

УДК 541.183

## АДСОРБЦИЯ КИСЛОТНОГО И ОСНОВНОГО КРАСИТЕЛЕЙ НА КОМПОЗИТАХ NiO–SiO<sub>2</sub>

Т.Д. Хохлова

*(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)*

Синтезирована серия композитов, содержащих от 2,5 до 21,0% NiO на поверхности макропористого кремнезема. Удельная поверхность композитов, измеренная методом термодесорбции азота, уменьшается с ростом содержания NiO от 24 для исходного кремнезема до 16 м<sup>2</sup>/г для композита, содержащего 21% NiO. Из водных растворов основной краситель – метиленовый голубой (МГ) – адсорбируется только на SiO<sub>2</sub>, а кислотный краситель – синий антрахиноновый (КСА) – только на NiO. По изотермам адсорбции КСА на композитах и на NiO, синтезированном без носителя, рассчитаны значения эффективной удельной поверхности ( $S_{эф}$ ) и эффективные диаметры ( $D_{эф}$ ) наночастиц NiO. С ростом содержания NiO в композитах  $S_{эф}$  наночастиц уменьшается от 76 до 42 м<sup>2</sup>/г, а  $D_{эф}$  увеличивается от 8 до 14 нм. У наночастиц NiO, синтезированных без носителя, наблюдается наименьшее значение  $S_{эф}$  (30 м<sup>2</sup>/г) и наибольшее значение  $D_{эф}$  (20 нм).

**Ключевые слова:** адсорбция красителей, композит NiO–SiO<sub>2</sub>, макропористый кремнезем, размер наночастиц.

Исследование адсорбции водорастворимых (кислотных и основных) красителей позволяет с высокой чувствительностью определять содержание модификаторов на поверхности носителей [1]. Их адсорбция из водных растворов определяется кислотно-основными и гидрофобными свойствами исследуемых материалов [2]. Композиты на основе наночастиц неорганических оксидов, иммобилизованных на поверхности носителей, используются в катализе [3], адсорбции и хроматографии [4, 5]. В частности, NiO-композиты применяются в качестве катодных и электрохромных материалов [6], катализаторов [7]. Кроме того, они могут быть использованы для приготовления Ni-композитов [8, 9]. При этом размер наночастиц и их удельная поверхность во многом определяют их применение. В данной работе проведен синтез серии композитов с разным содержанием наночастиц оксида никеля на макропористом кремнеземе – силохроме. Адсорбция красителя использована для определения эффективного размера иммобилизованных наночастиц NiO.

### Экспериментальная часть

В качестве носителя наночастиц оксида никеля был взят макропористый кремнезем – силохром СХ-1 с размером частиц 0,16–0,30 мкм. Удельная поверхность силохрома, определенная методом термодесорбции азота, составляла 24 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор, определенный из насыпной массы, – 2,0 см<sup>3</sup>/г, а средний диаметр пор – 330 нм.

Для приготовления NiO–SiO<sub>2</sub>-композитов силохром пропитывали аммиачным раствором нитрата никеля, высушивали сначала при комнатной температуре до сыпучего состояния, потом при 220°C в течение 3 ч. Таким же образом (высушиванием и нагреванием аммиачного раствора нитрата никеля) был синтезирован оксид никеля без носителя. Содержание оксида никеля в композитах составляло 2,5; 5,0; 10,0; 15,5 и 21,0%. Удельная поверхность композитов измерена методом термодесорбции азота. Для исследования адсорбционных свойств композитов были взяты два красителя: основной – метиленовый голубой (МГ) и кислотный – кислотный синий антрахиноновый (КСА). Был измерен процент извлечения красителей из водных растворов исходным силохромом и приготовленной серией композитов. При этом объем растворов красителей с концентрацией 20 мг/л составлял 5 мл, навески образцов композитов – 10 мг. Определение проводили после периодического перемешивания в течение недели растворов с образцами до установления адсорбционного равновесия. Концентрацию равновесных растворов красителей измеряли на спектрофотометре по оптической плотности при длине волны 580 нм. На тех же образцах были измерены изотермы адсорбции КСА.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены значения удельной поверхности силохрома и пяти образцов SiO<sub>2</sub>-композитов с содержанием NiO от 2,5 до 21,0%, определенные ме-

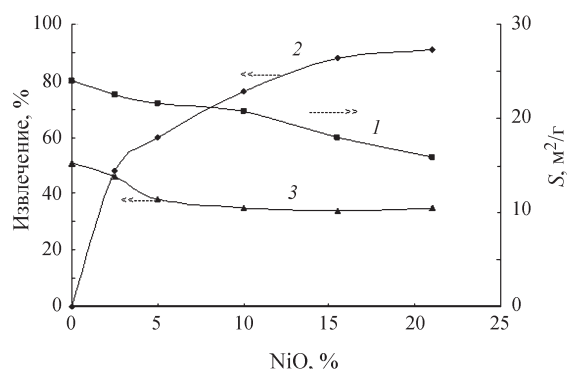


Рис. 1. Зависимость от процентного содержания оксида никеля в композитах: 1 – удельной поверхности  $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ; 2 – степени извлечения (%) КСА, 3 – степени извлечения (%) МС (навеска композита 10 мг, объем раствора красителя 5 мл, начальная концентрация красителя 20 мг/л)

тодом термодесорбции азота (рис. 1, кривая 1). На рис. 1 приведена также зависимость степени (в %) извлечения красителей из водных растворов: КСА (кривая 2) и МГ (кривая 3) от содержания NiO в композите. Видно, что удельная поверхность композитов уменьшается с ростом содержания оксида никеля. При наибольшем содержании NiO (21%) удельная поверхность композита ( $S = 16 \text{ м}^2/\text{г}$ ) становится на одну треть меньше, чем у исходного силохрома ( $S = 24 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

На исходном носителе кислотный краситель КСА из водного раствора не адсорбируется, так как анионы красителя отталкиваются от отрицательно заряженной в воде поверхности кремнезема. С увеличением содержания основного оксида NiO, поверхность которого заряжена положительно, адсорбция значительно растет и на образце, содержащем 21% NiO, извлечение КСА из раствора составляет 91%.

Основной краситель МГ, в отличие от кислотного, адсорбируется на исходном носителе (извлечение составляет 51%), так как катионы красителя и поверхность кремнезема заряжены разноименно. Внесение оксида никеля уменьшает адсорбцию, так как на оксиде никеля МГ не адсорбируется, а доля кремнезема в композите уменьшается с ростом содержания оксида никеля.

Изотермы адсорбции КСА на силохроме и композитах представлены на рис. 2. На основании этих изотерм по уравнению Лэнгмюра рассчитана предельная адсорбция КСА на композитах –  $A_m$ , мг/г(NiO–SiO<sub>2</sub>).

Так как на исходном носителе КСА не адсорбируется, то адсорбцию можно целиком отнести к иммобилизованному на поверхности силохрома оксиду никеля. Поэтому по изотермам можно рассчитать также

предельную адсорбцию КСА на иммобилизованном оксиде никеля –  $a_m$ , мг/г(NiO).

Зависимость величин предельной адсорбции КСА ( $A_m$ , мг/г(NiO–SiO<sub>2</sub>) и  $a_m$ , мг/г(NiO)) от содержания NiO в композитах приведена на рис. 3. Видно, что величина  $A_m$ , мг/г(NiO–SiO<sub>2</sub>) растет с увеличением содержания NiO, а величина  $a_m$ , мг/г(NiO) падает. При наименьшем содержании (2,5%) оксид никеля в композите обладает наибольшей адсорбционной активностью. Увеличение содержания NiO до 15,5 и 21,0% приводит к уменьшению величины  $a_m$  почти в 2 раза. Вероятно, при большом содержании NiO образуются более крупные наночастицы. Для определения эффективной удельной поверхности оксида никеля, иммобилизованного на силохроме, проведено сравнение адсорбции КСА на NiO–SiO<sub>2</sub>-композитах и на NiO, синтезированном в отсутствие носителя. Удельная поверхность NiO, измеренная методом термодесорбции азота, составляет 30  $\text{м}^2/\text{г}$ . Изотерма адсорбции КСА

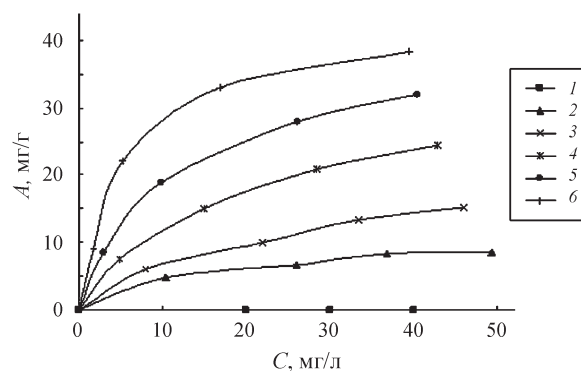


Рис. 2. Изотермы адсорбции КСА на исходном кремнеземе (1) и на композитах с содержанием NiO (%): 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 15,5; 6 – 21,0

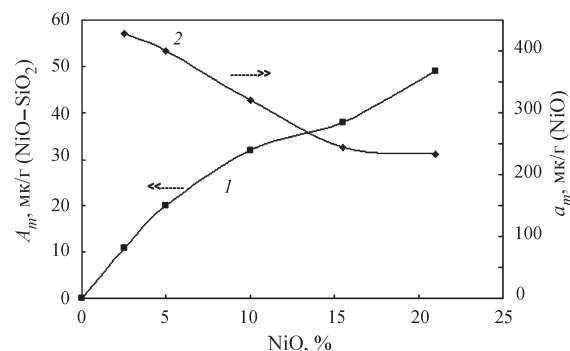


Рис. 3. Предельная адсорбция КСА в зависимости от содержания NiO в композитах: 1 – отнесенная к массе композита  $A_m$ , мг/г(NiO–SiO<sub>2</sub>); 2 – отнесенная к массе NiO в композите  $a_m$ , мг/г(NiO)

на оксиде никеля приведена на рис. 4. Рассчитанная из нее предельная адсорбция  $a_m = 167$  мг/г, соответствующая поверхностной концентрации красителя  $N_m = 5,6$  мг/м<sup>2</sup>, использована для оценки эффективной удельной поверхности  $S_{эф}$  оксида никеля, содержащегося в NiO–SiO<sub>2</sub>-композитах. Эффективные диаметры наночастиц NiO рассчитаны по формуле  $D_{эф} = 4V/S_{эф}$ . Для расчета удельного объема частиц  $V$  использована величина удельной плотности низкотемпературной модификации  $\alpha$ -NiO, равная 6,67 г/см<sup>3</sup>.

Значения эффективной удельной поверхности  $S_{эф}$  и эффективных диаметров  $D_{эф}$  наночастиц оксида никеля приведены на рис. 5. Наибольшая величина эффективной удельной поверхности ( $S_{эф} = 76$  м<sup>2</sup>/г) и наименьший диаметр ( $D_{эф} = 8$  нм) наблюдаются у композита с наименьшим содержанием NiO (2,5%). У

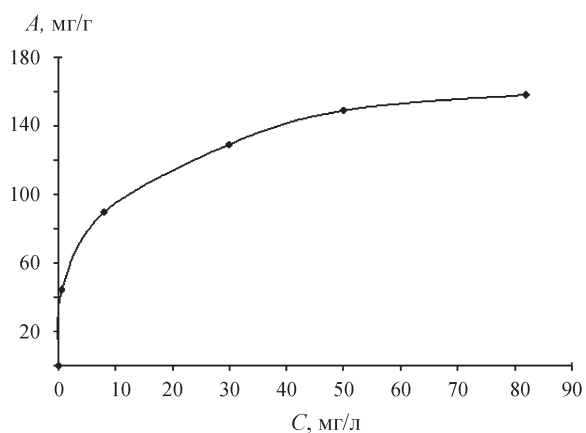


Рис. 4. Изотерма адсорбции КСА на оксиде никеля, синтезированном в отсутствие носителя ( $S = 30$  м<sup>2</sup>/г)

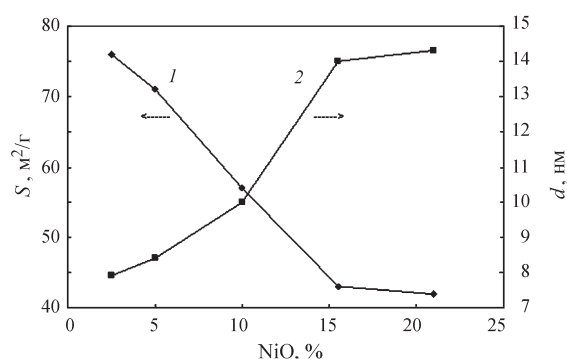


Рис. 5. Зависимость от процентного содержания NiO в композитах: 1 – удельной поверхности NiO ( $S_{эф}$ , м<sup>2</sup>/г); 2 – диаметра наночастиц NiO ( $D_{эф}$ , нм)

образцов, содержащих много (15,5 и 21,0%) оксида никеля,  $S_{эф}$  почти в 2 раза меньше (43 и 42 м<sup>2</sup>/г соответственно), а  $D_{эф}$  больше (~14 нм). У синтезированного в отсутствие носителя оксида никеля величина  $S_{эф}$  наименьшая (30 м<sup>2</sup>/г), а величина  $D_{эф}$  наибольшая (20 нм).

Таким образом, видно, что кремнеземный носитель существенно влияет на размер иммобилизованных на его поверхности наночастиц NiO. Чем меньше содержание модификатора в композите, тем меньше размер наночастиц NiO. Вероятно, в процессе модифицирования при малом содержании аммиака никеля он сорбируется и, следовательно, равномерно распределяется на поверхности кремнезема. Это благоприятствует уменьшению размера образующихся в результате последующего нагревания наночастиц NiO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-03-00999 и № 11-03-01011).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С., Гаркавенко Л.Г. и др. // ЖФХ. 1991. **65**. С. 2705.
2. Khokhlova T.D., Nikitin Yu.S., Detistova A.L. et al. // Adsorption Sci. and Technology 1997. **15**. P. 333.
3. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Цодиков М.В. и др. // Изв. РАН, Сер. химич. 2005. № 6. С. 1376.
4. Колотилов С.В., Швец А.В., Касьян Н.В. // Теор. и exper. химия. 2006. **42**. С. 265.
5. Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 102.
6. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. **85**. С. 538.
7. Земскова Л.А. // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 39.
8. Лавренов А.В., Буличевский Е.А., Моисеенко М.А. и др. // Кинетика и катализ. 2010. **51**. С. 423.
9. Libor Z., Zhang Q. // Materials Chem. and Phys. 2009. **114**. P. 902.

Поступила в редакцию 16.04.12

**ADSORPTION OF ACID AND BASIC DYES ON NiO–SiO<sub>2</sub> COMPOSITES****T.D. Khokhlova***(Division of Physical Chemistry)*

A series of composites containing from 2.5% to 21.0% NiO on the surface of macroporous silica is synthesized. Specific surface area of composites measured by the thermal desorption of nitrogen decreases with an increase in the content of NiO from 24 for the source silica carrier up to 16 m<sup>2</sup>/g for composite, containing the most 21.0% NiO. The basic dye - methylene blue (MB) is adsorbed in water solutions only on SiO<sub>2</sub>, but acid blue anthraquinone (ABA) – only on the NiO. Effective specific surface area *S<sub>eff</sub>* and effective diameters *D<sub>eff</sub>* of NiO nanoparticles are calculated from the adsorption isotherms of the ABA on the NiO composites and on NiO synthesized without carrier. With the rise of NiO content in the composites *S<sub>eff</sub>* of the NiO nanoparticles is reduced from 76 up to 42 m<sup>2</sup>/g, and *D<sub>eff</sub>* increases from 8 to 14 nm. The synthesized without carrier NiO nanoparticles have the lowest *S<sub>eff</sub>* 30 m<sup>2</sup>/g and the most *D<sub>eff</sub>* 20 nm.

**Key words:** *adsorption of dyes, composite NiO–SiO<sub>2</sub>, macroporous silica, size of nanoparticles.*

**Сведения об авторе:** *Хохлова Татьяна Дмитриевна* – вед. науч. сотр. лаборатории адсорбции и хроматографии кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (khokhlova939@gmail.com, adsorption@phys.chem.msu.ru).