

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.183

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПорИСТЫХ  
СИЛИКАГЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И СЕРЕБРОМ,  
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. А. А. Токранов<sup>1</sup>\*, Е. О. Токранова<sup>1</sup>, Р. В. Шафигулин<sup>1</sup>, А. В. Буланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

\*e-mail: fileona@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Методом газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства синтезированного темплатным способом мезопористого силикагеля, допированного лантаном, модифицированного никелем и серебром (La–Ni/МС, La–Ag/МС). Текстуальные характеристики полученных материалов исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP), рентгено-фазового анализа (РФА), рентгено-структурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом обращенной газовой хроматографии получены термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальные теплоты и энтропии) тестовых органических соединений. Установлено, что допирование и последующее модифицирование приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Показано, что мезопористый силикагель, допированный лантаном и модифицированный никелем, проявляет более ярко выраженные адсорбционные свойства по отношению к исследуемым сорбатам.

*Ключевые слова:* обращенная газовая хроматография, мезопористые силикагели, модифицирование никелем и серебром, допирование лантаном, термодинамика адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185622060183

## ВВЕДЕНИЕ

Мезопористые силикагели – соединения с неорганической матрицей, обладающие развитой пористой структурой, и получившие широкое распространение благодаря таким физико-химическим характеристикам как механическая прочность, термическая стойкость, устойчивость при воздействии органических растворителей. Кроме того, к преимуществам силикагелей относится возможность получения материалов с требуемым размером частиц, диаметром пор и площадью удельной поверхности [1].

Одним из простых и универсальных методов получения мезопористых материалов является темплатный, позволяющий контролировать размер, форму и морфологию наноструктур [2–5]. Таким способом можно получать различные материалы: оксиды кремния [6–9], титана [10–12], вольфрама [13], а также цеолиты [14, 15], карбиды и нитриды металлов [16, 17].

В процессе темплатного синтеза возможно не только модифицирование поверхности мезопористых силикагелей, но и встраивание переходных металлов в структуру материала [18–20]. Одним из наиболее перспективных направлений является модифицирование *d,f*-металлами, позволяющее получать материалы с новыми свойствами [21–28].

Пористые кремнеземы используются в качестве сорбентов для различных газов и жидкостей [29–35], а также в качестве адсорбентов для сорбции физиологически активных веществ, таких как витамины и аминокислоты [36, 37]. Часто мезопористые силикагели используются в качестве подложки для получения катализаторов различных процессов, в частности, реакции дегидратации [38], гидрирования [39], разложения [40] и окисления [41].

Целью работы являлось изучение методом газовой хроматографии адсорбционных свойств синтезированных мезопористых силикагелей, допированных лантаном, модифицированных никелем и серебром.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Текстурные и морфологические характеристики синтезированных образцов

Образцы мезопористого силикагеля (МС), допированного лантаном и модифицированного никелем (La–Ni/МС) и серебром (La–Ag/МС) были получены методом темплатного синтеза. Методика синтеза мезопористого силикагеля, допированного редкоземельным элементом и модифицированного переходными металлами подробно описаны в работах [2, 18, 24, 39].

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Количественное определение образцов проводили методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Размеры и форму частиц, полученных мезопористых силикагелей исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с применением электронного микроскопа Carl-Zeiss EVO 50.

Текстурные характеристики образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1.

Из полученных изотерм адсорбции были рассчитаны удельная поверхность материалов по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера (БЭТ), средний размер пор, общий объем пор и распределение мезо- и макропор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН).

Для подтверждения структуры некоторых образцов мезопористых силикагелей проводили рентгенофазовый анализ (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (CuK $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ).

### Изучение адсорбционных свойств La–Ag/МС и La–Ni/МС

Адсорбционные свойства мезопористых кремнеземов изучали методом обращенной газовой хроматографии на газовом хроматографе Трасе-ГС с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты; металлическую насадочную колонку длиной 50.2 см и внутренним диаметром 2 мм.

В качестве тестовых адсорбатов использовали: нормальные алканы (С6–С9), метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, *o*-ксилол, *m*-ксилол, *n*-ксилол, циклогексен, диэтиловый эфир, ацетонитрил.

Адсорбаты вводили в хроматографическую колонку микрошприцем объемом 1 мкл после разбавления пробы воздухом до достижения предела

чувствительности прибора, что позволило работать в линейной области изотермы сорбции (области Генри). Хроматографический эксперимент проводили в интервале температур 423–443 К.

На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитывали теплоту адсорбции и стандартные молярные изменения энтропий.

При расчете термодинамических характеристик адсорбции использовали следующие формулы [42]:

– чистый (эффективный) объем удерживания адсорбата рассчитывали по уравнению:

$$V_N = (t_R - t_M) F_c j_3^2, \quad (1)$$

где  $t_R$  – время удерживания адсорбата;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества (в качестве такого вещества использовали пропан);

$F_c$  – объемная скорость газа-носителя;  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса–Мартина.

– объемную скорость газа-носителя рассчитывали по уравнению:

$$F_c = F_a \frac{T_c (P_a - P_w)}{T_a P_a}, \quad (2)$$

где  $F_a$  – скорость газа-носителя при температуре окружающей среды,  $T_c$  – рабочая температура колонки,  $T_a$  – температура окружающей среды,  $P_a$  – атмосферное давление,  $P_w$  – давление паров воды.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по уравнению:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a S_{уд}}, \quad (3)$$

где  $W_a$  – масса адсорбента;  $S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции  $K_{1,c}$  (см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>) при различных температурах, на основании которых по уравнению [43]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{Q}_1}{RT} + \frac{\overline{\Delta S}_{1,c}^0}{R} + 1. \quad (4)$$

Рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции  $\overline{Q}_1$  и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции)  $\overline{\Delta S}_{1,c}^0$ . Для расчета энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе  $C_G = 1$  мкмоль/см<sup>3</sup> и концентрация на поверхности адсорбента  $\Gamma = 1$  мкмоль/см<sup>2</sup>.

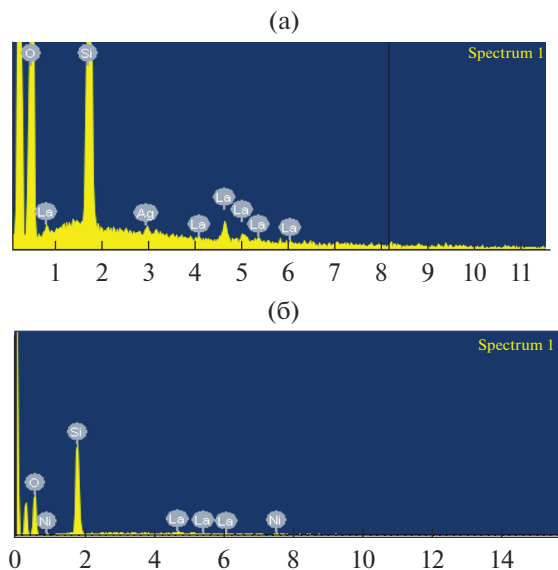


Рис. 1. РФА-спектр для образцов: (а) La–Ag/МС, (б) La–Ni/МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (рис. 1).

Концентрации металлов в образцах, определенная методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) La–Ag/МС и La–Ni/МС, определенные методом абсолютной градуировки составили: La – 1.8 мас. %, Ni – 7 мас. %, Ag – 7 мас. %.

Установлено, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер частиц для образцов La–Ag/МС, La–Ni/МС составляет 220 и 100 нм соответственно.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов La–Ag/МС, La–Ni/МС.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики для полученных мезопористых силикагелей.

Введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее моди-

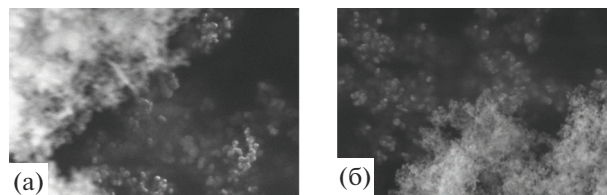


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов (а) La–Ag/МС, (б) La–Ni/МС.

фицирование допированных образцов переходными металлами (Ni, Ag) приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае La–Ag/МС (с 600 до 191 м<sup>2</sup>/г). Средний диаметр пор синтезированных образцов лежит в диапазоне 3.3–4.0 нм.

На рис. 4 приведены дифрактограммы для образцов МС и La–Ni/МС.

Характеристический пик в малоугловой области свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41 (рис. 4). Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефлексами (2θ = 44.5, 51.9, 76.4) на дифрактограммах. Наличие этих рефлексов соответствует кубической гранцентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111), (200) и (220) соответственно. Методом рентгенофазового анализа не удалось обнаружить редкоземельный металл, в связи с его низкой концентрацией в матрице (меньше 3 мас. %).

На рис. 5–6 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на исследуемых МС.

Для определения влияния природы модификатора на допированный лантаном мезопористый силикагель проводили сравнение величин теплот адсорбции (Q<sub>1</sub>) тестовых органических соединений.

Из экспериментальных данных по теплотам адсорбции, приведенных на рис. 6 и 7 следует, что природа металла-модификатора влияет на адсорбционные свойства допированного силикагеля.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для МС, La–Ag/МС, La–Ni/МС

Образец	S (ВЕТ) (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>пор</sub> (ВЖ des) (см <sup>3</sup> /г)	D <sub>эф</sub> (ВЖ des) (nm)	D <sub>эф</sub> (DFT) (nm)	V <sub>пор</sub> (DFT) (см <sup>3</sup> /г)	T-plot	
						S <sub>micro</sub> (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>micro</sub> пор (см <sup>3</sup> /г)
МС	600 ± 30	0.828	<4	2.38	0.44	456	0.277
La–Ag/МС	191 ± 12	0.887	3.3	2.38	0.365	69	0.040
La–Ni/МС	467 ± 25	0.783	3.4	2.38	0.489	266	0.150

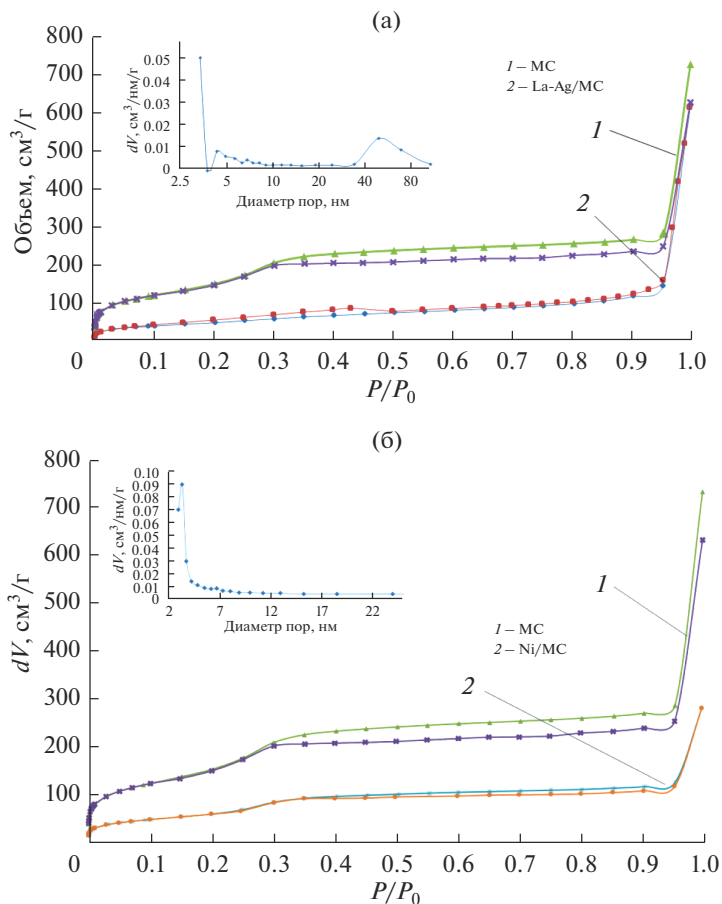


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размеру: (а) La–Ag/MC, (б) La–Ni/MC.

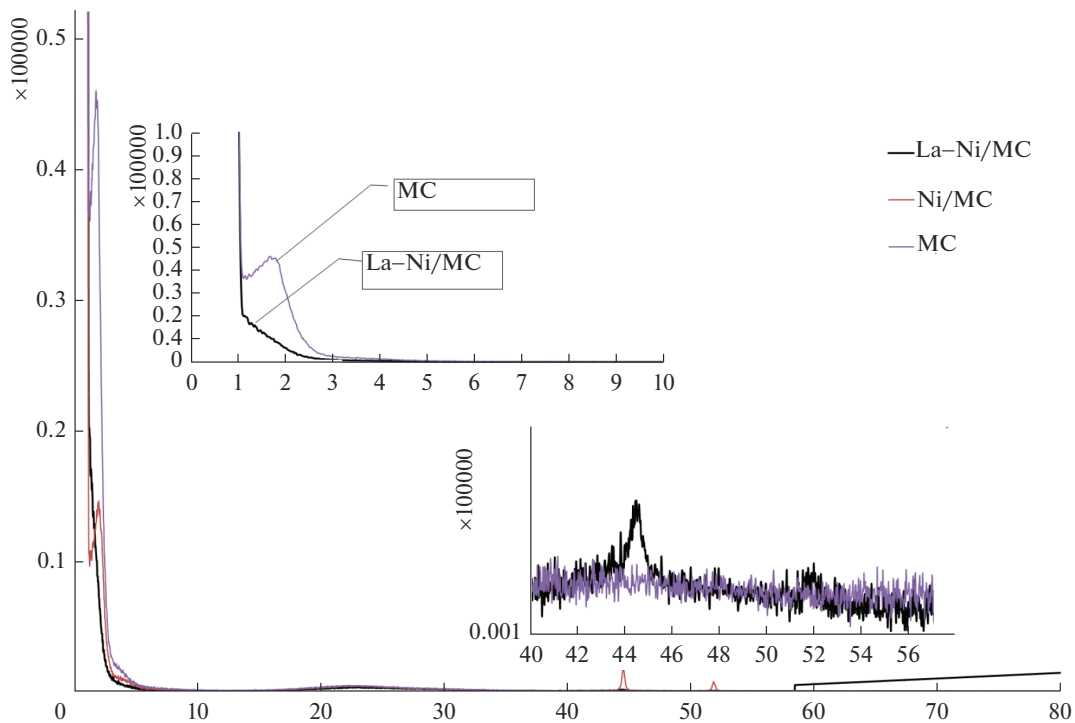


Рис. 4. Дифрактограмма образцов MC и La–Ni/MC.

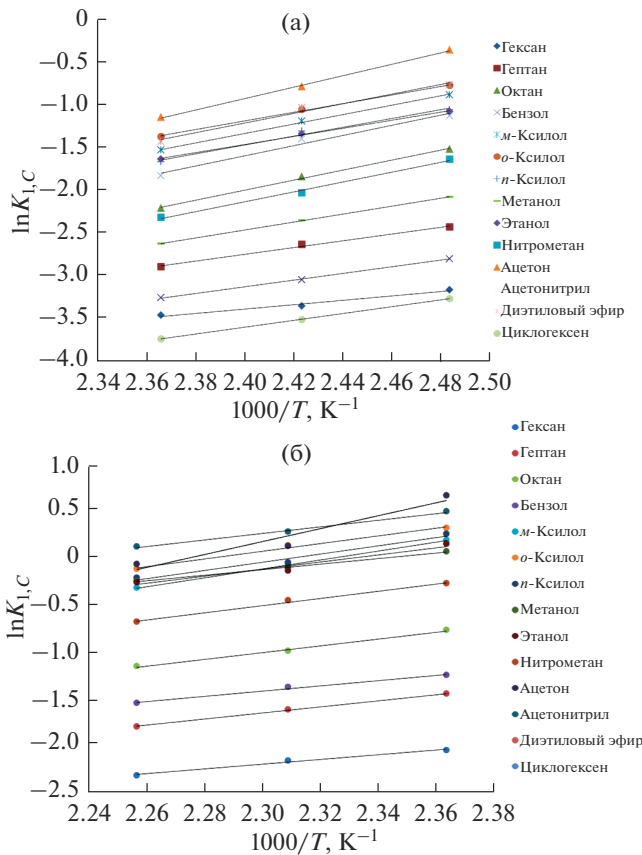


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на (а) La-Ni/МС, (б) La-Ag/МС.

Для линейных углеводородов теплоты адсорбции на модифицированных силикагелях закономерно увеличиваются от гексана к октану, но интенсивность роста значительно различается. Образец La-Ni/МС характеризуется большими теплотами адсорбции модельных соединений, чем La-Ag/МС. Можно предположить, что модифицирование никелем допированного лантаном мезопористого силикагеля увеличивает склонность этого материала к диполь-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействиям по отношению к соединениям, склонным к различным видам специфических взаимодействий.

Анализируя термодинамические компенсационные зависимости теплот и энтропий адсорбции тестовых адсорбатов, представленные на рис. 8, можно сделать вывод об определяющей роли энтропийного фактора при адсорбции исследуемых соединений на мезопористых силикагелях, допированных лантаном и модифицированных никелем и серебром. Термодинамическая компенсационная зависимость проявляется в более явном виде для La-Ni/МС.

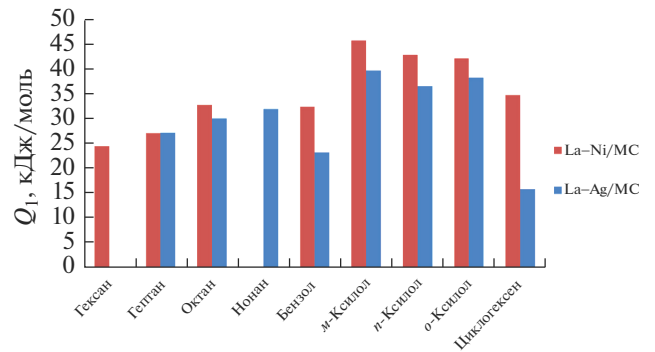


Рис. 6. Влияние модификатора на величины теплот ( $Q_1$ ) адсорбции углеводородов на адсорбентах La-Ni/МС и La-Ag/МС.

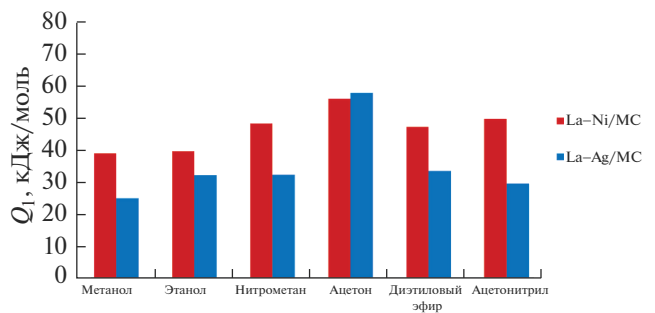


Рис. 7. Влияние модификатора на величины теплот ( $Q_1$ ) адсорбции полярных соединений на адсорбентах La-Ni/МС и La-Ag/МС.

Таким образом, показано, что природа модифицирующего металла влияет на адсорбционные свойства допированного лантаном мезопористого силикагеля и в дальнейшем может позволить управлять селективностью процесса адсорбции соединений склонных к различным типам межмолекулярного взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрации металлов в образцах La-Ag/МС и La-Ni/МС, определенные методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой составили для La – 1.8 мас. %, для Ni – 7 мас. %, для Ag – 7 мас. %. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер для образцов La-Ag/МС, La-Ni/МС составляет 220 и 100 нм соответственно. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов переходными металлами (Ni, Ag) приводит к

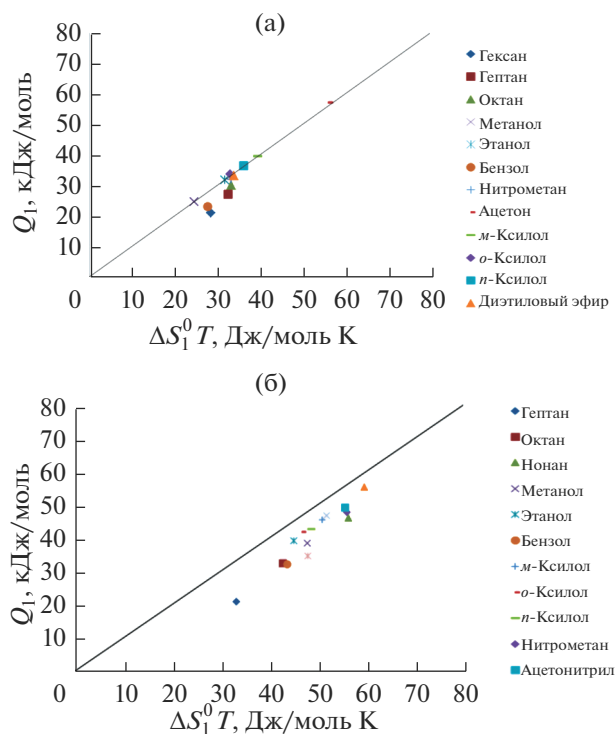


Рис. 8. Термодинамические компенсационные зависимости между теплотой адсорбции и изменением мольной энтропии тестовых адсорбатов: (а) La–Ag/МС; (б) La–Ni/МС.

значительному уменьшению удельной поверхности в случае La–Ag/МС (с 600 до 191 м<sup>2</sup>/г). Характеристический пик в малоугловой области на дифрактограммах свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41.

Из полученных значений теплот адсорбции, следует, что допирование и модифицирование металлами оказывает влияние на адсорбционные свойства материалов. Для линейных углеводородов теплоты адсорбции на модифицированных силикагелях закономерно увеличиваются от гексана к нонану, но различается интенсивность роста. Наличие металлов в мезопористых силикагелях в целом усиливает склонность материала к диполь-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействиям. В большей мере природа модификатора приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Сравнивая полученные результаты по адсорбционным свойствам синтезированных мезопористых силикагелей, можно сделать вывод, что La–Ni/МС проявляет более ярко выраженные адсорбционные свойства по отношению к исследуемым сорбентам.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнов С.И., Roessner F., Селеменов В.Ф. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125–140.
2. Filippova E.O., Shafigulin, R. V., Tokranov A.A. et al // J. Chin. Chem Soc. 2020. V. 67. P. 1167–1173.
3. Sohrabnezhad Sh., Jafarzadeh A., Pourahmad A. // Materials Letters. 2018. V. 212. P. 16–19.
4. Santos L.F.S., Jesus R.A., Costa J.A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 101. P. 45–51.
5. Nistico R., Scalarone D., Magnacca G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 248. P. 18–29.
6. Han P., Liu T., Ji X., Tang S. // Chinese Chemical Letters. 2017. V. 29. P. 751–755.
7. Nistico R., Magnacca G., Antonietti M., Fechner N. // Advanced Porous Materials. 2014. V. 2. № 1. P. 37–41.
8. Wu S.H., Mou C.Y., Lin H.P. // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. №. 9. P. 3862–3875.
9. Pagar N.S. // J. Porous Materials. 2021. V. 28. № 2. P. 423–433.
10. Wan Y., Yang H., Zhao D. // Accounts of Chemical Research. 2006. V. 39. № 7. P. 423–432.
11. Barba V. P. Selvaratnam B., Thangarasu P. et al. // J. Nanoparticle Research. 2021. V. 23. №. 1. P. 1–19.
12. De Santis S. Sotgiu G., Porcelli F. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. №. 2. P. 445.
13. Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Паламарчук М.С. и др. // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. P. 83–93.
14. Cepak V. M., Hulteen J.C., Che G. et al. // Chemistry of Materials. 1997. V. 9. P. 1065–1067.
15. Srivastava R. // Catalysis Today. 2017. V. 309. P. 172–188.
16. Maleki M., Beitollahi A., Javadpour J., Yahya N. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 3806–3813.
17. Keffous A., Gabouze N., Cheriet A. et al. // Applied Surface Science. 2010. V. 256. P. 5629–5639.
18. Shafigulin R.V., Filippova (Tokranova) E.O., Shmelev A.A., Bulanova A.V. // Catalysis Letters. 2019. V. 149. №. 4. P. 916–928.
19. Wu N., Zhang W., Li B., Han C. // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 185. P. 130–136.
20. Wang L., Li D., Wang R., He Y. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 133. №. 2. P. 622–627.
21. Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T. et al. // J. Molecular Catalysis. 2005. V. 230. P. 49–58.
22. Trong D., Desplantier-Giscard D., Danumah C. et al. // Applied Catalysis. 2003. V. 253. P. 545–602.
23. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 151. P. 113–125.
24. Филиппова Е.О., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 696–706.
25. Бумагин Н.А. // Научный альманах. 2020. № 9. С. 98–103.

26. *Liu J., Fang S., Jian R., Wu F., Jian P.* // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
27. *Dehghani S., Haghighi M.* // Waste Management. 2019. V. 95. P. 584–592.
28. *Dehghani S., Haghighi M.* // Renewable Energy. 2020. V. 153. P. 801–812.
29. *Carraro P., García A., Blanco, Soria F. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 231. P. 31–39.
30. *Chew T.-L., Ahmad A.L., Bhatia S.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 153. P. 43–57.
31. *Wu C., Gao Q., Hu J. et al.* // Microporous and mesoporous materials. 2009. V. 117. № 1–2. P. 165–169.
32. *Wang X., Chen L., Guo Q.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 573–581.
33. *Tari N.E., Tadjarodi A., Tamnanloo J. et al.* // J. CO<sub>2</sub> Util. 2016. V. 14. P. 126–134.
34. *Zhang J., Song H., Chen Y. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 38124–38130.
35. *Гуськов В.Ю., Сухарева Д.А., Салихова Г.Р. и др.* // Журн. физической химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1218–1222.
36. *Kortesuso P.* University of Helsinki. 2001. 56 p.
37. *Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G.* // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 829–833.
38. *Болотов В.В., Поддубный В.В., Коваль Л.М.* // Журн. физической химии. 2007. Т. 81. № 9. С. 1708–1711.
39. *Filippova (Tokranova) E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.* // Russian J. Physical Chemistry. 2021. Т. 95. № 4. P. 690–695.
40. *Liu J., Fang S., Jian R. et al.* // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
41. *Feng Y., Li W., Meng M. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 253. P. 111–120.
42. Номенклатура в хроматографии / Под ред. Онучак Л.А. Самара: Издво “Самарский университет”, 1999. 36 с.
43. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.