

ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183;543:544

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ  
ОКСИДА НИКЕЛЯ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ  
СЕРЕБРА И ОКСИДА НИКЕЛЯ

© 2014 г. С. Н. Ланин, А. А. Банных, Е. В. Власенко, Н. В. Ковалева,  
С. М. Левачев, Р. Ф. Ахундов

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2014 г.

Методом динамической сорбции исследованы адсорбционные свойства  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , исходного и модифицированного наночастицами NiO и биметаллическими наночастицами [NiO + Ag]. В качестве тестовых адсорбатов использовали *n*-алканы ( $\text{C}_6$ – $\text{C}_8$ ), бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, толуол и этилбензол. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции тестовых адсорбатов. Установлено, что поверхность исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает преимущественно электроноакцепторными (кислыми) свойствами, а поверхность оксида алюминия, модифицированного наночастицами NiO, электронодонорными (основными) свойствами. Показано, что изотермы адсорбции всех адсорбатов при всех заданных температурах на модифицированном наночастицами  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  лежат выше, чем на исходном  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наибольшей адсорбционной активностью по отношению к ароматическим углеводородам обладает наноккомпозит 5% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

DOI: 10.7868/S0044185614060114

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы NiO, нанесенные на оксиды металлов, проявляют высокую каталитическую активность во многих каталитических реакциях, в частности в реакциях гидрохлорирования [1], гидрирования, включающих большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям непредельных и ароматических углеводородов [2], в процессах селективного окисления CO до  $\text{CO}_2$  [3], в реакции окисления толуола [4].

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств наночастиц является рост доли поверхностных атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.д.) нежели атомы внутри объемной фазы. По мере увеличения размера частиц доля поверхностных атомов уменьшается [5].

Адсорбционные и каталитические свойства наночастиц металлов и их оксидов зависят от природы раствора предшественника, от характера его взаимодействия с носителем, от химической природы носителя, от условий приготовления и размера полученных частиц [6].

В ходе каталитической реакции на поверхности катализатора происходит адсорбция молекул исходных веществ, химическое превращение адсорбированных веществ и последующая десорбция продуктов реакции. Для понимания механиз-

ма каталитических реакций, протекающих на иммобилизованных наночастицах металлов и их оксидов, необходима информация о силе и природе их взаимодействия с носителями и реагентами [7–10].

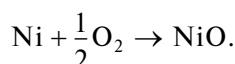
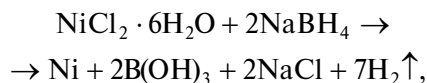
Целью данной работе являлось исследование адсорбционных свойств  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , исходного (широко применяющегося в качестве носителя гетерогенных катализаторов различных процессов) и модифицированного наночастицами NiO и биметаллическими наночастицами [NiO + Ag] методом динамической адсорбции при малых заполнениях поверхности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Адсорбенты.** В качестве адсорбентов использовали исходный  $\gamma$ -оксид алюминия Sigma-Aldrich (удельная поверхность  $110 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний объем пор  $0.29 \text{ см}^3/\text{г}$ , диаметр пор  $340 \text{ \AA}$ ) и наноккомпозиты на его основе: 5% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также биметаллические [0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и [2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Синтез наноккомпозитов.** В предварительно нагретый до  $50$ – $90^\circ\text{C}$  водный раствор хлорида никеля(II) последовательно вводили  $\gamma$ -оксид алюминия и щелочь (NaOH), после остывания полученной смеси добавляли раствор тетрагидробората натрия в алифатическом спирте, из полученного

продукта отгоняли азеотропную смесь “алифатический спирт–вода”, выдерживали продукт при 70–90°C в течение получаса и промывали последовательно в воде и дважды в спирте, отделенный осадок выдерживали на воздухе в течение 2 ч при 50°C до завершения окисления никеля до оксида никеля(II). Уравнения протекающих в процессе синтеза наночастиц оксида никеля химических реакций можно представить следующим образом:



Для получения биметаллических нанокмпозитов состава [NiO + Ag]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместо водного раствора хлорида никеля(II) использовали раствор, содержащий заданные количества нитрата серебра и хлорида никеля(II) [11].

Образцы нанокмпозитов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Япония).

По полученным дифрактограммам (рис. 1), используя формулу Дебая–Шеррера [12] (уравнение (1)), оценивали средний диаметр ( $D_{hkl}$ ) наночастиц NiO.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (1)$$

где  $k$  – безразмерный форм-фактор ( $k = 0.89$ );  $\lambda$  – длина волны излучения, Å;  $\theta_{hkl}$  – дифракционный угол;  $\beta_{hkl}$  – полуширина дифракционного пика в радианах.

Результаты расчетов размера наночастиц представлены в табл. 1.

**Адсорбаты.** В качестве адсорбатов для исследования текстуры и химии поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исходного и модифицированного наночастицами, использовали *n*-алканы (C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub>), бензол, толуол, этилбензол, хлороформ и диэтиловый эфир. Их характеристики приведены в табл. 2.

**Адсорбционные исследования.** Адсорбционные свойства исследовали методом динамической сорбции на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” с катарометром в качестве детектора. Для физико-химических измерений использовали стеклянные колонки длиной 20 см с внутренним диаметром 2 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость газа-носителя 30 мл/мин. Перед измерениями образец кондиционировали в колонке хроматографа в токе газа-носителя при 200°C в течение 3 ч. Объем вводимой микрошприцом пробы адсорбатов варьировали от 0.5 до 10 мкл.

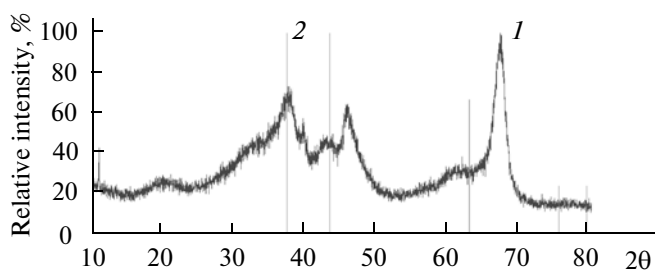


Рис. 1. Дифрактограмма композита 10% NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) с наложенной на нее теоретической дифрактограммой фазы NiO (2).

В области малых заполнений поверхности для *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O при температурах 100, 110, 120°C, для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> при температурах 130, 140, 150°C, для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> при температурах 150, 160, 170°C измерили их удельные объемы удерживания, определили изотермы адсорбции и рассчитали изостерические теплоты адсорбции по методике [13].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Изотермы адсорбции** *n*-гексана, бензола, толуола и этилбензола на исходном γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и модифицированном наночастицами оксида никеля γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на рис. 2. Все изотермы выпуклы к оси адсорбции, что свидетельствует о более сильном взаимодействии адсорбат–адсорбент, чем адсорбат–адсорбат. При одинаковых равновесных давлениях адсорбция всех адсорбатов на исходном γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и модифицированных образцах γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышении температуры уменьшается (рис. 2), что указывает на физический характер адсорбции.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции бензола при 100°C на биметаллических нанокмпозитах [NiO + Ag]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также на нанокмпозитах NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Адсорбция всех адсорбатов при равных равновесных давлениях уменьшается в следующем ряду: 5% NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10% NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > > [2.5% NiO + 2.5% Ag]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > > [0.5% NiO + 0.5% Ag]/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что коррелирует со средними размерами иммобилизованных моно- и биметаллических наночастиц (табл. 1).

Таблица 1. Средний размер наночастиц NiO, нм

Композит	Размер наночастиц, нм
5% NiO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7
10% NiO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1
[0.5% Ag + 0.5% NiO]/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7
[2.5% Ag + 2.5% NiO]/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4

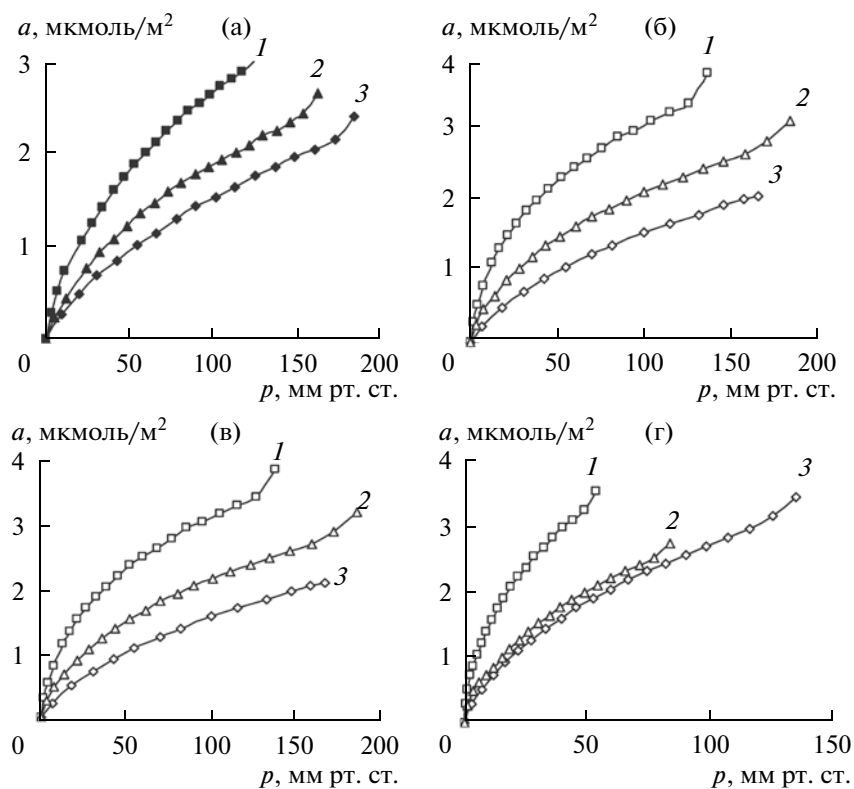
**Таблица 2.** Характеристика тестовых адсорбатов ( $M$  – молекулярная масса,  $\mu$  – дипольный момент,  $\alpha$  – общая поляризуемость молекулы,  $AN$  и  $DN$  – электроноакцепторные и электронодонорные энергетические характеристики молекул [6])

Адсорбат	$M$	$\mu$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$DN$ , кДж/моль	$AN$
$n$ -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.2	0	11.9	0	0
$n$ -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.2	0	13.7	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	0	10.4	0.4	8.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.1	0.37	12.2	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106.2	0.59	14.1	–	–
CHCl <sub>3</sub>	119.4	1.15	8.2	0	23.0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	79.1	1.70	9.0	80.3	3.9

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции толуола и этилбензола при разных температурах на исходном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на нанокompозите 5% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хорошо видно, как с повышением температуры происходит поэтапное снижение величин адсорбции, причем при каждой температуре изотермы адсорбции толуола и этилбензола на композите 5% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> идут заметно выше, чем на исходном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из изотерм адсорбции гексана при 100°C по БЭТ рассчитали удельные поверхности ( $s$ , м<sup>2</sup>/г) и емкости монослоя  $a_m$  исследованных образцов. Из изотерм адсорбции бензола по уравнению Ду-

бинина–Радужкевича оценили параметры микропористой структуры [14]. Радиус микропор ( $R$ ) рассчитали из зависимости характеристической энергии адсорбции ( $E_0$ ) по уравнению:  $R = 12/E_0$  [15]. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что в результате иммобилизации на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как моно-, так и биметаллических наночастиц удельная поверхность нанокompозитов снижается по сравнению с исходным носителем ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на 20–30%, в то время как характеристическая энергия адсорбции повышается на приблизительно на 0.5–3 кДж/моль. Радиус микропор уменьшается для всех нанокompозитов.



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции: (а)  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> при 100°C, (б) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 100°C; (в) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> при 150°C; (г) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> при  $T = 150^\circ\text{C}$  на композитах: 1 – 5% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 10% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

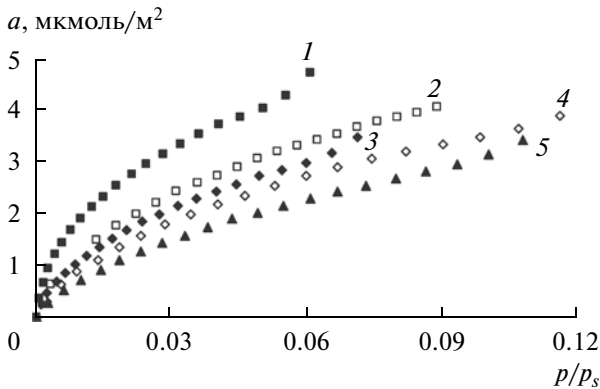


Рис. 3. Изотермы адсорбции  $C_6H_6$  при  $100^\circ C$  на композитах: 1 – 5% NiO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; 2 – 10% NiO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; 3 – [2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; 4 –  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (исходный); 5 – [0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ

Поверхность синтезированных нанокompозитов по определению неоднородна как с химической, так и с энергетической точек зрения. Это связано с тем, что значительная часть поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрыта наночастицами оксида никеля, которые, с одной стороны, блокируют наиболее активные центры исходного  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , а с другой – сами являются активными адсорбционными центрами. Таким образом, активные центры иммобилизованных наночастиц оксида никеля и серебра вносят определяющий вклад в изменение адсорбционной активности синтезированных нанокompозитов. Очевидно, что в процессе адсорбции будут последовательно принимать участие сразу несколько типов активных центров, образованных как исходной структурой  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , так и нанесенными наночастицами. Чтобы проверить это предположение, было использовано эмпирическое уравнение Фрейндлиха, описывающее адсорбцию на неоднородных поверхностях:

$$a = kp^n, \tag{2}$$

а также уравнение Ленгмюра – уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сильного взаимодействия между молекулами адсорбата

$$a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp}, \tag{3}$$

где  $a$  – адсорбция,  $a_m$  – емкость монослоя,  $K$  – константа равновесия,  $p$  – давление адсорбата в газовой фазе.

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции бензола на нанокompозите 5%NiO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  в линейных координатах уравнения Фрейндлиха. Хорошо видно, что в логарифмических координатах изотермы имеют практически идеальный линейный вид.

Изотермы адсорбции в линейной форме уравнения Ленгмюра представлены на рис. 6. На каждой такой изотерме было выделено по 3 линейных участка, свидетельствующих, соответственно, о наличии трех однородных областей поверхности, отличающихся по адсорбционным свойствам, составляющих вместе неоднородную поверхность: участок в области малых концентраций (I), средних концентраций (II) и относительно больших концентраций (III). Для этих однородных областей поверхности определили емкости монослоя  $a_m$ , константы равновесия  $K$ , константы Генри  $K_\Gamma$  и  $K_{\Gamma,расч} = a_m K$ . С увеличением температуры значения  $K$  всех сорбатов уменьшаются, как для немодифицированного, так и для модифицированного оксида алюминия.

В области малых заполнений поверхности (участок I на рис. 5) значения произведений  $Kp$  значительно меньше 1 (табл. 4), поэтому величиной  $Kp$  в знаменателе можно пренебречь и тогда

$$a = a_m Kp. \tag{4}$$

Таким образом, величина адсорбции пропорциональна давлению адсорбата в газовой фазе, и уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри.

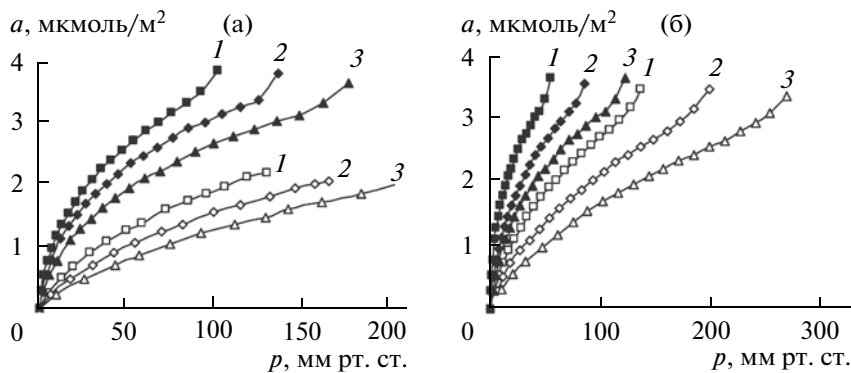


Рис. 4. Изотермы адсорбции (а)  $C_6H_5CH_3$  и (б)  $C_6H_5C_2H_5$  на  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (белые маркеры) и на композите 5% NiO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (черные маркеры): (а): 1 –  $140^\circ C$ ; 2 –  $150^\circ C$ ; 3 –  $160^\circ C$ ; (б): 1 –  $150^\circ C$ ; 2 –  $160^\circ C$ ; 3 –  $170^\circ C$ .

**Таблица 3.** Параметры микропористой структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и композитов

Адсорбент	$s$ , м <sup>2</sup> /г	$a_m$ , мкмоль/г	$E_0$ , кДж/моль	$R$ , нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98	275	10.3	1.16
5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	57	181	13.2	0.91
10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	70	222	12.1	0.99
[0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	74	237	12.2	0.99
[2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	73	232	10.8	0.91

**Таблица 4.** Произведения  $Kp$ , вычисленные на начальных участках изотерм адсорбции

Адсорбат	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.11	0.17	0.16	0.16
5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.17	0.22	0.16	0.32
10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.10	0.11	0.39	0.14

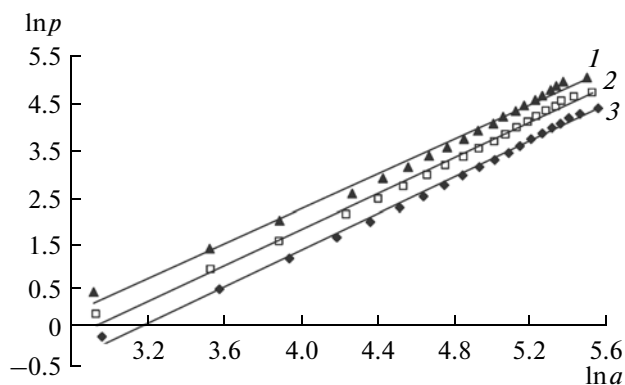
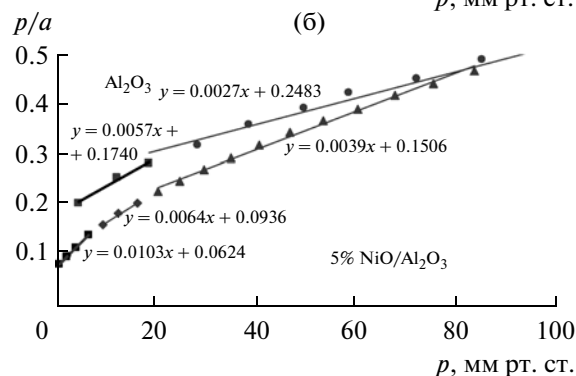
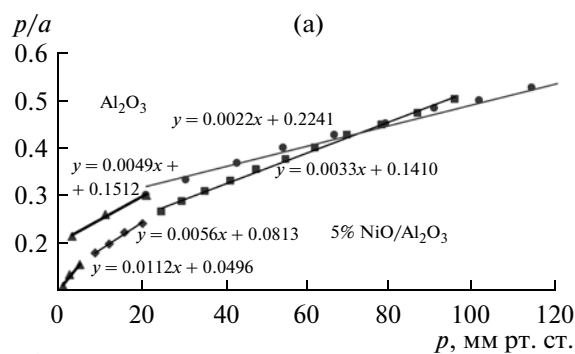
$$a = K_p p. \quad (5)$$

Из зависимостей  $\ln K_\Gamma$  от обратной температуры рассчитали теплоты адсорбции  $Q$  в области Генри (участок 1), значения которых приведены в табл. 5. Теплоты адсорбции тестовых соединений на 5% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно выше, а на 10% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  так же выше для *n*-гексана и этилбензола и несколько ниже для бензола и толуола, чем на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для всех исследованных нанокompозитов из изотерм адсорбции рассчитали также изостерические теплоты адсорбции ( $Q_{st}$ ) в области малых заполнений ( $a = 0.35$  мкмоль/м<sup>2</sup>) (табл. 6). Как видно из табл. 6, низкие значения теплот адсорбции  $\text{CHCl}_3$ , молекулы которого обладают электроноакцепторными свойствами ( $DN = 0$ ,  $AN = 23$ ), и высокие для молекул  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  с преобладающими электронодонорными свойствами ( $DN = 80$ ,  $AN = 3.9$ ), на исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  указывают на то, что поверхность исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет электроноакцепторный (кислый) характер. В свою очередь, более низкие значения теплот адсорбции

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , чем  $\text{CHCl}_3$  на композитах NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  свидетельствуют о преимущественно электронодонорном (основном) характере их поверхности. Для молекул бензола с преобладающими электроноакцепторными свойствами ( $DN = 0.4$ ;  $AN = 8.2$ ) также наблюдалось увеличение теплот адсорбции на нанокompозитах NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Теплоты адсорбции *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , молекулы которого адсорбируются только за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий, на композитах NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  резко увеличились по сравнению с исходным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При иммобилизации

**Рис. 5.** Изотермы адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  в линейных координатах уравнения Фрейндлиха на нанокompозите 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 1 – 120°C; 2 – 110°C; 3 – 100°C.**Рис. 6.** Изотермы адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  (а) при 110°C и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (б) при 140°C в линейных координатах Ленгмюра на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и нанокompозите 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 5.** Теплоты адсорбции,  $Q_{st}$ , кДж/моль, тестовых адсорбатов в области Генри на исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и нанокompозитах 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Адсорбат	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	10% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	40	51	46
$\text{C}_6\text{H}_6$	55	59	53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	63	75	60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	86	105	104

**Таблица 6.** Изостерические теплоты адсорбции,  $Q_{st}$ , кДж/моль, при заполнении поверхности  $a = 0.35$  мкмоль/ $\text{м}^2$ , тестовых адсорбатов на исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и нанокompозитах 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , [0.5% Ag + 0.5% NiO]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , [2.5% Ag + 2.5% NiO]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Адсорбат	$Q_{st}$	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$	$Q_{st}$	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$	$Q_{st}$	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$	$Q_{st}$	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$	$Q_{st}$	$Q_{\text{дисп}}$	$Q_{\text{спец}}$
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			[0.5% Ag + 0.5% NiO]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			[2.5% Ag + 2.5% NiO]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	35			48			45			47			45		
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	53			54			53			51			50		
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	67			60			61			54			55		
$\text{C}_6\text{H}_6$	54	28	26	58	43	15	59	39	20	51	46	6	53	41	12
$\text{CHCl}_3$	58	11	47	63	36	27	61	29	32	54	42	12	59	35	24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	83	21	62	59	40	19	52	35	17	62	44	18	60	39	21
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	62	41	21	71	49	22	67	46	21	55	49	6	64	46	18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	74	56	18	93	55	38	83	55	28	73	52	21	78	51	27

наночастиц эффективный диаметр пор носителя снижается (табл. 3) за счет блокирования наночастицами определенного числа пор. При этом адсорбционный потенциал нанокompозитов возрастает, что приводит к закономерному росту теплот адсорбции.

Вклад энергии специфических взаимодействий ( $Q_{\text{спец}}$ ) в общую энергию адсорбции на композитах NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и [Ag + NiO]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с исходным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшился как для электроноакцепторных ( $\text{CHCl}_3$ ), так и для электронодонорных  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  молекул.

Теплоты адсорбции ароматических углеводородов (бензола, толуола и этилбензола), молекулы которых обладают системой сопряженных  $\pi$ -связей, на исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и модифицированных образцах превышают теплоты адсорбции  $n$ -гексана (табл. 6) за счет образования  $\pi$ -комплексов этих молекул с активными центрами на поверхности сорбентов. Рост основности молекул при введении в ароматическое ядро алкильных заместителей определяет более сильную адсорбцию толуола и особенно этилбензола в сравнении с незамещенным бензолом.

Начальные значения теплот адсорбции этилбензола значительно превышают теплоты адсорбции бензола на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  за счет сильного взаимодействия  $\pi$ -электронов ароматического кольца этилбензола, дополнительно обогащенного электронной плотностью за счет этильной группы, с электроноакцепторными центрами поверхности, а на композитах NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и [NiO + Ag]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — и с активными центрами наночастиц NiO и [NiO +

+ Ag] соответственно. При адсорбции  $a = 0.35$  мкмоль/ $\text{м}^2$  теплоты адсорбции этилбензола превышают теплоты адсорбции бензола на композите 5% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на 35, на 10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на 24, на [0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на 22 и на [2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на 25 кДж/моль.

Значения теплот адсорбции толуола в среднем лишь на 5–10 кДж/моль больше соответствующих теплот адсорбции бензола. Это характерно как для исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и для всех изученных нанокompозитов и, вероятно, связано с более близким строением толуола и бензола, в отличие от этилбензола.

Энергия специфических взаимодействий определяется электронодонорными и электроноакцепторными свойствами молекул адсорбатов и поверхности адсорбента и может быть выражена следующим уравнением [10]:

$$Q_{\text{спец}}/AN = K_D + K_A DN/AN, \quad (6)$$

где  $K_A$  и  $K_D$  — электроноакцепторные и электронодонорные энергетические характеристики поверхности,  $AN$  и  $DN$  электроноакцепторные и электронодонорные характеристики молекул адсорбата.

Оцененные с помощью этого уравнения электроноакцепторные  $K_A$  и электронодонорные  $K_D$  энергетические характеристики поверхности исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и нанокompозитов на его основе NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 7.

Зависимости изостерических теплот адсорбции  $Q_{st}$  от заполнения поверхности определили из изотерм адсорбции, рассчитанных по эмпириче-

**Таблица 7.** Электроноакцепторные  $K_A$  и электронодонорные  $K_D$  энергетические характеристики поверхности исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокompозитов на его основе

Адсорбент	$K_A$	$K_D$ , кДж/моль	$K_A/K_D$	$(K_D^0 - K_D)/K_D^0$	$(K_A^0 - K_A)/K_A^0$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.67	2.02	0.33	1.00	1.00
5% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.18	1.16	0.16	0.43	0.73
10% NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.15	1.38	0.11	0.32	0.78
[0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.20	0.52	0.38	0.74	0.70
[2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.22	1.03	0.21	0.49	0.67

$K_D^0$  – электронодонорное число исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

$K_A^0$  – электроноакцепторное число исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 8.** Зависимости изостерических теплот ( $Q_{st}$ , кДж/моль) тестовых адсорбатов от степени заполнения в области до монослоя

$a/s$ , мкмоль/ $\text{м}^2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$				
0.35	34.8	54.3	61.8	84.0
0.4	34.4	53.8	60.5	83.3
0.5	33.8	52.8	58.4	79.5
0.6	33.2	52.0	56.9	77.1
0.7	33.0	51.6	56.8	76.2
0.8	32.6	51.0	54.5	74.5
0.9	32.4	50.6	53.3	73.4
1.0	32.1	50.2	52.8	72.8
5% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$				
0.35	48.6	58.2	71.0	92.5
0.45	47.5	56.8	69.1	89.3
0.55	46.4	55.8	67.5	86.8
0.65	45.7	55.1	66.4	84.9
0.8	44.9	54.3	64.8	82.9
0.9	43.9	53.3	63.6	80.3
1.0	43.3	52.8	62.9	79.1
10% NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$				
0.35	45.2	58.6	66.6	82.9
0.5	43.8	55.7	63.4	76.7
0.6	43.1	54.5	62.1	74.1
0.7	42.3	52.8	60.2	70.6
0.8	41.9	51.9	59.3	68.8
0.9	41.5	51.1	58.4	67.1
1.0	40.6	49.8	57.0	64.1

скому уравнению Фрейндлиха для неоднородной поверхности в логарифмической форме (с коэффициентом  $R^2 = 0.999$ ).

$$\ln a = \ln K + n \ln p. \quad (7)$$

Рассчитанные значения изостерических теплот представлены в табл. 8 и 9.

Из табл. 8 и 9 видно, что на композитах NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  величины  $Q_{st}$  ароматических углеводородов при всех заполнениях больше, чем на композитах [NiO + Ag]/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на более высокую адсорбционную активность композитов NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чем композитов [NiO + Ag]/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

С увеличением среднего размера иммобилизованных наночастиц теплоты адсорбции всех адсорбатов уменьшаются. Более высокие величины теплот адсорбции характерны для наиболее активных участков поверхности, которые заполняются молекулами адсорбатов первыми. По мере их заполнения адсорбция происходит на менее активных центрах, и теплоты адсорбции постепенно уменьшаются. Наиболее активными центрами на поверхности композитов NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются наночастицы NiO, а на поверхности исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в рассматриваемых условиях могут быть только гидроксильные группы, так как он не прогревался выше 200°C, как в процессе

**Таблица 9.** Зависимости изостерических теплот ( $Q_{st}$ , кДж/моль) тестовых адсорбатов от степени заполнения в области до монослоя

$a/s$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	[0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				[2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
0.35	47.4	51.0	55.3	72.7	45.1	52.8	57.9	66.6
0.45	46.2	49.9	54.1	71.0	44.3	52.1	56.1	65.1
0.55	45.3	49.1	53.2	69.7	43.7	51.5	54.7	63.9
0.6	44.8	48.6	52.8	69.0	43.3	51.2	53.9	63.3
0.7	44.1	48.0	52.1	68.0	42.9	50.7	52.8	62.4
0.8	43.5	47.5	51.5	67.2	42.5	50.4	52.1	61.7
0.9	42.9	47.0	51.0	66.3	42.1	49.9	51.0	60.8
1.0	42.4	46.5	50.5	65.6	41.7	49.6	50.3	60.2

подготовки и нанесения наночастиц, так и в процессе адсорбционных опытов. Дегидроксилирование поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается с 200 °С [16].

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что величины теплот адсорбции определяются составом и структурой поверхности композитов. По величинам теплот адсорбции ароматических углеводородов композиты располагаются в следующем ряду: 5% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > > 10% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > [2.5% NiO + 2.5% Ag]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > > [0.5% NiO + 0.5% Ag]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более низкой адсорбционной активностью обладают биметаллические композиты [NiO + Ag]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе [17] адсорбционная и каталитическая активность нанокompозита [Au–Ni + Ag]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного по методу металло-парового синтеза, резко выросли по сравнению с образцом, содержащим только золото. Авторы считают, что это связано с тем, что Ni образует с Au в условиях синтеза смешанные частицы Au–Ni. Электронодефицитный никель смещает на себя электронную плотность от Au<sup>0</sup>, тем самым формируется активный каталитический центр Au<sup>+</sup>.

Высокими каталитическими свойствами обладают смешанные структуры наночастиц Ni–Ag, построенные по типу оболочка–ядро, в которых Ag находится в оболочке, а Ni в ядре, в результате происходит смещения электронной плотности от Ag<sup>0</sup> на электронодефицитную d-орбиталь Ni [18].

Возможно, что в нашем случае в процессе модифицирования  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастицами [Ni + Ag] и последующем окислении наночастиц Ni до NiO образовалась несколько иная структура биметаллических частиц с более слабым донорно-акцепторным взаимодействием металл–металл.

Таким образом, показана зависимость значенний термодинамических характеристик адсорбции как от степени заполнения поверхности, среднего размера моно- и биметаллических частиц, так и от количества металла, нанесенного на поверхность носителя. Наиболее адсорбционно активными по отношению к ароматическим соедине-

ниям являются центры поверхности нанокompозитов 5% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00595.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качинский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 998.
2. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 656.
3. Levent M., Gunn D.J., El-Bousiffi M.A. // Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 945.
4. Kwang-Dae Kim, Jong Won Nam, Hyun Ook Seo et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 22954.
5. Бухтияров В.И., Слывко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167.
6. Pichugina D.A., Lanin S.N., Kovaleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bulletin. 2010. Т. 59. С. 2039.
7. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 2330.
8. Ланин С.Н., Виноградов А.Е., Власенко Е.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. С. 611.
9. Пичугина Д.А., Ланин С.Н., Белецкая А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 2025.
10. Ланин С.Н., Банных А.А., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 1910.
11. Левачев С.М., Левачева И.С., Ланин С.Н. и др. Патент 2496576 РФ.
12. Patterson A.L. // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978.
13. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: Изд-во МГУ, 1990. 313 с.
14. Дубинин М.М. // Адсорбция и пористость. 1972. 123 с.
15. Плавник Г.М., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. химич. 1966. С. 628.
16. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
17. Николаев С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Химический фак-т МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. 150 с.
18. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 845.