

ЦЕОЛИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Бойтемиров Отабек Эшмуродович

старший преподаватель кафедры «Нефтегазовое дело и технология переработки нефти и газа»,
Каршинский государственный технический университет.

Норбоева Малика Нормуминовна

студентка кафедры «Нефтегазовое дело и технология переработки нефти и газа», Каршинский
государственный технический университет.

Аннотация. В данной статье представлены результаты исследования цеолитов, модифицированных наночастицами металлов. Рассмотрены способы модифицирования цеолитов NaY, HY и ZSM-5 с использованием наночастиц серебра, кобальта, церия и циркония. Изучены спектры оптического поглощения наночастиц серебра при их адсорбции на цеолитах NaY и HY, а также процессы ионного обмена и восстановления металлов под действием ультразвука. Показано влияние модифицирования на адсорбционные свойства цеолитов и эффективность закрепления наночастиц на их поверхности и в пористой структуре.

Ключевые слова: цеолиты, наночастицы металлов, адсорбция, модифицирование, ZSM-5, NaY, HY, серебро, кобальт, спектры оптического поглощения, ионный обмен, ультразвуковая обработка.

METAL NANOPARTICLE-MODIFIED ZEOLITES: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION PROPERTIES

Boytemirov Otabek Eshmurodovich

Senior Lecturer, Department of Oil and Gas Engineering and Oil and Gas
Processing Technology, Karshi State Technical University

Norboeva Malika Normuminovna

Student, Department of Oil and Gas Engineering and Oil and Gas Processing
Technology, Karshi State Technical University

Abstract

This article presents the results of a study on zeolites modified with metal nanoparticles. Methods for modifying NaY, HY, and ZSM-5 zeolites using silver, cobalt, cerium, and zirconium nanoparticles are discussed. The optical absorption spectra of silver nanoparticles during their adsorption on NaY and HY zeolites were

investigated, along with ion-exchange processes and ultrasonic-assisted reduction of metal ions. The effect of modification on the adsorption properties of zeolites and the efficiency of nanoparticle immobilization on their surface and within the porous structure were evaluated.

Keywords: zeolites, metal nanoparticles, adsorption, modification, ZSM-5, NaY, HY, silver, cobalt, optical absorption spectra, ion exchange, ultrasonic treatment.

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты с развитой системой микропор, обладающие высокими адсорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами. Фундаментальные сведения о строении, свойствах и областях применения цеолитов подробно изложены в работах Breck [3], Derouane [14] и Tsitsishvili с соавторами [12].

В настоящее время особый интерес представляет модифицирование цеолитов наночастицами металлов, позволяющее существенно изменять их физико-химические характеристики. Как показано в работе Беляковой и соавторов [1], присутствие наночастиц металлов на поверхности пористых материалов оказывает заметное влияние на процессы адсорбции за счёт изменения природы активных центров поверхности.

Одним из наиболее эффективных способов получения металлических наночастиц в структуре цеолитов является использование обратноицеллярных систем и ультразвуковой обработки. Talebi, Halladj и Askari [2] установили, что ультразвуковой метод позволяет получать равномерно распределённые наночастицы серебра в матрице цеолита Y, обеспечивая высокую степень дисперсности металлической фазы.

Согласно данным Sejka, Corma и Zones [4], цеолиты типов Y и ZSM-5 являются перспективными носителями металлических наночастиц благодаря высокой термической стабильности и развитой пористой структуре. Авторы отмечают, что введение металлов в структуру цеолитов позволяет повысить их каталитическую активность и селективность.

В работе Mintova и соавторов [5] показано, что уменьшение размеров кристаллов цеолитов до наномасштабного уровня способствует улучшению

транспортных характеристик материала и облегчает диффузию молекул в пористой структуре. Это особенно важно при модифицировании цеолитов металлическими наночастицами.

Исследования Karge и Weitkamp [6] свидетельствуют о том, что процессы адсорбции и диффузии в цеолитах существенно зависят от размеров пор, химического состава каркаса и природы катионов, присутствующих в структуре материала. Аналогичные выводы приведены в работе Weitkamp [15], где подчёркивается важная роль цеолитов в современных каталитических процессах.

По мнению Corma [7], цеолиты являются одними из наиболее востребованных материалов в нефтехимии и органическом синтезе благодаря возможности целенаправленного изменения их кислотных и адсорбционных свойств. В дальнейшем эти идеи были развиты в работе Martínez и Corma [9], где подробно рассмотрены методы модифицирования цеолитов и их применение в каталитических процессах.

Особое значение имеет введение в структуру цеолитов наночастиц благородных металлов. Primo, Corma и García [8] показали, что металлические наночастицы обладают высокой каталитической активностью вследствие значительной удельной поверхности и большого количества активных центров.

Работа Li и соавторов [10] демонстрирует, что наночастицы металлов способны изменять электронные свойства поверхности и участвовать в процессах генерации активных форм кислорода, что открывает дополнительные возможности их практического применения.

Исследования Wang и соавторов [11] подтверждают высокую эффективность ионного обмена как метода введения металлических катионов в структуру цеолитов. Установлено, что замещение катионов натрия ионами металлов сопровождается существенным изменением адсорбционных свойств материалов.

В работе Ravi Kumar, Viswanathan и Varadarajan [13] подробно рассмотрены методы получения металлсодержащих цеолитов и показано, что равномерное распределение металлической фазы в пористой структуре способствует

повышению эффективности адсорбционных и каталитических процессов.

Таким образом, анализ литературных источников [1–15] показывает, что модифицирование цеолитов наночастицами металлов является перспективным направлением создания новых функциональных адсорбентов и катализаторов. Несмотря на значительное количество исследований, вопросы влияния различных методов модифицирования на свойства цеолитов NaY, HY и ZSM-5 остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

В работе проводили исследования по модифицированию образцов цеолитов двумя различными способами: 1) взаимодействие с суспензией наночастиц металлов (Ag и Co) в обратномицеллярном растворе (далее ОМР НЧ Ag и ОМР НЧ Co) и 2) ионный обмен с растворами солей металлов с последующим восстановлением под действием ультразвука. В таблице 43 приведена маркировка образцов, а также условия их модифицирования.

Таблица 1. Обозначения модифицированных образцов цеолитов

Обозначение образца	Описание
HY	Исходный цеолит, получен из NaY путем ионного Обмена
Ag/HY 1	HY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 4 \text{ мМ}$)
Ag/HY 2	HY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag $c(\text{Ag}^+) = 8 \text{ мМ}$
NaY	Исходный цеолит NaY
Ag/NaY 1	NaY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag $c(\text{Ag}^+) = 8 \text{ мМ}$
Ag/NaY 2	NaY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 4 \text{ мМ}$)
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,05M AgNO_3 в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II)	
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (III)	
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте

Zr/NaY (УЗ/ИПС)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M $AgNO_3$ в течение 5 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в дистиллированной воде
ZSM-5	Исходный цеолит ZSM-5
Co/ZSM-5	ZSM-5, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Co
Co/ZSM-5 (II)	ZSM-5, модифицированный взаимодействием с выдержанным в течение 3 мес ОМР НЧ Co

С целью контроля адсорбции наночастиц металлов из обратномицеллярного раствора в ходе модифицирования образцов цеолитов снимали спектры отобранных проб. На рисунках 54 – 57 показаны спектры оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц.

Изменение концентрации наночастиц металлов в растворах в течение адсорбции и промывки растворителем контролировали по интенсивности спектров. Во всех опытах наблюдали снижение интенсивности пика оптического поглощения наночастиц серебра с течением времени, что свидетельствует о переходе наночастиц металлов из раствора в поры и на поверхность цеолитов.

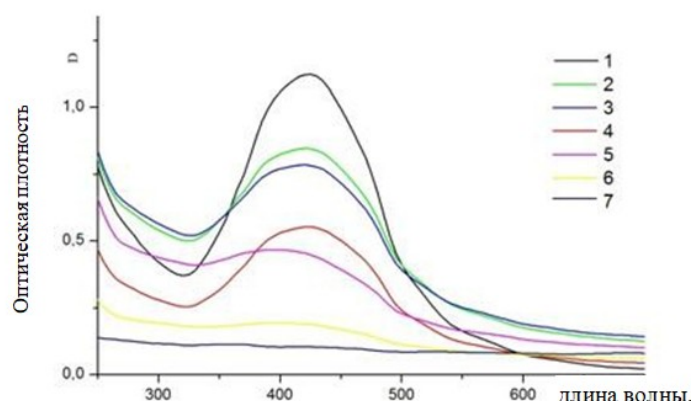


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag при адсорбции на цеолите NaY: 1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 5 – проба спустя сутки, 6 – проба после промывки изооктаном, 7 – проба после промывки этанолом

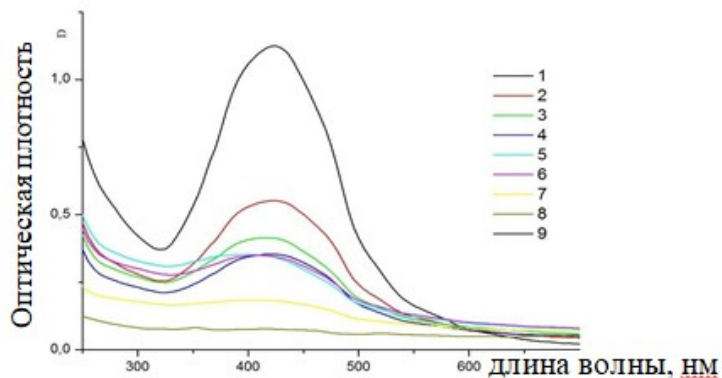


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag, разбавленного изооктаном, при адсорбции на цеолите NaY:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – спустя сутки, 7 – проба после промывки изооктаном, 8 – проба после промывки этанолом, 9 – после промывки $H_2O_{дист}$

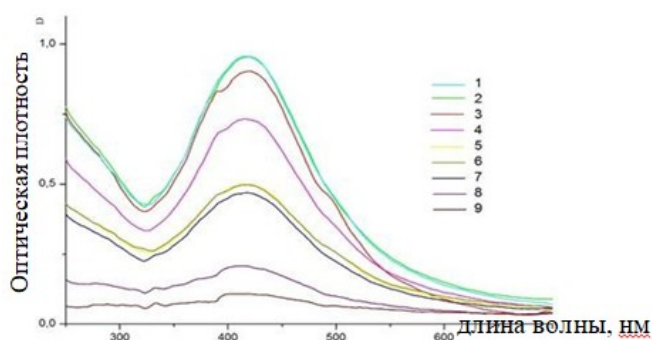


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag при адсорбции на цеолите HY:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – спустя сутки, 7 – проба после промывки изооктаном, 8 – проба после промывки этанолом, 9 – после промывки $H_2O_{дист}$

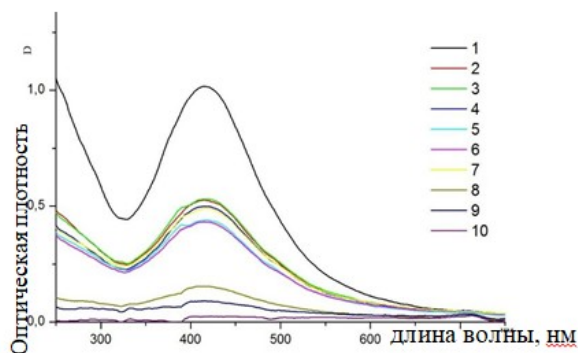


Рисунок 4. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag, разбавленного изооктаном, при адсорбции на цеолите HY:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – 5-ая проба, 7 – спустя сутки, 8 – проба после промывки

изооктаном, 9 – проба после промывки этанолом, 10 – после промывки H₂O дист

Также из спектров видно, что спустя сутки после погружения цеолитов величина $D_{\text{макс}}$ (примерно 410 нм) в полосе наночастиц уменьшается до минимального значения, что может свидетельствовать об адсорбции наночастиц на цеолитах и о том, что они не вымываются в процессе промывок.

При модифицировании цеолитов путем ионного обмена и последующим восстановлением под действием ультразвука протекание ионного обмена катионов натрия на катионы соответствующих растворов в ходе модифицирования образцов цеолитов контролировали по изменению концентрации натрия в растворе с частотой раз в час фотометрическим методом по пламенному фотометру (Таблица 2).

Таблица 2. Концентрация Na в растворе

<i>ионный обмен с AgNO₃</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	65,9	69,27	69,33	70,1	73,37	73,30
<i>ионный обмен с Ce(NO₃)₃*6H₂O</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	47,87	49,2	51,07	50,83	51,47	52,3
<i>ионный обмен с ZrO(NO₃)₂*2H₂O</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	51,3	53,1	60,73	64,57	63,03	67,3

Увеличение концентрации натрия в выходном растворе свидетельствует о том, что происходит ионный обмен натрия в цеолите на соответствующий катион модифицирующего раствора.

Заключение

В работе исследованы способы модифицирования цеолитов NaY, HY и ZSM-5 наночастицами металлов. Установлено, что применение обратноицеллярных растворов и метода ионного обмена с последующим ультразвуковым восстановлением обеспечивает эффективное введение металлических компонентов в структуру цеолитов.

Результаты спектральных исследований подтвердили адсорбцию наночастиц серебра на поверхности и в порах цеолитов. Показано, что процесс ионного обмена сопровождается замещением катионов натрия ионами металлов, что свидетельствует об успешном модифицировании образцов.

Полученные металлсодержащие цеолиты представляют интерес для использования в адсорбционных и каталитических процессах.

Список использованных ссылок

1. Белякова Л.Д., Ревина А.А., Сергеев В.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ -облучения // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 177–182.
2. Talebi J., Halladj R., Askari S. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45. – No. 12. – P. 3318–3324.
3. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. – New York: John Wiley & Sons, 1974. – 771 p.
4. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 864 p.
5. Mintova S., Gilson J.P., Valtchev V. Advances in nanosized zeolites // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – P. 6693–6703.
6. Karge H.G., Weitkamp J. Molecular Sieves. Vol. 3: Adsorption and Diffusion. – Berlin: Springer, 2008. – 618 p.
7. Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – No. 1–2. – P. 298–312.
8. Primo A., Corma A., García H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – P. 886–910.
9. Martínez C., Corma A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes // Coordination Chemistry Reviews. – 2011. – Vol. 255. – P. 1558–1580.
10. Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6. – No. 6. – P. 5164–5173.
11. Wang Y., Lin F., Pang W. Ion-exchange and adsorption properties of zeolite materials // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 160. – P. 371–375.
12. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. Natural Zeolites. – Chichester: Ellis Horwood, 1992. – 295 p.
13. Ravi Kumar M.N., Viswanathan B., Varadarajan T.K. Preparation and characterization of metal-loaded zeolites // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 97. – P. 195–202.
14. Derouane E.G. Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. – Dordrecht: Springer, 1988. – 620 p.
15. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 131. – P. 175–188.