

УДК 541.183

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ MgO

С.Н. Ланин, Н.В. Ковалева, Фам Тиен Зунг, К.С. Ланина

(кафедра физической химии; e-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru)

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства поверхности MgO, который используется как адсорбент и как носитель катализаторов. В качестве тестовых адсорбатов применяли *n*-алканы, проявляющие при физической адсорбции на поверхности любого адсорбента только неспецифические дисперсионные взаимодействия, и адсорбаты, молекулы которых способны специфически взаимодействовать с активными центрами на поверхности MgO. Измерены изотермы адсорбции CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O на MgO при 50–100°C, определены дифференциальные молярные изменения энтальпии (–Δ*H*), равные мольной теплоте адсорбции, а для полярных адсорбатов вклады в –Δ*H* энергий дисперсионных и специфических взаимодействий. Оценены электронно-акцепторная и электронно-донорная способность поверхности MgO.

Адсорбционные свойства оксида магния изучались в ряде работ [1–8]. В [2, 3, 8] исследованы структура и адсорбционные свойства образцов оксида магния, полученного из крупнопористого гидроксида магния путем его обработки в вакууме при 300, 500, 1000 и 1400°C [2] и прокаливании на воздухе при 800, 1000 и 1200°C [8], а также из карбоната магния путем прокаливании при 1000°C [3]. Образцы, полученные из Mg(OH)<sub>2</sub> при 300 и 500°C, имели бидисперсную пористую структуру: крупные поры, сохранившиеся от структуры скелета исходного Mg(OH)<sub>2</sub> и тонкие поры (трещины), образовавшиеся при термическом разложении Mg(OH)<sub>2</sub>. Образцы, полученные при 1000 и 1400°C содержали только крупные поры [3]. Образцы оксида магния, прокаленные в вакууме, имели большую поверхность, чем образцы, прокаленные на воздухе при той же температуре. Так, для образцов оксида магния, прокаленных при 1000°C в вакууме, удельная поверхность составляла 119 м<sup>2</sup>/г, а на воздухе – 14 м<sup>2</sup>/г [8]. В качестве адсорбатов использовали *n*-алканы и ароматические углеводороды. В области относительных давлений, соответствующей преимущественному заполнению монослоя, адсорбция на

оксиде магния *n*-гексана больше, чем бензола. Адсорбционные свойства оксида магния сильно зависят от способа получения и обработки. Так, для образцов, прокаленных на воздухе при 800 и 1200°C, теплота адсорбции бензола (при заполнении поверхности  $\theta = 0,2$ ) составляет 10,4 и 6,4 ккал/моль соответственно [8].

### Экспериментальная часть

В работе исследовали MgO (“Sigma-Aldrich”, США), с удельной поверхностью (*s*), определенной методом тепловой десорбции азота 6,2 м<sup>2</sup>/г. В качестве тестовых адсорбатов использовали *n*-алканы (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>) и их полярные производные (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O). Характеристики адсорбатов приведены в табл. 1, где *M* – молекулярная масса,  $\mu$  – дипольный момент,  $\alpha$  – общая поляризуемость молекулы, AN и DN – числа Гутмана [9, 10], характеризующие способность этих молекул к электронно-донорным и к электронно-акцепторным взаимодействиям.

Адсорбцию *n*-алканов на оксиде магния изучали динамическим методом на хроматографе “ЛХМ” с детектором по теплопроводности. Навеску адсорбента (1,129 г) помещали в стеклянную колонку (200×2 мм). Перед измерениями параметров удерживания тестовых веществ адсорбент прогревали в колонке хроматографа в токе газа-носителя (He) при 150°C в течение 20 ч. Объем вводимой пробы адсорбата составлял от 0,2 до 10 мкл. Время удерживания адсорбата измеряли при 50, 75 и 100°C. Скорость газа-носителя составляла 15–25 мл/мин. Изотермы адсорбции рассчитывали из проявительных хроматограмм адсорбата по методу Глюкауфа [11].

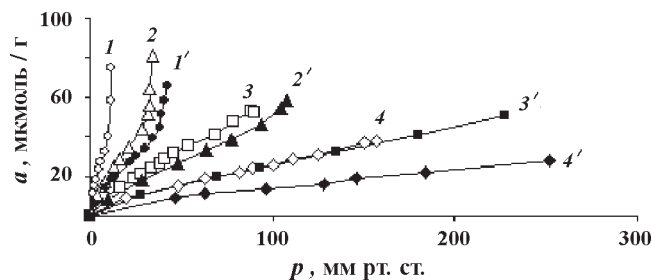


Рис. 1. Изотермы адсорбции *n*-алканов на MgO при 50 и 75 °C: *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (1, 1'), *n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (2, 2'), *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (3, 3'), *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (4, 4')

Т а б л и ц а 1

Характеристика тестовых адсорбатов (M – молекулярная масса,  $\mu$  – дипольный момент,  $\alpha$  – общая поляризуемость молекулы, AN и DN – электронно-акцепторные и электроннодонорные энергетические характеристики молекул [9])

Адсорбат	M	$\mu$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	DN, кДж/моль	AN
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,17	0	11,9	0	0
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,2	0	13,7	0	0
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0	15,6	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	0	10,4	0,418	8,2
CHCl <sub>3</sub>	119,4	1,15	8,23	0	23
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61,0	3,54	7,2	11,297	20,5
CH <sub>3</sub> CN	41,1	3,90	5,4	58,994	18,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	50,18	2,80	6,6	71,128	12,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	88,1	1,78	9	71,546	9,3

### Результаты и их обсуждение

#### Взаимодействие *n*-алканов с поверхностью оксида магния

Изотермы адсорбции *n*-алканов C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> в исследованном интервале температур представлены на рис. 1. В начальной области изотермы выпуклы к оси адсорбции, затем возрастают менее интенсивно и в результате приобретают S-образную форму (II тип по классификации Брунауэра и др. [12]), характерную для полимолекулярной адсорбции.

Изотермы адсорбции всех исследованных *n*-алканов хорошо спрямляются в координатах линейной формы уравнения БЭТ (1) в интервале  $p/p_s$  от 0,05 до 0,6

$$\frac{p/p_s}{a \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (1)$$

где  $p$  и  $p_s$  – равновесное давление и давление насыщенных паров сорбата,  $a_m$  – емкость монослоя, мкмоль/г;  $C$  – константа равновесия.

Значения констант, рассчитанных по этому уравнению, приведены в табл. 2.

В этой же таблице приведены величины площадей, занимаемые молекулами *n*-алканов в плотном монослое ( $\omega_{m,1}$ ), рассчитанные по уравнению:

$$\omega_{m,1} = s / a_m N_A, \quad (2)$$

где  $s$  – величина удельной поверхности MgO,  $N_A$  – число Авагардо.

Полученные значения  $\omega_{m,1}$  для адсорбции молекул *n*-гептана и *n*-октана на поверхности MgO меньше,

чем  $\omega_{m,2}$ , определенные из плотности жидкости при плоском расположении молекул на поверхности [13]. Величина площади, занимаемая молекулой *n*-гексана в плотном монослое, оказалась близкой к значениям, определенным из плотности жидкости при плоском расположении молекул на поверхности, а также из значений ван-дер-ваальсовых размеров молекул при рыхлой упаковке ( $\omega = 50 \text{ \AA}^2$ ) [14]. Это означает, что исследуемый адсорбент не содержит микропор, соизмеримых с размерами молекул *n*-гексана, и что молекулы *n*-гексана плоско располагаются на поверхности.

Изостерические теплоты адсорбции *n*-алканов были определены по уравнению:

$$Q_{st} = -R \, d \ln p / d(1/T). \quad (3)$$

Интерполированные величины теплот адсорбции *n*-алканов на поверхности MgO при различных значениях величины адсорбции приведены на рис. 2. В начальной области адсорбции наблюдается небольшое уменьшение  $Q_{st}$  вследствие неоднородности поверхности. Затем величины изостерических теплот, начиная с  $a \geq 10$  мкмоль/г, остаются практически постоянными.

#### Взаимодействие полярных адсорбатов с поверхностью MgO

Изотермы адсорбции полярных адсорбатов, имеющие S-образную форму, приведены на рис. 3, они выпуклы к оси адсорбции в начальной области заполнения поверхности, что указывает на сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент. В интервале значений  $P/P_s$  от 0,1 до 0,7 изотермы адсорбции хорошо

Т а б л и ц а 2

Константы ( $a_m$  и  $C$ ) уравнения БЭТ для  $n$ -алканов на MgO ( $T = 75^\circ\text{C}$ )

Адсорбат	$a_m$ , мкмоль/г	$C$	$\omega_{m,1}, \text{Å}^2$	$\omega_{m,2}, \text{Å}^2$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	21	9,4	49	51
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	21	10,8	49	54
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	20,1	10,4	51	61

спрямляются в координатах линейной формы уравнений БЭТ. Константы  $a_m$  и  $C$  этих уравнений, найденные по величине наклона этих линий и отсекаемых ими отрезков на оси ординат, приведены в табл. 3. Там же приведены значения площадей  $\omega_{m,i}$ , занимаемых молекулами этих адсорбатов в плотном монослое. Они оценены по уравнению БЭТ ( $\omega_{m,1}$ ), из проекции ван-дер-ваальсовых размеров молекул на поверхность адсорбента при их плотной ( $\omega_{m,2}$ ) и рыхлой ( $\omega_{m,3}$ ) упаковке.

В отличие от  $n$ -алканов изостерические теплоты адсорбции полярных адсорбатов резко падают в области заполнения примерно до  $\theta = 0,5$  ( $a = 20$  мкмоль/г) (рис. 4). Это свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности, т.е. присутствию на ней адсорбционных центров различной активности. Эти соединения адсорбируются на поверхности не только за счет универсальных дисперсионных взаимодействий, которые увеличиваются с ростом поляризуемости молекул, но и за счет дополнительных специфических, донорно-акцепторных или кислотно-основных взаимодействий с адсорбционными центрами на поверхности оксида магния.

Для того чтобы оценить роль тех и других взаимодействий полярных молекул при их адсорбции на поверхности MgO, были сопоставлены дифференци-

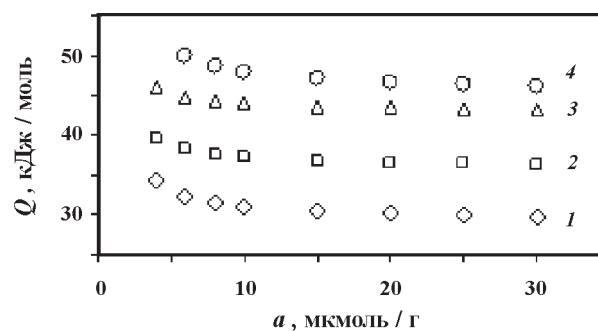


Рис. 2. Зависимость изостерических теплот адсорбции  $Q_{st}$  от величины адсорбции  $a$  на MgO: 1 –  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , 2 –  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 3 –  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , 4 –  $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$

альные молярные изменения энтальпии адсорбции  $n$ -алканов и полярных адсорбатов при одинаковом заполнении  $\theta = 0,5$ . При таком заполнении поверхности образца влияние ее неоднородности уменьшается, а влияние взаимодействия адсорбат-адсорбат еще заметно не проявляется. Вклады энергий дисперсионных и специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции были определены по зависимости теплот адсорбции  $Q$  от общей поляризуемости молекул для  $n$ -алканов и полярных адсорбатов.  $n$ -Алканы взаимодействуют с поверхностью MgO (также, как и со всеми другими адсорбентами) только за счет дис-

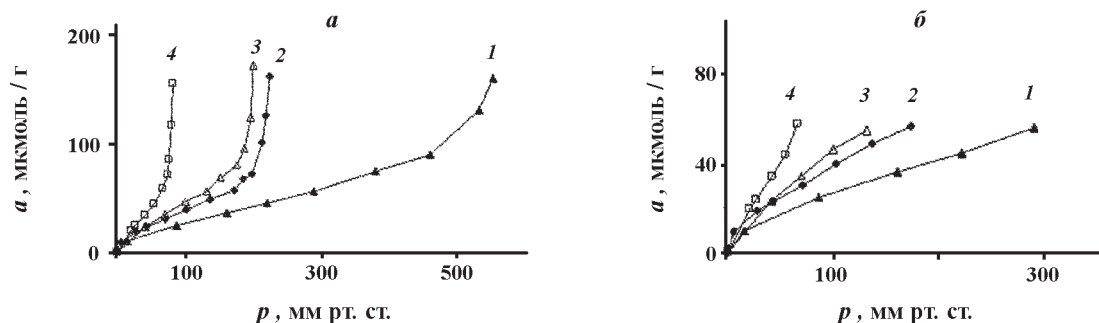


Рис. 3. Изотермы адсорбции полярных адсорбатов на поверхности MgO при  $50^\circ\text{C}$ : а – полимолекулярные изотермы; б – начальные участки изотерм. 1 –  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 2 –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 3 –  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 4 –  $\text{CH}_3\text{NO}_2$

Таблица 3

Константы ( $a_m$  и  $C$ ) уравнения БЭТ и величины площадей, занимаемых молекулами тестовых адсорбатов на поверхности MgO

Адсорбат	Температура, °C	$a_m$	$C$	$\omega_{m,1}$	$\omega_{m,2}$	$\omega_{m,3}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	50	21,2	15,2	48	42	50
	75	22,1	12,2	46	–	–
CHCl <sub>3</sub>	50	30,3	13,2	34	–	v
	75	34,9	11,4	29	–	–
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	50	31,9	6,0	32	20	27
	75	30,6	5,8	33	–	–
CH <sub>3</sub> CN	50	70,4	6,2	14	20	25
	75	29,9	10,12	34	–	–
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	24	37,8	42	35	48
	75	25,2	33	40	–	–
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	50	30,4	19,4	34	26	36
	75	51	6,1	20	–	–

персионных взаимодействий, энергия которых пропорциональна поляризуемости молекул. При  $\theta = 0,5$  зависимость  $Q_{st}$  для *n*-алканов от общей поляризуемости их молекул ( $a$ ) при адсорбции на поверхности MgO описывается следующим уравнением:

$$Q_{st} = 2,9501 a - 4,5549 \text{ [кДж/моль]}, \quad (4)$$

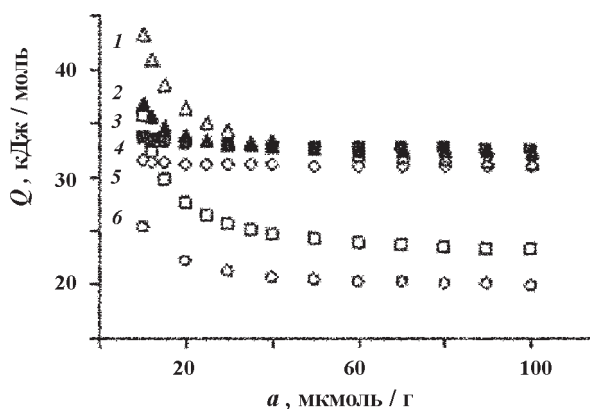


Рис. 4. Зависимость изостерических теплот адсорбции  $Q_{st}$  (кДж/моль) от величины адсорбции  $a$  (мкмоль/г) на MgO: 1 – CH<sub>3</sub>CN, 2 – CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 3 – CHCl<sub>3</sub>, 4 – CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 5 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 6 – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

Вклад энергии дисперсионного взаимодействия ( $Q_{дисп}$ ) в общую энергию адсорбции для полярных адсорбатов определяли по зависимости  $Q_{st}$  *n*-алканов от поляризуемости (рис. 5).

Вклад энергии специфического взаимодействия ( $Q_{спец}$ ) определили как разность значений изостерических теплот адсорбции  $Q_{st}$  полярного адсорбата и гипотетического *n*-алкана с такой же величиной общей поляризуемости по уравнению (4).

В табл. 4 приведены величины  $Q_{st}$ ,  $Q_{дисп}$  и  $Q_{спец}$  для тестовых *n*-алканов и полярных адсорбатов при адсорбции на MgO при  $\theta = 0,5$ .

Энергия специфического взаимодействия, определяемая электронно-донорными и электронно-акцепторными свойствами молекул адсорбата и поверхности адсорбента, может быть выражена следующим уравнением (5) [15]:

$$Q_{спец}/AN = K_D + K_A DN/AN, \quad (5)$$

где AN и DN – акцепторные и донорные числа Гутмана [9, 10],  $K_D$  и  $K_A$  – электронно-донорные и электронно-акцепторные характеристики поверхности. Экспериментальные данные в координатах этого уравнения приведены на рис. 6.

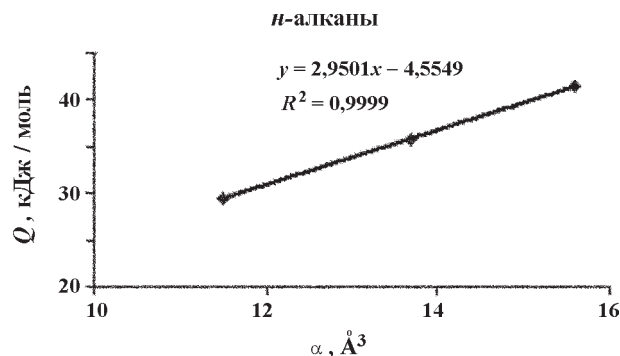


Рис. 5. Зависимости изостерических теплот адсорбции  $Q_{st}$ , кДж/моль от общей поляризуемости молекул *n*-алканов на MgO

Рассчитанные электронно-донорные ( $K_D$ ) и электронно-акцепторные ( $K_A$ ) характеристики поверхности MgO составляют 1,021 и 0,1305 кДж/моль соответственно. Отсюда следует, что поверхность MgO обладает как электронно-донорными, так и электронно-акцепторными центрами. Сила и концентрация этих центров на поверхности оксида магния зависят от способа получения и температуры его обработки. Участие в адсорбции тех или иных активных центров зависит также от температуры обработки образца, предшествующей опытам, от температуры экспе-

римента, а также от электронно-донорных и электронно-акцепторных характеристик молекул адсорбата.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемый оксид магния не содержит микропор и обладает геометрически однородной поверхностью. Адсорбция полярных соединений на оксиде магния происходит за счет дисперсионных и донорно-акцепторных взаимодействий, при этом вклад энергии донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию адсорбции составляет от 23 до 75%.

Т а б л и ц а 4

Вклады энергии дисперсионных ( $Q_{дисп}$ ) и специфических ( $Q_{спец}$ ) взаимодействий тестовых адсорбатов в общую энергию адсорбции ( $Q$ ) на MgO (кДж/моль)

Адсорбат	Поляризуемость, $\alpha$ , $\text{Å}^3$	$Q$ , кДж/моль	$Q_{дисп}$	$Q_{спец}$	$Q_{спец}/Q$ , %
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	11,9	29,4	29,6	–	–
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	13,7	35,8	35,5	–	–
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	15,6	41,5	41,7	–	–
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	17,9	47	49,2	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,4	32,3	24,7	7,6	23,6
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	7,2	36,8	14,2	22,6	61,4
CH <sub>3</sub> CN	5,4	34	8,3	25,7	75,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	6,6	34	12,3	21,7	64,0
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9	36,8	20,1	16,7	45,4
CHCl <sub>3</sub>	8,23	33	17,6	15,4	46,7

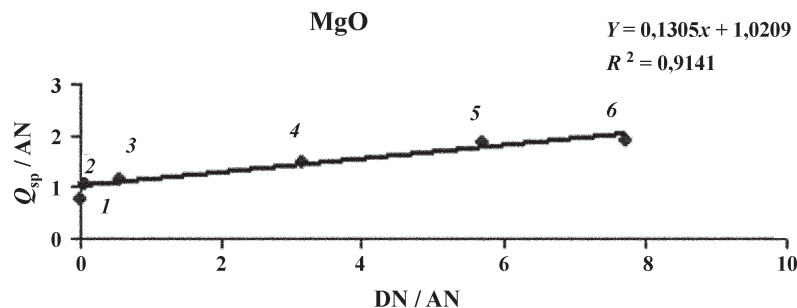


Рис. 6. Определение  $K_D$  и  $K_A$  поверхности MgO: 1 –  $\text{CHCl}_3$ , 2 –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 3 –  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 4 –  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 5 –  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 6 –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку этой работы (проекты 06-03-33131 и 08-03-00824).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К., Дэиско В.А., Борисова М.С. // ЖФХ. 1953. **37**. С. 1176.
2. Киселев А.В., Неймарк И.Е., Пошкус Д.П., Пионтковская М.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 2. С. 232.
3. Киселев А.В., Пошкус Д.П. // Коллоидн. журн. 1959. **21**. С. 590.
4. Киселев А.В., Пошкус Д.П. // Коллоидн. журн. 1959. **21**. С. 653.
5. Исириян А.А., Киселев А.В. // ЖФХ. 1960. **34**. С. 2817.
6. Киселев А.В., Пошкус Д.П. // Коллоидн. журн. 1960. **22**. С. 25.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П. // ЖФХ. 1960. **34**. С. 2640.
8. Киселев А.В., Никитин Ю.С., Петрова Р.С., Тхань Фам Изок // Коллоидн. журн. 1965. **27**. С. 368.
9. Gutmann V. // Electrochimica Acta. 1974. **21**. P. 661.
10. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1991. **18**. P. 225.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М., 1990.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970.
13. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., 1975.
14. Кузнецов Б.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1967.
15. Donnet J.B., Park S. // Carbon. 1991. **29**. P. 955.

Поступила в редакцию 26.05.08

## ADSORPTIVE PROPERTIES AND THE CHEMISTRY OF THE SURFACE OF MgO

S.N. Lanin, N.V. Kovaleva, Fam Tien Zung, K.S. Lanina

(Division of Physical Chemistry)

Adsorptive properties of the surface of MgO, which is used both as adsorbent and the support of the catalyst, were analyzed by the method of gas chromatography. As adsorbates there were used *n*-alkanes, which demonstrate just non-specific, dispersive interactions during the physical adsorption, and adsorbates whose molecules are able to interact specifically with the active centers on MgO surface. Adsorption isotherms of  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  on MgO at 50–100°C were measured, differential molar enthalpy changes were found ( $-\Delta H$ ), which are equal to the adsorption molar heat, and for the polar adsorbates there were found energy contributions of dispersive and specific interactions to the  $-\Delta H$ . Electron-accepting and electron-donor ability of MgO surface were estimated.