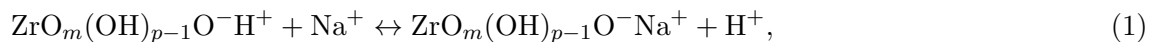


Л. М. Рождественська, Ю. С. Дзязько, О. С. Руденко,  
Л. І. Желєзнава, член-кореспондент НАН України В. М. Беляков

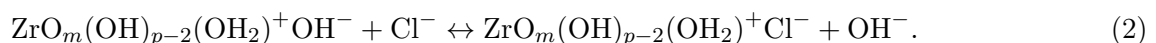
## Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оснóвного оксонітрату вісмуту

*Синтезовано нові композиційні іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та оснóвного оксонітрату вісмуту. Проведено дослідження характеристик їх пористої структури та фізико-хімічних властивостей методами термічної десорбції азоту, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Визначено, що синтезовані сорбенти є не простими механічними сумішами, а представляють собою мікропористі наноконпозиційні матеріали з розвинутою поверхнею і селективністю щодо іонів Cr(VI). Встановлено, що найбільша селективність та рухомість сорбованих іонів у фазі іоніту реалізується для матеріалів з співвідношенням  $Zr : Bi = 0,8-1$ .*

Сорбційно-мембранні процеси розділення є досить перспективними тому, що дозволяють в одному циклі одночасно вилучати іоногенні компоненти з рідких розчинів та концентрувати їх у відділеннях нагромадження [1, 2]. Ефективність застосування таких технологій значною мірою залежить від властивостей використовуваних іонообмінних матеріалів, таких як хімічна, механічна стабільності та стійкість до забруднення неіонізованими органічними сполуками і бактеріями. Цим вимогам відповідають неорганічні полімери на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ), які характеризуються високою сорбційною ємністю і можливістю отримання у вигляді гранульованих матеріалів, а не порошків на відміну від багатьох інших неорганічних сорбентів [3, 4]. Крім того, ГДЦ залежно від кислотності розчину схильний до обміну як катіонів, так і аніонів. Так, у лужному середовищі зразки переважно проявляють катіонообмінні властивості



а в кислому середовищі — вони стають аніонообмінниками:



При цьому точка нульового заряду знаходиться біля рН 7. Однак селективність ГДЦ щодо деяких іонів не досить висока. Поширеним способом підвищення селективності сорбентів може бути їх модифікування органічними сполуками, які утворюють поверхневі комплекси з тими або іншими іонами. Перспективним напрямом є також синтез композиційних матеріалів — іонітів, які містять у своїй матриці наночастинки більш селективного компонента. Так, відомо, що оснóвний оксонітрат вісмуту (ОНВ) проявляє високу селективність відносно аніонів  $CrO_4^{2-}$ ,  $F^-$  [5]. Нажаль, ОНВ може бути отриманий лише у вигляді мілкодисперсного порошку. Метою нашого дослідження було синтезування композиційних іонообмінних матеріалів на основі ГДЦ, що містить у своїй матриці частинки високоселективного сорбенту ОНВ. Введення ОНВ в іонообмінну матрицю ГДЦ має сприяти збільшенню селективності та підвищенню швидкості процесів сорбції–регенерації.

Синтез нанокompatитів ГДЦ—ОНВ здійснювали шляхом приготування суспензії ОНВ у золі ГДЦ та її активування ультразвуком (для подрібнення частинок ОНВ та їх рівномірному розподіленні в об'ємі золю) впродовж 1, 3, 5, 10, 15 хв (ультразвуковим диспергатором УЗДН-2Т) з подальшим гелеутворенням і термообробкою зразків [6]. Таким чином, були отримані зразки композитів з різним співвідношенням Zr : Ві у вигляді склоподібних гранул нанокompatита розміром 0,1–1 мм. Синтез основного ОНВ виконували, згідно з методом, описаним у статті [7].

Для хімічного аналізу наважки отриманих матеріалів розчиняли в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) при нагріванні. Вміст Zr й Ві у розчині визначали атомно-абсорбційним методом (спектрометр “PUY UNICAM SP 9”). Аналіз структурно-сорбційних характеристик здійснювали методом BET (Tristar, Micrometrics) і ртутної порометрії (“Promoter 2000”). ТЕМ мікрофотографії отримували на приладі Leo 912 у колонці “CRYO EFTEM з OMEGA spectrometer”. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою таблеток йодиду цезію (спектрометр “FT-IR Perkin Elmer Spectrum”). Спектри аналізували в порівнянні з індивідуальними сполуками ОНВ й ГДЦ. Термогравіметричний та диференціально-термічний аналіз композитів здійснювали в діапазоні температур від 20 до 500 °С при швидкості сканування 5 °С/хв (“Derivatograph Q-1500 D”). Для визначення іоноселективних властивостей нанокompatитів наважку сорбенту переводили в SO<sub>4</sub>-форму 0,1 моль/л розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у статичних умовах. Далі сорбент витримували в розчині K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (100 моль·м<sup>-3</sup> Cr(VI)) при перемішуванні, промивали дистильованою водою та десорбували іони Cr(VI) 0,1 моль/л розчином NaOH. Співвідношення маса сорбенту : об'єм розчину 1 : 100. У рівноважному лужному розчині визначали вміст SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> й Cr(VI), а у розчині біхромату — вміст SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Коефіцієнт селективності обчислювали за співвідношенням, згідно з методикою [8]:

$$k_{Cr,SO_4} = \frac{[\overline{CrO_4^{2-}}][SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}][\overline{CrO_4^{2-}}]}, \quad (3)$$

індекс “—” відповідає фазі іоніту. Оскільки при обміні іонів Cr(VI) → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> значення рН розчину становило приблизно 7, у розчині знаходилися переважно іони CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Зважаючи на те, що заряди сульфат- та хромат-іонів у цьому випадку були рівними, показники ступеня в рівнянні (3) відсутні.

На рис. 1 представлені ІЧ-спектри нанокompatита та індивідуальних сполук ОНВ й ГДЦ. Для спектрів характерні широкі дифузійні смуги поглинання в інтервалі від 3400 до 3470 см<sup>-1</sup>, які можна віднести до валентних коливань кристалізаційної води й OH<sup>-</sup>-груп, що утворюють водневі зв'язки [3]. Деформаційним коливанням молекул кристалізаційної води відповідають смуги при 1620–1640 см<sup>-1</sup> [3, 9]. Інтенсивна смуга з максимумами при 600 і 565 см<sup>-1</sup> може бути віднесена до симетричних коливань молекул води [10]. У спектрах сполук ОНВ в області 1400–700 см<sup>-1</sup> спостерігаються смуги, що характерні для нітрат-іонів [11]. Так, інтенсивна смуга з кількома максимумами в інтервалі 1420–1290 см<sup>-1</sup> відповідає валентному антисиметричному коливанню ν<sub>3</sub> вільного нітрат-іона. Смуги поглинання в області нижче 700 см<sup>-1</sup> відповідають коливанням зв'язків Ві—ОН й Ві—О, а смуга з максимумом при 485 см<sup>-1</sup> може бути віднесена до валентних коливань зв'язку Ві—О [11].

До деформаційних коливань Zr—O—H можна віднести смуги в області 540–1570 см<sup>-1</sup>. Слабка смуга в інтервалі від 425 до 470 см<sup>-1</sup> відповідає валентним коливанням Zr—O [12]. Слід зазначити, що ІЧ-спектри нанокompatитів з різним співвідношенням Zr : Ві та часом ультразвукової активації проявляють ідентичний характер. Смуги поглинання є типовими для цих сполук і не мають значних зсувів. Характерною відмінністю спектрів є зміна

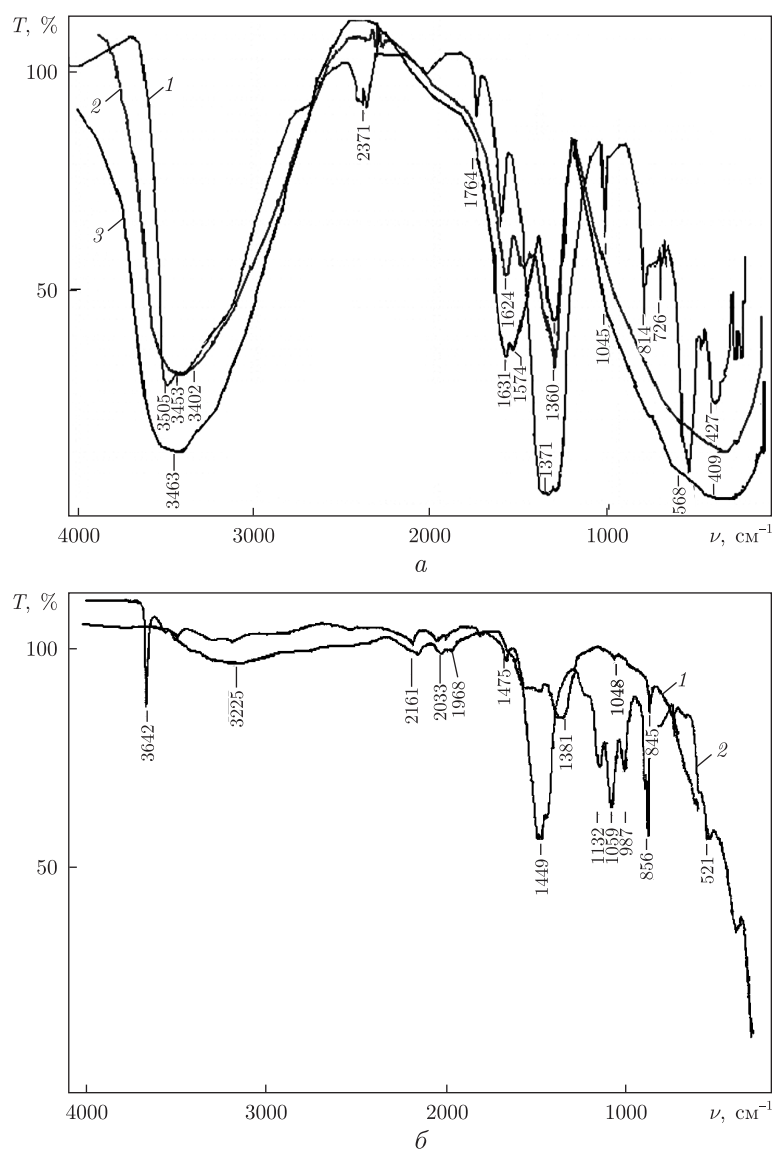


Рис. 1. ІЧ-спектри: *a* — ОНВ (1), ГДЦ (2) та нанокompозита (3); *б* — нанокompозита (1) та механічної суміші ГДЦ й ОНВ (2)

інтенсивності поглинання та деяке їх згладжування. Зсув смуг поглинання, характерних для валентних коливань ізольованих ОН-груп ( $3750\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ) в області більш низьких частот ( $3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ), вказує на значний водневий зв'язок в індивідуальному гідроксиді цирконію. Зсув валентних коливань  $\text{Zr}\text{--O}$  при  $425\text{--}470$  (з плечем  $50\text{--}70\text{ см}^{-1}$ ) у низькочастотну область та наявність смуг при  $800, 1025\text{ см}^{-1}$  можуть свідчити про реалізацію зв'язку  $\text{Zr}\text{--O}\text{--Vi}$ . Виходячи з цих міркувань, а також порівнюючи ІЧ-спектри, що отримані для простої механічної суміші ГДЦ й ОНВ (див. *б* на рис. 1), з ІЧ-спектрами нанокompозита ГДЦ—ОНВ, можна зробити припущення, що отримані матеріали є не механічними сумішами індивідуальних сполук, а складними полімерними неорганічними композиціями.

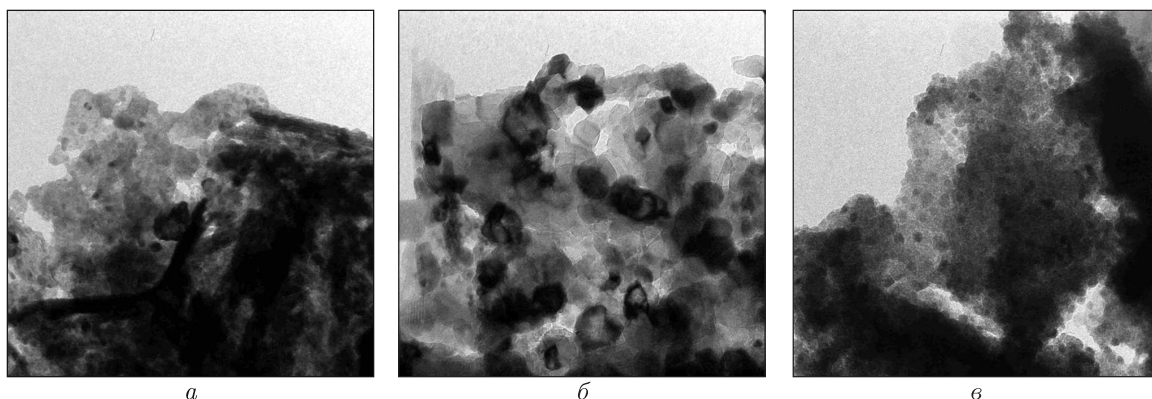


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії зразків ОНВ (а), ГДЦ (б) та нанокompозита ГДЦ–ОНВ при 10 хв ультразвукової активації (в)

Це припущення підтверджується даними електронної просвічуваної мікроскопії (рис. 2) та питомої поверхні зразків композитів (табл. 1). Так, для зразків ОНВ характерні частинки розміром 200 нм з макропористою структурою. Водночас, ГДЦ є агрегатами наночастинок розміром 5–20 нм з мезопористим характером структури, тому можна припустити, що сорбція на ГДЦ відбувається в основному в об'ємі гранул, а на ОНВ — на їх поверхні. Шляхом аналізу ТЕМ мікрофотографій композита ГДЦ–ОНВ (див. в на рис. 2) показано рівномірне розподілення наночастинок ОНВ в об'ємі ГДЦ. При введенні ОНВ у фазу ГДЦ спостерігається деяке збільшення питомої поверхні зразків (приблизно на 25%) у порівнянні з вихідними речовинами. Збільшення часу ультразвукової активації при синтезі композитів призводить до зростання розміру формуючих структуру частинок. При цьому питома поверхня зразків та частка мезопор зменшується, а ефективний радіус пор та частка макропор зростають (див. табл. 1).

Термогравіметричним аналізом (ТГА) визначено кількість води різної природи, яка міститься в досліджуваних зразках, та оцінено допустимі температурні межі використання композитних матеріалів. Згідно з даними ТГА, для зразків з різним вмістом ОНВ було встановлено, що вільна вода втрачається в температурному діапазоні від 40 до 150 °С (що відповідає ендопікам), адсорбційна — при 170 °С, а конституційна — при 300 °С (рис. 3). Слід зазначити, що починаючи з температури 150 °С видалення структурної води супроводжується конденсацією функціональних ОН-груп. Однак у вказаному інтервалі температур вплив цього процесу незначний, оскільки втрата маси становила тільки 2,5%.

Таблиця 1. Питома поверхня та ефективний радіус пор нанокompозитів, активованих на стадії золю ультразвуком впродовж різних проміжків часу

Іонообмінний матеріал	Час активації, хв	Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Ефективний радіус пор, нм
ГДЦ	—	195,71	2,54
ОНВ	—	15,11	16,05
ГДЦ–ОНВ	1	239,82	2,29
	3	230,85	2,18
	5	224,26	2,12
	10	216,51	2,29
	15	94,55	2,32

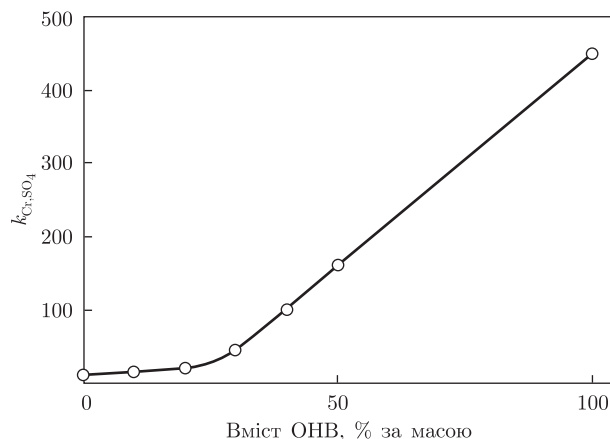


Рис. 3. Коефіцієнт селективності композиційного сорбенту як функція масового вмісту ОНВ у нанокompозиті

Дослідження залежності селективності нанокompозитів ОНВ–ГДЦ від масового співвідношення  $Zr : Vi$  показало, що введення в склад ГДЦ основного ОНВ приводить до покращення вибіркової сорбенту щодо іонів  $Cr(VI)$  (див. рис. 3). На отриманій кривій спостерігаються дві області: повільного (0–20% за масою ОНВ) та швидкого (>20% за масою ОНВ) зростання коефіцієнта селективності. Повільне зростання селективності при низькому вмісті ОНВ, вірогідно, пов'язане із зв'язуванням поверхневих функціональних груп ГДЦ й ОНВ у процесі синтезу, при цьому зменшується відстань між функціональними групами. Подальше введення високоселективної складової призводить до утворення двофазового композита, який включає ГДЦ та ОНВ, наночастинки яких асоційовані за допомогою хімічних зв'язків, і незв'язаний ОНВ. Збільшення вмісту ОНВ, очевидно, спричинює збільшення частинок останнього.

Таким чином, отримані нами матеріали є гранульованими нанокompозиційними іонітами, селективними до аніонів  $Cr(VI)$ . Найбільш оптимальне співвідношення селективності й рухливості іонів у фазі сорбенту реалізується при масовому вмісті ОНВ 40–50% ( $Zr : Vi = 0,8 : 1$ ), а коефіцієнт селективності нанокompозита перевищує приблизно на порядок аналогічну величину для індивідуальних сполук ГДЦ.

1. *Strathmann H.* Ion-Exchange Membrane Separation Processes. – New York: Wiley, 2004. – 348 p.
2. *Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В.* Извлечение ионов  $Ni(II)$  из разбавленных растворов, комбинированным методом ионного обмена и электродиализа // Журн. прикл. химии. – 2005. – **78**, № 3. – С. 418–424.
3. *Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г. и др.* Гидратированные оксиды элементов IV и V. – Москва: Наука; 1986. – 270 с.
4. *Clearfield A.* Inorganic ion exchange materials. – New York: CRS Press, 1992. – 290 p.
5. *Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.* Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во Наука СО РАН, 2001. – 360 с.
6. *Беляков В. Н.* Функциональные неорганические ионообменные материалы на основе фосфатов и оксидов титана и циркония: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Киев, 1991. – 362 с.
7. *Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Афонина Л. И.* Синтез висмута нитрата основного // Хим. технология. – 2003. – **5**, № 10. – С. 36–43.
8. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты. – Москва: Мир, 1966. – 188 с.
9. *Towaga H, Mizusake J, Narita H., Tabeuchi H.* Thermal decomposition of mixed zirconium and yttrium oxide hydrate // Thermochim. Acta. – 1990. – **163**. – P. 303–312.

10. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 118 с.
11. Накамото К. Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

*Институт загальної та неорганічної хімії  
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 22.02.2013*

**Л. М. Рождественская, Ю. С. Дзязько, А. С. Руденко, Л. И. Железнова,**  
член-корреспондент НАН Украины **В. Н. Беляков**

### **Новые селективные нанокпозиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и основного оксонитрата висмута**

*Синтезированы новые композиционные ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и основного оксонитрата висмута. Проведено исследование характеристик их пористой структуры и физико-химических свойств методами термической десорбции азота, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что материалы являются не простыми механическими смесями, а представляют собой микропористые наноккомпозитные материалы с развитой поверхностью и селективностью относительно ионов Cr(VI). Установлено, что наибольшая селективность и подвижность сорбированных ионов в фазе ионита реализуются при соотношении Zr : Bi = 0,8–1.*

**L. M. Rozhdestvenska, Yu. S. Dzyazko, O. S. Rudenko, L. I. Zheleznova,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. N. Belyakov**

### **New selective nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate**

*New composite ion-exchange materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate were synthesized. Their porous structure characteristics and physical and chemical properties were studied by the method of nitrogen thermal desorption, IR spectroscopy, and thermogravimetry. It is shown that the materials are not simple mechanical mixtures, but they are microporous nanocomposite materials with developed surface and good selectivity to chromium (VI) ions. The highest selectivity and mobility of sorbed ions in the ion exchanger phase are obtained for materials with the molar ratio Zr : Bi = 0.8–1.*