

УДК 544.7:546.18:549.5172

Л.І. Громадська, І.В. Романова, С.О. Кириллов

НОВИЙ АНІОНООБМІННИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ З НАНЕСЕНИМ НАНОШАРОМ ОКСИДУ ЗАЛІЗА

Using citrate techniques chemical modification of silica gel surface is carried out by iron oxide in an amount of 0,6 wt. %. Structural characteristics of resulting samples are studied by low-temperature nitrogen desorption and scanning electron microscopy. By utilizing XRD of individual iron oxide we uncover that formation of hematite phase – α - Fe_2O_3 on the surface of silica gel is most probable. We study hydrolytic stability of modified silica in water interface. We reveal that the process does not depend on pH and that no more than 0,2 % of common iron oxide (III) is dissolved in water. Sorption of phosphate ions by modified samples is performed in a wide range of pH, the greatest recovery being 12,2 mg to 1 g of sorbent in terms of iron (III) oxide is about 2,03. Maximum molar ratios of $\text{Fe}^{3+}:\text{PO}_4^{3-}$ on the surface-modified silica gel is calculated from the value of maximum capacity, which is 1:0,7 in the alkaline and 1:1,7 in slightly acidic solutions. Ratios are close to stoichiometric. They suggest the formation of individual iron phosphates on the silica surface.

Вступ

Запобігання забрудненню води й повітря відходами життєвої та господарської діяльності людини є актуальною проблемою виживання населення Землі. Саме тому надзвичайну увагу приділяють створенню сорбентів для очищення навколишнього середовища від побутових і промислових відходів.

Останнім часом як сорбенти зацікавлення дослідників викликають нанорозмірні оксидні матеріали, в яких досягаються максимальні повнота та швидкість реакції оксиду металу з іонами або молекулами, що адсорбуються. Але через величезний гідравлічний опір, що виникає при динамічній сорбції, їх використання як сорбентів можливе лише в статичному режимі. Саме тому значні зусилля спрямовано на отримання композитів, у яких оксиди металів були б інкорпоровані в полімерну матрицю або нанесені на поверхню твердого тіла [1–3]. Серед носіїв для оксидів особливу увагу привертають матеріали з силікатним каркасом, насамперед силікагелі, а також вуглецеві матеріали.

Постановка задачі

Мета роботи – одержати силікагель з нанесеним на поверхню шаром оксиду заліза, використовуючи цитратну методику отримання оксидів металів [4–6], а також дослідити морфологію цього матеріалу і його сорбційних властивостей відносно фосфат-іонів.

Експериментальна частина

Силікагель марки КСМГ за ГОСТ 3956–76 спочатку відмивали та активували за 120 °C (2 год) і 210 °C (2 год), $S_{\text{пит}} = 480 \text{ м}^2/\text{г}$, а потім модифікували розчином, що містив еквімолярну суміш хлориду заліза $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та цитратної кислоти. Модифікування проводили протягом 4 год струшування та доби статичного контакту. Температуру подальшої термообробки (400 °C, 1 год) вибрано відповідно до даних попередніх досліджень розкладу індивідуальних цитратів металів [5, 6].

Кількість оксиду заліза (III) на поверхні силікагелю визначалася за допомогою колориметричного аналізу з о-фенантроліном [7] після попереднього спікання наважки з лугом.

Вимірювання рН проводили на приладі И-160М на фоні 0,1 М розчину NaCl з використанням розчинів NaOH і HCl (Т:Р = 1:100, 4 год струшування та доба статичного контакту).

Питомі поверхні і розподіл пор по радіусах для вихідного та модифікованого силікагелів визначалися на приладі Quantachrom NOVA 2200e методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

На отриманому зразку модифікованого силікагелю в статичних умовах досліджено процес сорбції фосфат-іонів з розчинів $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Т:Р = 1:10). За потреби рН регулювали соляною кислотою та натрієвим лугом. Через добу сорбент відфільтровували,

кількість фосфат-іонів у фільтратах визначали фотоколориметричним методом у вигляді ванадій-фосфоромолібдатного комплексу. Сорбційну ємність A (мг/г) розраховували за формулою

$$A = \frac{(C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}})V}{1000m},$$

де $C_{\text{вих}}$, $C_{\text{рівн}}$ – концентрації сорбату в вихідному та рівноважному розчинах, мг·(дм³)⁻¹, V – об'єм розчину, см³, m – наважка сорбенту, г.

Результати і їх обговорення

Першим етапом у розробленні методики модифікування силікагелю був вибір концентрації заліза (III) в модифікуючому розчині. На рис. 1 подано залежність поглинання іонів заліза Fe³⁺ силікагелем від їх концентрації в модифікуючому розчині. Раніше [8] ми вивчали зразок модифікованого силікагелю, що містив 8,8 мг/г Fe³⁺ (або, перераховуючи на оксид заліза, 12,5 мг/г Fe₂O₃). У цій роботі кількість заліза Fe³⁺ на поверхні було зменшено вдвічі – 4,2 мг (6 мг/г оксиду заліза (III)), що досягається модифікуванням розчином зі значно мен-

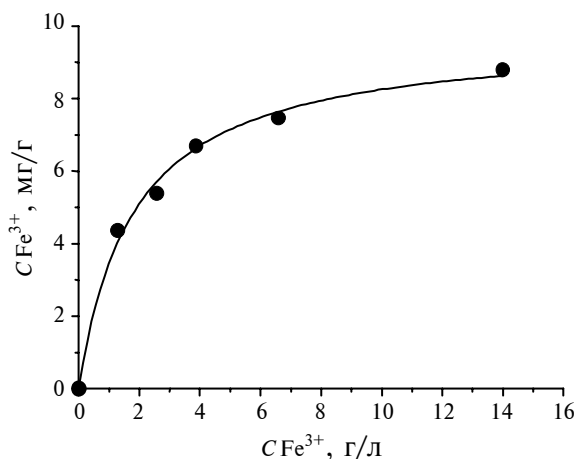


Рис. 1. Залежність кількості іонів заліза на поверхні силікагелю від концентрації його в модифікуючому розчині

шою концентрацією заліза (III) (~ 2 г/дм³ замість 14 г/дм³). Окремо вивчили індивідуальний оксид заліза, який утворився після термообробки цитратного прекурсору за 400 °С. Рентгенограми мають характерні піки для фази гематиту α -Fe₂O₃ (JCPDS 16-0895). Далі, за рівнянням Шеррера, розраховували розмір частинок, що становив 50 нм. Як відомо [9], фаза гематиту стійка при розмірі зерен > 30 нм, при зменшенні розміру вона перетворюється на іншу фазу – магеміт.

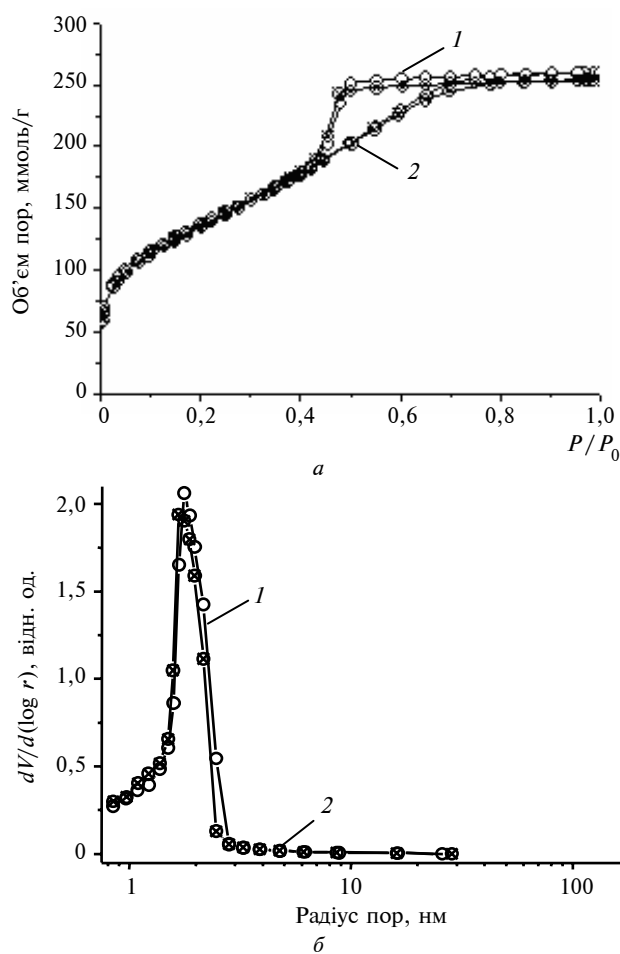


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) та розподілу пор за розміром (б): 1 – для вихідного зразка; 2 – для модифікованого зразка

Таблиця. Структурно-сорбційні параметри вихідного і модифікованого силікагелів

Зразок	$S_{\text{пит}}^1$, м ² /г	$V_{\text{сум}}^1$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}^2$, см ³ /г	$V_{\text{мікро}}^1$, см ³ /г	Вміст мікропор, %	$R_{\text{сер}}^1$, нм	$R_{\text{сер}}^2$, нм
Вихідний	480	0,403	0,380	0,023	5,7	1,68	1,77
Модифікований	484	0,393	0,368	0,025	6,36	1,62	1,66

Примітка. ¹ – ВЕТ; ² – ВІН.

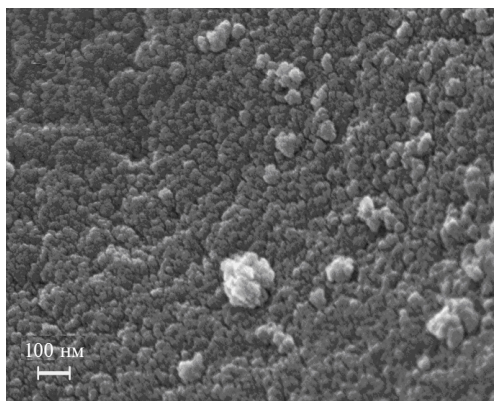
Результати порометричного аналізу вихідного та модифікованого зразків наведені на рис. 2 у вигляді ізотерм адсорбції-десорбції азоту (а) та розподілу пор за радіусом (б). Ізотерми належать до IV-го типу за класифікацією IUPAC з петлею гістерезису типу H2, мають однакову форму та є характерними для силікагелю [10]. В таблиці наведено структурно-сорбційні характеристики вихідного та модифікованого зразків.

З рис. 2 і таблиці видно, що, на відміну від попередньо вивченого зразка з більшим вмістом заліза (III), процес модифікування майже не змінив структурні параметри силікагелю, що пов'язано з невеликими концентраціями реагентів.

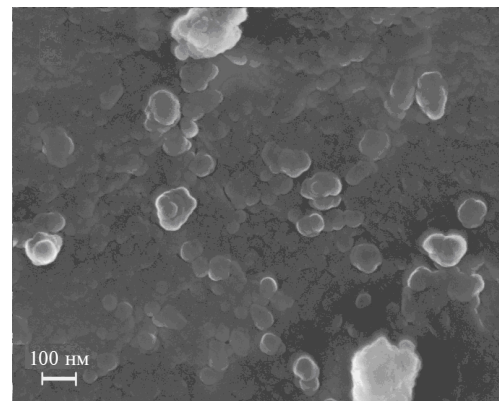
Враховуючи кількість оксиду заліза (III), нанесеного на силікагель, а також результати порометричних досліджень, визначили ступінь заповнення поверхні носія. Гексагональні кристали гематиту належать до просторової групи $D_{3d}^6-R\bar{3}c$, $Z = 6$, $a = 0,504$ нм, $c = 1,377$ нм

[11], мають густину $5,25$ г/см³. Якщо розмістити кристал віссю c догори (на базальну грань), монокристалічний шар гематиту масою 6 мг буде займати площу $0,83$ м². Цього не досить для повного покриття поверхні силікагелю. Крім того, заповнення поверхні пор носія ($r \approx 1,7$ нм) кристалічним моношаром оксиду заліза (III) товщиною $1,377$ нм призвело б до їх повного зникнення, чого не спостерігалось. Тому вважаємо, що оксид заліза покриває лише видиму поверхню силікагелю, площа якої становить приблизно $5 \cdot 10^{-4}$ м²/г. Висота суцільного покриття не перевищує $4,76$ мкм (3500 монокристалічних шарів оксиду).

На рис. 3 наведено мікрофотографії вихідного (а) та модифікованого (б) зразків. Помітно, що вихідний силікагель при 60000 -кратному збільшенні має типову структуру, тоді як мікрофотографія (б) ілюструє наявність покриття додатковим шаром. Розмір частинок оксиду заліза (III) на поверхні носія не перевищує 100 нм.



а



б

Рис. 3. Мікрографії вихідного (а) та модифікованого (б) зразків

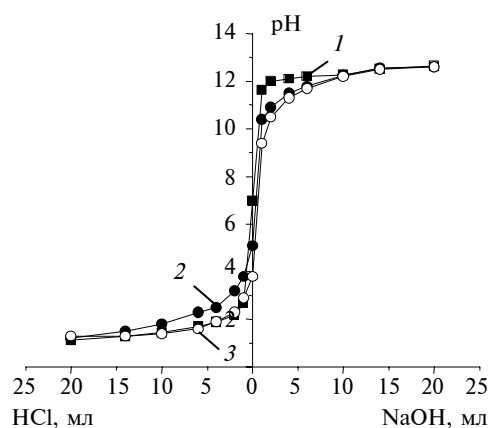
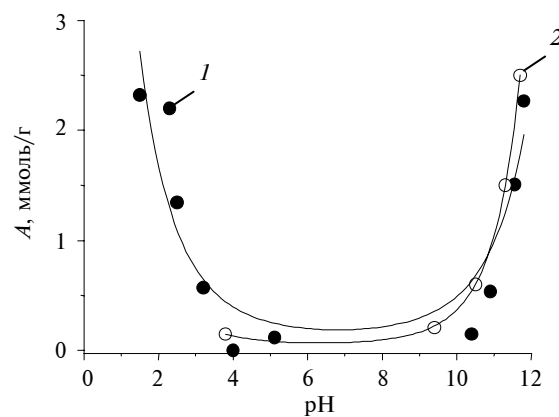


Рис. 4. Потенціометричні криві: 1 – без силікагелю, 2 – за наявності вихідного зразка, 3 – за наявності модифікованого зразка

Рис. 5. Залежність сорбційної ємності A від рН: 1 – вихідний силікагель, 2 – модифікований силікагель

Аналіз даних рН-титрування (рис. 4, 5) вихідного силікагелю свідчить про наявність здатних до обміну: до $2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ протонів у лужному середовищі і до $2,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ гідроксильних груп у кислому (рис. 5). Такі значення в кислому середовищі, не типові для силікагелю, можна пояснити наявністю в ньому домішок оксиду алюмінію [12], який є відомим аніонообмінником [13, 14]. Після модифікування здатність до обміну гідроксильних груп у кислому середовищі зникає (рис. 5).

Гідролітичну стійкість модифікованого зразка визначали після його контактування з водою за різних рН (4, 6, 8). Було встановлено, що процес практично не залежить від рН і в розчин переходить до 0,2% від загальної кількості оксиду заліза (III) на поверхні модифікованого зразка.

Експериментальними дослідженнями визначено, що вихідний силікагель здатний сорбувати невелику кількість фосфат-іонів у кислому середовищі. Модифікований зразок проявляє аніонообмінні властивості, навпаки, у слабкокислому та лужному середовищах (рис. 6). Найбільша кількість сорбованих фосфат-іонів, близько 12,2 мг/г, припадає на кисле середовище (рН = 4), що в перерахунку на оксид заліза (III) становить приблизно 2,03 г.

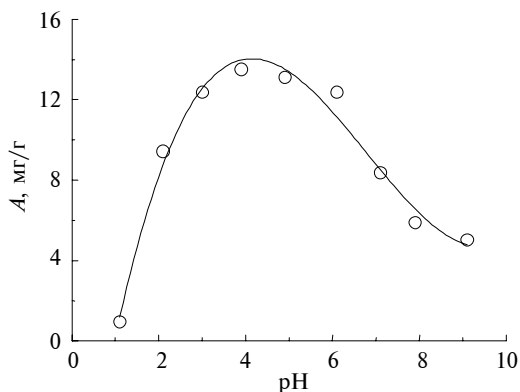


Рис. 6. Залежність сорбційної ємності модифікованого зразка від рН, $C_{\text{вих}} = 5,6 \text{ г/л}$

Ізотерми сорбції фосфат-іонів на модифікованому зразку при значеннях рН 4 і 8 подано на рис. 7. Використовуючи рівняння Ленгмюра

$$A = \frac{A_{\infty} K C_{\text{рівн}}}{1 + K C_{\text{рівн}}},$$

де A – величина адсорбції (мг/г) при рівноважній концентрації сорбату, г/дм^3 , K – констан-

та, знайдено, що граничні значення сорбції фосфат-іонів досягають значень для природних і синтетичних гематитів [15, 16]. Тобто при $\text{рН} = 4$ A_{∞} становить 14,57 мг на 1 грам сорбенту, що в перерахунку на оксид заліза (III) становить майже 2,5 г/г, а при $\text{рН} = 8$ $A_{\infty} = 5,57 \text{ мг/г}$, що в перерахунку на Fe_2O_3 дає 0,93 г/г. Максимальні мольні співвідношення $\text{Fe}^{+3}:\text{PO}_4$ на поверхні модифікованого силікагелю розраховано з величин максимальної ємності. Вони становлять 1:0,7 в лужному та 1:1,7 в слабкокислому середовищах. Ці співвідношення близькі до стехіометричних, що свідчить про утворення на поверхні модифікованого силікагелю індивідуальних фосфатів заліза.

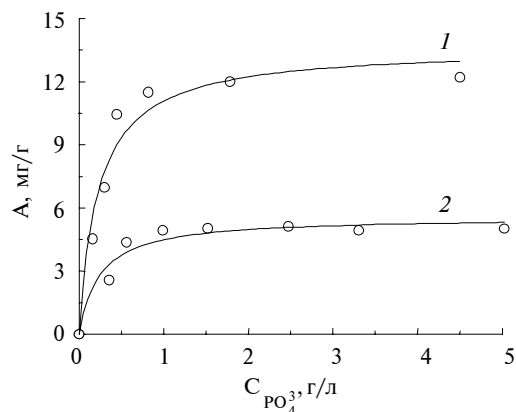


Рис. 7. Ізотерми сорбції фосфат-іонів на модифікованому силікагелі: 1 – рН = 4; 2 – рН = 8

Відомо, що при рН = 4–5 у розчині переважає аніон $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, а при рН = 8,5–9,5 – HPO_4^{2-} [17]. Тому найбільш вірогідним слід вважати утворення таких сполук: $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ при рН = 4 і тинкиті $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_{0,75}(\text{OH})_{0,75} \times 1,25\text{H}_2\text{O}$ при рН = 8 [18].

Висновки

За допомогою цитратної методики поверхню силікагелю модифіковано оксидом заліза (III) в масовій кількості 0,6%. Методом низькотемпературної десорбції азоту встановлено, що процес модифікування не погіршує структурні характеристики силікагелю. Сорбція фосфат-іонів із лужного та кислого середовищ модифікованим зразком (максимальні значення відповідно 5 і 12,2 мг/г) свідчить про можли-

вість використання отриманого матеріалу для очищення води від токсичних фосфат-іонів.

У майбутньому планується протестувати модифікований силікагель для вилучення хромат-аніонів із водних розчинів.

1. *B. Pan et al.*, "Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters", *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1, pp. 19–29, 2009.
2. *O. Hernandez-Ramirez and S.M. Holmes*, "Novel and modified materials for wastewater treatment applications", *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 24, pp. 2751–2761, 2008.
3. *L. Cumbal et al.*, "Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications", *React. Funct. Polymers*, vol. 54, no. 1, pp. 167–180, 2003.
4. *S.A. Kirillov et al.*, "Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy- and amino-acid routes: problems and prospects", in NATO-CARWC "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems", pp. 495–504, 2006.
5. *Свойства наноразмерного оксида цинка, полученного из лимоннокислых растворов / И.В. Романова, И.А. Фарбун, С.А. Хайнаков, С.А. Кириллов // Вопр. химии и хим. технол. – 2008. – № 6. – С. 130–134.*
6. *Исследование каталитических свойств материалов на основе переходных металлов и церия / И.В. Романова, И.А. Фарбун, С.А. Хайнаков и др. // Доп. НАН України. – 2008. – № 10. – С. 153–158.*
7. *ISO 6332–2003. Якість води. Визначення заліза. Спектрометричний метод з використанням 1,10-фенантроліну.*
8. *Громадская Л.И., Романова И.В., Кириллов С.А. Использование цитратного метода для нанесения оксида железа на поверхность силикагеля // Всеукр. конф. "Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні", 11–13 травня 2011, Київ. – К., 2011. – С. 144.*
9. *N. Randrianantoandro et al.*, "Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling", *Materials Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 150–158, 2001.
10. *K.S.W. Sing et al.*, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
11. *R.L. Blake et al.*, "Refinement of the hematite structure", *Am. Mineralog.*, vol. 51, no. 1-2, pp. 123–129,
12. *ГОСТ 3956–76. Силикагель технический. Технические условия. – Введ. 01.01.77.*
13. *Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физмалит, 2003. – 592 с.*
14. *X. Zhu et al.*, "Dispersion properties of alumina powders in silica sol", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 16, pp. 2879–2885, 2001.
15. *J. Torrent et al.*, "Phosphate sorption by natural hematites", *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 45–51, 1994.
16. *V. Barrón et al.*, "Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 52, no. 3, pp. 647–651, 1988.
17. *Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. – М.: Химия, 1964. – 180 с.*
18. *J.W. Anthony et al., Eds. Handbook of Mineralogy (Mineralogical Society of America). Chantilly, USA [Online]. Available: <http://www.handbookofmineralogy.org>.*

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
28 травня 2012 року