



УДК 541.6

## Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии

Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила 11.01.2009 г.

### Аннотация

Методом газовой хроматографии изучено влияние примеси металлического серебра на сорбцию кремнеземом *n*-алканов, алкенов, ароматических углеводородов, спиртов и воды. Показано, что с нанесением на поверхность силохрома небольшого количества серебра резко увеличивается неспецифическая сорбция, появляется способность кремнезема к слабой хемосорбции и каталитическая активность в реакции межмолекулярной дегидратации по отношению к спиртам.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, силохром, наночастицы серебра, сорбционные свойства, теплота сорбции.

The Method of a gas chromatography studies influence of an impurity of metal silver on sorption hydrocarbons and water on silochrom. It is shown, that with drawing on a surface silochrom a small amount of silver sharply increases nonspecific sorption, there is an ability silochrom to weak chemisorption and catalytic activity in reaction intermolecular dehydrotation in relation to spirits.

**Key words:** a gas chromatography, silochrom, nanoparticles of silver, sorption properties, heat of sorption.

### Введение

В связи с бурным развитием нанохимии и появлением большого количества новых композитных материалов возросла потребность в методах, позволяющих изучать природу и топографию активных центров неоднородной поверхности. Авторами предложена газохроматографическая методика [1] определения изостерических хроматографических характеристик сорбции низкомолекулярных сорбатов – молекулярных зондов, которые можно использовать для описания неоднородности поверхности сорбента, особенностей его структуры, механизма сорбции.

В работе с помощью такой методики изучали, как меняются сорбционные свойства кремнезема с нанесением на его поверхность незначительного количества примеси серебра и сделана попытка количественной оценки неоднородности материала такого рода.

## Эксперимент

Для приготовления импрегнированного серебром образца кремнезема С-120-Ag в качестве исходного использовали крупнопористый силохром С-120. Характеристики этого кремнезема: поверхность – 120 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 20-30 нм, грануляция – 0,16-0,20 мм [2]. Образец силохрома помещали в круглодонную колбу и при непрерывном встряхивании прикапывали водно-спиртовой 10% раствор нитрата серебра до того момента, когда зерна силохрома начали прилипать к стенкам колбы. Этот момент означает достижение полного заполнения пор силохрома раствором. Далее образец высушивали на воздухе при 120-140<sup>0</sup>С и прокаливали при 450<sup>0</sup>С в течение 3-х часов для разложения нитрата до металлического серебра. Массовое содержание серебра в силохроме - 8% мас. Силохром С-120 также был прокален при 450<sup>0</sup>С на воздухе.

Диаметр частиц металлического серебра по данным рентгенографии - 14 нм. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Со-излучении, расчет размеров частиц основан на анализе формы дифракционных линий. При расчете использовали формулу Селякова-Шеррера:  $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$ , где:  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  - интегральная ширина линии,  $\theta$  - угол Вульфа – Брегга.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД, с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий, расход гелия 30 мл/мин, ток моста детектора – 100 Ма. Опыты проводили при 99, 120, 140 и 164<sup>0</sup>С. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение 2 час. Опыты на обоих образцах вели параллельно, размеры колонок и масса образцов в них приблизительно одинаковы.

При выборе сорбатов - молекулярных зондов учитывали, что при 450<sup>0</sup>С гидроксильный покров кремнезема частично удаляется, и поверхность такого образца состоит из гидрофобных участков и остаточных гидроксильных групп. Поверхность импрегнированного металлом кремнезема содержит помимо этого частицы металлического серебра.

В качестве молекулярных зондов использованы органические соединения различных классов, способных к разным типам межмолекулярных взаимодействий, а, следовательно, способных индцировать активные центры разной природы. Это - *n*-алканы (*n*-гексан - *n*-нонан), алкены (*n*-октен-1), ароматические углеводороды (бензол), нормальные предельные одноатомные спирты (метанол, этанол, бутанол-1) и вода.

Для каждого сорбата в соответствии с [1] записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы размытых асимметричных пиков проводили плавную кривую *l*, которая является распределением: высота пика в максимуме, *h*, – время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа,  $\tau$ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки на этой кривой рассчитывали концентрацию сорбата в полимере *a*, и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе *p* и изостерическую величину удерживаемого объема *V* по формулам:  $a = b S_a / M g$ ,  $p = buhRT / Mw$ ,  $V = \tau w g$ , где  $S_a$  – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой *l* до этой точки, *b* – отклик детектора для сорбата при скорости диаграммной ленты *u*, *M* – молярная масса сорбата, *g* - масса полимера в колонке, *R* - универсальная газовая постоянная, *T* – температура опыта, *w* – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта.

Для описания сорбционных свойств материалов рассчитывали и анализировали следующие зависимости:  $h-\tau$ ,  $V(a, \text{мкмоль/г})$ ,  $V(a, \text{мкг/г})$ ,  $\ln V(n)$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомолога, для фиксированных значений  $a$ , наклон этой линейной зависимости  $\partial \ln V / \partial n$ .

## Результаты и обсуждение

Введение незначительного количества серебра в кремнезем резко меняет его сорбционные свойства. Для С-120-Ag элюативные кривые большинства сорбатов были размыты и асимметричны в значительно большей мере, чем для С-120, и нителовые, ни фронтальные ветви практически не совпадали.

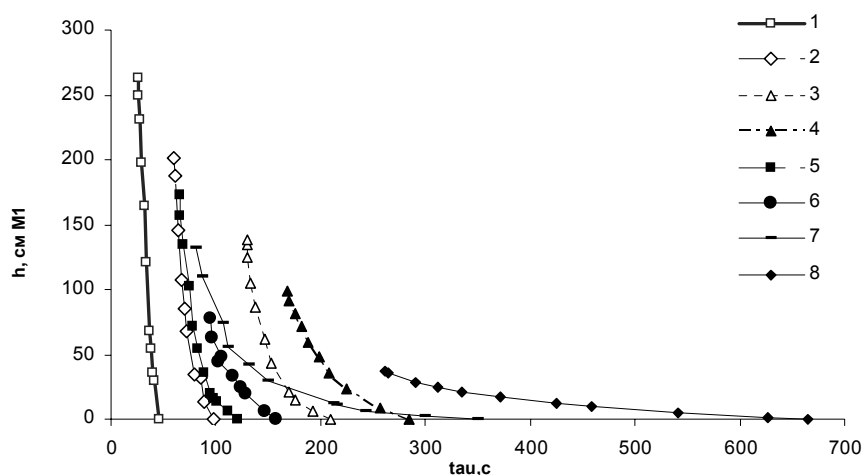


Рис. 1. Зависимость  $h-\tau$   $n$ -гексана (1),  $n$ -гептана (2),  $n$ -октана (3),  $n$ -октена (4), бензола (5), воды (6), метанола (7), этанола (8) для образца С-120-Ag при 99°C

Также изменилась последовательность выхода из колонки молекулярных зондов. Для силохрома С-120 порядок выхода сорбатов следующий:  $n$ -гексан –  $n$ -гептан – бензол –  $n$ -октан –  $n$ -нонан – метанол – этанол – вода. Для образца С-120-Ag (использованы  $\tau$ , соответствующие  $h \sim 50$  см) эти сорбаты выходили в следующей последовательности:  $n$ -гексан –  $n$ -гептан – бензол – вода – метанол –  $n$ -октан –  $n$ -октен-1 – этанол.

С нанесением серебра на кремнезем очень сильно увеличилась сорбционная активность по отношению к  $n$ -алканам. Так,  $\tau n$  – гексана на исходном кремнеземе при 120°C составило  $\sim 8$ с, а для С-120-Ag было уже около минуты.

$n$ -Алканы способны удерживаться только за счет неспецифических дисперсионных сил, и удаление гидроксильного покрова при прокаливании на сорбции этих углеводородов сказывается незначительно [напр.3].

Резкое увеличение удерживания  $n$ -алканов при импрегнировании кремнезема серебром может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Изостерические величины удерживаемого объема  $n$ -алканов  $V$  имеют наибольшие значения при  $a \rightarrow 0$  за счет сорбции на наиболее активных центрах. Далее с заполнением, в небольшом интервале они очень быстро начинают падать (рис.2) с включением в процесс сорбции менее активных центров. Наиболее сильное падение имеет место до концентрации сорбата в сорбенте  $\sim 1500-2000$  мкг/г. Затем падение кривой  $V(a)$

начинает замедляться, это может быть связано с усилением взаимодействия сорбат-сорбат в сорбционном слое.

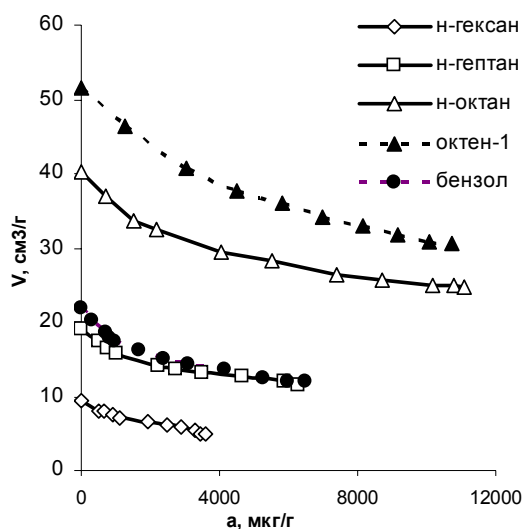


Рис. 2 Зависимость  $V(a)$  углеводородов на кремнеземе C-120-Ag при 99°C

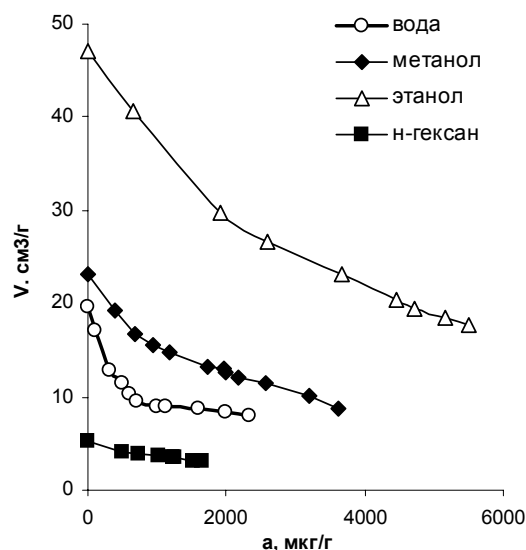


Рис. 3. Зависимость  $V(a)$  воды, спиртов и n-гексана на кремнеземе C-120-Ag при 120°C

Зависимость  $\ln V(n)$  *n*-алканов (рис.4)  $C_6$ - $C_9$  линейна во всем интервале заполнений для всех температур опыта с коэффициентом корреляции  $R \rightarrow 1$ . Это означает, что гомологи этого ряда сорбируются по одному механизму. Величина  $\frac{\partial \ln V}{\partial n}$  (наклон прямых  $\ln V(n)$ ) соответствует вкладу теплоты сорбции на гомологическую разность. Как видно из рис.5 величина этого вклада с заполнением сорбента сорбатом растет очень быстро, следовательно, очень быстро начинает проявляться взаимодействие между молекулами сорбата в сорбционном слое. Это возможно, если молекулы *n*-алканов заполняют поверхность кремнезема с примесью серебра неравномерно, образуя в местах первичной сорбции на микрочастицах металла локально сосредоточенные многослойные кластеры. На образование полислоев указывает повторный резкий подъем кривой  $\frac{\partial \ln V}{\partial n}$ . Поэтому понятие "величина монослоя", которую часто отождествляют с величиной поверхности адсорбента, применительно к таким системам весьма условно.

Ароматические углеводороды помимо неспецифических дисперсионных взаимодействий с поверхностью сорбента, несущего гидроксильные группы, способны к специфическим, которыми являются взаимодействия  $\pi$ -электронов ароматического ядра с группами -ОН. Поэтому ароматические углеводороды, в частности бензол, сорбируются на гидрофильных кремнеземах значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Удаление части гидроксильного покрова кремнезема прокаливанием при 450°C значительно снижает удерживание бензола, и на силохроме C-120 бензол сорбируется на уровне *n*-гексана. Однако образец C-120-Ag, несмотря на значительную степень дегидроксилирования поверхности, проявляет высокую специфичность, и  $V(a)$  бензола на этом силохроме лежит значительно выше  $V(a)$  *n*-гексана (рис.2). Это не может быть объяснено только сорбцией бензола на остаточных -ОН группах этого образца. Следует допустить, что ароматические углеводороды могут сорбироваться и на металлическом серебре.

Такая же закономерность имеет место и для *n*-октана-1 (рис.2). Специфическими взаимодействиями в данном случае могут быть кратковременные донорно-акцепторные связи, которые могут образовывать  $\pi$ -электроны этих сорбатов с атомами серебра, так называемая "слабая хемосорбция" [4].

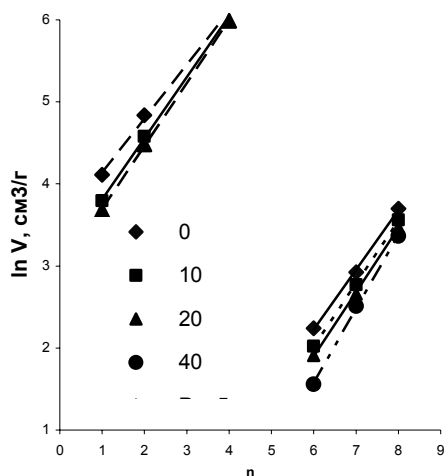


Рис.4. Зависимость  $\ln V(n)$  для нормальных одноатомных спиртов (а) и *n*-алканов (б) на кремнеземе С-120-Аg для концентраций сорбата  $a=0, 10, 20$  и  $40$  мкмоль/г при  $99^{\circ}\text{C}$ .

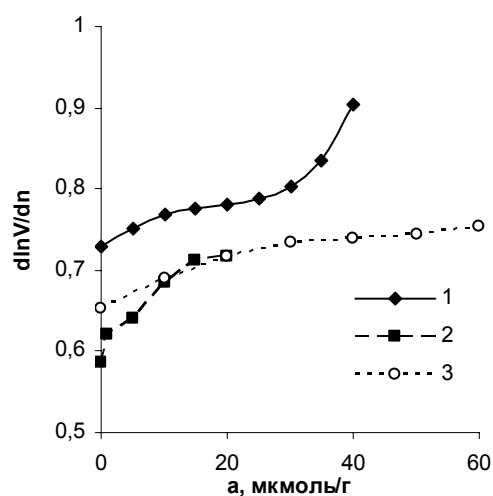


Рис.5. Зависимость  $\ln V(n)$  для *n*-алканов и спиртов при  $99^{\circ}\text{C}$  (1,3) и *n*-алканов при  $120^{\circ}\text{C}$  (2).

Необходимо отметить, что ход кривой  $V(a)$  бензола и *n*-октана-1 был аналогичен таковому для *n*-алканов.

Вода и спирты на гидрофильных кремнеземах, как известно, сорбируются особенно сильно за счет водородных связей с гидроксильными группами, причем даже на частично дегидроксилированной поверхности они могут хемосорбироваться, восстанавливая гидроксильный покров или модифицируя поверхность алкильными радикалами. На образце частично гидроксильной поверхности силикохрома С-120 сорбция спиртов оставалась значительной и более сильной, чем сорбция *n*-алканов, а вода не выходила из колонки.

С нанесением серебра на кремнезем удерживание первичных одноатомных спиртов по сравнению с *n*-алканами, напротив, уменьшилось. Необходимо отметить, что элюативные кривые спиртов на серебряном образце были более асимметричны и размыты, чем элюативные кривые углеводородов. Значительное падение удерживания этих специфически сорбирующихся молекулярных зондов можно объяснить не только удалением при прокаливании при  $450^{\circ}\text{C}$  части гидроксильных групп, но и тем, что наночастицы серебра заместили часть гидрофильной поверхности.

Зависимость  $\ln V(n)$  гомологов метанол – бутанол-1 линейна во всем интервале заполнения для всех температур опыта с коэффициентом корреляции  $R$  очень близким к 1 (рис.4), что указывает на единый механизм сорбции спиртов на модифицированном образце. Также как и для *n*-алканов, величина  $\frac{d \ln V}{dn}$ , соответствующая вкладу теплоты сорбции на гомологическую разность, быстро увеличивается с заполнением, следовательно, спирты также заполняют поверхность сорбента участками, но сорбируются они на остаточных гидроксильных группах.

Наиболее важным следствием нанесения серебра на кремнезем явилось то, что модифицированные образцы проявили по отношению к спиртам каталитическую активность в реакции межмолекулярной дегидратации, поэтому следует допустить возможность сорбции спиртов и на металлическом серебре.

Особенно заметно нанесение на поверхность кремнезема микрочастиц серебра сказалось на сорбции воды. Молекулы воды, обладая малой поляризуемостью ( $\alpha = 1,60 \text{ \AA}^3$ ) и значительным дипольным моментом ( $\mu = 1,84 \text{ D}$ ), являются хорошим индикатором гидроксильных групп. Если на гидроксильном и частично дегидроксилированном кремнеземе вода сорбируется необратимо, или сорбируется сильнее спиртов, то на силихроме С-120-Аg вода удерживается слабее метанола, и элюативная кривая воды размыта мало и слабо асимметрична. Это указывает не только на значительное снижение концентрации – ОН групп при импрегнировании, но и на то, что остаточные гидрофильные участки энергетически более однородны. Очевидно, что микрочастицы металла при нанесении на сорбент располагаются в местах повышенного адсорбционного потенциала. Такими местами могут быть микропоры, места контакта глобул кремнезема, микродефекты структуры.

Излом в зависимости  $V(a)$  для воды (рис.3), соответствующий проявлению межмолекулярного притяжения между молекулами воды в сорбционном слое, также появляется уже при малых заполнениях поверхности сорбента.

Для количественной оценки неоднородности сорбента было целесообразно представить изостерические величины удерживаемого объема молекулярных зондов как функцию величины поверхности  $S$ , которую они занимают. При этом использовали следующие величины «посадочной площадки» молекулы на поверхности сорбента: воды –  $10,6$ , *n*-гексана –  $51$  и бензола –  $40 \text{ \AA}^2$  [5].

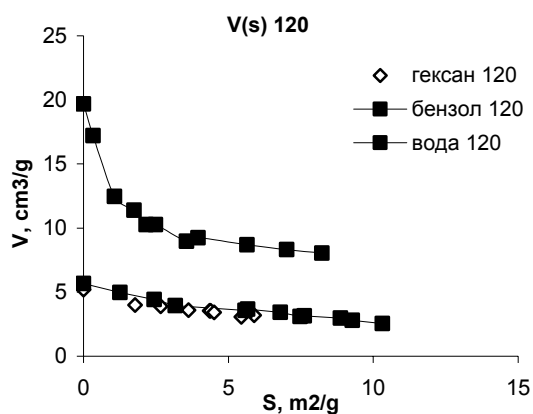


Рис.6. Зависимость  $V(a)$  *n*-гексана, бензола и воды для образца С-120-Аg при  $120^\circ\text{C}$

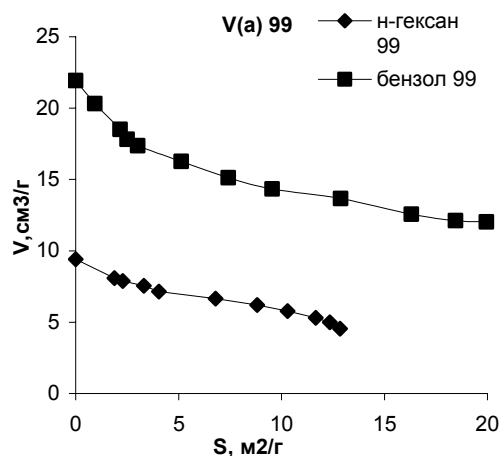


Рис.7. Зависимость  $V(a)$  *n*-гексана и бензола для образца С-120-Аg при  $99^\circ\text{C}$

Как видно из рис. 6 и 7, места первичной сорбции воды занимают незначительную часть поверхности,  $2-3 \text{ м}^2/\text{г}$ , то есть около одного процента от значения поверхности исходного образца, определенной по низкотемпературной адсорбции азота [2]. Часть поверхности, на которой преимущественно сорбируются углеводороды, значительно больше, и она по отношению к этим сорбатам более однородна.

## Заключение

Нанесение небольшого количества металлического серебра на поверхность кремнезема значительно увеличивает неспецифическую сорбцию, кремнезем слабее сорбирует воду и полярные вещества, при этом сильно увеличивается его сорбционная активность по отношению к предельным углеводородам.

Изменяется природа специфики сорбента: если специфичность силохромов состоит в способности образовывать водородные связи между гидроксильными группами поверхности и полярными спиртами и водой, то силохром, несущий на своей поверхности металлическое серебро, способен сорбировать вещества с  $\pi$ -связью за счет образования с серебром слабых ковалентных связей по донорно-акцепторному типу.

Заполнение неоднородной поверхности происходит неравномерно, на отдельных участках, с образованием изолированных многослойных кластеров в местах первичной сорбции на наиболее активных для данного молекулярного зонда центрах. Поэтому такие характеристики сорбента, как величина поверхности, степень ее заполнения сорбатом необходимо относить только к определенному молекулярному зонду.

## Список литературы

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Высокомолекулярные соединения. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443. "Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии".
2. А.А.Лурье. Хроматографические материалы. М. Химия. 1978. С.75.
3. А.В.Киселев. //Журн. Физ. Химии. 1961. Т.35. №2. С.233-257. "Энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел".
4. Межфазовая граница газ-твердое тело. "Мир". М. 1970. С.150.
5. И.Ю.Бабкин, А.В.Киселев. //Журн. физ. химии. 1962. Т.36. №12. С.2448-2456. "Адсорбция и теплота адсорбции на триметил-силированной поверхности аэросила".

**Котельникова Татьяна Александровна** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, тел. (095) 529-51-29,

**Кузнецов Борис Васильевич** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

**Муравьева Галина Петровна** - к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

**Kotelnikova Tatyana A.** - the senior scientific employee, faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov.

**Kuznezov Boris V.** - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov

**Muraveva Galina P.** - the senior scientific employee faculty physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V. Lomonosov.