

Ю.С. Дзязько

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ Na^+ и Cl^- В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ, ИНКОРПОРИРОВАННЫХ В КЕРАМИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ

Комбинированным потенцио-кондуктометрическим методом определена подвижность ионов Na^+ и Cl^- в наноразмерных частицах ионообменника — гидратированного диоксида циркония, инкорпорированных в керамической матрице. Коэффициенты диффузии оценены как $1.35 \cdot 10^{-11}$ (Na^+) и $2.94 \cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Показано, что наиболее адекватным является результат, полученный для катионзамещенного ионита.

В настоящее время актуальной является проблема извлечения токсичных компонентов, в частности, ионов тяжелых металлов из промышленных стоков, которые традиционно сбрасываются в водоемы — потенциальные источники водоснабжения. Среди методов водоочистки особое место занимают безреагентные электромембранные технологии, не требующие сложного аппаратного оформления. Как правило, в электромембранных процессах используются полимерные мембраны, склонные к аккумулярованию малорастворимых органических веществ, а также колоний микроорганизмов [1, 2]. Это приводит к постепенному снижению эффективности процессов электродиализной очистки и к повышению их энергоемкости. Кроме того, окислители, присутствующие в растворах даже в следовых количествах, разрушают полимерные анионообменные мембраны. Устойчивыми к действию указанных факторов являются неорганические сепараторы.

В ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины разработан метод получения композиционных неорганических мембран, представляющих инертную керамическую матрицу, в поры которой введена ионообменная составляющая — гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) [3—7]. Такие мембраны проявляют зарядселективные свойства по отношению к катионам в щелочной среде и к анионам — в кислой, что обусловлено амфотерными свойствами ГДЦ. Показано, что по мере заполнения пор ионообменной составляющей зарядовая селективность композиционных мембран улучшается [3—6].

В связи с этим перспективной задачей является получение композиционных мембран с максимальной степенью заполнения пор ГДЦ. При этом важнейшим фактором, определяющим эффективность переноса ионов через мембрану, является подвижность ионов в фазе неорганического ионита. Оценка данного параметра путем исследования кинетики ионного обмена затруднена

вследствие необходимости использования растворов достаточно высокой концентрации для элиминирования внешнедиффузионной кинетики. При измерении электропроводности гранулированного ГДЦ возникает проблема выбора непроводящей среды, поскольку контакт ионзамещенного ГДЦ с водой неизбежно приводит к частичной регенерации ионита, что делает невозможным расчет подвижности сорбированных ионов. Между тем возможность потенциометрического определения чисел переноса ионов в мембранах, заполненных ГДЦ, позволяет использовать данный метод для оценки подвижности заряженных частиц в фазе ионообменной составляющей.

Инертная керамическая матрица (производство INMA LTD, Украина), являющаяся основой композиционной мембраны, состояла из 70 % мас. Al_2O_3 и 30 % мас. ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Пористость мембраны составляла 40 %, эффективный диаметр пор — 190 нм, а площадь поверхности — $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Мембраны были изготовлены в форме трубок толщиной 1 мм, внешний диаметр которых составлял 12 мм. Методика введения ионообменной составляющей в матрицу включала обработку мембраны золем ГДЦ, перевода золя в гидрогель раствором NH_4OH и сушку при 420 К, которая обеспечивала трансформацию гидрогель → ксерогель, а также удаление NH_3 из фазы ионита. Эту процедуру осуществляли семикратно. По аналогичной схеме (золь → гидрогель → ксерогель) был получен гранулированный ГДЦ, состав которого соответствовал иониту, введенному в поры.

Полные катионо- и анионообменные емкости мембраны на единицу массы по ионам Na^+ и Cl^- составляли $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для гранулированного ГДЦ эти величины достигали $2200 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Введение ионообменной составляющей в поры матрицы приводило к уменьшению их диаметра от 190 до 80 нм, что свидетельствовало о наноразмерности частиц ксерогеля ГДЦ в объеме мембраны.

Мембранный потенциал измеряли в соответствии с методикой [3, 4]. Использовали растворы NaOH и HCl. Концентрация внешнего раствора (раствора в сосуде) составляла 0.01 М, а внутреннего (раствора, заполняющего трубчатую мембрану) — 0.015–0.1 М. В данной работе использованы результаты, полученные в [3].

Для измерения электропроводности мембран применяли цилиндрическую ячейку, изготовленную из нержавеющей стали. Высота ячейки составляла 13 см, а внутренний диаметр — 1.6 см. Внутри цилиндра вдоль аксиальной оси располагался цилиндрический родиевый стержень диаметром 0.5 см. Внутренняя поверхность цилиндра была покрыта слоем шероховатой платины. Трубчатую мембрану фиксировали между двумя цилиндрическими электродами, таким образом в ячейке образовывались электродные камеры. Аксиальные оси мембраны, цилиндра и стержня совпадали. Через электродные камеры в прямоточном режиме пропускали растворы электролита одинакового состава (0.015–0.1 М HCl или NaOH).

Сопротивление ячейки, измеряемое при помощи импедансной системы Autolab в интервале частот 10^{-1} – 10^6 Гц, оценивали по положению плато на частотной зависимости действительной составляющей импеданса. Постоянную ячейки определяли с использованием стандартного 0.1 М раствора KCl. Сопротивление мембраны рассчитывали как разность сопротивлений ячейки с мембраной и в отсутствие последней (аналогично [8]) и на основании полученных результатов определяли удельную электропроводность мембран (σ_{dc}). Электропроводность раствора измеряли при помощи кондуктометра HI 9932.

Для измерения проводимости гранулированного ионита использовали призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов и расстояние между ними составляли 2 см^2 и 1 см соответственно. В качестве непроводящей среды использовали деионизированную воду аналогично [9]. Ионит предварительно переводили в полностью замещенную Cl- или Na-форму, после чего промывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата. Измеряли также электропроводность незамещенного ГДЦ.

Рис. 1 иллюстрирует зависимости электропроводности мембраны (σ_M) от электропроводности растворов HCl и NaOH (σ). Видно, что данные зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными полиномами, что соответствует литературным данным [10]. Более того, углы накло-

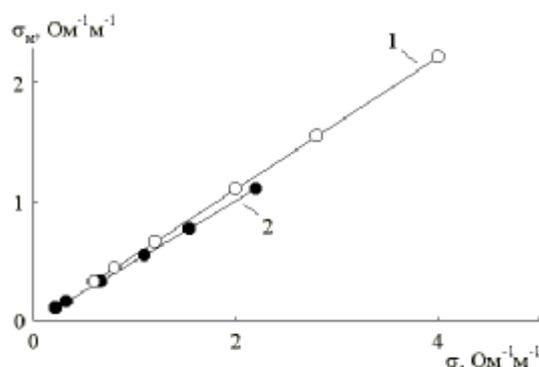


Рис. 1. Зависимости электропроводности композиционной керамической мембраны от электропроводности растворов HCl (1) и NaOH (2).

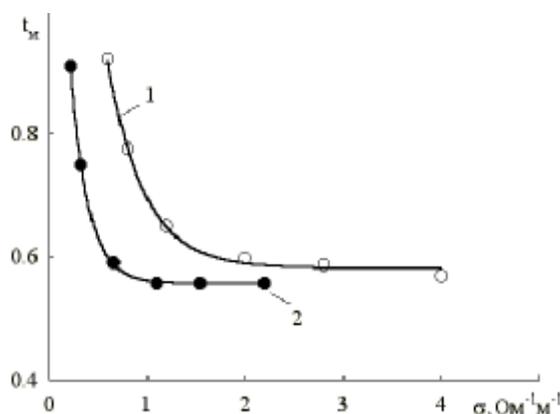


Рис. 2. Зависимости чисел переноса Cl⁻ (1) и Na⁺ (2) от удельной электропроводности мембраны.

на прямых к оси абсцисс весьма близки.

Числа переноса Cl⁻ и Na⁺ ($t_{Cl,M}$ и $t_{Na,M}$ соответственно), рассчитанные для исследуемой мембраны из отклонения мембранного потенциала от теоретически рассчитанных значений, приведены на рис. 2 как функции электропроводности внутреннего раствора (σ). Уменьшение σ приводило к нарастанию зарядовой селективности мембран, очевидно, вследствие увеличения толщины двойного электрического слоя внутри пор.

Величина $t_{Cl,M}$ определяется соотношением:

$$t_{Cl,M} = \frac{z_{Cl} F (\gamma_1 u_{Cl} C_{Cl} + \gamma_2 \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl})}{\sigma_{dc,M}} \quad (1)$$

Здесь z_{Cl} , u_{Cl} и C_{Cl} — валентность, подвижность и концентрация Cl⁻ соответственно; F — постоянная Фарадея; символы с индексом “—” соответствуют фазе ГДЦ, а без индекса — фазе раствора, γ_1 и γ_2 — коэффициенты, характеризующие вклад ионита и раствора в электропроводность.

Учитывая, что $\frac{1}{\sigma_{dc,m}} = \rho_m$, где ρ_m — удельное сопротивление мембраны, экстраполяция зависимости $d(t_{Cl,m})/d(\rho_m) — C_{Cl}$ на 0, очевидно, дает $z_{Cl}F\bar{u}_{Cl}\bar{C}_{Cl}$, откуда легко может быть рассчитана подвижность ионов Cl^- в ГДЦ. Как было установлено предварительно, полная обменная емкость мембран достигается при концентрации соляной кислоты 0.01 М, что дает возможность рассчитать из полученного соотношения коэффициент самодиффузии Cl^- . Кроме того, экстраполяция позволяет нивелировать влияние внешнего (менее концентрированного) раствора на электропроводность мембраны. Аналогичные соотношения справедливы и для ионов Na^+ .

Зависимости $d(t_{Cl,m})/d(\rho_m) — C_{Cl}$ представлены на рис. 3. Экстраполяция данных зависимостей на ось ординат дает 0.24 (Cl^-) и 0.11 (Na^+) $Om^{-1}\cdot m^{-1}$. Таким образом, коэффициенты самодиффузии составляют $2.94\cdot 10^{-11}$ и $1.35\cdot 10^{-11}$ $m^2\cdot c^{-1}$ для Cl^- и Na^+ соответственно.

Для проверки адекватности предложенного метода определения коэффициентов самодиффу-

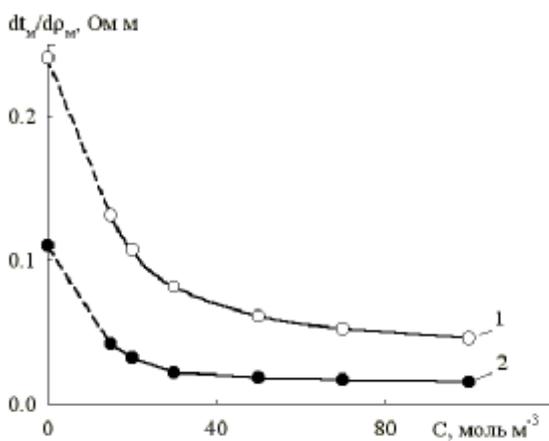


Рис. 3. Зависимости $dt_m/d\rho_m$ от концентрации внутреннего раствора HCl (1) и $NaOH$ (2).

зии измерена электрическая проводимость гранулированного ионита. Рис. 4 иллюстрирует частотные зависимости действительной составляющей электропроводности (σ'_u) $H(OH)-$, Cl^- и Na^- форм (данные формы следует рассматривать как частично замещенные вследствие частичной регенерации ГДЦ при промывании деионизированной водой), представленные в билогарифмических координатах. Видно, что в области плато величины σ'_u для незамещенной и Cl^- -замещенной форм совпадают и превышают соответствующие значения для Na^+ . Данный факт обусловлен, оче-

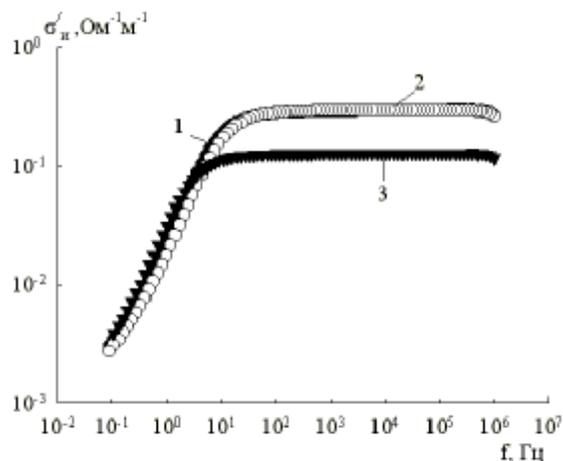
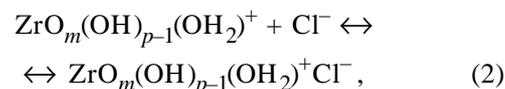
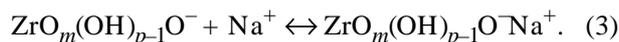


Рис. 4. Частотные зависимости действительной составляющей проводимости незамещенной (1), Cl^- (2) и Na^- (3) форм ГДЦ.

видно, особенностями обмена анионов, реализующегося по схеме:



где m и p — целые числа. В то же время обмен ионов Na^+ происходит следующим образом:



Носителями заряда в Cl^- -замещенных формах ГДЦ являются не только анионы, но и протоны, локализованные у функциональных групп, а в Na^- -замещенных — только катионы. Полученные результаты позволяют заключить, что метод, включающий измерения электропроводности, дает истинные значения коэффициентов самодиффузии только для катионзамещенных форм ГДЦ.

Таким образом, предложенный метод оценки диффузионной подвижности ионов в наноразмерных частицах, заполняющих поры композиционной мембраны, включает измерение мембранного потенциала и электропроводности мембраны. Очевидно, что наиболее адекватные результаты могут быть получены только при исследовании катионзамещенных форм.

РЕЗЮМЕ. Комбінованим потенціо-кондуктометричним методом визначено рухливість йонів Na^+ та Cl^- в нанорозмірних частках йонообмінника — гідратованого діоксиду цирконію, акумульованих у керамічній матриці. Коефіцієнти дифузії оцінено як $1.35\cdot 10^{-11}$ (Na^+) і $2.94\cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $m^2\cdot c^{-1}$. Показано, що найбільш адекватним є результат, отриманий для катионзаміщеного йоніту.

SUMMARY. Mobility of Na⁺ and Cl⁻ ions in nanodimensional particles of ion-exchanger, namely hydrated zirconium dioxide, which are accumulated in ceramic matrix, were determined. The diffusion coefficients were estimated as 1.35·10⁻¹¹ (Na⁺) and 2.94·10⁻¹¹ (Cl⁻) m²·s⁻¹. It was shown that the result obtained for the cation-substituted ion-exchanger is the most adequate.

1. Lee H.J., Moon S.H., Tsai S.P. // Separation and Purification Technology. -2002. -**27**, № 2. -P. 89—95.
2. Lindstrand V., Jonsson A.S., Sundstrom G. // Desalination. -2000. -**130**, № 1. -P. 73—84.
3. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 26—31.
4. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.

5. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
6. Дзязько Ю.С., Ланик Ф., Махмуд А. и др. // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2005. -**28**, № 4. -С. 30—34.
7. Линков В.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Атаманюк В.Ю. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 4. -С. 590—595.
8. Hale D.K., McCauley D.J. // Trans. Farad. Soc. -1961. -**57**. -P. 135—142.
9. Neumann E., O'Donnell I.J. // J. Colloid. Sci. -1949. -**4**, № 4. -P. 395—405.
10. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. Электрохимия полимеров. -Харьков.: Основа, 1990.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.10.2007

УДК 541.16

С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Пиролизом ацетилена получены углеродные нанотрубки на катализаторах с использованием в качестве носителя пирогенного кремнезема. Изучена морфология и термическая стабильность синтезированных нанотрубок. Показано влияние природы носителей катализаторов на морфологические характеристики и чистоту углеродных нанотрубок. По данным сравнительного анализа продуктов каталитического пиролиза, полученных с использованием серии оксидных носителей, определено, что в ряду возрастания их основности увеличивается выход углеродных нанотрубок и уменьшается образование аморфного углерода.

В настоящее время научное направление, связанное с изучением химии и применением углеродных нанотрубок (УНТ), интенсивно развивается и привлекает все большее внимание ученых всего мира [1]. Необычное строение, уникальные свойства, наноразмерность УНТ позволяют считать их перспективным материалом для использования в разных областях науки и техники [2].

Повышенный интерес исследователей к каталитическому пиролизу по сравнению с другими методами синтеза УНТ обусловлен получением однослойных и многослойных нанотрубок с высоким выходом. В основе этого метода лежит разложение органических соединений, которое протекает по многим направлениям и приводит к образованию нанотрубок на носителе с катализатором или на пористой матрице. На процесс влияют температура (изменяется от комнатной до пре-

вышающей 1000 °С), давление газов в системе (может быть как выше, так и ниже атмосферного), природа катализатора и его характеристики (размер его частиц, который может определять диаметр нанотрубок), а также природа носителя катализатора. По способу введения катализатора каталитический пиролиз подразделяют на пиролиз с “летучим” катализатором и пиролиз с катализатором на носителе.

Основные требования, которые предъявляют к носителям катализаторов, — это развитая удельная поверхность, равномерное распределение пор, термическая и химическая стабильность, а также возможность формирования на их поверхности большого количества каталитически активных наночастиц металлов. Последнее условие является необходимым для образования наноразмерных частиц углерода (волокон, трубок) [1].

© С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка, 2008