



УДК 541.64

Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии

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

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

Поступила в редакцию 21.06.2011 г.

Аннотация

Методом нелинейной газовой хроматографии показано, что модифицирование гидрофобного активированного угля наночастицами серебра изменяет структуру пор и химию поверхности углеродной матрицы. Гидрофильность поверхности, сорбция воды и спиртов при этом увеличиваются.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбция, микрочастицы серебра, активированный уголь

By method of the nonlinear gas chromatography it is shown that modification of the hydrophobic activated carbon with silver micro particles changes the porous structure and chemical state of surface. The hydrophilic properties of the carbon sorbent and the sorption of water and alcohols increase.

Key words: gas chromatography, sorption, silver micro particles, activated carbon sorbent

Введение

Для создания композитных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами необходимы как можно более детальные сведения о тех изменениях в свойствах компонентов, которые вызывает соединение последних в композит. Объектом исследования были широко используемые для очистки питьевой воды активированные угли, полученные из скорлупы кокосовых орехов*, исходный и импрегнированный серебром. Модифицирование угля серебром применяют для придания ему бактерицидных свойств.

В работе с помощью предложенного авторами [1] варианта нелинейной обращенной газовой хроматографии изучены сорбционные свойства этих углеродных сорбентов. Сравнительные измерения характеристик сорбции воды и органических веществ дали возможность сделать оценку такой важной эксплуатационной характеристики углей как гидрофильность. Гидрофильность углеродного сорбента обусловлена наличием на его поверхности кислородсодержащих кислотных функциональных групп. Это придает углеродному сорбенту способность смачиваться, что является обязательным условием возможности использования сорбентов для очистки воды, так как удаление из воды вредных примесей происходит за счет сорбции растворенных в ней веществ. Кроме

того, очистка воды от тяжелых металлов происходит в процессе ионного обмена катионов металлов с водородом кислотных групп.

Использованная в работе газохроматографическая методика позволила проследить, каким образом нанесение микрочастиц серебра влияет на углеродную матрицу, на ее структуру и природу сорбционных центров, и как меняются сорбционные свойства всей системы в целом.

Эксперимент

Заявленные в сертификате структурные характеристики исходного (АУ) и модифицированного серебром (АУ-Ag) определены в лабораториях *SUTCLIFFE SPEAKMAN CFRBONS LTD.* Для обоих образцов они практически одинаковы: удельная поверхность $S_{уд} \sim 1050 \text{ м}^2/\text{г}$, из них на макропоры (диаметр $d > 100 \text{ нм}$) приходится $0,5\text{-}2 \text{ м}^2/\text{г}$, на мезопоры, (d от 5 до 50 нм) приходится до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и основная часть поверхности приходится на микропоры ($d \leq 2 \text{ нм}$). Общий объем микропор составляет $0,25\text{-}0,6$, мезопор - $0,02\text{-}2$, и макропор $0,2\text{-}0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Суммарный рабочий объем пор v углей дополнительно определяли пропиткой водой [2]. Для этого навеску сорбента помещали в круглодонную колбу и при непрерывном встряхивании прикапывали воду до начала смачивания поверхности гранул, когда гранулы начинали прилипать к стенкам колбы. Значения v , определенные таким образом, несколько отличны от заявленных и составляют для АУ – $0,56$ и для АУ-Ag – $0,47 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для определения рН водной вытяжки порцию угля заливали двукратным объемом дистиллированной воды и выдерживали 30 мин. Значение рН водной вытяжки из АУ соответствовало техническому требованию, 6-8, а рН из АУ-Ag превысило норму и составило 8,6. Это позволило предположить, что значительная часть серебра в образце АУ-Ag в его исходном состоянии находится в виде оксида, который при контакте с водой гидролизует и придает воде щелочную реакцию. Оксиды серебра разлагаются на металлическое серебро и кислород выше 100°C [3], поэтому при анализе полученных результатов обоснованно считали, что в условиях хроматографического опыта в температурном интервале $120\text{-}190^\circ\text{C}$ образец АУ-Ag содержал серебро в элементарной форме.

Диаметр частиц металлического серебра по данным рентгенографии – 20 нм . Рентгенографические измерения 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: λ – длина волны рентгеновского излучения, β – интегральная ширина линии, θ – угол Вульфа – Брэгга.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности, колонки стальные U-образные размером $500 \times 3 \text{ мм}$. Для заполнения колонок отсеивали фракции углей с размером гранул $0,25\text{-}0,5 \text{ мм}$. Условия опыта: газ-носитель – гелий, расход гелия $20\text{-}60 \text{ мл/мин}$, ток моста – 100 ма , температура опыта – $100, 120, 140, 160, 180$ и 190°C . Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газ-носителя при температуре опыта в течение не менее 3 час. Опыты проводили параллельно на обоих образцах с приблизительно одинаковой массой наполнителя, что позволило при обсуждении результатов сопоставлять некоторые данные, взятые непосредственно из опыта.

Использованная в работе газо-хроматографическая методика [1] позволяет получать изостерические, то есть отнесенные к определенной степени заполнения сорбента сорбатом, хроматографические характеристики удерживания тестовых низкомолекулярных веществ – молекулярных зондов, дающих характерный хроматографический отклик на сорбционные центры определенной природы. Изостерические величины удерживания таких зондов дают возможность составить представление о химической и геометрической природе неоднородного сорбента.

В качестве тестовых веществ использовали воду, метанол, этанол и н.гексан. Структурные характеристики молекул этих веществ представлены в Табл.1. Вода, молекулы которой при малой поляризуемости обладают наибольшей полярностью, является идеальным тестом на полярные сорбционные центры. Спирты, из-за большей поляризуемости, проявляют более значительные неспецифические силы сорбции. Неполярные н.алканы способны только к неспецифической сорбции, и поэтому наиболее индифферентны к природе сорбционного центра [4].

Таблица 1. Характеристики сорбатов – молекулярных зондов: значения молярной массы M , температуры кипения $t_{\text{кип}}$, дипольного момента μ^{20} , средней молекулярной поляризуемости α , площади, занимаемой молекулой в сорбционном слое, ω [5]

Молекулярный зонд	M , г/моль	$t_{\text{кип}}$, °C	μ^{20} , D	α , Å ³	ω , Å ²
<i>н.гексан</i>	86	68.74	0	11.9	51
<i>вода</i>	18	100	1.84	1.62	10.6
<i>метанол</i>	32	64.5	1.7	4.3	18
<i>этанол</i>	46	78.4	1.68	5.6	23.1

Из элюативных кривых молекулярных зондов согласно [1] рассчитывали изотермы сорбции $a(p)$, $a(p/p_s)$ где a – концентрация сорбата в сорбенте, p – соответствующее этой концентрации давление пара вещества в газовой фазе, p_s – давление насыщенного пара сорбата при температуре опыта [6]. Для расчета p_s использовали уравнение Антуана [7]. Из построенных для фиксированных значений a изостер $\ln p(1/T)$, где T – температура опыта, рассчитывали изостерическую теплоту сорбции $Q_{is}(a)$, а из зависимости $\ln p_s(1/T)$ -- теплоту конденсации L молекулярного зонда в рабочем температурном интервале. Как наиболее информативные анализировали зависимости изостерической величины удерживаемого объема от концентрации вещества в сорбенте, $V(a)$.

Обязательным условием достоверности хроматографических характеристик удерживания является их соответствие равновесной области процесса, на что указывает их независимость от расхода газа-носителя. Для всех тестовых веществ в достаточно широком интервале значений расхода газа-носителя – гелия, 20- 60 см³/мин, имело место хорошее совпадение изотерм и кривых $V(a)$. На рис.1 и 2 в качестве примера приведены данные для воды и метанола на АУ при 120⁰С.

Обсуждение результатов

Молекулярные зонды из колонки, как с исходным углеродным сорбентом АУ, так и с импрегнированным серебром АУ-Ag, элюируют в порядке увеличения поляризуемости α . Элюативные кривые всех сорбатов размыты и асимметричны с растянутой ветвью десорбции, и положение максимума пика зависит от объема пробы. Спирты удерживаются значительно сильнее воды, а н.гексан в рабочем

интервале температур (100-250) из колонки не вымывается. Изотермы спиртов и кривые $V(a)$ располагаются гораздо выше таковых для воды (рис.3и4): сорбционная емкость и удерживание метанола и этанола, средняя молекулярная поляризуемость которых больше α для воды в 2-3 раза, превышают значения соответствующих характеристик для воды в 5-10 раз. Таким образом, образцы АУ и АУ-Ag в условиях хроматографического опыта проявляют себя как гидрофобные сорбенты с очень высоким неспецифическим сорбционным потенциалом и с химической и геометрической неоднородностью сорбционного поля высокой степени.

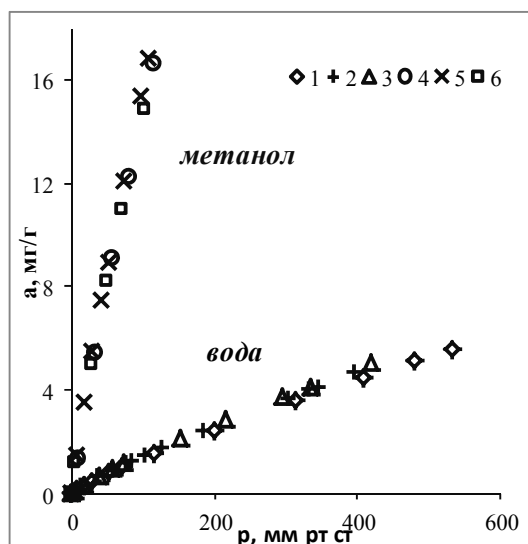


Рис. 1. Изотермы сорбции воды (1,2,3) и метанола (4,5,6) на АУ при 120°С для расхода газа-носителя 20(1,4), 40(2,5) и 60 см³/мин(3,6)

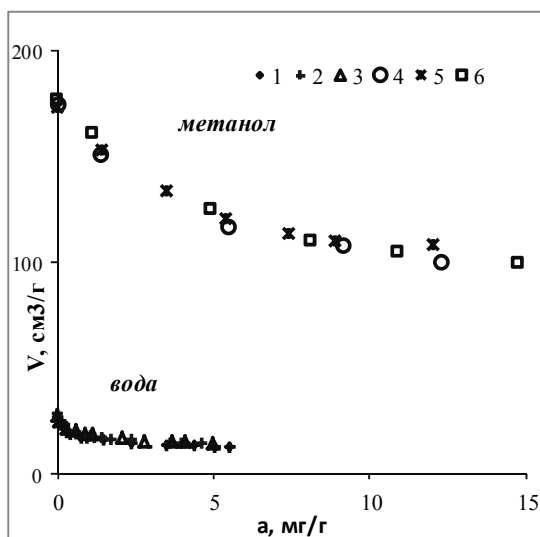


Рис. 2. Зависимость $V(a)$ для воды (1,2,3) и метанола (4,5,6) на АУ при 120°С для расхода газа-носителя 20(1,4), 40(2,5) и 60 см³/мин(3,6)

Активированные угли — неоднородно пористые сорбенты, в которых значительная часть сорбционного объема приходится на микропоры [8]. В структуре АУ имеют место аморфные участки и кристаллиты, основной элемент сорбционного поля — это базисная грань графита. На этих участках возможна только физическая адсорбция за счет неспецифических дисперсионных сил, определяемых поляризуемостью α . В [4] показано, что при сорбции на проводниках, металлах, углероде, в неполярных молекулах возникают большие наведенные дипольные моменты за счет поляризации молекул сорбата полем двойного электрического слоя. Таким образом, на углях помимо неспецифических дисперсионных сил проявляются также неспецифические электростатические индукционные силы, величину которых также определяет α , причем электростатический вклад может быть основным. Все эти факторы объясняют наблюдаемое в опыте проявление столь сильной неспецифической сорбции.

При этом образец АУ как активированный обработкой водяным паром несёт на своей поверхности различные полярные функциональные группы. С кислотными центрами углей полярные сорбаты могут образовывать специфические водородные связи, определяемые величиной дипольного момента μ . Кроме того при рассмотрении сорбции молекул с постоянным диполем на проводниках, которым является углерод, нельзя игнорировать возможность проявления дополнительных ориентационных сил.

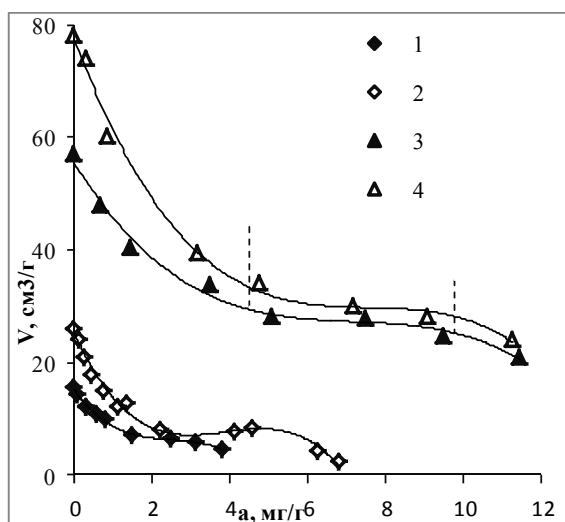


Рис. 3. Зависимость $V(a)$ для воды (1и2) при 140°C и метанола при 160°C (3и4) на образцах АУ (1и3) и АУ-Ag (2и4)

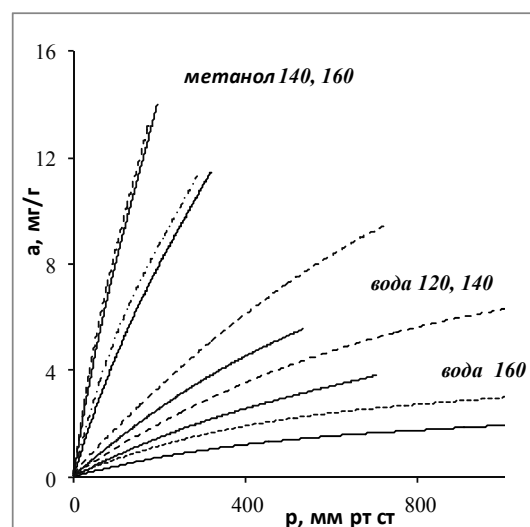


Рис. 4. Изотермы сорбции $a(p)$ воды при 120, 140 и 160°C и метанола при 140 и 160°C на образцах АУ (сплошные линии) и АУ-Ag (пунктирные линии)

Очевидно, что на сорбентах такой степени неоднородности как угли, в зависимости от места локализации молекулы сорбата на поверхности одновременно могут быть реализованы различные модели сорбции. В любом случае процесс начинается с образования сорбционного комплекса между молекулой сорбата и первичным сорбционным центром поверхности.

Анализ зависимости $V(a)$ позволяет составить представление о порядке, механизме сорбции молекулярного зонда.

Кривые $V(a)$ для воды и спиртов при всех температурах опыта имеют сходный характер и с хорошим приближением описываются полиномом третьей степени. Их условно можно разбить на три области, соответствующие этапам заполнения сорбента сорбатом, (на рис.3 в качестве примера они выделены вертикальным пунктиром для метанола на АУ-Ag).

Вода сорбируется главным образом за счет водородных связей с кислотными сорбционными центрами. В начальной области, области малых заполнений, значения изостерических величин удерживаемого объема V воды на АУ (рис.3, кривая 1) наиболее значительны и соответствуют адсорбции на наиболее активных центрах. Это, прежде всего, центры в тонких порах, когда молекула сорбата может образовывать сорбционный комплекс одновременно с несколькими поверхностными центрами. Кроме того, возможно проникновение молекул воды в межрешеточное пространство угля, адсорбция на краевых дефектах графитоподобных слоев на краях кристаллитов. Надо также учитывать, что при малых заполнениях сорбента сорбатом a выполняется энергетически более выгодная ориентация молекул сорбата относительно сорбционного центра. Этому этапу сорбции воды на АУ соответствуют самые высокие значения Q_{is} (рис.5), значительно превышающие теплоту конденсации, которая для воды чуть выше энергии двух водородных связей [4]. С увеличением a в процесс сорбции вступают менее активные центры и наблюдается быстрое падение значений V . Для воды на АУ при этом значения теплоты сорбции падают ниже L (рис.3 кривая 1).

В средней области $V(a)$ с ростом заполнения поверхности сорбента сорбатом падение V замедляется, а в некоторых случаях наблюдается даже некоторый подъем, так как начинают проявляться силы притяжения между молекулами сорбата в сорбционном слое, и к энергии взаимодействия сорбент-сорбат добавляется энергия взаимодействия сорбат-сорбат. При этом с увеличением количества молекул в сорбционном слое теплота сорбции начинает быстро расти. Это происходит задолго до заполнения молекулами сорбата всей поверхности сорбента, величина которой определена по низкотемпературной адсорбции азота, а, следовательно, неоднородная поверхность угля заполняется молекулами сорбата не равномерно, а отдельными участками, с образованием изолированных кластеров. Кроме того, можно считать, что в этом интервале a сорбция происходит на адсорбционных центрах близких по энергии.

Значения Q_{is} воды на АУ в этом интервале быстро растут и скоро превышают теплоту конденсации (рис.5).

Затем скорость падения V опять увеличивается, так как начинается формирование многослойного кластера. Для микро- и мезоразмерных пор процесс полимолекулярной сорбции описывает модель объемного заполнения. При объемном заполнении микропор происходит уменьшение площади сорбирующей поверхности – удерживание падает. Если кластер представляет собой многослойную каплю, то удерживание уменьшается и за счет того, что над выпуклой поверхностью давление пара меньше. Также надо учитывать, что характерные для углеродных сорбентов высокие неспецифические дисперсионные и индукционные электростатические силы взаимодействия сорбент-сорбат действуют главным образом в пределах первого слоя.

Завершению образования первого слоя и началу образования многослойного кластера или объемного заполнения микропоры, то есть изменению механизма сорбции, соответствует точка перегиба на кривой $V(a)$, которую определяли по равенству нулю второй производной полинома, описывающего эту зависимость. Соответствующую этой точке концентрацию сорбата в сорбенте рассматривали как концентрацию первичных адсорбционных центров a_m , эту величину в других моделях сорбции (БЭТ, Ленгмюр и т.д.) рассматривают как монослой. Эта степень наполнения углей водой достигается при p/p_s до $\sim 0,2$. Величина a_m воды использована для количественной оценки гидрофильности углеродных сорбентов (таб.2).

Таблица 2. Концентрация первичных сорбционных центров a_m , мкмоль/г для воды и метанола на образцах АУ и АУ-Ag.

Сорбат-сорбент	a_m , мкмоль/г 120°C	a_m , мкмоль/г 140°C	a_m , мкмоль/г 160°C
Вода-АУ	180	150	70
Вода-АУ-Ag	300	220	130
CH ₃ OH-АУ	400	280	230
CH ₃ OH-АУ-Ag	420	280	230

Изотермы сорбции воды на АУ для малых a выпуклы к оси концентраций (рис.1и4), что указывает на достаточно высокое сродство природы сорбата и сорбента и нетипично для сорбции полярного сорбата на гидрофобной поверхности. Это обстоятельство также подтверждает наличие на поверхности углеродного сорбента полярных гидрофильных сорбционных центров. Такую форму изотерм наблюдали в [9] для сорбции воды на ультрамикропорах активированных углей,

которые могут быть местом особенно высокого сорбционного потенциала. Сорбционная емкость углей по отношению к воде и спиртам с увеличением температуры падает (рис. 4), что возможно, когда реализуется механизм физической адсорбции.

Изотермы и кривые $V(a)$ для метанола и этанола имеют тот же вид, что и для воды (рис. 1-4), что позволяет допустить тот же порядок заполнения углей спиртами. Значительное превышение сорбционной емкости и удерживания спиртов на АУ по сравнению с водой (рис.1-4) и превышение сорбции этанола по сравнению с метанолом (рис.6) обусловлено тем, что для этих сорбатов вклад неспецифических дисперсионных и электростатических индуктивных сил во взаимодействие с АУ является основным за счет большей поляризуемости. Концентрация первичных сорбционных центров, на которых сорбируется метанол, почти вдвое превышает a_m для воды, очевидно, что спирт сорбируется не только на тех полярных первичных сорбционных центрах, на которых сорбируется вода. Значения изостерической теплоты сорбции Q_{is} метанола и этанола на АУ выше теплоты конденсации и Q_{is} воды практически во всем интервале заполнений за счет очень высокого суммарного потенциала неспецифических сил и быстро увеличиваются с заполнением за счет взаимодействия молекул в сорбционном слое.

С появлением на поверхности углеродного сорбента частиц металла следовало ожидать увеличения неоднородности сорбционного поля угольного сорбента и более сильного проявления неспецифических сил сорбции. Однако, в первую очередь модификация серебром сказывается на сорбции воды: изотермы сорбции и кривые $V(a)$ для воды на АУ-Ag имеют тот же характер, что и для исходного образца, но располагаются выше (рис.1-4), то есть увеличиваются и удерживание и сорбционная емкость по воде, а концентрация кислотных полярных центров, на которых преимущественно сорбируется вода, увеличивается в 1,5 – 2 раза (табл. 2). Увеличение гидрофильности углеродного сорбента связано с появлением при модифицировании новых кислотных центров за счет окислительного действия на угольную матрицу катионов металла или кислорода, выделяющегося при разложении оксида серебра. Известно, что такими центрами может быть угольная кислота $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом механизм сорбции и порядок заполнения образца АУ-Ag водой и спиртами остается таким же как и на образце АУ (рис.3 и 6).

На сорбции менее полярных метанола и этанола модифицирование серебром углеродного сорбента сказывается значительно меньше. Кривые $a(p)$ и $V(a)$ для спиртов на АУ-Ag располагаются несколько выше таковых для АУ или совпадают с ними. Суммарная концентрация первичных сорбционных центров для исходного АУ и для модифицированного АУ-Ag также очень близки или совпадают, поскольку природа сил сорбции на углероде и на серебре, как на проводниках, сходна.

Необходимо также отметить, что нанесение серебра на угольный сорбент приводит, как указано выше, к некоторому уменьшению суммарного объема пор, на ~15%, так как частицы модифицирующего компонента по-видимому часть пор экранируют. Теплоты сорбции воды и метанола на модифицированном образце особенно в области малых заполнений меньше Q_{is} на исходном угле (рис.5). Очевидно, что при нанесении на поверхность активированного угля серебра или его соединение располагается в месте повышенного сорбционного потенциала, в том числе в тонких порах, то есть модифицирование приводит к большей энергетической и структурной однородности АУ.

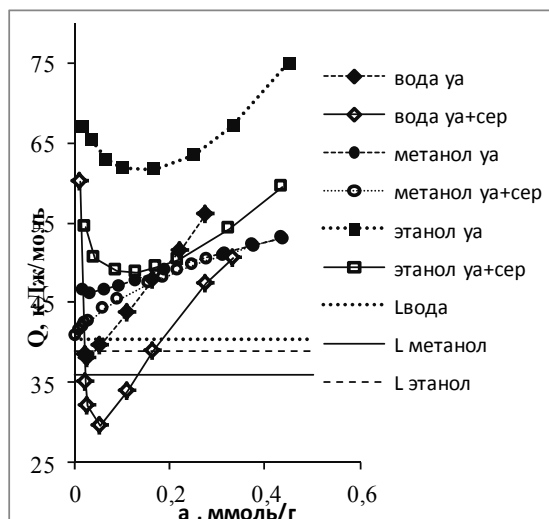


Рис.5. Зависимость $Q(a)$ для воды и метанола на образцах АУ и АУ-Ag, значения теплоты конденсации L воды и метанола

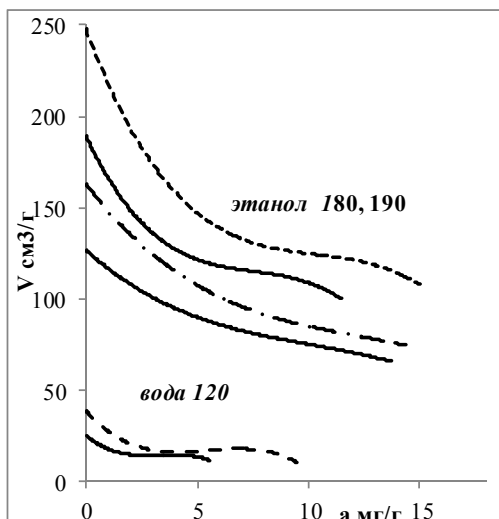


Рис.6. Зависимость $V(a)$ для этанола при 180 и 190°C и воды при 120°C на АУ (сплошные линии) и АУ-Ag (пунктирные линии)

Заключение

Таким образом, анализ изостерических величин сорбции воды и спиртов позволил установить, что присутствие микрочастиц серебра на поверхности углеродного сорбента мало влияет на его сорбционные свойства, так как природа сил, за счет которых молекулы веществ сорбируются серебром, такая как и для углеродной матрицы. Гораздо значительно и важнее те изменения в структуре и химии поверхности углеродной основы, которые вызывает модифицирование ее серебром. Установлено, что нанесение на поверхность угольного сорбента серебра приводит к увеличению его гидрофильности, что можно рассматривать как улучшение его эксплуатационных свойств как сорбента для очистки воды.

Для описания порядка заполнения угольного сорбента сорбатами разной природы и для количественной оценки его гидрофильности целесообразно использовать зависимость $V(a)$.

Авторы благодарят сотрудников фирмы «Барьер» за предоставление образцов углеродных сорбентов

Список литературы

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии// Высокомолекулярные соединения. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443.
2. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии// Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.1. С.147-153.
3. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С.323.
4. Грег С., Синг К.Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Под ред. ч.-к. АН СССР К.В.Чмутова. М.: Мир, 1970. С. 225.

5. McClellan R.L., Hamberger H.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surface.//J.Colloid Interface Sci. 1967. V.23. P.577-599.
6. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р.и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С.206.
7. Справочник химика. Л.: Химия, 1971,Т. 1.
8. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М. Химия, 1978. С.39.
9. Вартапетян Р.Ш.,Волощук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах// Успехи химии. 1995. Т.64. Вып.11. С.1055-1072.

Котельникова Татьяна Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Кузнецов Борис Васильевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Морева Анна Андреевна – младший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

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

Kotelnokova Tatyana A. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosova, Moscow, e-mail: takotelnikova@mail.ru

Kuznetsov Boris V. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow

Moreva Anna A. – the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow

Murav'eva Galina P. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V.Lomonosova, Moscow