



УДК 544.543

## Сорбционные свойства модифицированного наночастицами платины пористого полимера

Сухарева Д.А., Ганиева А.Г., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

*Башкирский государственный университет, Уфа*

Поступила в редакцию 5.05.2013 г.

### Аннотация

Исследовано влияние модифицирования мицеллярными наночастицами платины на сорбционные и термодинамические свойства пористого полимера. Получены значения удельных удерживаемых объемов, рассчитаны термодинамические характеристики сорбции. Установлено, что в результате модифицирования наночастицами платины поверхность сорбента становится более неполярной, но способной к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов. Показано, что мицеллярные наночастицы платины менее устойчивы на поверхности, чем наночастицы серебра. Термическая деструкция мицелл платины на поверхности происходит при меньшей температуре.

**Ключевые слова:** пористый полимерный сорбент, мицеллярные наночастицы платины, удельный удерживаемый объем, термодинамические функции сорбции, полярность

Sorption properties of porous polymer, modified by micellar nanoparticles of platinum, were investigated. Net retention volumes were obtained, thermodynamic functions of sorption were calculated. It is determined, that as a result of modification micellar nanoparticles of platinum sorbent surface became more nonpolar, but with capable of donor-acceptor interactions with alcohols. It is shown that the micellar nanoparticles of platinum on the surface of less stable than silver nanoparticles. Thermal destruction of the micelles platinum on the surface occurs at a lower temperature.

**Keywords:** porous polymer sorbent, micellar nanoparticles of platinum, net retention volume, thermodynamic functions of sorption, polarity

### Введение

Наночастицы металлов являются новым типом ультрадисперсных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Получаемые в обратных мицеллах радиохимически с помощью использования сильных восстановителей [1], наночастицы металлов обладают собственным спектром [2-3], а также стабильны во времени и под действием кислот и щелочей. В последние годы наночастицы металлов получили широкое распространение в качестве катализаторов различных процессов. Так в работе [4] наночастицы золота рассматриваются в качестве стереоселективного катализатора для фиксации ферментов на поверхностях, которые в свою очередь будут обладать биокаталитическими свойствами. Наночастицы металлов, благодаря своим размерам, обладают многими положительными свойствами, и поэтому могут использоваться для очистки объектов окружающей среды. Для очистки загрязненной воды применяются наночастицы золота [5]. Представляет интерес исследование способности наночастиц металлов к

межмолекулярным взаимодействиям. Для этого наночастицы могут быть нанесены на уже изученные сорбенты. Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, исследованы нелинейной газовой хроматографией Котельниковой и сотр. в [6]. Показано, что нанесение микрочастиц серебра на поверхность гидрофобного полимера увеличивает сорбцию воды, спиртов, делает полимер каталитически активным. В [7] показано, что модифицирование наночастицами палладия позволяет направленно изменять адсорбционные свойства поверхности силохрома. Также, свойства нанокompозитов, содержащих наночастицы Pd, изучались методом газовой хроматографии. Беляковой и сотр. в [8] изучены поверхностные свойства силикагеля МСА-750, модифицированного наночастицами серебра. Был определен вклад специфических взаимодействий полярных соединений и предложен механизм адсорбции наночастиц серебра на силикагеле. Полярность модифицированного наночастицами серебра силикагеля в результате модифицирования уменьшается. Ранее нами в [9] были исследованы свойства пористого сорбента, модифицированного наночастицами серебра. Установлено, что в результате модифицирования поверхность полимера становится полярной, способной к донорно-акцепторным взаимодействиям, что связано с механизмом адсорбции наночастиц серебра на поверхность полимера. Однако, на настоящий момент неизвестно будет ли сохраняться данный механизм при абсорбции наночастиц других металлов на поверхность сорбента. Поэтому представляет интерес исследование влияния модифицирования мицеллярными наночастицами платины на сорбционные и термодинамические свойства пористого полимерного сорбента.

## Эксперимент

Исходным сорбентом является Dowex L-285, представляющий собой пористый полимер на основе стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 800 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 25 Å.

Модифицирование сорбента осуществлялось мицеллярными наночастицами платины, растворенными в изо-октане. Модифицирование проводилось из расчета 1 мл раствора наночастиц на 1,5 г. пористого полимера в среде 25 мл изо-октана. Степень поглощения сорбентами наночастиц контролировалась спектрофотометрически по изменению поглощения раствора при длине волны 280 нм. По достижении одного часа было достигнуто 100 % поглощение наночастиц. Полученный сорбент был исследован методом обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления.

Исследования проводились на хроматографе «Агат» с детектором по теплопроводности в диапазоне температур 180-200 °С. Применялась стальная колонка длиной 0,3 м, внутренним диаметром 3 мм, скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин. Сорбент кондиционировался в колонке в токе азота в течение 10 часов при температуре 200 °С.

В качестве тест-сорбатов применялись алканы (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), спирты (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), изо-спирты, арены (C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>), сложные эфиры, циклогексан и пиридин.

Из хроматограмм были рассчитаны значения удельных удерживаемых объемов ( $V_g$ ). В области малых задерживаний молекулы адсорбата реагируют только с поверхностью адсорбента. Таким образом, удельный удерживаемый объем будет равен константе Генри.

Из зависимости  $\lg V_g$  от  $1/T$  по формуле:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT}$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ) и энтропии ( $-\Delta S$ ) кДж/моль и Дж/моль\*К соответственно. Расчёт проводился по методу наименьших квадратов с помощью программы Advanced Grapher.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены значения удельных удерживаемых объёмов на модифицированном наночастицами платины и исходном сорбентах. Из таблицы видно, что значения удельных удерживаемых объёмов для полярных молекул падают, для неполярных практически не меняются. Следовательно, можно утверждать, что поверхность становится менее полярной.

Линейная зависимость логарифма удерживаемого объёма от обратной температуры наблюдалась только для наиболее полярных молекул, в то время как для неполярных зависимость сильно отклонялась от линейной.

Термодинамические характеристики адсорбции, рассчитанные для тест-сорбатов с линейной зависимостью  $\ln V_g$  от  $1/T$  (рис. 1), приведены в табл. 2.

Таблица 1. Значения  $V_g$  при 180 - 200°C на модифицированном пористом полимере Dowex L-285

Адсорбат	$V_g$			
	180 °C	195 °C	200 °C	Исходный
Этанол	47.1	23.1	11.2	26.4
Пропанол	137.3	68	47.2	78.7
Бутанол	381.8	216.4	165.7	194.8
Изопропанол	93.1	49.4	44.7	59.7
Изобутанол	278.3	173.1	133.2	171.1
Циклогексан	169	152.2	151.6	184.1
Этилацетат	206.7	155.3	123.2	165.4
Гексан	163.1	-	155.8	161.4
Гептан	405.2	410.9	411.2	427.1
Октан	1193.6	1112	-	993.9
Бензол	191.4	161.5	144.7	181.1
Толуол	408.8	332.4	-	368.7

Таблица 2. Мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ), кДж/моль и энтропии ( $-\Delta S$ ), Дж/моль\*К сорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на модифицированном и немодифицированном образцах

Dowex L-285	Модифицированный			Немодифицированный		
	$-\Delta U_{\text{mod}}$	$-\Delta S_{\text{mod}}$	r	$-\Delta U_0$	$-\Delta S_0$	r
этанол	133	261	0.9826	43	63	0.9974
н-пропанол	92	163	0.9884	46	60	0.9995
н-бутанол	71	108	0.9850	59	80	0.9997
изо-бутанол	65	96	0.9845	50	63	0.9986
пиридин	101	165	0.8688	58	73	0.9998

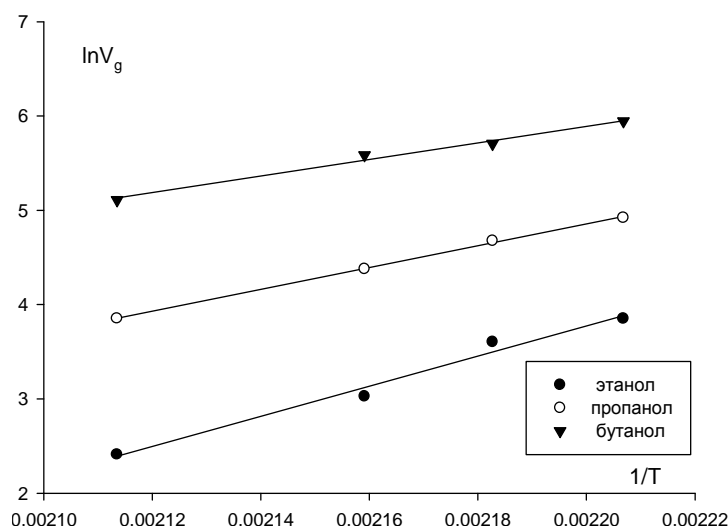


Рис. 1. Зависимость  $\lg V_g$  от обратной температуры на модифицированном наночастицами Pt полимере L-285

Как видно из таблицы, для всех полярных молекул наблюдается существенный рост  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$  сорбции по сравнению с исходным образцом. Наибольший рост наблюдается для наиболее полярной молекулы этанола. Для ряда *n*-спиртов наблюдается уменьшение энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала. Данный эффект ранее наблюдался на сорбентах, модифицированных наночастицами серебра [6]. Это говорит о доступности наночастиц для адсорбции полярных молекул спиртов. Таким образом, механизм адсорбции наночастиц платины на поверхности пористого полимера будет аналогичным таковому для молекул серебра.

Таким образом, в результате модифицирования наблюдается два процесса: поверхность будет становиться в целом более неполярной, за счёт покрытия её углеводородными радикалами мицелл, в то время как для спиртов наблюдается взаимодействие непосредственно с наночастицей, что приводит к существенному росту энергии сорбции. Наличие возможности для взаимодействия как с углеводородным радикалом мицеллы, так и с наночастицей объясняет нелинейность зависимости  $\ln V_g$  от  $1/T$  для широкого круга сорбатов, кроме молекул спиртов.

Между двумя модифицированными сорбентами имеется существенное отличие в условиях достижения уменьшения энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала.

Для пористого полимера с нанесёнными мицеллярными наночастицами серебра при прогреве при 200 и 300 °С зависимости уменьшения энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала не наблюдалось, что объяснялось наличием мицеллы на поверхности. Такая зависимость наблюдалась только при прогреве до 400 °С, что было связано с выгоранием мицеллы на поверхности сорбента (рис. 2). Можно сделать вывод, что мицеллы с наночастицами платины будут менее устойчивы, чем с серебром. Это может быть связано со степенью гидратации молекулы АОТ, то есть, с количеством молекул воды, находящихся внутри мицеллы. Для наночастиц платины это значение  $\omega_0 = [H_2O]/[AOT] = 3$ , а для наночастиц серебра  $\omega_0 = 8$ , что приводит к дополнительной устойчивости мицеллы.

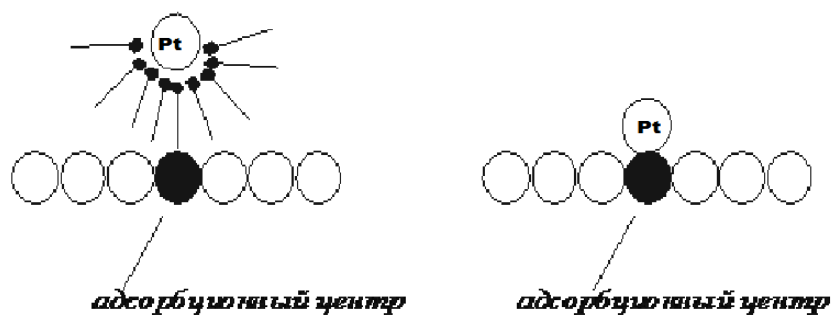


Рис. 2. Выгорание мицеллы при нагреве

## Заключение

Показано, что модифицирование наночастицами платины протекает по механизму, аналогичному при модифицировании наночастицами серебра. Показано, что мицеллярные наночастицы платины менее устойчивы на поверхности, чем наночастицы серебра, и для термической деструкции мицелл с поверхности требуется меньшая температура.

Установлено, что в результате модифицирования для сорбатов появляется возможность взаимодействия как с углеводородным радикалом мицеллы, так и с наночастицей. А поверхность полимера становится менее полярной, но способной к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов.

*Авторы выражают благодарность профессору  
Ревинной Александре Анатольевне за предоставленные образцы наночастиц.*

## Список литературы

- 1.Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268.
- 2.Ларионов О.Г., Волков А.А., Ревина А.А., Беякова Л.Д., Коломиец Л.Н. Использование метода ВЭЖХ для исследования обратно-мицеллярного раствора наночастиц никеля // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 5. С. 729-735.
- 3.Ревина А.А., Ларионов О.Г., Беякова Л.Д., Кезиков А.Н. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. С. 265-272.
- 4.Ўdrzejewska H., Ostaszewski R. Studies toward stereoselective bionanocatalysis on gold nanoparticles // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. V. 90, P.12-16.
- 5.Qian H., Pretzer L.A., Velazquez J.C., Zhao Z., Wong M.S. Gold nanoparticles for cleaning contaminated water // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. V. 88, № 5, 2013, P. 735-741.
- 6.Котельникова Т.А., Кузнецов Б. В., Морева А. А., Муравьева Г. П. Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11 Вып. 3 С. 398-406.

7. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 5 С. 713-722.

8. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.1 С. 98-105.

9. Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Сухарева Д.А. Адсорбционные и термодинамические свойства пористого полимера, модифицированного мицеллярными наночастицами серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 4. С. 568-574.

---

**Сухарева Дарья Александровна** – студентка, химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

**Ганиева Алина Галинуровна** – студентка, химический факультет, Башкирский государственный университет, Уфа

**Гуськов Владимир Юрьевич** – к.х.н., химический факультет, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 273-67-21, Уфа

**Кудашева Флорида Хусановна** – д.х.н., проф., Башкирский государственный университет, Уфа

**Sukhareva Darya A.** – student, Bashkir State University, Ufa [soulsMirror@yandex.ru](mailto:soulsMirror@yandex.ru)

**Ganieva Alina G.** - student, Bashkir State University, Ufa

**Gus'kov Vladimir Yu.** – PhD, Bashkir State University, Ufa, E-mail: [guscov@mail.ru](mailto:guscov@mail.ru)

**Kudasheva Florida K.** – professor, Bashkir State University, Ufa, E-mail: [KudashevaFKh@mail.ru](mailto:KudashevaFKh@mail.ru)