

2. Марків В.Я., Белявіна Н.М., Жунківська Т.Г. // Доп. АН УССР. Сер. А. -1982. -№ 2. -С. 80—83.
3. Stokhuyzen R., Brandon J.K., Chieh P.C., Pearson W.B. // Acta Crystallogr. B. -1974. -30. -Р. 2910—2911.
4. Марків В.Я., Белявіна Н.Н., Шевченко И.П. // Вестн. Киев. ун-та. Физика. -1983. -Вып. 24. -С. 8—11.
5. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II Міжнар. конф. “КФМ 97”. -Львів. -1997. -С. 260—261.
6. Cerny R., Guenee L., Wessicken R. // Solid State Chem. -2003. -174. -Р. 125—131.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.05.2009

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ЖЕСТКОЙ СТРУКТУРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

Газохроматографическим методом исследована адсорбция *n*-гексана, циклогексана и бензола на образцах алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой (каолинит и гидрослюда), природных и модифицированных катионным поверхностно-активным веществом (цетилпиридиний бромидом). Выявлена энергетическая и геометрическая неоднородность поверхности природных алюмосиликатов. Показано, что поверхность модифицированных сорбентов также обладает остаточной энергетической неоднородностью: насыщенные углеводороды сорбируются на поверхности практически однородного модифицирующего слоя, а бензол проникает к незанятым участкам исходной неоднородной поверхности модифицированных сорбентов и взаимодействует с ними.

Проблема расширения ассортимента материалов, используемых в современных технологиях, весьма актуальна [1—3]. В связи с появлением новых материалов — наполнителей, адсорбентов, катализаторов — возникает потребность определения их поверхностных свойств, изменений в процессе модифицирования поверхности и старения. Хроматографический метод дает возможность фиксировать изменения свойств поверхности материалов, в том числе ее энергетических характеристик, контролировать процесс модифицирования поверхности твердых тел, судить о структуре модифицирующего слоя и его устойчивости в процессе эксплуатации [4]. С учетом изложенных позиций нами были получены полусинтетические сорбенты [5] путем модифицирования катионным поверхностно-активным веществом природных алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой.

Для более четкой интерпретации механизмов адсорбционных процессов на поверхности указанных сорбентов в настоящей работе хроматографическим методом с помощью органических молекул-зондов (*n*-гексана, циклогексана, бензола) оценены геометрическая и энергетическая неоднородности поверхностей этих образцов.

В качестве неорганической основы при получении модифицированных сорбентов использовали каолинит Глуховского месторождения (Украина) и гидрослуду Черкасского месторождения (Украина). Модифицирование проводили с помощью катионного ПАВ-бромида цетилпиридиния (ЦПБ) марки х.ч. Сорбенты, модифицированные в пределах емкости катионного обмена минералов, получали по методике, изложенной в работе [6]. В табл. 1 представлены основные физико-химические параметры исследуемых сорбентов.

Газохроматографическим методом на природных и модифицированных образцах каолинита и гидрослуды были получены пики элюирования *n*-гексана и циклогексана в интервале температур 117—150 °С, а на модифицированных сорбентах — дополнительно пики бензола при 118—138 °С. Эксперимент выполняли на приборе Хром-5 (Чехия) с использованием стальных колонок (100×0.3 см). Хроматографические колонки заполняли сорбентами с размером зерен 0.20—0.25 мм и предварительно кондиционировали в токе газа-носителя (азот) в течение 5 ч при предельной температуре эксперимента. Объем вводимых в колонку жидких проб адсорбатов составлял 0.8 мкл при исследовании.

© Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова, 2009

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические характеристики исследуемых сорбентов

Сорбент	$E$	$n$	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$r$ , нм
	мг-экв/г			
Каолинит природный	0.250	—	69	2.0; 4.7
Каолинит + ЦПБ	—	0.300	39	2.2; 3.9; 6.2
Гидрослюда природная	0.275	—	160	1.3; 2.0; 6.3–8.8
Гидрослюда + ЦПБ	—	0.270	69	1.7; 2.2; 4.8–6.1

П р и м е ч а н и е.  $E$  — емкость катионного обмена;  $n$  — количество сорбированного модификатора;  $S$  — удельная поверхность по азоту;  $r$  — радиус пор.

Т а б л и ц а 2

Зависимость изостерических теплот адсорбции  $\bar{Q}_a$  (кДж/моль) углеводородов от величины адсорбции  $a$  на исследуемых сорбентах в интервале температур 117–150 °С

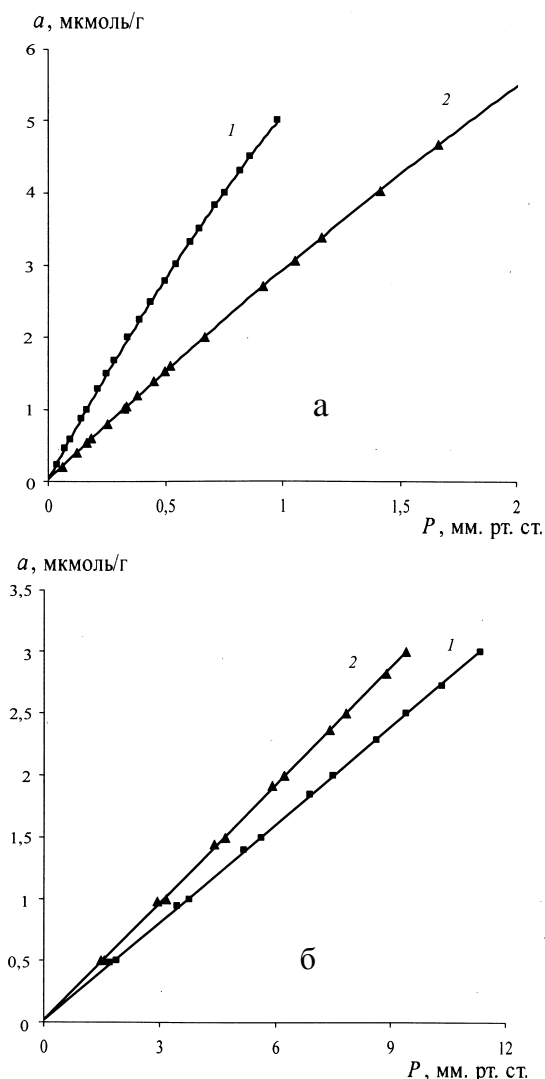
$a$ , мкмоль/г	Каолинит природный		Каолинит + ЦПБ		
	<i>n</i> -Гексан	Цикло- гексан	<i>n</i> -Гексан	Цикло- гексан	Бензол
0.4	48	41	—	—	—
0.8	48	41	—	—	—
1.0	48	—	31	31	37
1.2	47	41	—	—	—
1.6	47	41	—	—	—
2.0	47	41	30	30	37
3.0	—	—	30	29	37
4.0	—	—	—	—	37
5.0	—	—	—	—	37
Гидрослюда природная	Гидрослюда + ЦПБ				
1	50	43	33	31	44
2	48	41	33	30	43
3	48	40	32	30	43
4	48	40	32	30	42
5	—	—	—	—	41

довании природных образцов минералов и 0.6 мкл — для модифицированных сорбентов. Детектирование проводили с помощью пламенно-ионизационного детектора. Из пиков элюирования, согласно [7], рассчитывали изотермы адсорбции и изостерические теплоты адсорбции  $\bar{Q}_a$ , кДж/моль рассматриваемых адсорбатов при относительных давлениях  $P/P_S \leq 0.005$ .

Полученные результаты представлены на рисунке и в табл. 2. Прежде всего, следует отметить, что изотермы адсорбции *n*-гексана и циклогексана на природных образцах гидрослюда и каолинита имеют слегка выпуклую форму (рисунок, *a*). Теплоты адсорбции для обоих сорбатов существенно выше теплот конденсации ( $L=29$  и  $30.1$  кДж/моль для *n*-гексана и циклогексана соответственно) и практически совпадают для гидрослюда и каолинита (табл. 2). Учитывая дисперсионный характер взаимодействия *n*-гексана и циклогексана с поверхностью сорбентов, наблюдаемые факты, скорее всего, можно объяснить геометрической неоднородностью поверхности сорбентов.

Известно, что гидрослюда обладает более высокой дисперсностью, чем каолинит [8, 9]. Следовательно, в ее структуре в высушенном состоянии, в отличие от каолинита, следует ожидать большого количества микропор и супермикропор с  $r = 1–2$  нм. Эта особенность проявляется в результатах обработки начальных участков изотерм адсорбции *n*-гексана и циклогексана на природных образцах каолинита и гидрослюда в координатах уравнения Ленгмюра. Как показывают данные, представленные в табл. 3, на гидрослуде нам удалось выделить два линейных участка с отличающимися значениями коэффициентов этого уравнения —  $a_\infty$  и  $v$ , а на каолините — только один. Опираясь на значения энергетических коэффициентов  $v$ , можно предположить, что на каолините адсорбция указанных адсорбатов происходит только на внешней мезопористой поверхности образца, а в случае гидрослюда часть исследуемых углеводородов (*n*-гексан в большей степени) сорбируются в устьях микропор с повышенным адсорбционным потенциалом.

Переходя к анализу результатов, относящихся к модифицированным сорбентам, следует подчеркнуть, что изотермы адсорбции *n*-гексана и циклогексана в исследуемом интервале  $P/P_S$  линейны на обоих образцах (рисунок, *b*). Теплоты адсорбции  $\bar{Q}_a$  близки к теплотам конденсации соответствующих углеводородов и практически не зависят от заполнения (табл. 2). Полученные результаты позволяют предположить, что адсорбция алифатических и циклических углеводородов происходит, в основном, на поверхности модифицирующего слоя.



Изотермы адсорбции *n*-гексана (1) и циклогексана (2) на гидрослюде природной (а) и модифицированной ЦПБ (б).

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения Ленгмюра ( $a_8$ , мкмоль/г и  $b$ , торр<sup>-1</sup>) для адсорбции углеводородов на исследуемых сорбентах

Сорбенты	$t, ^\circ\text{C}$	<i>n</i> -Гексан				Циклогексан				Бензол			
		I		II		I		II		I		II	
		$a_\infty$	$b$	$a_\infty$	$b$	$a_\infty$	$b$	$a_\infty$	$b$	$a_\infty$	$b$	$a_\infty$	$b$
Каолинит природный	135.6	6.9	0.22	—	—	8.1	0.11	—	—	—	—	—	—
Гидрослюда природная	130.1	11.3	0.60	26.5	0.24	19.1	0.18	40.2	0.08	—	—	—	—
Гидрослюда + ЦПБ	122.8	—	—	—	—	—	—	—	—	50.0	0.04	101.0	0.02

Об ориентации катионных ПАВ (в частности, ЦПБ) на поверхности алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой с большой долей достоверности можно судить, сопоставляя величины поверхности, рассчитанные с учетом сорбированного количества и молекулярной площадки ЦПБ [10] ( $S = 219$  и  $197 \text{ м}^2/\text{г}$  для каолинита и гидрослюды соответственно), с реальными удельными поверхностями образцов (табл. 1). Такое сопоставление показывает, что катионы ЦПБ должны ориентироваться под углом к поверхности сорбентов.

Наклонное расположение органических катионов вследствие стерических факторов и различных конформаций алифатических цепей обуславливает наличие определенного количества микрополостей в структуре модифицирующего органического слоя на поверхности минералов. Проникновение в эти микрополости небольших молекул исследуемых углеводородов, по-видимому, по своей природе близко к межмицеллярному растворению в модифицирующем слое, как считают авторы [11, 12]. Описанный механизм удерживания небольших молекул углеводородов поверхностным модифицирующим слоем характерен для всех типов слоистых силикатов, но является преобладающим в случае минералов с жесткой структурной ячейкой.

Анализ результатов по адсорбции бензола на модифицированных образцах гидрослюды и каолинита позволяет выявить некоторые особенности. В частности, только на образце модифицированной гидрослюды изотерма адсорбции имеет выпуклую форму, теплоты адсорбции бензола характеризуются более высокими значениями в сравнении с образцом модифицированного каолинита и снижаются по мере заполнения поверхности молекулами сорбата (табл. 2). Учитывая проведенное выше сопоставление реальной удельной по-

Т а б л и ц а 4

Термодинамические параметры адсорбции углеводородов на природных и модифицированных сорбентах в интервале температур 125—136 °С

Адсорбат	Природные				Модифицированные			
	Каолинит		Гидрослюда		Каолинит		Гидрослюда	
	$K_{Гсl} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta S_a^*$ , Дж/моль·К	$K_{Гсl} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta S_a^*$ , Дж/моль·К	$K_{Гсl} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta S_a^*$ , Дж/моль·К	$K_{Гсl} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta S_a^*$ , Дж/моль·К
<i>n</i> -Гексан	6.0	64	12.2	63	1.8	35	1.5	40
Циклогексан	3.0	53	5.9	52	2.1	34	1.5	35
Бензол	—	—	—	—	7.8	45	8.2	53

\* Дифференциальная энтропия адсорбции.

верхности исследуемых образцов с поверхностью, рассчитанной по количеству сорбированного модификатора, можно утверждать, что поверхность упомянутого сорбента менее плотно экранирована органическими катионами, и активные центры исходной поверхности гидрослюда оказывают влияние на процесс адсорбции бензола.

Это подтверждается результатами обработки соответствующей изотермы адсорбции бензола в координатах уравнения Ленгмюра. Как показывают данные табл. 3, нам удалось выделить два типа активных центров с различной энергетикой. Причем весьма низкие значения энергетической константы в этом случае свидетельствуют о том, что после модифицирования сорбента катионами ЦПБ незанятыми на исходной поверхности остаются наименее активные центры.

Известно, что об энергетической неоднородности поверхности исследуемых сорбентов можно судить и на основании термодинамических параметров адсорбции органических соединений на них, а также на основании информации о состоянии молекул этих соединений в адсорбированном слое.

Термодинамические характеристики адсорбции используемых органических молекул-зондов рассчитывали, исходя из определяемых экспериментально удельных объемов удерживания  $V_S$ , см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> по методике [13] с той лишь разницей, что для всех адсорбатов определяли абсолютные значения  $V_S$ . Кроме того, для получения из объема удерживания  $V_S$  безразмерной константы Генри  $K_{Гсl}$  значения  $V_S$  относили к толщине адсорбционного слоя  $\tau$ , см [14]. Величину  $\tau$  принимали

равной средней эффективной толщине молекул адсорбатов:  $4.2 \cdot 10^{-8}$  см для *n*-гексана,  $4.9 \cdot 10^{-8}$  см — для циклогексана и  $3.7 \cdot 10^{-8}$  см — для бензола [15]. Вычисленные значения термодинамических параметров адсорбции в рассматриваемых системах представлены в табл. 4.

Анализ полученных результатов показывает, что константы Генри для *n*-гексана и циклогексана на природной гидрослуде практически вдвое превышают аналогичные величины на природном каолините. Учитывая, что константы Генри и изостерические теплоты адсорбции при нулевом заполнении обычно рассматривают как показатели силы связи адсорбата с твердой поверхностью [16], такое отличие можно объяснить повышенным адсорбционным потенциалом в микро- и супермикропорах, которые в большом количестве присутствуют в структуре гидрослуды. Этот вывод подтверждается и значениями ранее приведенных энергетических коэффициентов ( $\theta$ ) уравнения Ленгмюра, а также теплот адсорбции соответствующих углеводородов (табл. 2 и 3).

На модифицированных образцах исследуемых алюмосиликатов значения константы Генри для *n*-гексана и циклогексана значительно снижаются по сравнению с природными сорбентами и выравниваются по величине (табл. 4). Это согласуется со сделанными нами ранее выводами об адсорбции указанных углеводородов на поверхности модифицирующего слоя.

Для оценки состояния адсорбированных молекул углеводородов на поверхности исследуемых сорбентов удобно пользоваться тепловыми и энтропийными диаграммами [17, 18]. Причем наи-

Т а б л и ц а 5

Модель адсорбции в системах сорбент—углеводород в зависимости от соотношения величин теплот адсорбции ( $\bar{Q}_a$ ) и теплот конденсации ( $L$ ), кДж/моль

Адсорбционная система	Соотношение $\bar{Q}_a$ и $L$	Модель адсорбции
Каолинит природный—гексан	$\bar{Q}_a > 1.5L$	Локализованная
Каолинит природный—циклогексан	$1.2L < Q_a < 1.5L$	Локализованная с вкладом колебательных степеней свободы
(Каолинит + ЦПБ)—гексан	$\bar{Q}_a \approx (1.1—1.0)L$	Нелокализованная
(Каолинит + ЦПБ)—циклогексан	$\bar{Q}_a \approx (1.1—1.0)L$	Нелокализованная
(Каолинит + ЦПБ)—бензол	$1.2L = Q_a < 1.5L$	Локализованная с вкладом колебательных степеней свободы
Гидрослюда природная—гексан	$\bar{Q}_a > 1.5L$	Локализованная
Гидрослюда природная—циклогексан	$1.2L < Q_a < 1.5L$	Локализованная с вкладом колебательных степеней свободы
(Гидрослюда + ЦПБ)—гексан	$\bar{Q}_a \approx 1.1L$	Нелокализованная
(Гидрослюда + ЦПБ)—циклогексан	$\bar{Q}_a \approx (1.1—1.0)L$	Нелокализованная
(Гидрослюда + ЦПБ)—бензол	$1.2L < Q_a < 1.5L$	Локализованная с вкладом колебательных степеней свободы

большой интерес представляет анализ положения этих диаграмм относительно линий, характеризующих теплоту и энтропию конденсации. Такой анализ позволяет сопоставить энергию взаимодействия адсорбат—адсорбент с теплотой и энтропией взаимодействия молекулы адсорбата со своими соседями в жидкости.

Однако специфика хроматографического эксперимента (очень низкая степень заполнения поверхности,  $P/P_S < 0.01$ ) позволяет нам оценить только начальные теплоты и энтропии адсорбции. Кроме того, в указанном интервале заполнения поверхности теряют смысл представления о локализованной и нелокализованной адсорбции, так как поправки, вносимые на энтропию локализации, составляют ~30 % от значений энтропии адсорбции. Поэтому в данном случае единственным приближенным критерием оценки характера движения адсорбированных молекул является сравнение теплоты адсорбции с теплотой конденсации [18]. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Анализ этих данных позволяет отметить, что *n*-гексан сорбируется локализованно (с потерей трех трансляционных степеней свободы) на природных образцах каолинита и гидрослюда. В то же время циклогексан менее локализован на этих сорбентах, так как обладает колебательными степенями свободы. Модифицирование поверхности

алюмосиликатов катионами цетилпиридиния обеспечивает нелокализованный характер адсорбции обоих углеводородов.

В отличие от *n*-гексана и циклогексана молекулы бензола на указанных модифицированных образцах сорбируются локализованно с сохранением колебательных степеней свободы. Это говорит о наличии остаточных активных центров исходной поверхности минералов, которые создают энергетическое поле, чувствительное для молекул бензола.

Таким образом, газохроматографическое исследование адсорбции *n*-гексана и циклогексана на природных образцах каолинита и гидрослюда позволяет выявить геометрическую неоднородность поверхности указанных сорбентов и установить отличия в механизме адсорбции углеводородов на этих образцах, обусловленные особенностями их микропористых структур.

Данные по адсорбции исследуемых углеводородов на поверхности алюмосиликатов, модифицированных в пределах их емкости катионного обмена, показывают, что алифатические и циклические насыщенные углеводороды адсорбируются на поверхности модифицирующего слоя, в то время как бензол проникает к незанятым участкам исходной поверхности модифицированных сорбентов и взаимодействует с ними.

**РЕЗЮМЕ.** Газохроматографічним методом досліджено адсорбцію *n*-гексану, циклогексану та бензолу на зразках алюмосилікатів з жорсткою структурною коміркою (каолінит і гідрослюда), природних та модифікованих катіонною поверхнево-активною речовиною (цетилпіридиній бромідом). Виявлено енергетичну та геометричну неоднорідність поверхні природних алюмосилікатів. Показано, що поверхня модифікованих сорбентів також має залишкову енергетичну неоднорідність: насичені вуглеводні сорбуються на поверхні практично однорідного модифікуючого шару, а бензол проникає до вільних ділянок вихідної неоднорідної поверхні модифікованих сорбентів та взаємодіє з ними.

**SUMMARY.** Gas chromatographic method is used to study the adsorption of *n*-hexane, cyclohexane and benzene on the samples of aluminosilicates with rigid structural cell (kaolinite and hydromica), both natural and modified by cationic surfactant (cetylpyridinium bromide). The surface of these natural silicates is found to possess energetic and geometric inhomogeneity. It is shown that the surface of modified sorbents also exhibits residual energetic inhomogeneity: saturated hydrocarbons are sorbed on the surface of almost homogeneous modifying layer, while the benzene molecules penetrate to the sections of the initial surface of modified sorbent which remain non-occupied, and interact with these sections.

1. Сердан А.А. // Сб.: 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. -М.: Наука, 2003. -С. 570—601.
2. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. // Коллоид. журн. -2007. -**69**, № 4. -С. 437—443.
3. Ройк Н.В., Белякова Л.А. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 9. -С. 40—44.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

4. Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Буряк А.К., Татаурова О.Г. // Сб.: 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. -М.: Наука, 2003. -С. 439—477.
5. Tarasevich Yu.I. Adsorption and its application in industry and environmental protection. Vol. II: Application in environmental protection / Ed. by A. Dabrowski. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -P. 659—722.
6. Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. // Химия и технол. воды. -2008. -**30**, № 3. -С. 293—303.
7. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. -М.: Химия, 1978.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
9. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. -Киев: Наук. думка, 1976.
10. Lagaly G., Stange H., Taramasso M., Weiss A. // Israel J. Chem. -1970. -**8**. -P. 399—408.
11. Taramasso M., Veniale F. // Chromatographia. -1969. -**2**, № 6. -P. 239—242.
12. Taramasso M., Veniale F. // Control. Mineral. Petrol. -1969. -**21**, № 1. -P. 53—62.
13. Бондаренко С.В., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 2. -С. 182—187.
14. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. -М.: Наука, 1967.
15. Barrer R.M., Kelsey K.E. // Trans. Faraday Soc. -1961. -**57**, № 4. -P. 625—640.
16. Do D.D., Nicholson D., Do H.D. // J. Coll. Interface Sci. -2008. -**324**, № 1—2. -P. 15—24.
17. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Бондаренко С.В., Аксененко Е.В. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 5. -С. 653—661.
18. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 12. -С. 89—102.

Поступила 06.04.2009

УДК 544.726+541.183

**Ю.С. Дзязько, Л.А. Белякова**

## **ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КРЕМНЕЗЕМОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ**

Методом импедансной спектроскопии исследованы системы, включающие силохромные адсорбенты и растворы 1,1-зарядных электролитов, рассчитаны вклады твердой фазы в суммарную электропроводность. Установлено, что в разбавленном растворе HCl существует зависимость электропроводности от концентрации и типа функциональных групп. Предложен ряд параметров для количественной оценки содержания аминогрупп на поверхности адсорбентов.

Функциональные кремнеземы широко используются в адсорбционных процессах, хроматографических разделениях, количественном экспресс-

анализе, каталитических превращениях органических веществ. Многочисленные методы синтеза органокремнеземов описаны в работах [1—7].

© Ю.С. Дзязько, Л.А. Белякова, 2009