

on of electric properties of semiconductor—metal—semiconductor was found in the concentration interval of $0 \leq x \leq 0.25$. It is a result of different overlap of energy bands in energy-band structure of the materials under increase of amount of doped agent.

1. Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M. // Solid State Ionics. -2000. -**134**, № 1–2. -P. 21.
2. Lane J.A., Benson S.J., Waller D., Kilner J.A. // Ibid. -1999. -**121**. -P. 201.
3. Troyanchuk I., Khalyavin D., Solovykh T. // J. Phys.: Condens. Mater. -2000. -**12**. -P. 2485.
4. Cherepanov V., Aksenova T., Kiselev E., Gavrilova L.

- // Solid State Sciences. -2008. -**10**, № 4. -P. 438—443.
5. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Petrov A.N. // Proc. the Electrochem. Soc. Inc. -Pennington, New Jersey, USA. -1997. -**97**, № 40. -P. 897—906.
 6. Patie S.B., Keer H.V., Chakvalarty D.K. // Phys. Status Solid. -1979. -**2**. -P. 681—686.
 7. Shao Z., Yang W., Cong Y. et al. // J. Membrane Science. -2000. -**172**. -P. 177.
 8. Lim K.S., Lee K.S., Han I.S. et al. // J. Korean Ceramic Society. -2001. -**38**, № 10. -P. 886.
 9. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. -1996. -Вип. 33. -С. 130—132.
 10. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -**A32**. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.09.2008

УДК 541.183

Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ОКСИГИДРАТОВ НА АДСОРБЦИЮ И ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ Cu (II), Cd (II), Pb (II)

Изучено влияние введения протонодонорного ($MnO(OH)_2$) и протоноакцепторного ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) компонентов в состав оксигидратов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV) на адсорбцию и подвижность катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II). Обнаружено, что увеличение ионного потенциала оксид-образующего металла оксигидратных адсорбентов приводит к повышению избирательности поглощения катионов. Найдено, что подвижность адсорбированных катионов изменяется в пределах $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальные значения получены для двойных оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Оксигидраты образуют широкий ряд адсорбционных материалов, обладающих как анионо-, так и катионообменными свойствами. Гелевые (аморфные) оксидные фазы по сравнению с кристаллическими характеризуются более высокими значениями равновесных и неравновесных показателей ионообменного поглощения — таких, как концентрация поверхностных групп (N_S), коэффициент распределения ионов (K_d), время полуобмена ($t_{1/2}$), коэффициент диффузии (D) [1]. Адсорбция ионов оксигидратными материалами изучается в настоящий момент достаточно интенсивно [1—3]. Однако полученные данные не систематизированы, а исследования по влиянию заряда и структурных характеристик поверхности на энергию связи оксигидратов с различными ионами практически отсутствуют. Поэтому исследование свойств поверхности оксигидратов и выявление взаимосвязи между зарядом поверхности, кислотно-основными и сорбционными свойствами

является актуальным. Наиболее интересными объектами научного исследования в данной области могут быть сложные (двойные) оксигидраты. Подтверждением этому может служить тот факт, что для двойных оксигидратов на основе оксидов Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV), содержащих в качестве второго компонента $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, обнаружены высокие значения подвижности адсорбированных катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) (до $0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Такие значения показывают возможность использования оксидных материалов для очистки водных растворов с применением градиента электрического потенциала [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния заряда поверхности на адсорбцию и подвижность поглощенных ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) в двойных оксигидратах на основе оксидов ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , содержащих протонодонорный ($MnO(OH)_2$) либо протоноакцепторный ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) оксидный компонент. Для

© Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беляков, 2009

сравнения были изучены свойства индивидуальных оксигидратов. Предполагалось, что введение протонодонорного либо протоноакцепторного компонента в оксигидратные адсорбенты приведет к перераспределению кислотно-основных свойств.

Задача настоящего исследования заключалась в изучении селективных и кинетических свойств индивидуальных и двойных оксигидратов, обладающих различными электроповерхностными характеристиками по отношению к катионам Cu (II), Cd (II), Pb (II).

Оксигидратные аморфные материалы получали (со)осаждением гидроксидов из растворов соответствующих хлоридов. Метод синтеза включал стадию гелеобразования, отмывку от избытка солей и сушку при 70 °С. Исходные соотношения вводимых компонентов при синтезе составляли 1:1 для двойных оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, и 1:1, 3:1 — для содержащих $MnO(OH)_2$ (первый компонент — гидродиоксид металла). Точки нулевого заряда (ТНЗ) определяли потенциометрическим титрованием в 0.12 М растворе KNO_3 , удельную поверхность $S_{уд}$ — по методу БЭТ из изотерм адсорбции паров азота при 77 К (газомер ГХ-1).

Поверхностные характеристики оксигидратов

Оксигидрат (вносимое соотношение при синтезе)	pH ⁰	$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	N_{S^*} , нм ⁻²	K_d			$\bar{u}_{Cu(II)} \cdot 10^{-10}$, м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
				Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)	
ZrO ₂ ·nH ₂ O	6.3	53	11	15	—	114	0.6
Zr _x Al _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	6.0	290	4	9	78	25	0.9
Zr _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (3:1)	4.7	193	8	20	—	31	0.4
Zr _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	5.2	290	3	14	24	24	< 0.1
TiO ₂ ·nH ₂ O	5.6	198	11	271	5590	18150	1.3
Ti _x Al _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	5.8	227	5	11	—	13	1.6
Ti _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (3:1)	4.0	240	7	23	—	35	0.7
Ti _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	4.2	278	3	35	39	46	0.1
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	6.9	98	8	14	—	87	0.8
Al _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (3:1)	5.1	152	8	43	—	74	0.9
Al _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	5.2	170	12	25	—	82	0.7
SnO ₂ ·nH ₂ O	3.7	84	6	23	52	78	0.2
Sn _x Al _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	6.4	224	6	10	—	13	1.9
Sn _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (3:1)	3.6	170	8	19	—	27	0.2
Sn _x Mn _{1-x} O _y ·nH ₂ O (1:1)	3.2	165	3	24	51	47	< 0.1
MnO ₂ ·nH ₂ O	2.7	78	8	22	92	35	0.2

Сорбционные свойства оксигидратов изучали в водных растворах KNO_3 , $CuCl_2$, $CdCl_2$ и $Pb(NO_3)_2$. Анализ содержания ионов Cd (II), Pb (II) в растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а ионов Cu (II) — спектрофотометрическим методом ($\lambda=812$ нм). Концентрацию поверхностных OH-групп рассчитывали по максимуму адсорбции катионов с учетом стехиометрии обмена ионов гидроксония.

Кинетические свойства сорбционных материалов оценивали по времени полуобмена $t_{0.5}$ ионов Cu (II) при сорбции из 0.05 М растворов $CuCl_2$. Выбор концентрации раствора был обусловлен тем, что лимитирующей стадией сорбции в этих условиях является внутридиффузионная кинетика [5]. Коэффициенты диффузии D рассчитывали по уравнению:

$$D = 0.03 \frac{d^3}{4t_{0.5}}, \quad (1)$$

где $t_{0.5}$ — время полуобмена, с; d — эффективный диаметр частиц оксигидрата.

По данным кинетических экспериментов с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна были рассчитаны значения подвижности \bar{u} адсорбированных ионов Cu (II).

Результаты исследований структурно-химических свойств поверхности оксигидратов представлены в таблице — значения точек нулевого заряда, величины удельной поверхности, концентрации обменных групп, коэффициенты распределения различных ионов и значения подвижности адсорбированных ионов Cu (II) $\bar{u}_{Cu(II)}$. Анализ данных таблицы показывает, что исследованные материалы можно рассматривать как амфолиты ($ZrO_2 \cdot nH_2O$, $Zr_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$, $Ti_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $Sn_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$), так и неорганические катиониты (остальные оксигидраты), значение ТНЗ которых ниже 5.5. По данным термогравиметрии, содержание конституционной воды в двойных оксигидратах составило 15–30 % для содержащих $MnO(OH)_2$ и 30–40 %

— для содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При анализе ФТ-ИК-спектров материалов выявлены полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области 3400 см^{-1} и полоса поглощения деформационных колебаний $-\text{OH}$ -групп молекул H_2O в области 1640 см^{-1} .

Значения точек нулевого заряда индивидуальных оксигидратов несколько смещены в область нейтральных значений pH по сравнению с известными из литературы значениями для кристаллических оксидов, что может быть связано с влиянием конституционной воды.

По данным химического анализа, содержание Mn в двойных оксигидратах составляет 10—20 % для выбранного при синтезе соотношения 1:1 и до 40 % — для соотношения Me : Mn = 3:1. Содержание Al в двойных оксигидратах изменяется в пределах 30—50 %.

При введении диоксида марганца в качестве второго компонента наибольшее изменение в значении ТНЗ наблюдалось для амфолитов (ZrO_2 , TiO_2), тогда как для катионообменного оксигидрата SnO_2 значение точки нулевого заряда практически не изменилось. Увеличение количества протонодонорного компонента MnO_2 в двойных оксигидратах не приводит, как ожидалось, к смещению ТНЗ в область более низких значений, что может быть связано с повышением доли микропор в образцах и снижением зарядового механизма поглощения. Двойные оксигидраты, содержащие протонакцепторный компонент $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, характеризуются близкими значениями ТНЗ (6.0—6.2), только у двойных оксигидратов состава $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1:1, 1:3) ТНЗ смещена в область более низких значений и составляет соответственно 5.2 и 5.1. В целом перераспределение кислотно-основных свойств в двойных оксигидратах соответствует 0.3—2.7 pH.

Полученные значения удельной поверхности позволяют сделать вывод о том, что двойные оксигидраты имеют большие значения $S_{\text{уд}}$ по сравнению с индивидуальными. Следует заметить, что при значениях $S_{\text{уд}}$ более $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ наблюдается снижение концентрации поверхностных гидроксильных групп (3 группы на 1 нм^2). Значения коэффициентов распределения катионов в большинстве случаев не превышают $10^2 \text{ г-экв} \cdot \text{см}^{-3}$. Полученные высокие значения K_d для TiO_2 указывают на высокую селективность взаимодействия с изучаемыми катионами.

По величине подвижности адсорбированных

ионов изученные материалы можно разделить на четыре группы. Первая состоит из оксигидратов, подвижность ионов в которых не превышает $0.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это двойные оксигидраты Zr (IV), Sn (IV) и Ti (IV), содержащие диоксид марганца и синтезированные в соотношении 1:1. Для этих материалов характерны высокие величины удельной поверхности (свыше $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и низкие концентрации поверхностных адсорбционных групп (3). Низкая концентрация поверхностных групп указывает на наличие пор, радиус которых не превышает 0.3—0.5 нм [6]. Подтверждением этому могут быть низкие значения коэффициентов распределения ионов Cu (II), Cd (II), Pb (II).

Вторую группу образуют катионообменные оксигидраты (значения ТНЗ 2.7—3.6), для которых наблюдаются высокие коэффициенты стехиометрии обмена катионов: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 1.2, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ – 1.5, $\text{Sn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3:1) – 0.6, а их кинетические характеристики (подвижность) также не очень высоки – до $0.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

К третьей группе можно отнести индивидуальные оксигидраты $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и двойные, содержащие $\text{MnO}(\text{OH})_2$, синтезированные при соотношении Me : Mn = 3:1. Величина подвижности адсорбированных ионов для этих материалов находится в диапазоне $0.2—0.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент стехиометрии обмена близок к 0.

Для четвертой группы характерны высокие ($1.0—2.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) значения подвижности ионов. Она состоит из двойных оксидов, содержащих $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. К ней также можно отнести и индивидуальный TiO_2 . Таким образом, можно сделать вывод о том, что при введении $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в количестве до 25 % синтезированные материалы характеризуются максимальными значениями подвижности адсорбированных катионов, обладая при этом достаточно высокой селективностью. Увеличение количества вводимого $\text{MnO}(\text{OH})_2$ до 50 % ухудшает кинетические свойства двойных оксигидратов. Двойные оксигидраты, содержащие $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, характеризуются высокими значениями подвижности адсорбированных катионов. При этом можно полагать, что при адсорбции анионов высокие значения подвижности анионов также сохраняются, поскольку они обусловлены внешнесферным характером образующихся на поверхности комплексов.

Значения подвижности катионов Cd (II), Pb (II), адсорбированных оксигидратными адсор-

бентами, были также рассчитаны. Оказалось, что они несколько ниже, чем катионов Cu (II) (не более чем на 40 %).

При адсорбции катионов Cu (II), Cd (II), Pb (II) амфолитами высока вероятность их гидролиза в сорбированном виде на поверхности [1]. Поверхностные гидролизные формы благодаря внешнесферному характеру образующихся комплексов могут обладать сравнительно высокой подвижностью. Очевидно, что для ионов Cu (II), для которых pH гидролиза ниже, чем для Cd (II) и Pb (II), содержание гидролизных форм в одних и тех же экспериментальных условиях будет выше.

Наиболее высокая подвижность адсорбированных катионов наблюдается в индивидуальных амфолитах и в амфолитах, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Это можно объяснить наличием достаточно большого количества протоноакцепторных поверхностных групп и высоким содержанием конституционной воды (до 40 %).

Теоретическим показателем электростатической селективности поглощения можно считать отношение коэффициента распределения ионов к максимальной величине адсорбции, как степень реализации величины полного заряда поверхности при одной и той же равновесной concentra-

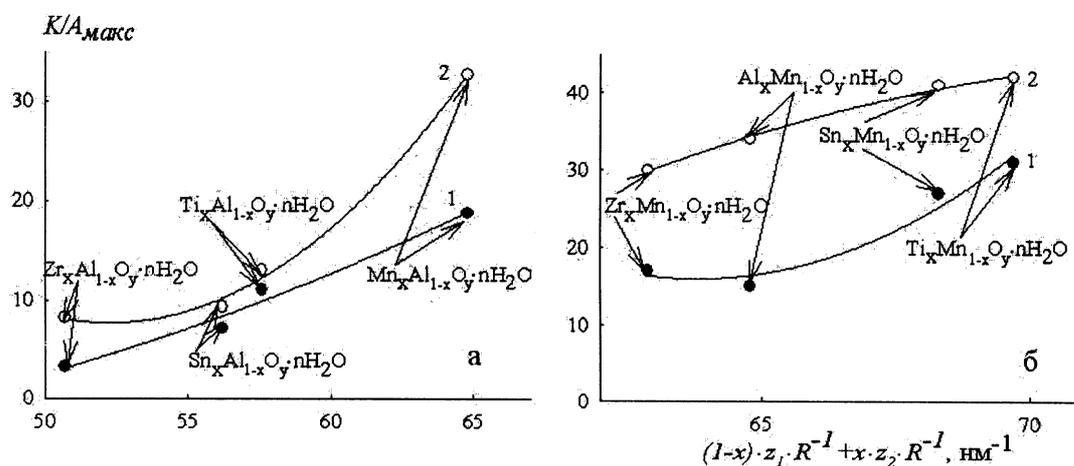


Рис. 1. Зависимости отношения коэффициента распределения ионов к максимальному поглощению от ионного потенциала оксид-образующего металла для оксигидратов $Me_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (а) и $Me_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1) (б): 1 — ионы Cu (II); 2 — ионы Pb (II).

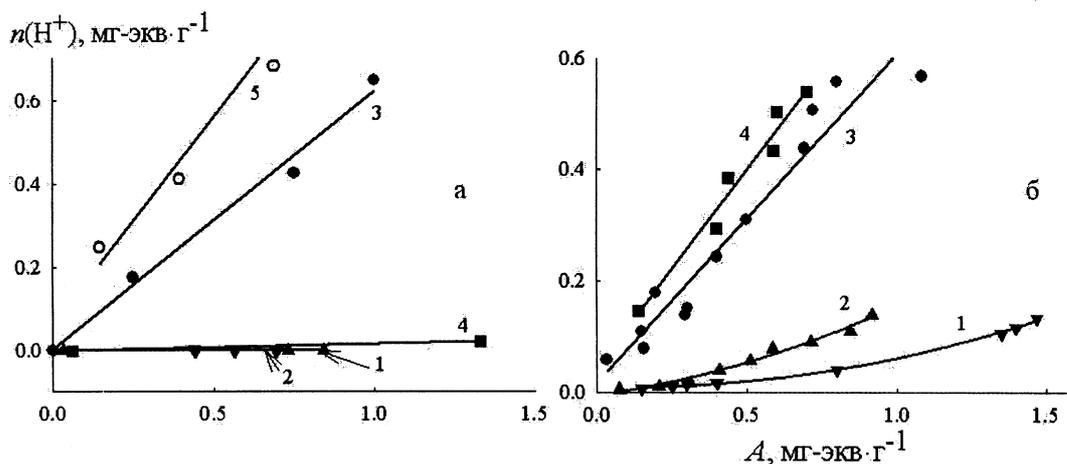


Рис. 2. Зависимости удельного количества выделившихся в раствор ионов H_3O^+ от количества адсорбированных ионов Cu (II) оксигидратами $Me_xO_y \cdot nH_2O$ (а), $Me_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (1:1) (б), где Me: 1 — $ZrO_2 \cdot nH_2O$; 2 — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; 3 — $SnO_2 \cdot nH_2O$; 4 — $TiO_2 \cdot nH_2O$; 5 — $MnO_2 \cdot nH_2O$.

ции в растворе. На рис. 1 представлены зависимости этого отношения от ионного потенциала [7], рассчитанного для двойных оксигидратов, содержащих как протоноакцепторные, так и протонодонорные компоненты. Видно, что в обоих случаях увеличение ионного потенциала приводит к росту избирательности поглощения катионов.

На рис. 2 показаны зависимости удельного количества выделившихся в раствор ионов гидроксония от количества адсорбированных ионов Cu (II) как индивидуальными оксигидратами (а), так и двойными (б), в состав которых при синтезе был введен протонодонорный оксид $MnO(OH)_2$ в соотношении 1:1. Следует заметить, что среди индивидуальных оксигидратов только $SnO \cdot nH_2O$ обладает катионообменными свойствами (коэффициент стехиометрии обмена близок к 1). Для двойных оксигидратов, содержащих $MnO(OH)_2$, катионообменные свойства также являются преобладающими. Для оксигидратов, содержащих $MnO(OH)_2$ в небольшом количестве, и для оксигидратов, содержащих $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, коэффициент обмена иона гидроксония близок к нулю, максимальное значение — 0.3 у $Sn_x \cdot Mn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (3:1). Таким образом, у всех групп изучаемых оксигидратных адсорбентов доля анионообменных центров достаточно высока.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод о том, что, сочетая в себе различные кислотно-основные свойства, двойные оксигидратные сорбенты на основе металлов III—IV групп являются перспективными для решения задач, связанных с очисткой воды. Изученные оксигидратные материалы, обладая развитой удельной поверхностью, могут применяться в качестве селективных адсорбентов с целью извлечения примесей из водных растворов. Высокоселективный индивидуальный оксигидрат титана может быть использован для извлечения тяжелых металлов из разбавленных растворов. Обладая свойством проводимости и высокими значениями подвижности ионов, при наложении электрического поля двойные оксигидраты на основе Al_2O_3

nH_2O и оксигидратов металлов Zr, Sn, Ti могут быть эффективны в электродеионизационных схемах очистки воды.

Выражаем благодарность кандидату химических наук А.В. Пальчику за помощь в синтезе оксигидратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив введення протонодонорного ($MnO(OH)_2$) та протоноакцепторного ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) компонентів у склад оксигідратів Zr (IV), Sn (IV) і Ti (IV) на адсорбцію та рухливість катіонів Cu (II), Cd (II), Pb (II). Виявлено, що збільшення йонного потенціалу оксидуючого металу оксигідратних адсорбентів приводить до зростання селективності поглинання катіонів. Знайдено, що рухливість адсорбованих катіонів змінюється у діапазоні $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а максимальні значення розраховано для подвійних оксигідратів, що містять компонент $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

SUMMARY. It was studied the influences of addition of protonodonor ($MnO(OH)_2$) and protonoacceptor ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) components on adsorption and mobility of ions Cu (II), Cd (II), Pb (II) into composite (hydr)oxides of Zr (IV), Sn (IV) and Ti (IV). It was found that increasing in ionic potential of forming metal of oxides bring to selectivity's rising. It was found that the mobility of adsorbed ions in (hydr)oxides changes within the limits of $0.1—2.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. And the highest value of the mobility of adsorbed ions in (hydr)oxides were found in double composites based on $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

1. Hingston F.J. // Ann Arbor Science. -1981. -P. 51—90.
2. Печенюк С.И. // Усп. химии. -1992. -61, вып. 4. -С. 711—733.
3. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. // Amer. J. Sci. -1999. -299. -P. 828—899.
4. Куделко Е. О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 67—69.
5. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962. -С. 490.
6. Janusz W. Problemy wyznaczania stałych rownowag termodynamicznych. -Lublin: Uniwersytet Marii Curie-Sklodowskiej, 2000. -P. 257.
7. Koivula R. Acad. Diss. -Helsinki, 2003.
8. Grahame D.C., Parsons R. // J. Amer. Chem. Soc. -1961. -83, № 6. -P. 1291—1296.