

УДК 628.16

С. М. РУСАКОВА, И. Г. ГОРИЧЕВ,  
И. В. АРТАМОНОВА**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ БАРИЯ, КАЛЬЦИЯ, ЭДТА  
ОКСИДОМ ТИТАНА(IV)***Московский государственный технический университет МАМИ,  
Москва, Россия*

В настоящее время актуальны вопросы очистки воды от различных катионов и анионов. Известно, что ионы бария при повышенном поступлении в организм человека могут оказывать токсическое действие по отношению к нервной и сердечно-сосудистой системам, нарушать кроветворение. Для умягчения воды необходимо удалять из нее ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . В связи с этим необходимо исследовать адсорбцию данных ионов из растворов и найти оптимальные условия процесса [1—4].

Каталитическая и адсорбционная способность оксида титана(IV) определяется его кислотно-основными характеристиками. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов металлов влияют на характеристики, которые регулируют протекание равновесных и кинетических процессов на границе оксид/раствор.

Цель работы заключается в сравнительном анализе экспериментальных данных по влиянию pH на адсорбцию  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ЭДТА на оксидном сорбенте  $\text{TiO}_2$  и моделировании адсорбционных явлений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразные препараты  $\text{TiO}_2$ . С целью идентификации образцы анализировали методами термического анализа, масс-спектрологии, РФА, ИК-спектрологии. Характеристики диоксида титана, определенные экспериментально, соответствуют литературным данным [2]. Исследованы кислотно-основные характеристики суспензий диоксида титана. Поверхность суспензии ( $S$ ), определенная по методу БЭТ, составила  $21,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , концентрация суспензии ( $m$ ) —  $12,07 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Эквивалентный объем щелочи ( $V_e$ ), затраченный на титрование  $50 \text{ см}^3$  суспензии ( $V_0$ ), составил  $2,58 \text{ см}^3$ . Концентрация щелочи ( $C_{\text{КОН}}$ ) равна  $0,11 \text{ моль}/\text{дм}^3$ . Число активных центров на поверхности диоксида титана ( $N_s$ ) —  $9 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}/\text{см}^2$  ( $9,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль}/\text{см}^2$ ).

Анатаз ( $\text{TiO}_2$ ) (квалификации х. ч.) промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, затем высушивали в течение одних суток при  $T = 378 \text{ К}$ . Для фонового раствора использовали перекристаллизованный нитрат калия квалификации х. ч. Раствор подкисляли соляной кислотой, приготовленной из фиксанала. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Титрование проводили раствором КОН, предварительно очищенным от карбонатов по методике, изложенной в [2], в герметичной термостатированной ячейке при  $T = 298 \text{ К}$ . Растворы деаэрировали аргоном, предварительно очищенным

от  $O_2$  и  $CO_2$ , и постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Масса навески составляла 3,9 г на  $50 \text{ см}^3$  раствора. Измерение pH осуществляли с помощью иономеров И-130 с хлорсеребряным электродом.

Исследование процесса адсорбции проводили в термостатируемом ( $T = 295 \text{ К}$ ) реакторе объемом  $V = 50 \text{ см}^3$  (продуваемом струей очищенного азота), с использованием магнитной мешалки (500 об./с) в течение 30 мин. Масса навески сорбента — 2 г. Величину адсорбции определяли по разности количества ионов до и после опыта. Для определения точной концентрации ионов в растворе применяли метод титрования с использованием индикатора эриохром черный.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом потенциометрического титрования проведено экспериментальное исследование кислотно-основных характеристик суспензий диоксида титана с помощью уравнений кривых титрования фонового электролита (1) и суспензии  $TiO_2$  (2):

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{КОН}} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0, \quad (1)$$

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{КОН}} \cdot \left( \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - [H_s^+] \right) - K_w = 0, \quad (2)$$

где  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода;  $V_0$  — объем исходного раствора;  $V_e$  — объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности;  $V_i$  — объем добавленной щелочи;  $\gamma$  — коэффициент активности ионов водорода;  $K_w$  — ионное произведение воды.

Из экспериментальных данных, представленных в координатах pH/V, была рассчитана концентрация ионов водорода  $[H_s^+]$ , которые адсорбировались на поверхности диоксида титана. Расчет заряда поверхности осуществляли по уравнению:

$$q = [H_s^+] \cdot \frac{F}{mS}, \quad (3)$$

где  $m$  — масса оксида в суспензии ( $\text{г/дм}^3$ );  $S$  — поверхность оксида ( $\text{см}^2/\text{г}$ ).

На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость заряда поверхности  $TiO_2$  от pH раствора.

Из рисунка 1 видно, что при pH меньше  $pH_{\text{т. н. з.}}$  (т. н. з. — точка нулевого заряда) поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше  $pH_{\text{т. н. з.}}$  — отрицательный. С использованием зависимости заряда от pH рассчитаны значения констант кислотно-основных равновесий, устанавливающихся на границе  $TiO_2$ /раствор для разных концентраций фонового электролита (таблица).

При контакте оксидов металлов с раствором электролита происходит адсорбция потенциал-определяющих ионов  $H^+$ , образующихся в том числе и в результате диссоциативной хемосорбции воды. Адсорбция потенциал-определяющих ионов всегда сопровождается адсорбцией анионов и десорбцией катионов электролита.

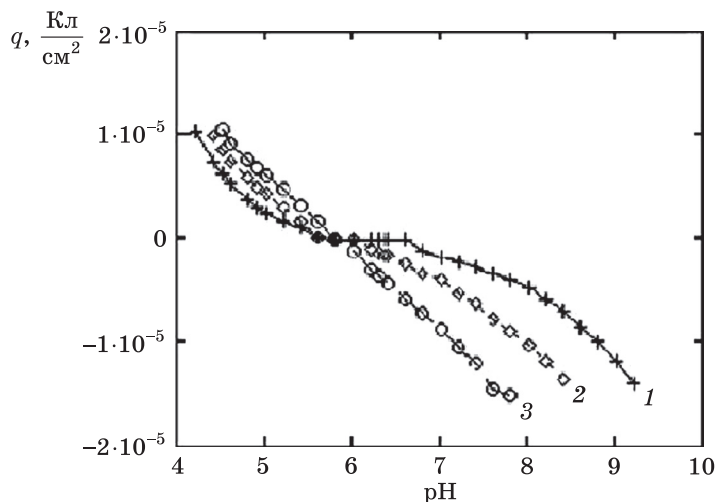


Рис. 1. Зависимость заряда поверхности  $\text{TiO}_2$  от pH раствора

**Значения констант кислотно-основных равновесий  
для разных концентраций фонового электролита**

$C(\text{KNO}_3)$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\text{pK}_1^0 \pm 0,2$	$\text{pK}_2^0 \pm 0,2$	$\text{pK}_3^0 \pm 0,2$	$\text{pK}_4^0 \pm 0,2$	$\text{pH}_{\text{т.н.з.}} \pm 0,2$
0,001	3,0	9,6	5,8	6,8	6,3
0,01	3,1	9,1	6,0	6,0	6,0
0,1	3,5	8,1	6,6	5,0	5,8

С помощью методов потенциометрического титрования и найденных авторами значений констант определена поверхностная концентрация ионов водорода, адсорбирующихся на поверхности диоксида титана из раствора электролита при различных значениях pH (см. таблицу). На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость адсорбции ионов водорода на поверхности  $\text{TiO}_2$  от pH раствора.

Проведенное моделирование экспериментальных данных по адсорбции ионов водорода ( $\Gamma_{(\text{H}^+)}$ ) с помощью изотермы Ленгмюра показало, что зависимость адсорбции от концентрации ионов в растворе выражается уравнением вида:

$$\Gamma_{(\text{H}^+)} = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(\varphi_0 - \psi) \cdot F}{R \cdot T}\right)}, \quad (4)$$

где  $(\varphi_0 - \psi_1)$  — скачок потенциала между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца. Особенностью изотермы является зависимость константы равновесия от потенциала в двойном электрическом слое [5—10].

Изучена адсорбция ионов кальция, бария, ЭДТА на поверхности оксида титана(IV). Зависимость адсорбции от pH среды для кальция и бария приведена на рис. 3. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение изотермы Ленгмюра.

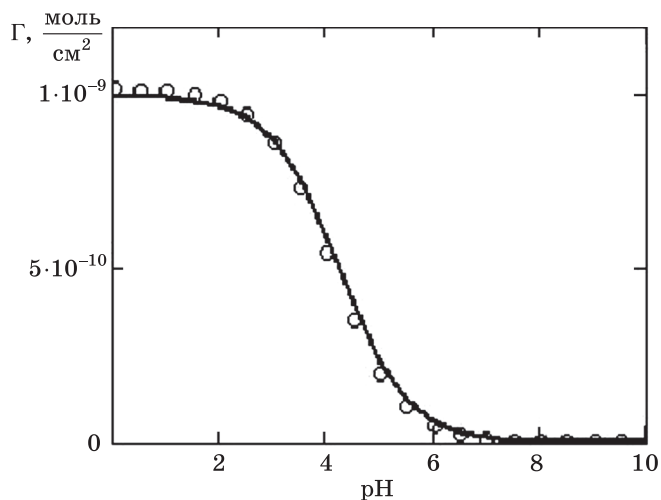


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов водорода на поверхности  $\text{TiO}_2$  от pH раствора

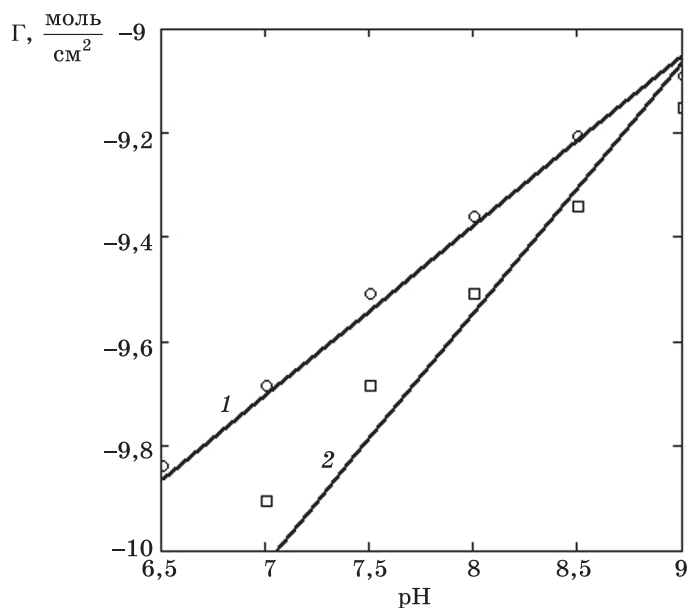


Рис. 3. Зависимость адсорбции  $\text{Ba}^{2+}$  (1) и  $\text{Ca}^{2+}$  (2) на  $\text{TiO}_2$  от pH раствора

Из анализа графика следует, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  адсорбируются на  $\text{TiO}_2$  при значениях pH, меньших, чем  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$ . Ионы бария адсорбируются на оксиде титана лучше, чем ионы кальция. С увеличением pH адсорбция катионов увеличивается. Адсорбция катионов приводит к сдвигу  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$  в кислую область.

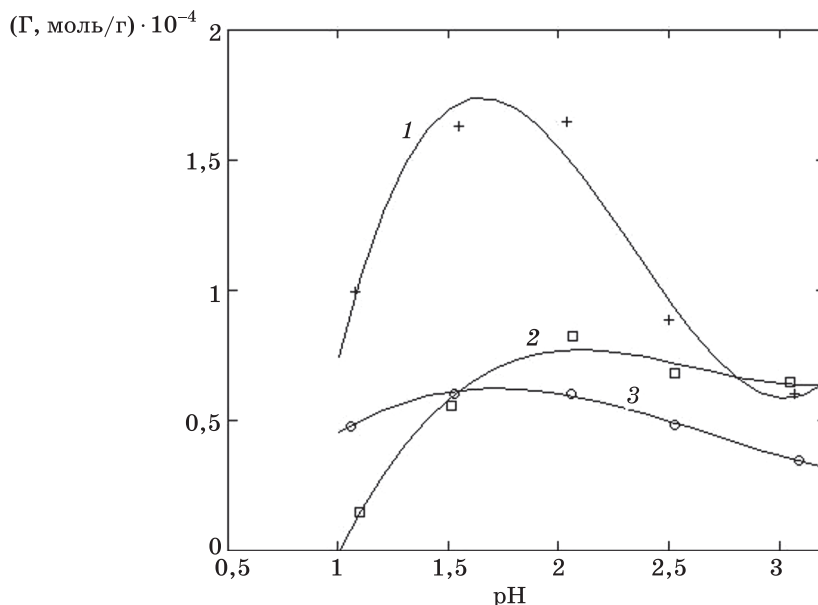


Рис. 4. Зависимость адсорбции ЭДТА на  $\text{TiO}_2$  от pH при различных значениях концентрации ЭДТА:  
1 — 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; 2 — 0,005 моль/дм<sup>3</sup>; 3 — 0,003 моль/дм<sup>3</sup>

На рисунке 4 представлена зависимость адсорбции ЭДТА на  $\text{TiO}_2$  от pH при разных значениях концентрации ЭДТА. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение изотермы Ленгмюра. Из анализа графика следует, что максимальная адсорбция анионов ЭДТА из раствора происходит при значениях pH от 1,5 до 2,0. Адсорбция ЭДТА происходит при значениях pH, меньших, чем  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$ . Адсорбция анионов приводит к сдвигу  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$  в щелочную область.

### ВЫВОДЫ

1. Определено, что при pH меньше  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$  поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$  — отрицательный.
2. Адсорбция катионов происходит при больших значениях pH, чем  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$ , адсорбция анионов — при меньших pH, чем  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$ .
3. Адсорбция катионов приводит к сдвигу  $\text{pH}_{\text{т. н. з.}}$  в кислую область, адсорбция анионов — в щелочную.
4. Установлено, что ионы бария адсорбируются на оксиде титана лучше, чем ионы кальция.
5. Найдено оптимальное значение pH для адсорбции ЭДТА на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

Работа выполнена при поддержке гранта 09-03-00119-а «Экспериментальное исследование и моделирование влияния стимуляторов на нелинейные процессы растворения и осаждения оксидов металлов методами синергетики, гетерогенной химической кинетики и электрохимии с целью переработки и утилизации техногенных образований и обеднен-

ных руд»; проекта «Создание новых материалов усовершенствованием физико-химических процессов выщелачивания и переработки минерального сырья, утилизации отходов и техногенных образований» по программе ОХНМ — БРАН и государственного контракта № П205 по программе: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг.».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В. Н. Фотокатализ: вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / ред-ры К. И. Замараев, В. Н. Пармон. Новосибирск : Наука, 1991. С. 7—17.
2. Горичев И. П., Дорофеев М. В., Шаплыгин И. С. // Неорг. матер. 1994. Т. 30, № 9. С. 1156—1161.
3. Горичев И. П., Изотов А. Д., Кишкина К. А. и др. Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М. : РУДН, 2001. 85 с.
4. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов. М. : Metallurgia, 1969. 455 с.
5. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. : Химия, 1964. 179 с.
6. Батлер Д. Л. Ионные равновесия. Л. : Химия, 1973. 446 с.
7. Blesa M. A., Kallay N. // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. Vol. 28, № 1. P. 111—134.
8. Wiese G. R., James R. O., Jates D. E., Healy T. W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science / ed. J. Bockris. Vol. 6. London, 1976. P. 53—103.
9. Westall J., Hohl H. A. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 12, № 2. P. 265—294.
10. Parks G. A. // Chem. Rev. 1965. Vol. 65. P. 177—183.

Поступила в редакцию 11.06.2010.

УДК 621.357.7

Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ И МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Композиционные материалы, представляющие собой металл-носитель с включениями дисперсной фазы (в том числе оксидной), как правило, позволяют совместить в одной системе свойства двух разных по природе составляющих (например, твердых либо самосмазывающих свойств дисперсной фазы с эластичностью металла-носителя), вследствие чего характеризуются улучшенными свойствами по сравнению с характеристиками индивидуальных металлов [1]. Электрохимический синтез материалов такого рода, обладающий рядом несомненных преимуществ таких, как доступность, простота экспериментального оформления, относительная дешевизна, является одним из перспективных направлений современного