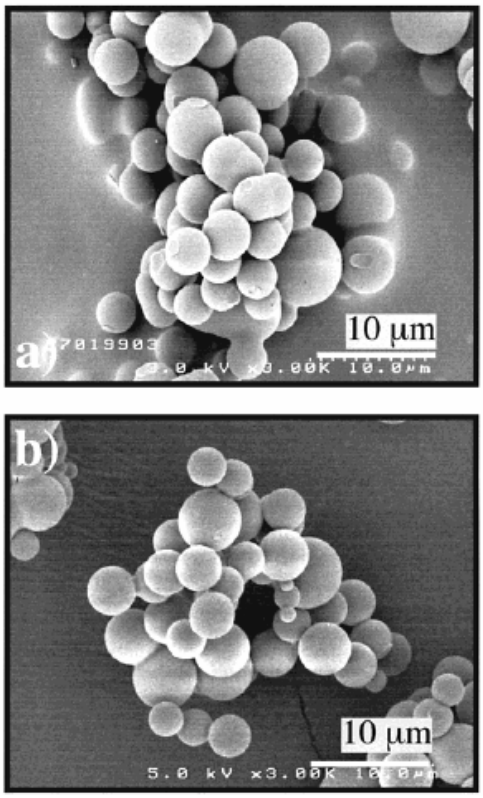


Рис. 21 СЕМ зображення прожареного MSU кремнезема, одержаного з різних прекурсорів прекурсорів: a)TEOC; b) силікат натрію.

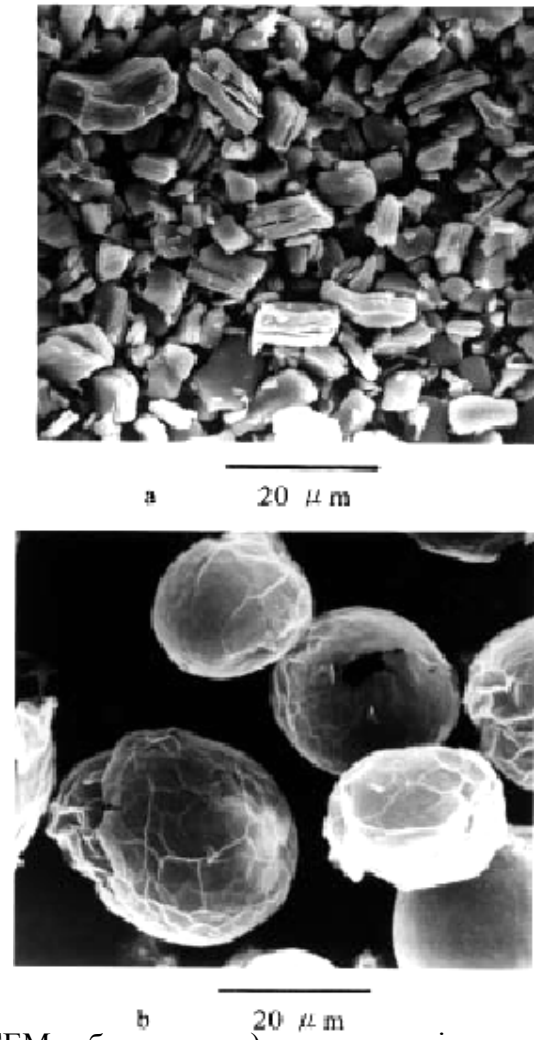


Рис. 22 СЕМ зображення; a) пластинчасті кристали $H_{4x/3}Ti_{2-x/3}O_4 \cdot H_2O$; b) пустотілі сферичні частинки TiO_2

На рис. 21 наведено вигляд частинок кремнезему синтезованого двома суттєво різними методами із застосуванням різних прекурсорів. В обох випадках матеріал складається з правильних сферичних частинок мікронного розміру. Навпаки, зміна прекурсору при синтезі матеріалу на основі діоксиду титану (рис. 22) призводить до абсолютно різних за формою частинок, пластинчастих і пустотілих сферичних.

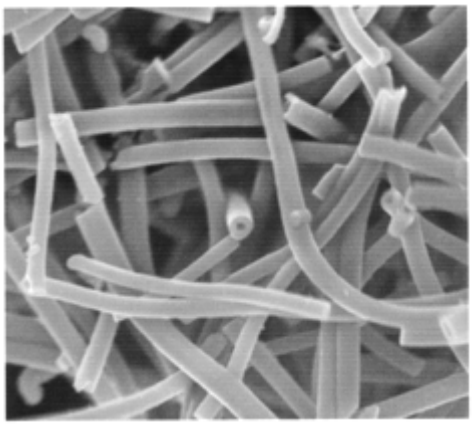


Рис. 23 СЕМ фотографії пустотілих волокон TiO_2

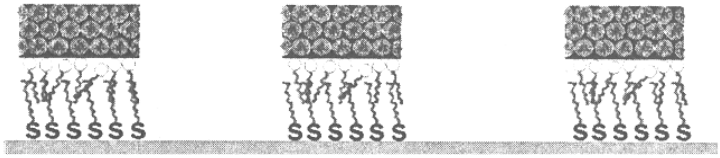


Рис. 25 Схематична будова тришарового матеріалу. На золотій підкладці смугами адсорбований моношар самоасоційованого цетилтіолу з адсорбованим кремнеземом на ньому. .

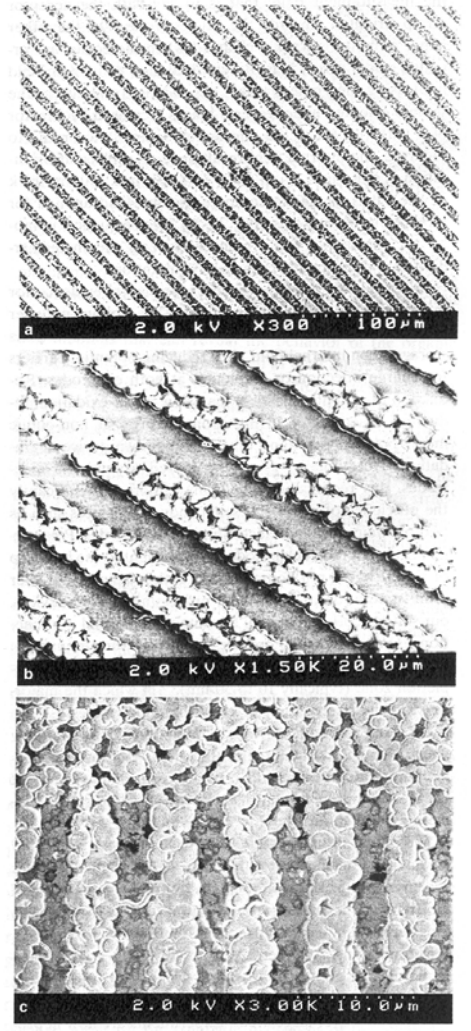


Рис. 24 СЕМ зображення мезопористого кремнезему вирощеного на смугах самоасоційованого моношару гексадекантіолу на підкладці з золота.

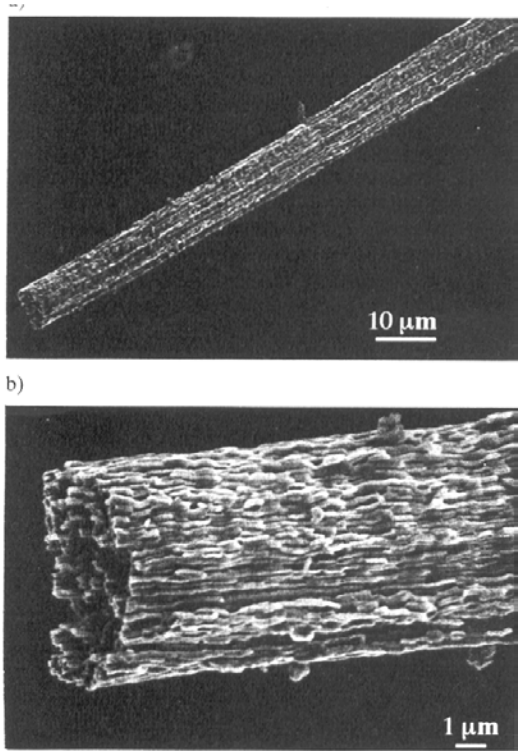


Рис.26 СЕМ зображення паличкоподібних частинок мезопористого кремнезему SBA-15.

На рис. 23 наведено приклад матеріалу на основі діоксиду титану, який складається з пустотілих волокон. Інший приклад, в кислому середовищі з використанням нейтрального триблоккополімеру полі(етиленоксид) – b – полі(пропіленоксид) – b – полі(етиленоксид)у як структуроутворюючого реагенту і добавками малих кількостей фториду був синтезований мезопористий кремнезем SBA-15. При малих значеннях pH утворювалися добре упорядковані, гідротермічно стабільні, великі палички гексагональної форми мезопористого кремнезему з однотипними каналами довжиною близько мікрометра. Добавки фториду сприяли синтезу упорядкованого матеріалу за умов слабкої кислотності (pH = 2,5 – 3). На рис. 26 наведено два СЕМ зображення, які різняться збільшенням, паличкоподібних частинок цього матеріалу.

Вище згадувалося, що вміння синтезувати складні розділені в просторі структури субмікронного розміру хімічними методами, має вирішальне значення для реалізації молекулярної електроніки. Зокрема значний прорив в аналітиці, наприклад, створення приладів і відповідної теорії, які дістали назву „*електронний ніс*” і „*електронний язик*”, здійснюється за допомогою масивів сенсорів. Саме використання масивів сенсорів є шлях до мультикомпонентного аналізу речовин з високою точністю визначення кожного компонента. Масив сенсорів може складатися з кількох десятків сенсорних елементів, які зібрані в один вимірювальний (аналітичний) блок. Зрозуміло, що для практичного використання такий блок повинен мати достатньо малі розміри. Мезопористі матеріали різного складу широко використовуються сьогодні як робочі матеріали сенсорів. Задачею розміщення хімічними методами смужок (круглих частинок) мезопористих матеріалів на підкладках різної форми і складу, які відіграють роль мультисенсорного датчика, займаються в багатьох лабораторіях світу. Кожна мезопориста смужка відіграє в цій конструкції роль окремого сенсора. На рис. 24, 25 наведено приклад виробу з багатошаровою структурою і масивом паралельно розташованих смужок мікронної ширини з мезопористого кремнезему. На рис. 25 проілюстрована загальна структура, а на рис. 24 показані смужки кремнезему при різних збільшеннях.

Велике значення має синтез наноматеріалів, в яких наночастинки знаходяться в матриці з потрібними фізико – хімічними властивостями (оптичними, діелектричними, магнітними тощо). Розроблені, наприклад, методи синтезу гібридних органіко-неорганічних наноматеріалів з використанням ліотропних рідкокристалічних мономерів як структуроутворюючих реагентів з наступною полімеризацією і фіксацією упорядкованого середовища. Проілюструємо цю ідею на прикладі синтезу гібридного матеріалу, в якому нанопалички силікагелю упорядковано розташовані у полімерній матриці. Візьмемо п-стирилоктадеканоат як ліотропний рідкокристалічний мономер (РКМ) і тетраетилортосілікат (ТЕОС) як реакційно здатний гідрофільний компонент. Для здійснення реакції фотополімеризації вибирається фото ініціатор 2-гідрокси – 2 – метилпропіофенон і як мономер для зшивки – 1,4 – дивініл бензол. В водному розчині РКМ утворює обернену РК гексагональну фазу. До розчину додається дифенілйодоній хлорид – водорозчинний фотогенератор кислоти, який концентрується в гідрофільних каналах РК фази і є каталізатором in situ гідролізу ТЕОС. Сказане можна проілюструвати схемою, наведеною на рис. 27.

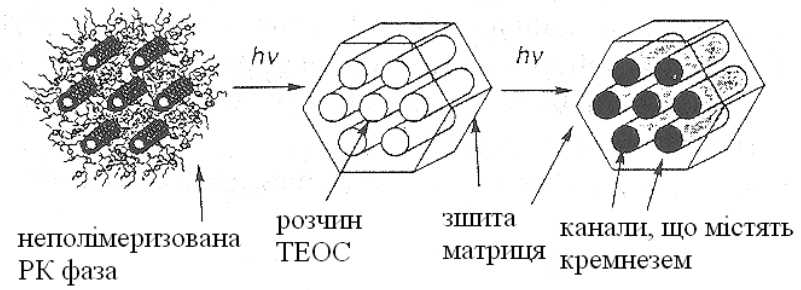
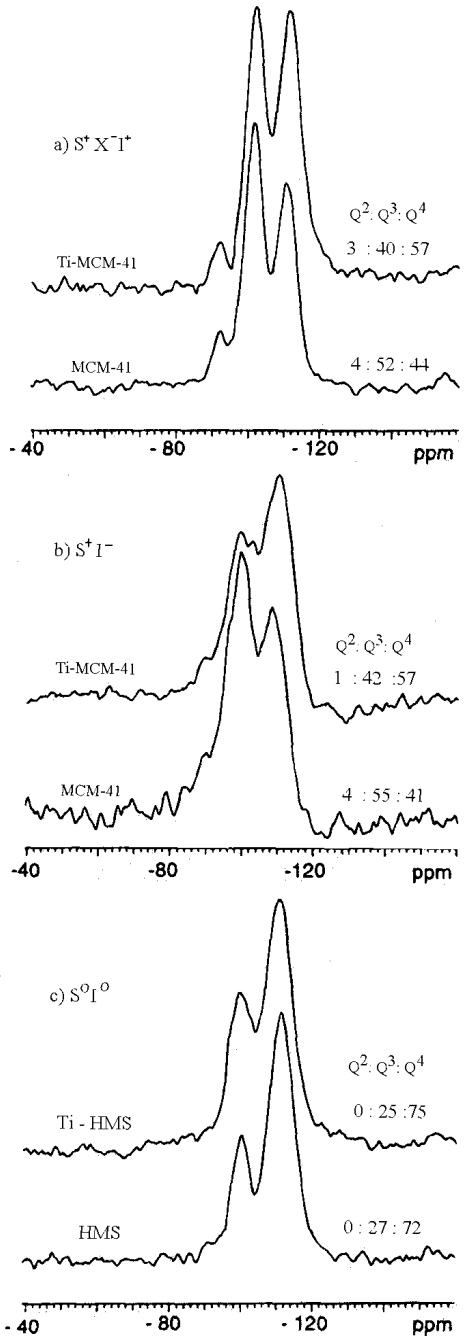


Рис. 27 Схема синтезу гібридного органіко – неорганічного матеріалу з упорядкованим розташуванням неорганічних наночастинок циліндричної форми (нанопалички) в полімерній матриці.

Активні центри

У більшості застосувань пористих матеріалів їх поверхня взаємодіє з певними реагентами. Поверхня сорбенту не є однорідною. Адсорбція речовин відбувається на певних функціональних групах – *активних центрах(АЦ)*. Вивчення хімічної природи активних центрів та дизайн матеріалів з потрібними АЦ та потрібною густиною і топологією їх розташування – одна з найважливіших задач хімічного матеріалознавство. Розглянемо цю проблему на кількох прикладах. Одна із класифікацій АЦ розподіляє їх як льюісівські і бренстедовські кислотні і основні центри. Бренстедовські кислотні центри є групи, що можуть бути донорами протонів. Наприклад всі оксидні матеріали містять на поверхні гідроксидні групи Е – ОН. У випадку кремнезему або оксидів молібдену, вольфраму тощо ці групи мають кислотний характер і тому вважаються бренстедовськими кислотними центрами. У випадку оксидів з великою основністю, наприклад оксиди алюмінію, цинку тощо гідроксильні групи на поверхні таких оксидів можуть бути акцепторами протонів і тоді про такі центри говорять як про бренстедовські основні центри. Позитивно заряджені атоми оксидів можуть збільшувати своє координаційне число координуючи адсорбтив, молекула якого містить атом з неподіленою електронною парою. Таким адсорбтивом може бути, піридин, амоніак тощо. В цьому випадку ми говоримо про льюісівські кислотні центри.

У випадку кремнеземів як чистих, так і модифікованих оксидами інших елементів, принциповим є розподіл атомів силіцію між типами $Q^2 : Q^3 : Q^4$. Вивченню цього питання присвячено одне з досліджень, де використано метод ЯМР на ядрах ^{29}Si.



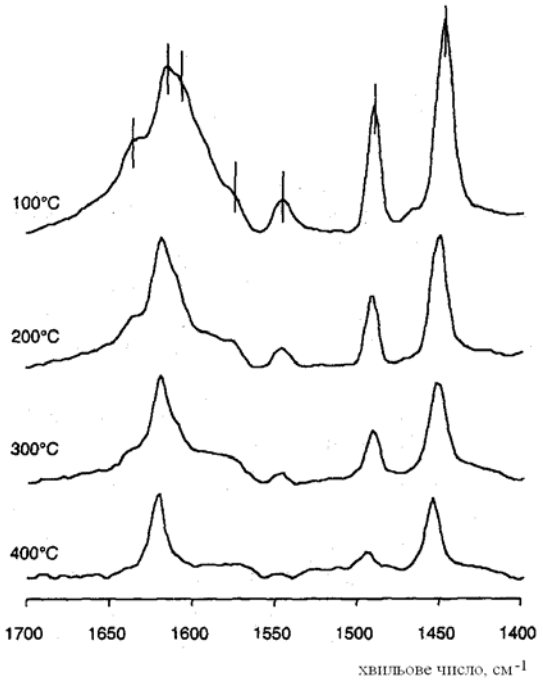


Рис.29 ІЧ спектри піридину адсорбованого на вермикуліті з кластерами гідроксиду алюмінію як піларинговими агентами.

Рис. 28 Спектри ЯМР ^{29}Si матеріалів з кремнезему та кремнезему з домішкою 2 мол % діоксиду титану синтезованих при різних pH і з використанням ПАР різного типу.

В роботі використано різні типи синтетичних методів і синтезовані кремнеземи з домішками 2% за масою діокисду титану. Як видно з даних, наведених на рис. 28 метод синтезу та введення діокисду титану помітно впливає на розподіл атомів силіцію за типами. Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг ЯМР дозволило кількісно оцінити цей розподіл. Це в свою чергу дало змогу зрозуміти вплив синтетичних факторів і складу матеріалу на силу кислотно-основних центрів та їх кількість..

На рис 29 наведено результати іншого дослідження, в якому ІЧ спектри адсорбованого піридину використано для оцінки кількості бренстедовських і льюісівських кислотних центрів та їх відносної сили. Неподілена пара електронів атома азоту піридину може утворювати водневий зв'язок з атомом водню гідроксильної групи адсорбенту. В такому разі говорять, що піридин адсорбувався за рахунок взаємодії з бренстедівським кислотним центром. В іншому варіанті неподілена пара електронів атома азоту піридину взаємодіє з позитивно зарядженим атомом елементу оксидного матеріалу. Якщо ця взаємодія

спричиняє адсорбцію, говорять про виявлення льюісівської кислотності матеріалу і відповідні центри. Було встановлено, що адсорбції на льюісівських (бренстедовських) кислотних центрах відповідають ІЧ смуги адсорбованого піридину з максимумами 1448 $см^{-1}$ (1545 $см^{-1}$). Наведені на рис. 29 ІЧ спектри, виміряні при різних температурах, дозволили знайти співвідношення кількості піридину адсорбованого за бренстедовським механізмом (q_b) до кількості піридину адсорбованого за льюісівським механізмом (q_l). Це співвідношення становить q_b / q_l = 0,25. Такі дані дозволяють свідомо впливати на властивості матеріалів, змінюючи умови синтезу та склад.

Будова і властивості поверхні оксидних сорбентів у водних розчинах

Нарешті торкнемося ще однієї важливої проблеми. Сорбенти можуть „працювати" у різних середовищах: газовій фазі, неполярних або мало полярних розчинах та у водних розчинах. Водні розчини додають нових проблем, оскільки поверхня оксидів є реакційно здатною до води.

Щоб на атомно – молекулярному рівні зрозуміти хемосорбцію іонів металів на міжфазній границі оксид металу – водний розчин потрібно приймати до уваги:

- вплив води на структуру, склад і реакційну здатність поверхневих активних центрів;
- хімічні форми іонів металів в розчині;
- зміну хімічних форм іонів металів після приєднання до поверхні;
- дисоціацію поверхневих гідроксильних груп (і якою мірою) внаслідок адсорбції йонів металів;
- характер зв'язку адсорбата з поверхнею;
- вплив адсорбату на будову поверхні;
- вплив реакцій перенесення зарядів між адсорбатом і сорбентом на властивості системи;
- швидкість реакцій обміну лігандів між розчином і адсорбованим комплексом;
- швидкість дифузії адсорбованих комплексів по поверхні;
- можливість і тип взаємодії та перебігу реакцій (полімеризація, кластерізація тощо)між адсорбатами.

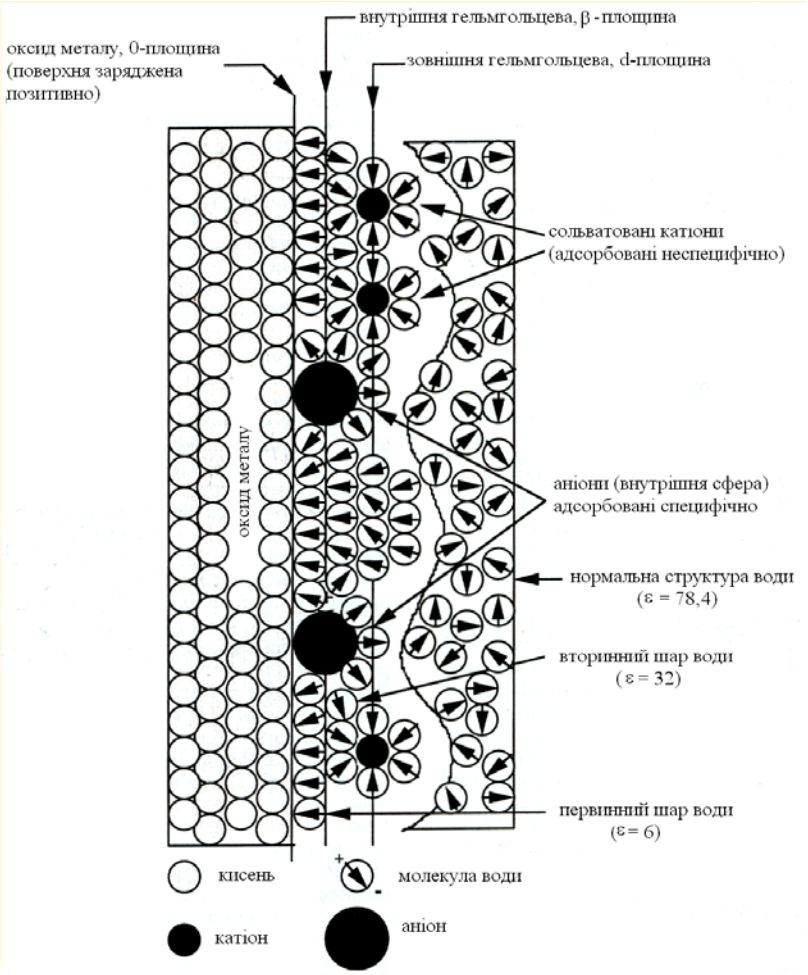


Рис. 30 Модель подвійного електричного подвійного шару на міжфазній границі оксид-водний розчин, яка містить елементи моделі Гюі – Чепмена – Штерна (Gouy-Chapman-Stern), включає специфічно адсорбовані аніони та неспецифічно адсорбовані сольватовані катіони.

На рис. 30 наведено лише наближені модельні уявлення про складність механізмів процесів адсорбції – десорбції, які специфічні для сорбентів, що розглядаються, у водних розчинах. Кількісні моделі адсорбції на оксидних сорбентах у водних фазах повинні враховувати відмічені особливості.