



УДК 554.3

Адсорбция алифатических и циклических углеводородов C₆ на Silochrome C-120, модифицированном наночастицами никеля и меди

Филиппова Е.О., Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 19.04.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/593>

В работе исследованы адсорбционные свойства материалов, содержащих наночастицы никеля и меди, полученных левитационно-струйным методом. Адсорбцию изучали методом обращенной газовой хроматографии. Адсорбатами служили шестичленные углеводороды, отличающиеся по количеству и характеру кратных связей, а также циклическостью или линейностью углеродного скелета. Были рассчитаны константы и теплоты адсорбции исследуемых углеводородов на адсорбенте, содержащем наночастицы никеля и меди; определены теплоты специфических взаимодействий.

Ключевые слова: наночастицы никеля, наночастицы меди, адсорбция углеводородов, термодинамика адсорбции из газовой фазы.

Adsorption of aliphatic and cyclic C₆ hydrocarbons on Silochrome C-120, modified with nickel and copper nanoparticles

Filippova E.O., Shmelev A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.

Samara University, Samara

The study of nanostructures and nanomaterials is one of the most modern sections of the natural sciences. Nanoparticles of nickel and copper have been obtained by the levitation-jet method. According to the data of transmission electron microscopy, nanoparticles have a spherical shape and their size ranging from 50 to 200 nm. The adsorption properties of nickel and copper nanoparticles for aliphatic and cyclic hydrocarbons with six carbon atoms differing by the presence and position of double bonds were studied.

The experiment was performed on a gas chromatograph TRACE GC with a flame ionization detector. Also the constants and heats of adsorption of the investigated hydrocarbons on an adsorbent containing nickel and copper nanoparticles were calculated. Also the heats of specific interactions were determined. It is shown that the adsorption heats on adsorbents containing Ni and Cu nanoparticles differ, and on the adsorbent containing Cu the differences between the heats of adsorption are more pronounced for linear hydrocarbons of hexene-1 and hexyne-1, as well as for benzene. The graph of the enthalpy-entropy compensation dependence for the sorbent with Cu differs by a wide range of values of both the entropies and the adsorption heats of the studied sorbates, suggesting that the adsorbent Cu/Silochrome C-120 is more selective with respect to the sorbates studied than Ni/Silochrome C-120. Using the quantum chemical study, it was determined that the difference in the heats of adsorption for the isomers of CHD-1.3 and CHD-1.4 is due to the difference in the conformations of these molecules.

Keywords: nickel nanoparticles, copper nanoparticles, adsorption of hydrocarbons, thermodynamic of adsorption from the gas phase

Введение

Исследование наноструктур и наноматериалов является одним из самых актуальных направлений современной науки. Интерес ученых обусловлен уникальными свойствами наноструктур, их повышенной химической, адсорбционной и каталитической активностью [1], что открывает пути для создания новых высокоэффективных и селективных катализаторов [2-5], детекторов [6, 7] и эффективных сорбентов [8]. Одним из наиболее удобных и эффективных физико-химических методов изучения адсорбционных свойств наночастиц является метод обращенной газовой хроматографии [9-11].

Золь-гель синтез является перспективным методом получения мезопористых кремнезёмов, позволяющий в зависимости от условий синтеза получить материалы с различной пористой структурой. Одним из параметров, влияющих на пористую структуру кремнезёмов является кислотность среды. При повышении pH до 10 формируются мезопористые образцы, обладающие широким распределением пор [12, 13]. При увеличении температуры и, соответственно, давления пара происходит увеличение среднего диаметра пор и значительное уменьшение площади удельной поверхности у синтезированных кремнезёмов [14, 15].

Результаты исследования адсорбционных и ионообменных свойств показали, что модифицированные кремнезёмы, неоднородны и несут на своей поверхности высокоактивные сорбционные центры разной природы, способные к адсорбции как полярных, так и неполярных веществ [16, 17].

Целью работы являлось исследование адсорбционных свойств наночастиц никеля и меди, нанесенных на Silochrome C-120, на примере алифатических и циклических углеводородов, имеющих в своем составе шесть атомов углерода, но отличающихся наличием и положением кратных связей.

Эксперимент

Морфологические характеристики наночастиц никеля и меди. Наночастицы меди и никеля были получены левитационно-струйным методом в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН под руководством профессора Морозова Ю.Г. [18].

Структурные характеристики частиц никеля (рис.1) и меди (рис.2) были изучены на микроскопе с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием JEOL JEM 1200EX II и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа CarlZeissEVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80.

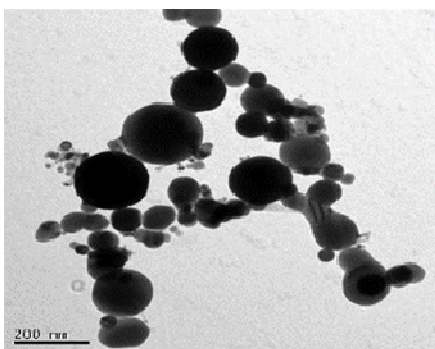


Рис. 1. ПЭМ - фотография наночастиц никеля (диапазон размера частиц (Ni)=50-200 нм) [18].

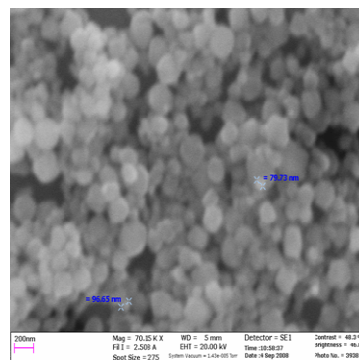


Рис. 2. СЭМ-фотография наночастиц меди (диапазон размера частиц (Cu)=80-100 нм).

Характеристики пористой структуры были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 3) с помощью анализатора ASAP 2010N (Micromeritics, США). Удельная площадь поверхности нанокompозита, содержащего наночастиц Ni и Cu составила около $103 \text{ м}^2/\text{г}$.

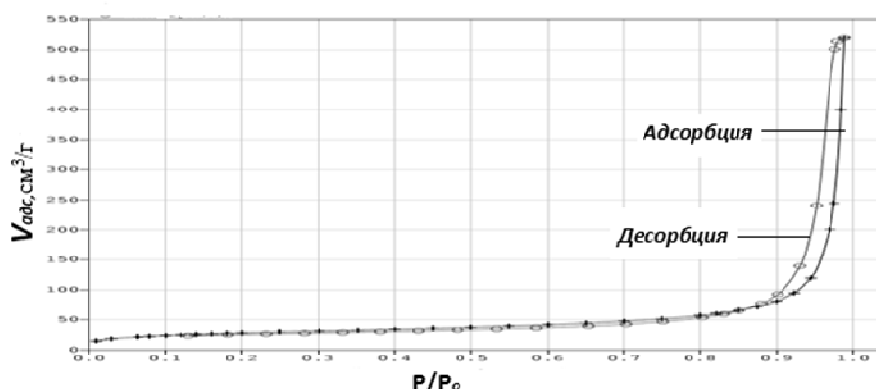


Рис. 3. Изотермы низкотемпературных адсорбции и десорбции азота на Ni/Silochrome C-120.

Адсорбционные свойства исследуемых наночастиц. Адсорбционные свойства наночастиц никеля (Ni/Silochrome C-120) и меди (Cu/Silochrome C-120) были изучены методом обращенной газовой хроматографии с использованием газового хроматографа TRACE GC (Thermo Finnigan) с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем служил гелий.

В качестве адсорбатов были использованы различные линейные и циклические шестичленные углеводороды: гексан, гексен-1, гексин-1, гексадиен-1,5, циклогексан, циклогексен, циклогексадиен-1,3 (ЦГД-1,3), циклогексадиен-1,4 (ЦГД-1,4), и бензол. Изучение адсорбционных свойств проводили в интервале температур 383-423К.

Из хроматографических данных определяли характеристики адсорбции.

Константу адсорбционного равновесия определяли по уравнению [19]:

$$\ln K_{1,C} = A + \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где $A = \frac{\overline{\Delta S}_1 + R}{R}$ – энтропийная константа; $B = \frac{\overline{Q}_2}{R}$ – константа, связанная с дифференциальным мольным изменением внутренней энергии. При условии постоянства объема системы, которое выполняется в газохроматографическом эксперименте, тепловой эффект процесса адсорбции равен изменению внутренней энергии системы и может быть получен непосредственно из газохроматографических данных.

Геометрия молекул циклогександиена-1,3 и циклогексадиена-1,4 была оптимизирована с помощью программы Gaussian-09 методами теории функционала плотности (DFT) в гибридном функционале B3LYP с использованием базиса 6-311G. Для циклогексадиена-1,4 в качестве начального приближения были заданы как планарная структура, так и конформация ванны.

Эксперимент проводили в условиях линейной изотермы Генри, при которых константа адсорбционного равновесия равна удельному объему удерживания [19]:

$$K_{1,C} = \lim V_S^T = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{y\delta}}, \quad (2)$$

где V_N – чистый объем удерживания (эффективный удерживаемый объем), см^3 ; W_a – масса адсорбента, г; $S_{y\delta}$ – удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$.

Обсуждение результатов

Теплоты адсорбции исследуемых адсорбатов были определены из температурной зависимости логарифма константы адсорбционного равновесия (рис 4).

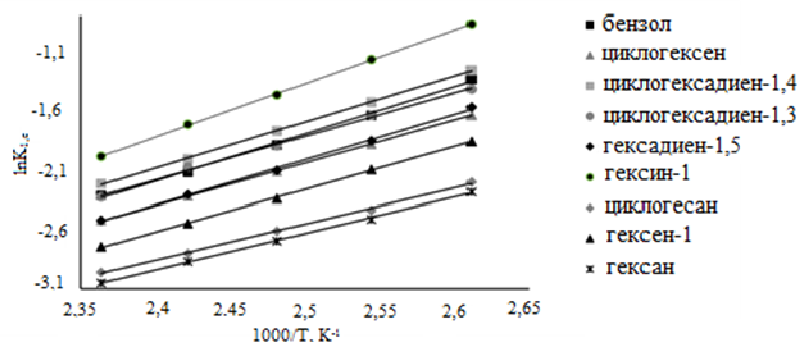


Рис. 4. Температурная зависимость логарифма константы адсорбционного равновесия исследуемых соединений на сорбенте Ni/Silochrome C-120

Эти зависимости характеризуются высоким значением коэффициента детерминации ($R^2 \sim 0.99$). Исходя из этих зависимостей, были рассчитаны значения теплот адсорбции, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Теплоты адсорбции (\bar{Q}_1) (кДж/моль) углеводородов C_6 на нанокompозитах Cu/Silochrome C-120 и Ni/Silochrome C-120

Адсорбат	Cu/ Silochrome C-120	Ni/ Silochrome C-120
Бензол	21	33
Циклогексен	42	30
ЦГД-1,4	68	32
ЦГД-1,3	34	30
Гексадиен-1,5	37	32
Гексин-1	11	37
Циклогексан	27	25
Гексен-1	8	30

Из таблицы 1 видно, что теплоты адсорбции на адсорбентах содержащих наночастицы Ni и Cu различаются, причем на адсорбенте Ni/Silochrome C-120 они практически одинаковы для всех используемых адсорбатов, в то время как на адсорбенте Cu/Silochrome C-120 различия между теплотами адсорбции более выражены для линейных углеводородов гексена-1 и гексина-1, а также для бензола.

Из этого следует, что теплота адсорбции возрастает с увеличением кратности C-связей в молекуле. Адсорбаты, имеющие двойные связи в молекуле, характеризуются промежуточными значениями теплот адсорбции. Чтобы объяснить разницу в теплотах адсорбции изомеров ЦГД-1,4 и ЦГД-1,3 было проведено квантово-химическое исследование пространственной и электронной структуры, дипольного момента молекул и сравнительная термодинамическая устойчивость ЦГД-1,3 и ЦГД-1,4 структур этих молекул (на атомах показаны натуральные заряды) (рис.5).

Из проведенных расчетов видно, что молекула ЦГД-1,4 плоская, а молекула ЦГД-1,3 имеет неплоскую равновесную конформацию и, вероятно, ориентирована под углом к поверхности, взаимодействуя с сорбентом только одной двойной связью. Предположение о том, что молекула ЦГД-1,3 имеет неплоскую конформацию согласуется и с выводами, приведенными в работах [20, 21].

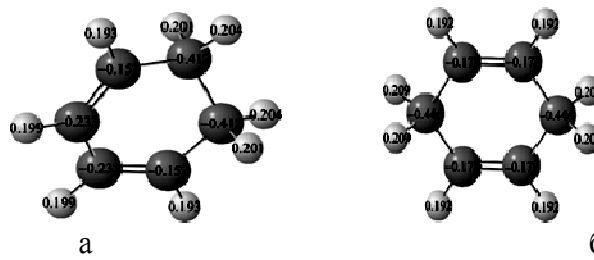


Рис. 5. Структуры молекул ЦГД-1,3 (а) и ЦГД-1,4 (б).

Для оценки вкладов специфических взаимодействий адсорбатов с исследуемыми адсорбентами была найдена зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости (α) молекул исследуемых соединений и н-алканов (н-гексан, н-гептан и н-октан) (рис. 6, рис.7).

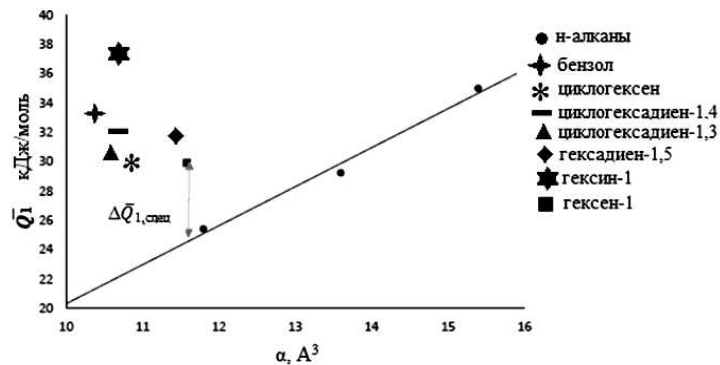


Рис. 6. Зависимость теплоты адсорбции исследуемых соединений от поляризуемости на нанокompозите Ni/Silochrome C-120

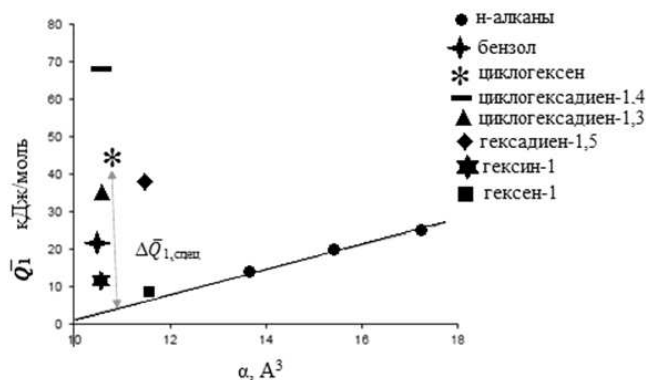


Рис. 7. Зависимость теплоты адсорбции исследуемых соединений от поляризуемости на нанокompозите Cu/Silochrome C-120

Значения теплот специфических взаимодействий были определены как разность между теплотой адсорбции исследуемого адсорбата и соответствующего ему гипотетического алкана с той же поляризуемостью. Вклады специфических взаимодействий в теплоты адсорбции ($\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец}}$) в общей доле взаимодействия молекул адсорбатов с поверхностью адсорбента представлены в таблицах 2 и 3.

Как следует из представленных в таблицах 2 и 3 данных, адсорбция на Cu/Silochrome C-120 характеризуется большим вкладом специфических взаимодействий, чем адсорбция на Ni/Silochrome C-120. По-видимому, это связано с природой наночастиц. Для сравнения механизмов адсорбции исследуемых соединений была найдена энтальпийно-энтропийная компенсационная зависимость (рис. 8).

Таблица 2. Теплоты адсорбции (\bar{Q}_1), вклады специфических взаимодействий ($\Delta\bar{Q}_{1,спец}$) исследуемых адсорбатов и их долей ($\Delta\bar{Q}_{1,спец}/\bar{Q}_1$) в теплоту адсорбции на нанокompозите Cu/Silochrome C-120

Адсорбаты	\bar{Q}_1 , кДж/моль	$\bar{Q}_{1,спец}$, кДж/моль	$\bar{Q}_{1,спец}/\bar{Q}_1 \cdot 100\%$
Гексин-1	11	8	70
Гексен-1	8	1	18
Циклогексадиен-1,4	68	65	95
Циклогексадиен-1,3	34	31	91
Циклогексен	42	38	91
Гексадиен-1,5	37	32	84
Бензол	21	19	88

Таблица 3. Теплоты адсорбции (Q_1), вклады специфических взаимодействий ($\Delta\bar{Q}_{1,спец}$) исследуемых адсорбатов и их долей ($\Delta\bar{Q}_{1,спец}/\bar{Q}_1$) в теплоту адсорбции на нанокompозите Ni/Silochrome C-120

Адсорбаты	\bar{Q}_1 , кДж/моль	$\bar{Q}_{1,спец}$, кДж/моль	$\bar{Q}_{1,спец}/\bar{Q}_1 \cdot 100\%$
Бензол	33	12	35
Циклогексен	30	7	25
Циклогексадиен-1,4	32	10	32
Циклогексадиен-1,3	31	7	28
Гексадиен-1,5	32	8	24
Гексин-1	37	15	41
Гексен-1	30	5	18

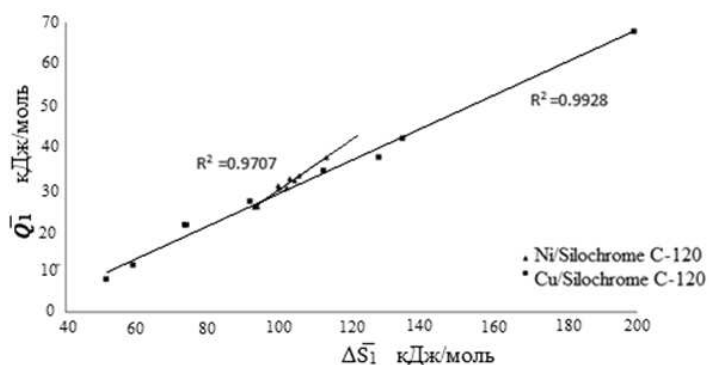


Рис. 8. Зависимости теплоты адсорбции от энтропии адсорбции для исследуемых соединений на адсорбентах, содержащих наночастицы переходных металлов.

Зависимость характеризуется высоким коэффициентом детерминации, указывающим на сходство механизмов адсорбции исследуемых соединений на этих адсорбентах. График термодинамической компенсации для адсорбента, содержащего наночастицы Cu, отличается большим разбросом значений как энтропий, так и теплот адсорбции исследуемых адсорбатов. Из этого можно предположить, что адсорбент Cu/Silochrome C-120 будет более селективен по отношению к исследуемым адсорбатам, чем Ni/Silochrome C-120.

Заключение

Исследованы структурные характеристики наночастиц никеля и меди, полученных левитационно-струйным методом, с помощью просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Диапазон размера частиц

(Ni)=50-200 нм, частиц (Cu)=80-100 нм. Определена удельная площадь поверхности нанокompозита, содержащего наночастиц Ni и Cu, которая составила около 103 м²/г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства наночастиц никеля (Ni/Silochrome C-120) и меди (Cu/Silochrome C-120). В результате исследований показано, что адсорбция различных углеводородов C₆ зависит от наличия и характера кратных связей, а также цикличности или линейности молекул. С помощью квантово-химического исследования определено, что разница в теплотах адсорбции для изомеров ЦГД-1,3 и ЦГД-1,4 связана с различием конформаций этих молекул.

Определены вклады специфических взаимодействий в теплоты адсорбции ($\Delta\bar{Q}_{\text{спец}}$) в общей доле взаимодействия молекул адсорбатов с поверхностью адсорбента. Установлено, что адсорбция на Cu/Silochrome C-120 характеризуется большим вкладом специфических взаимодействий, чем адсорбция на Ni/Silochrome C-120. Вклад специфических взаимодействий возрастает в ряду: гексен-1 → гексадиен-1,5 → циклогексена → ЦГД-1,3 → ЦГД-1,4 → бензол → гексин-1.

Для сравнения механизмов адсорбции исследуемых соединений была найдена энтальпийно-энтропийная компенсационная зависимость, из графика которой можно предположить, что адсорбент Cu/Silochrome C-120 будет более селективен по отношению к исследуемым адсорбатам.

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Морозову Ю.Г. за предоставленные для исследования наночастицы никеля и меди.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 4.5883.2017/БЧ

Список литературы

1. Сергеев Г.Б. *Нанохимия*. Москва. «КДУ», 2007, С. 243-244.
2. Lakshmi Kantam M., Kishore R., Yadav J. et al. // *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. 2016. Vol. 3. pp. 427-462.
3. Ling Q, Yang M, Li C, Zhang A. // *Materials Research Bulletin*. 2015. Vol. 70. pp. 68-74.
4. Wang Liao H., Ouyang D., Zhang J., Xiao Y. et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 243. pp. 207-216.
5. Thomas S.P., Greenhalgh M.D. // *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition)*. 2014. Vol. 8. pp. 564-604.
6. Naama S., Hadjersi T., Keffous A., Nezzal G. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 38. pp. 367.
7. Hyodo T. // *Sensors and Actuators B*. 2014. Vol. 202. pp. 748-757.
8. Amoli-Diva M., Pourghazi K. // *Journal of food and drug analysis*. 2015. Vol. 23. pp. 279-286.
9. Crampton A.S., Rutzera M.D., Schweinberger F.F. et al. // *Journal of Catalysis*. 2016. No 333. pp. 51-58.
10. Shishkovsky I.V., Bulanova A.V., Morozov Y.G. // *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2012. Vol. 12. pp. 634-639.
11. Carraro P.M., García Blanco A.A., Soria F.A., Lener G. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 231. pp. 31-39.
12. Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г. // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. № 3. С. 276-280.
13. Ying J., Benziger J. // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. pp. 2571-2582.
14. Киселев А.В., Никитин Ю.С., Оганесян Э.Б. // *Коллоидный журнал*. 1968. Т. 30. С. 842-846.
15. Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Dabrowski A. // *Advanced Materials*. 2000. Vol. 172. pp. 69-77.
16. Котельникова Т.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 2. С. 916-923.
17. Пахнута Е.А., Слизов Ю.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 600-609.
18. Шубина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. и др. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 3. С. 299-303.

19. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М. Наука. 1967. 256 с.

20. Эмануэль Н.М., Кноре Д.Г. Курс химической кинетики. М. Высшая школа. 1974. 400 с.

21. Потапов В.М. Стереохимия. М. Химия. 1988. 464с.

References

1. Sergeev G.B., Nanokhimia, M., KDU Publ, 2007. 244p.

2. Lakshmi Kantam M., Kishore R., Yadav J. et al., *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 2016, Vol. 3, pp. 427-462.

3. Ling Q, Yang M, Li C, Zhang A., *Materials Research Bulletin*, 2015, Vol. 70, pp. 68-74.

4. Wang Liao H., Ouyang D., Zhang J., Xiao Y. et al., *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 243, pp. 207-216.

5. Thomas S.P., Greenhalgh M.D., Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Comprehensive Organic Synthesis II (Second Edition), 2014, Vol. 8, pp. 564-604.

6. Naama S., Hadjersi T., Keffous A., Nezzal G., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, Vol. 38, pp. 367.

7. Hyodo T., *Sensors and Actuators B*, 2014, Vol. 202, pp. 748-757.

8. Amoli-Diva M., Pourghazi K., *Journal of food and drug analysis*, 2015, Vol. 23, pp. 279-286.

9. Crampton A.S., Rutzera M.D., Schweinberger F.F. et al., *Journal of Catalysis*, 2016, No 333, pp. 51-58.

10. Shishkovsky I.V., Bulanova A.V., Morozov Y.G., *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2012, Vol. 12, pp. 634-639.

11. Carraro P.M., García Blanco A.A., Soria F.A., Lener G. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, Vol. 231, pp. 31-39.

12. Faustova J.V., Slijov Yu.G., *Neorganicheskie materialy*, 2017, Vol. 53, No 3, pp. 276-280.

13. Ying J., Benziger J., *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, Vol. 76, pp. 2571-2582.

14. Kiselev A.V., Nikirin U.S., Oganessian E.B., *Kolloidnyi journal*, 1968, Vol. 30, pp. 842-846.

15. Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Dabrowski A., *Advanced Materials*, 2000, Vol. 172, pp. 69-77.

16. Kotelnikova T.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018, Vol. 18, No 2, pp. 916-923.

17. Pahnutova E.A., Slizhov Yu.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, Vol. 16, No 5, pp.600-609.

18. Shubina E.G., Filimonov N.S., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. et al., *Petroleum chemistry*, 2017, Vol. 57, No 5, pp.410-414.

19. Kiselev A.V., Yashin Ya.I., *Gazo-adsorbционная хроматография*, М., Наука Publ., 1967, 256 p.

20. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs himicheskoy kinetiki*, М., Vysshaya shkola Publ., 1974, 400 p.

21. Potapov V.M. *Stereochimiya*, М., Chimiya Publ., 1988, 464p.

Филиппова Елена Олеговна – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Шмелев Александр Александрович – студент кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Шафигулин Роман Владимирович – доцент кафедры физической химии и хроматографии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Буланова Анджела Владимировна – профессор кафедры физической химии и хроматографии, д.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара

Filippova Elena O. - the postgraduate student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: fileona@mail.ru

Shmelev Alexander A. – student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara.

Shafigulin Roman V. - Ph.D. (chemistry), associate prof., department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: shafiro@mail.ru

Bulanova Andzhela V. - prof., grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara. E-mail: av.bul@yandex.ru