

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛОХРОМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Д.Н. Хрящикова, С.Н. Ланин, **В.В. Смирнов***(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)*

Проведена иммобилизация серебра в виде наночастиц Ag^0 и Ag(I) на поверхности силохрома и аминсилохрома. Измерены кинетика адсорбции из водных растворов основного красителя – метиленового голубого (МГ), а также изотермы адсорбции алкина-фенилацетилена из октана. Рассмотрена зависимость констант скорости адсорбции МГ от условий иммобилизации и восстановления серебра. Показано, что силохром с иммобилизованным Ag(I) обладает очень высокой адсорбционной активностью в отношении фенилацетилена. Методом газовой хроматографии *n*-алканов и алкенов показано, что силохром, модифицированный Ag(I) , обладает высокой селективностью в отношении алкенов. Восстановление серебра на поверхности силохрома и комплексообразование ионов серебра с аминопропильными группами аминсилохрома приводят к значительному снижению селективности композитов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, кремнезем, адсорбция, газовая хроматография.

Наночастицы серебра и носители, модифицированные серебром, находят применение в электронике, спектроскопии, катализе, очистке воды, медицине, газовой хроматографии [1–4]. В данной работе исследованы адсорбционные и газохроматографические свойства композитов на основе наночастиц серебра, иммобилизованных на поверхности силохрома, и силохрома, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом. Исследованы композиты с иммобилизованными Ag(I) и Ag^0 .

Экспериментальная часть

Для иммобилизации серебра мы использовали силохром СХ-1 и аминсилохром с размером частиц 0,16–0,3 мкм. Аминилохром получен модифицированием силохрома СХ-1 γ -аминопропилтриэтоксисиланом из толуольного раствора [5]. Удельная поверхность силохрома, определенная методом термодесорбции азота, составляла 24 м²/г. Иммобилизацию амиачных комплексов серебра на силохроме СХ-1 проводили тремя способами: без восстановления серебра, с частичным восстановлением формальдегидом (молярное отношение формальдегида и нитрата серебра составляло 0,6:1) и с восстановлением в 10-кратном избытке формальдегида по отношению к нитрату серебра. Образцы промывали водой и высушивали при 120°C. Содержание серебра в образцах составляло 93 и 185 мкг/г или 3,9 и 7,8 мкг/м² соответственно.

Четвертый вариант иммобилизации серебра – сорбция азотнокислого серебра на силохроме, модифи-

цированном аминопропильными группами. Для этого использовали силохром, модифицированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом и содержащий 60 мкг/г (2,5 мкг/м²) аминогрупп. Содержание аминогрупп на поверхности аминилохрома определяли обратным титрованием 0,01 N раствором соляной кислоты. Содержание сорбционно-иммобилизованного на аминилохроме серебра определяли по изменению концентрации ионов серебра в растворе дитизионовым методом [6]. Оно составило 30 мкг/г (1,25 мкг/м²). Из соотношения содержания аминопропильных групп и ионов иммобилизованного серебра в сорбенте можно заключить, что сорбция происходила за счет образования на поверхности комплекса одного иона серебра с двумя аминопропильными группами модификатора. Исследована и восстановленная форма этого образца после обработки его формальдегидом и удаления с поверхности органических веществ прокаливанием при 600°C.

Проведено измерение кинетики адсорбции дифенилтиазинового красителя – метиленового синего из воды. Навески адсорбентов по 10 мг встряхивали в 5 мл раствора красителя в воде. Концентрацию красителя в растворе после адсорбции определяли на спектрофотометре при длине волны 600 нм.

Измерены изотермы адсорбции фенилацетилена из раствора в октане. Концентрацию фенилацетилена определяли по оптической плотности растворов при 245 нм.

Газохроматографические измерения проводили на хроматографе серии “Цвет 100” с пламенно-ионизаци-

онным детектором (стеклянные колонки размером 70×0,2 см). В качестве газа-носителя использовали азот. Скорость газа-носителя при измерении параметров хроматографического удерживания поддерживали постоянной около 30 мл/мин. Перед экспериментом адсорбент кондиционировали в хроматографической колонке в токе азота при 150°C в течение 20 ч. В качестве адсорбатов использовали углеводороды: *n*-алкены (C₆–C₈), *n*-алканы (C₆–C₈), циклогексан и циклогексен.

Для определения адсорбционных свойств сорбентов измеряли удельные удерживаемые объемы V_g для всех адсорбатов в области малых загрузок. Дифференциальное молярное изменение внутренней энергии адсорбции ($-\Delta U$), равное дифференциальной теплоте адсорбции (Q_v), определили по зависимости удельных удерживаемых объемов от температуры $\ln V_g = f(1/T)$. Селективность (α) поверхности изучаемых композитов к удерживанию олефинов оценивали по отношению величин V_g (*n*-алкен) / V_g (*n*-алкан) и V_g (циклогексен) / V_g (циклогексан) [7].

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены характеристики композитов и методы их получения.

Для оценки эффекта модифицирования поверхности силохрома наночастицами серебра была измерена кинетика адсорбции метиленового голубого из водных растворов на исходном силохроме (№ 1, табл. 1) и двух образцах, модифицированных серебром из аммиачных комплексов (№ 5 и № 6, табл. 1). Содержание серебра в этих образцах было одинаковым и составляло 187 мкэкв/г. При этом поверхностная концентрация серебра была довольно значительной – 7,8 мкэкв/м². В предельно гидроксированном кремнеземе содержится примерно такая же концентрация гидроксильных групп [8]. Один образец не содержал серебра. Во втором образце серебро было восстановлено частично в недостатке формальдегида. Молярное соотношение формальдегида и серебра составляло 0,6:1. В третьем образце серебро было полностью восстановлено в 10-кратном избытке формальдегида. Оба образца с серебром после восстановления приобретали желтую окраску, что свидетельствует о присутствии на поверхности силохрома наночастиц Ag⁰.

Кинетика адсорбции метиленового синего на этих трех образцах приведена на рис. 1. Видно, что наименьшая адсорбция наблюдается на исходном немодифицированном силохроме. Наибольшая же адсорб-

Таблица 1

Образцы композитов, методы их приготовления и содержание серебра.

Номер образца	Образец Ag(I)/CX-1 Ag ⁰ /CX-1(10)	Содержание серебра		Способ приготовления
		мг/г	мк·экв/м ²	
1	исходный CX-1	0	0	пропитка CX-1 аммиачным раствором AgNO ₃
2	Ag(I)/CX-1 (10)	10	93	пропитка CX-1 аммиачным раствором AgNO ₃
3	Ag ⁰ /CX-1(10)	10	93	из № 2 восстановлением в избытке формальдегида
4	Ag(I)CX-1(20)	20	185	пропитка CX-1 аммиачным раствором AgNO ₃
5	Ag(I)+Ag ⁰ /CX-1(20)	20	185	из № 4 восстановлением в недостатке формальдегида
6	Ag ⁰ /CX-1(20)	20	185	из № 4 восстановлением в избытке формальдегида
7	Ag(I)CX-1амино(5)	5	46	сорбция AgNO ₃ на амино-CX-1
8	Ag ⁰ /CX-1(5)	5	46	из № 7 прокаливанием при 600°
9	прокаленный CX-1	0	0	из аминсилохрома прокаливанием при 600°

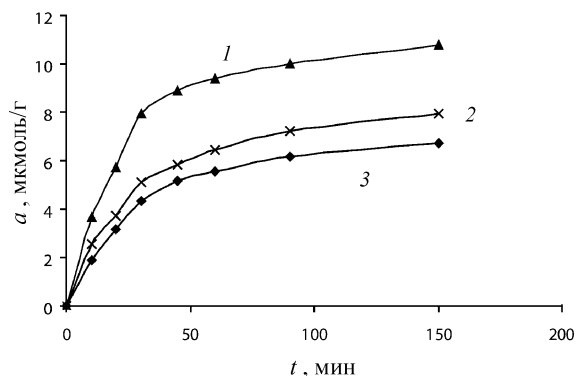


Рис. 1. Кинетика адсорбции МГ из воды на образцах: 1 – Ag(I)+Ag⁰/CX-1(20); 2 – Ag⁰/CX-1(20); 3 – исходном CX-1. Исходная концентрация метиленового голубого 30 мкмоль/л, объем раствора 5 мл, навеска сорбента 10 мг

ция – на образце силохроме, содержащем серебро, частично восстановленное формальдегидом. Адсорбция красителя на силохроме, модифицированном серебром в 10-кратном избытке формальдегида, заметно меньше, чем на образце с частично восстановленным серебром.

Кинетические данные были обработаны в соответствии с теорией скорости адсорбции Лэнгмюра по уравнению [9]:

$$da/dt = k_t(a_{\infty}-a) = k_t a_{\infty}-k_t a,$$

откуда $\ln(a_{\infty}-a) = \ln a_{\infty}-k_t t,$

где a (мкмоль/г) – адсорбция, a_{∞} (мкмоль/г) – адсорбция после достижения равновесия, t (мин) – время, k_t (мин⁻¹) – константа скорости. При $t \rightarrow 0$ и $a \rightarrow 0$ скорость адсорбции $\omega = k_t a_{\infty}$, мкмоль/г·мин.

В табл. 2 представлены величины равновесной адсорбции и скорости адсорбции красителя на исходном силохроме и двух модифицированных серебром

образцах. Видно, что наибольшая скорость адсорбции $\omega = 0,31$ мкмоль/г·мин на образце силохроме, содержащем частично восстановленное серебро. На исходном силохроме и образце, модифицированном серебром в 10-кратном избытке формальдегида, скорость адсорбции значительно меньше и примерно одинакова – 0,14 и 0,15 мкмоль/г·мин соответственно.

Можно предположить, что причина заметно меньшей адсорбционной активности силохроме с иммобилизованным серебром, восстановленным в большом избытке формальдегида, чем с серебром, восстановленным при его недостатке, связана с присутствием во втором случае частиц одновалентного серебра, обладающих сродством к тиазиновой группе красителя. У обоих модифицированных серебром образцов удельная поверхность, измеренная методом термодесорбции азота, одинакова – 27 м²/г, что в пределах погрешности близко удельной поверхности исходного силохроме – 24 м²/г.

Была измерена также адсорбция метиленового синего на силохроме с иммобилизованным серебром Ag⁰, полученном сорбцией азотнокислого серебра на аминосилохроме с последующим восстановлением и прокаливанием при 600°C (№ 8 в табл. 1). Этот образец после прокаливания также приобретал желтую окраску. Содержание серебра составляло 0,03 мэкв/г. Адсорбция красителя была такой же, как и у образца сравнения (№ 9) – исходного аминосилохроме, обработанного формальдегидом и прокаленного так же, как модифицированный серебром образец. Таким образом, этот композит, содержащий восстановленное серебро, не обладает сродством к красителю.

На основании данных по адсорбции метиленового голубого можно заключить, что существенную роль в получении адсорбционно активных форм серебра, иммобилизованных на поверхности силохроме, играют

Таблица 2

Предельная адсорбция a_{∞} , мкмоль/г, скорость адсорбции ω , мкмоль/г·мин метиленового голубого на исходном CX-1 - 1 и модифицированном серебром: частично восстановленным – 5, полностью восстановленным – 6. Содержание серебра – 187 мэкв/г. Удельные поверхности сорбентов S , м²/г. Начальная концентрация красителя 30 мкмоль/л, объем раствора 5 мл, навеска сорбента 10 мг

Параметр	Образец		
	1 (исходный CX-1)	5 (Ag(I)+Ag ⁰ /CX-1(20))	6 (Ag ⁰ /CX-1(20))
S , м ² /г	24	27	27
a_{∞} мкмоль/г	8,5	11	9,7
ω , мкмоль/г·мин	0,14	0,31	0,15

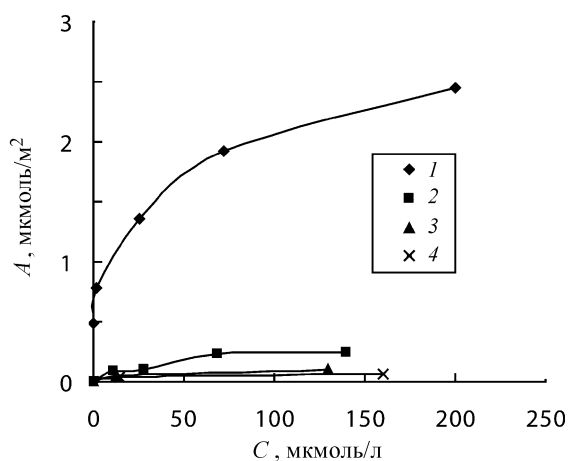


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенилацетилена из растворов в *n*-октане на образцах: 1 – Ag(I)/CX-1(20); 2 – Ag(I)+Ag⁰/CX-1(20); 3 – Ag⁰/CX-1(20); 4 – исходном CX-1

условия восстановления серебра. Восстановление серебра в большом избытке восстановителя, а также последующее прокаливание аминсилохрома с адсорбированным серебром приводят к потере адсорбционной активности.

Изотермы адсорбции фенилацетилена из растворов в октане на силохроме CX-1 – исходном (№ 1, табл. 1) и содержащем 7,8 мкмоль/м² серебра невосстановленного (№ 4, табл. 1), частично (№ 5, табл. 1) и полностью восстановленного (№ 6, табл. 1) приведены на рис. 2. Видно, что адсорбция на немодифицированном силохроме мала. Предельная адсорбция a_m составляет менее 0,1 мкмоль/м². На силохроме, модифицированном невосстановленным серебром, адсорбция резко возрастает – примерно в 30 раз ($a_m = 2,7$ мкмоль/м²). Причина большой адсорбционной активности такого композита заключается в способности фенилацетилена образовывать комплекс с одновалентным серебром за счет взаимодействия с π -электронами ацетиленовой группы и фенильного кольца. На три молекулы иммобилизованного серебра в предельном монослое приходится одна адсорбированная молекула фенилацетилена. Такое соотношение указывает на значительную доступность иммобилизованного серебра для адсорбции вследствие довольно однородного распределения его по поверхности силохрома. Полное восстановление серебра приводит к потере адсорбционной активности его наночастиц. Адсорбция на соответствующем композите (№ 6, табл. 1) становится примерно такой же, как на немодифицированном силохроме. На композите с частично восстановленным серебром адсорбция несколько больше, чем на исходном силохроме ($a_m = 0,25$ мкмоль/м²).

Метод обращенной газовой хроматографии [10, 11] успешно применяется для исследования химии поверхности и адсорбционных свойств различных материалов. С помощью этого метода в данной работе оценивались изменения свойств поверхности силохрома CX-1 при его модифицировании серебром.

Рассчитанные из зависимостей $\ln V_g = f(1/T)$ значения теплот адсорбции, а также удерживаемых объемов при 100°C *n*-алканов и *n*-алкенов на поверхности четырех сорбентов – исходном силохроме CX-1, силохроме, модифицированном невосстановленным (№ 2 в табл. 1) и восстановленным серебром, а также образце, содержащем иммобилизованный комплекс нитрата серебра на аминсилохроме (№ 7 в табл. 1), приведены в табл. 3.

На рис. 3 представлена линейная зависимость значений теплоты адсорбции от числа атомов углерода в молекуле *n*-алканов и *n*-алкенов на перечисленных образцах. Из приведенных в табл. 3 и на рис. 3 данных следует, что на всех исследованных поверхностях значения теплоты адсорбции *n*-алкенов превышают значения теплоты адсорбции *n*-алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле за счет дополнительного к дисперсионному специфического взаимодействия π -связей молекул *n*-алкенов с активными центрами на поверхности.

Иммобилизация наночастиц серебра на поверхности силохрома приводит к увеличению значений теплот адсорбции *n*-алканов от исходного CX-1 к силохрому, модифицированному невосстановленным (№ 2 в табл. 1) Ag(I)/CX-1(10), и затем к восстановленным серебром (№ 3 в табл. 1) Ag⁰/CX-1(10). Рост теплот адсорбции *n*-алканов, свидетельствующий об увеличении адсорбционной емкости поверхности, возможно за счет роста удельной поверхности, при нанесении частиц серебра отмечался также в работе [12].

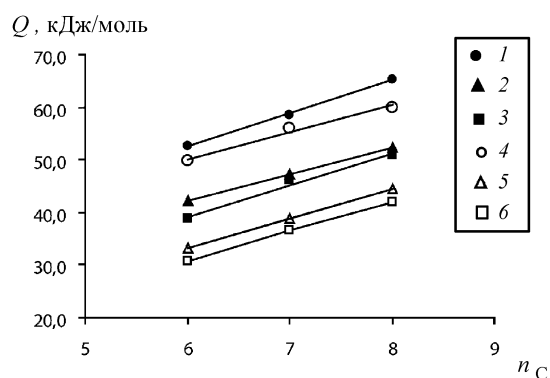


Рис. 3. Зависимость Q (кДж/моль) от числа атомов углерода n_C в молекуле *n*-алкенов (1, 2, 3) и *n*-алканов (4, 5, 6) на Ag⁰/CX-1, исходном CX-1 и Ag(I)/CX-1 amino соответственно

Т а б л и ц а 3

Теплоты адсорбции Q (кДж/моль) нормальных алканов и алкенов, $Q = Q_{\text{алкен}} - Q_{\text{алкан}}$ и значения удерживаемых объемов V_g (см³/г) при 100 °С на силохроме СХ-1 и серебросодержащих композитах Ag/СХ-1

Адсорбент	Число атомов углерода в молекуле	<i>n</i> -алканы		<i>n</i> -алкены		$\Delta Q = Q_2 - Q_1$
		Q_1	V_g	Q_2	V_g	
Исходный СХ-1	6	33,1	1,3	42,2	2,2	9,1
	7	38,7	2,3	47,3	4,2	8,6
	8	44,4	3,9	52,3	7,6	7,9
Ag ⁰ /СХ-1(10)	6	49,8	2,7	52,7	4,0	2,9
	7	55,9	3,8	58,5	11,3	2,6
	8	60,0	5,7	65,3	55,9	5,3
Ag(I)/ СХ-1 амино(5)	6	30,8	3,2	38,8	2,7	8,0
	7	36,7	7,1	46,0	6,0	9,3
	8	42,0	16,5	50,9	15,6	8,9
Ag(1)/СХ-1(10)	6	37,8	2,4	81,5	–	–
	7	47,3	5,0	508,6	–	–
	8	56,9	10,5	–	–	–

Иная картина наблюдается при нанесении серебра на аминсилохром – значения теплоты адсорбции *n*-алканов незначительно (в среднем на 2 кДж/моль) уменьшаются при переходе от исходного СХ-1 к аминсилохрому с сорбированным нитратом серебра (№ 7 в табл. 1), что связано, вероятно, с уменьшением числа адсорбционных центров (за счет экранирования гидроксильных групп поверхности силохрома при аминировании поверхности) [8].

Для оценки связи свойств поверхности серебросодержащих композитов и метода их синтеза использовались значения селективности удерживания олефинов. В табл. 4 приведены значения селективности $\alpha = V_g(\text{н-алкен})/V_g(\text{н-алкан})$ при 40 °С на серебросодержащих композитах, приготовленных разными способами. Как видно из табл. 4, на композите Ag(1)/СХ-1 (№ 2 в табл. 1), содержащем 93 мкмоль/г невосстановленного серебра, удерживаемые объемы *n*-гексена и циклогексена имеют очень высокие значения, в то время как значения удерживания *n*-гексана и циклогексана малы. Сильное удерживание олефинов указывает на высокую селективность этого композита к непредельным углеводородам за счет специфических взаимодействий π -электронов молекул алкенов с Ag(I). При этом наблюдается частичная хемосорбция олефинов – первые пробы не

выходят из колонки, что делает невозможным измерение теплот адсорбции последних. На композите Ag⁰/СХ-1 (№ 3 в табл. 1) с таким же содержанием восстановленного серебра 93 мкэкв/г *n*-алкены удерживаются на поверхности также сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле. Однако различие в удерживании в этом случае невелико. Селективность удерживания *n*-алкенов в сравнении с *n*-алканами аминсилохрома с иммобилизованным нитратом серебра (№ 7 в табл. 1) отсутствует. Соответственно различиям в удерживании селективность сорбции олефинов на композите Ag(I)/СХ-1 (образец № 2 в табл. 1) многократно превышает, как видно из табл. 4, селективность на исходном СХ-1, а также и на композитах Ag⁰/СХ-1 (образец № 3, табл. 1) и Ag(I)/аминоСХ-1 (образец № 7, табл. 1).

Таким образом, на композите с иммобилизованным Ag(I) наблюдается значительная специфическая сорбция *n*-алкенов и *n*-алканов. Восстановление серебра на поверхности силохромов, а также комплексобразование ионов серебра с поверхностными аминогруппами приводит к значительному снижению специфичности соответствующих композитных сорбентов. Газохроматографические данные согласуются с данными по адсорбции из растворов.

Т а б л и ц а 4

Значения селективности α (V_g *n*-алкена/ V_g *n*-алкана) на композитах Ag/CX-1 при 40°C

α	Исходный CX-1	Ag(1)/CX-1(10)	Ag ⁰ /CX-1(10)	Ag(1)/CX-1 аминао (5)
<i>n</i> -гексен/ <i>n</i> -гексан	2,2	150	4,7	0,7
<i>n</i> -гептен/ <i>n</i> -гептан	3,0	118	2,0	0,8
циклогексен/циклогексан	4,1	250	–	–

Авторы выражают благодарность РФФИ (проекты № 06-03-33131 и 08-03-00824) за финансовую поддержку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. и др. // Усп. хим. 2008. **77**. С. 242.
2. Rapasek A., Kvitek L., Prucek R. // J. Phys. Chem. 2006. **110**. P. 16248.
3. Сергеев Б.М., Кириухин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. 308.
4. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г. и др. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2007. **7**. С. 98.
5. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С., Ворошилова О.И. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. **39**. С. 363.
6. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М., 1975. С. 263.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М., 1990.
8. Киселев А.В. // Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
9. Брунауэр С. // Адсорбция газов и паров. М., 1949.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газо-адсорбционная хроматография. М., 1967.
11. Belgacem M.N., Gandini A. // Surfactant Science Series. 1999. **80**. P. 448.
12. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2009. **9**. С. 147.

Поступила в редакцию 20.06.10

ADSORPTION AND GAS-CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SILICAS, MODIFIED WITH SILVER

T.D. Khokhlova, Ye.V. Vlasenko, D.N. Khryashchikova, S.N. Lanin, V.V. Smirnov

(Division of Physical Chemistry)

Nanoparticles of Ag⁰ and Ag(I) are immobilized on a surface of macroporous silica and aminosilica. Adsorption kinetics of the basic dye – methylene blue (MB) from water solutions and adsorption isotherms of alkyne – phenylacetylene from octane solutions on initial and modified by silver silica are measured. Dependence of limited adsorption and constants of speed on immobilization conditions and silver reduction is considered. The greatest adsorption of phenylacetylene on Ag(I)/silica is observed. By a method of a gas chromatography it is shown, that the same silica, modified with unreduced silver possesses high selectivity concerning olefin hydrocarbons. Reduction of silver and its complexation with aminopropyl grupes of aminosilica lead to considerable decrease in selectivity of the composite sorbents.

Key words: Ag nanoparticles, silica, adsorption, gas chromatography.

Сведения об авторах: Хохлова Татьяна Дмитриевна – вед. науч. сотр. лаборатории адсорбции и хроматографии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (adsorption@phys.chem.msu.ru); Власенко Елена Владимировна – науч. сотр. лаборатории адсорбции и хроматографии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Хрящикова Дарья Николаевна – студентка химического факультета МГУ; Ланин Сергей Николаевич – профессор, зав. лабораторией адсорбции и хроматографии химического факультета МГУ, докт. хим. наук; Смирнов Владимир Валентинович – профессор, зав. лабораторией гомогенного катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук.