

Атаманюк В. Ю., Боднарчук І. М., Пальчик А. В., Тимків О. С.

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ГІДРАТОВАНИХ ЗМІШАНИХ ОКСИДІВ. БІНАРНІ КОМПОЗИТИ ОКСИДІВ Al, Ti, Zr ТА Sn З ОКСИДОМ Mn

Запропоновано золь-гель метод одержання змішаних оксидів алюмінію (III), титану (IV), цирконію (IV) і олова (IV) з діоксидом марганцю й вивчено механізм формування цих бінарних композитів. Визначено основні параметри пористої структури бінарних сорбентів (питому поверхню, радіуси пор, загальний об'єм пор і об'єм мікропор). Виявлено, що синтезовані сорбенти мають досить розвинену поверхню з перевагою мікропор. Одержано температурні залежності питомої поверхні для цих сорбентів. Установлено інтервали термічної стійкості й визначено оптимальні умови термічної обробки для одержання сорбентів із максимальною питомою поверхнею.

Ключові слова: змішані оксиди, золь-гель метод синтезу, ізотерма адсорбції, параметри пористої структури, мікро- і мезопори, термічна стійкість сорбентів.

Вступ

Оксиди алюмінію, титану, цирконію й олова є дуже перспективними для одержання сорбентів, іонообмінників, матеріалів для хроматографії й виготовлення мембран [1-3]. Вони використовуються в багатьох каталітичних процесах орга-

нічного й нафтохімічного синтезу як каталізатори й носії каталізаторів [4]. Зокрема, ці оксиди застосовуються у реакціях дегідрування вуглеводнів, дециклізації, одержання нітрилів, конверсії сульфоксидів і багатьох інших. Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до

Таблиця 1. Умови синтезу сорбентів

№	Змінний компонент M_xO_y змішаних оксидів $M_xO_y-MnO_2 \times nH_2O$	Шифр зразка, мольне співвідношення компо- нентів	Вихідні реагенти	Додаткові реагенти
1	Al_2O_3	Сорбент 1 1:1	$AlCl_3 + KMnO_4 + HCl$	Водний розчин аміаку (25%)
2	TiO_2	Сорбент 2 1:1	$TiCl_4 + KMnO_4$	Водний розчин аміаку (10%)
		Сорбент 3 1:1	$TiCl_4 + KMnO_4$	Без обробки NH_4OH
		Сорбент 4 3:1	$Ti_2(SO_4)_3 + KMnO_4$	Водний розчин аміаку (25%)
3	ZrO_2	Сорбент 5* 1:1	$ZrOCl_2 + KMnO_4 + HCl$	Водний розчин аміаку (10%)
		Сорбент 6 3:1	$ZrOCl_2 + KMnO_4$	C_2H_5OH . Водний розчин аміаку (12,5%)
4	SnO_2	Сорбент 7 1:1	$SnCl_4 + KMnO_4$	Водний розчин аміаку (10%)
		Сорбент 8 3:1	$SnCl_4 + KMnO_4$	Водний розчин аміаку (12,5%)

* Як сповільнювач гелеутворення до золю додавався водний розчин лимонної кислоти

вказаних оксидів і композиційних матеріалів на їх основі для електрохімічних й електрокаталітичних процесів, перспективних для розв'язання завдань охорони навколишнього середовища [5, 6].

У свою чергу, діоксид марганцю широко застосовується як окислювач (деполяризатор) у хімічних джерелах струму: марганцево-цинкових, марганцево-киснево-цинкових, марганцево-магнієвих і марганцево-літєвих елементах [7]. Крім того, в електрохімічних виробництвах при синтезі хлоратів, йодатів, електролізі нітратів і сульфатів, наприклад, при очищенні стічних вод виробництві синтетичних жирних кислот, що містять сульфат натрію, використовуються титано-двоокисноманганові аноди [8].

Золь-гель метод є багатообіцяючим для синтезу сорбційних, йонообмінних і каталітично-активних дисперсних матеріалів із гомогенним розподілом компонентів, а також наногібридних полімернеорганічних композитів [9]. Текстуральні властивості змішаних оксидів, такі, як розподіл пор за розмірами, питома поверхня, форма пор і т. д., істотно залежать від умов синтезу, природи й складу вихідних розчинів, осадоутворювачів, гелеутворюючих добавок, умов гідролізу, гелеутворення й термообробки.

В останнє десятиліття об'єктом інтенсивних досліджень були змішані оксиди, отримані золь-гель методом, зокрема, наприклад, $Al_2O_3-SiO_2$ [10, 11], TiO_2-SiO_2 [12, 13] та ZrO_2-SiO_2 [14, 15]. Дослідження бінарних композитів MnO_2 з Al_2O_3 ,

TiO_2 , ZrO_2 й SnO_2 , отриманих золь-гель методом, до цього часу не проводилися.

Бінарні композити оксиду мангану з оксидами елементів IV групи можуть застосовуватись для одержання йонообмінників, вихідних матеріалів для мембран, йон-селективних електродів, кислотно-основних каталізаторів, електрокаталізаторів, сенсорів і т.п.

Цю роботу присвячено синтезу із застосуванням золь-гель методу змішаних оксидів, таких, як $Al_2O_3-MnO_2$, TiO_2-MnO_2 , ZrO_2-MnO_2 та SnO_2-MnO_2 . У роботі також визначено параметри пористої структури сорбентів і досліджено залежність їхньої питомої поверхні від температури.

1. Експериментальна частина

1.1 Синтез

Синтез сорбентів на основі оксидів алюмінію, титану, цирконію й олова описано раніше [16]. Синтез дрібнодисперсного діоксиду мангану здійснювали за допомогою окислювально-відновної реакції між перманганатом калію й тіо-сульфатом натрію. Для цього у суспензію $KMnO_4$ при температурі 70–80 °С, перемішуючи по краплях додавали розчин $Na_2S_2O_3$. Реакційну суміш, що утворилася, відстоювали упродовж 10–12 год. MnO_2 відмивали дистильованою водою, відфільтровували, промивали на фільтрі й сушили до постійної ваги.

Гелі змішаних оксидів $M_xO_y - MnO_2$, (тут, $x = 1, 2$; $y = 2, 3$) одержували під час окислювально-

відновного процесу між розчинами хлоридів алюмінію (III), титану (IV), цирконію (IV) і олова (IV) із твердим перманганатом калію. У цьому процесі відбувається окислювально-відновна реакція між перманганатом калію й хлорид іоном. Залежно від поставленого завдання мольне співвідношення компонентів M_xO_y й MnO_2 було або стехіометричним (1:1), або 3:1.

Утворення змішаного гелю з хлоридів титану й олова відбувається досить швидко й без істотних складників. У випадку цирконію застосовували оксихлоридну сіль. Для проведення стехіометричної реакції із утворенням гелю зі співвідношенням оксидів 1:1 до розчину солі додавали розчин соляної кислоти для досягнення стехіометричного співвідношення, а також як уповільнювач гелеутворення – водний розчин лимонної кислоти.

У випадку хлориду алюмінію нестачу хлорид іонів також компенсували добавкою еквімолярної кількості соляної кислоти, але тоді реакція протікала вкрай повільно. Тому після переходу всього перманганату калію у розчин для прискорення формування гелю до нього поступово додавали надлишок водного розчину аміаку. Гелі всіх сорбентів сушили методом азеотропної сушки із наступним відмиванням дистильованою водою.

Отримані сорбенти на основі діоксидів титану, цирконію й олова з діоксидом марганцю утворюються у вигляді дрібних гранул чорного кольору з металевим блиском, а у випадку цирконію – темно-коричневого кольору, алюмінію – марганцевий оксидний сорбент – матові темно-коричневі шматочки неправильної форми.

Детальні умови синтезу змішаних сорбентів наведено у табл. 1.

1.2 Параметри пористої структури

Параметри пористої структури отримували із ізотерм адсорбції парів азоту при 77 К («Газометр ГХ-1»). Перед визначенням питомої поверхні й розподілу пор за радіусами зразки активували в струмі азоту при температурі 150–160 °С упродовж двох годин. Питому поверхню визначали за методом БЕТ за допомогою графічної інтерпретації рівняння [19, 20]:

$$\frac{P/P_s}{V(1-P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P}{V_m P_s}, \quad (1)$$

або за формулою:

$$V_m = (1 - P/P_s)^{1/2}, \quad (2)$$

де V – об'єм азоту, сорбованого наважкою зразка, $см^3$; P – парціальний тиск азоту в гелійазотній суміші, $кПа$; P_s – тиск насиченої пари рідкого азоту, $кПа$; C – константа, що залежить від теп-

лоти адсорбції й температури; V_m – об'єм газу, що покриває поверхню одного грама адсорбенту щільним моношаром, $см^3$.

Середні розміри (радіуси) пор визначали методом чисельного інтегрування із застосуванням рівняння Кельвіна в припущенні, що пори мають циліндричну геометрію [19].

Загальний об'єм мікропор $V_{r < 1 \text{ нм}} \%$ визначали за рівнянням:

$$V_{r < 1 \text{ нм}} \% = \frac{V_0 - V_{r > 1 \text{ нм}} \%}{V_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де V_0 – загальний об'єм пор, розрахований із максимального значення $V_{\text{адс.}}$ на ізотермі адсорбції; $V_{r > 1 \text{ нм}} \%$ – об'єм мезопор, зумовлений інтегруванням кривої розподілу пор за розмірами від 1 нм до нескінченності. Експериментальна похибка цих вимірів і пов'язаних із ними розрахунків не перевищує 10%.

1.3 Температурна залежність питомої поверхні

Температурні залежності сорбентів досліджувалися в інтервалі температур: 18÷360 °С (рис. 3). При дослідженні температурної залежності питомої поверхні зразки сорбентів витримували при заданій температурі упродовж 2 год. Розрахунок $S_{\text{пит.}}$ проводився за формулою (2).

2. Результати та їх обговорення

2.1 Параметри пористої структури

На рис. 1 (1 і 2) наведено експериментальні ізотерми адсорбції азоту на досліджуваних зразках змішаних оксидів і розподіл пор за розмірами відповідно, а у табл. 2 – основні параметри пористої структури. У табл. 3 для порівняння представлено основні параметри пористої структури сорбентів, отриманих із індивідуальних оксидів. Ізотерми й розподіл пор за розмірами для індивідуальних гідратованих сорбентів наводяться нами у роботі [16].

При визначенні параметрів пористої структури діоксиду марганцю ми виявили незвичайне явище, що полягає у тому, що в діапазоні P/P_s від 0,1 до 0,8 спостерігаються два або три піки десорбції азоту. При цьому інтервали між часом виходу другого й третього піків азоту становлять приблизно 20 й 35 сек. На наш погляд, це пов'язано з наявністю у цього сорбенту мікропор, що мають пори з розмірами близькими до розмірів молекули азоту. На цій підставі можна припустити, що діоксидно-мангановий компонент у змішаних оксидах сприятиме формуванню мікропористої структури сорбентів, що, у свою чергу, є істотним при створенні мембран, які використовуються у процесах гіперфільтрації, зворотного осмосу й сепарації газів.

Таблиця 2. Основні параметри пористої структури (ВЕТ) бінарних сорбентів: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}_2$, $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_2$

№	Змінний компонент M_xO_y змішаних оксидів $\text{M}_x\text{O}_y - \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Шифр зразка, мольне співвідношення компонентів	Питома поверхня $S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Радіус пор, Å	Загальний об'єм пор $V_0, \text{ см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор $V_{r < 1 \text{ нм}}, \text{ \%}, \text{ см}^3/\text{г}$
1	Al_2O_3	Сорбент 1 1:1	149,2	16,6	0,317	96,3
2	TiO_2	Сорбент 2 1:1	278,6	–		
		Сорбент 3 1:1	162,2	–		
		Сорбент 4 3:1	190,8	20,6	0,194	81,4
3	ZrO_2	Сорбент 5 1:1	288,3	–		
		Сорбент 6 3:1	152,7	12,3; (max) 16,6; 26,2	0,72	77,4
4	SnO_2	Сорбент 7 1:1	165,7	16,6; (max) 26,2	0,76	82,4
		Сорбент 8 3:1	170,4	–		

Таблиця 3. Основні параметри пористої структури (ВЕТ) сорбентів на основі індивідуальних оксидів: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , MnO_2

№	Сорбент	Шифр зразка	Питома поверхня $S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Радіус пор, Å	Загальний об'єм пор $V_0, \text{ см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор $V_{r < 1 \text{ нм}}, \text{ \%}, \text{ см}^3/\text{г}$
1	Al_2O_3	Сорбент 9	98,4	20,6; 52,2	0,29	29,9
2	TiO_2	Сорбент 10	55,0	12,3; 15,0; 42,2	0,30	33,9
3	ZrO_2	Сорбент 11	46,6			
4	SnO_2	Сорбент 12	94,0			
5	MnO_2	Сорбент 13	64,4			

Для змішаних оксидів, розглянутих у цій роботі, характерні ізотерми адсорбції IV типу, за винятком ізотерми для $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (сорбент 7), що містить ознаки ізотерми як I, так і IV типу (рис. 1). При порівнянні результатів, наведених у табл. 2 й 3, можна зробити висновок, що питома поверхня змішаних оксидів є значно більшою, ніж у сорбентів на основі індивідуальних оксидів. Форма кривих ізотерм адсорбції змішаних оксидів свідчить про наявність у сорбентів мезопор. Як видно з рис. 1 (2) і табл. 3, у сорбентів на основі змішаних оксидів наявні мезопори з радіусом від 1 до 3 нм. Індивідуальні сорбенти на основі Al_2O_3 й ZrO_2 мають мезопори $^\circ\text{C}$ з радіусом 4–5 нм.

Загальний об'єм пор для цирконієво-манганових й олово-манганових сорбентів збільшується до 0,72 й 0,76 $\text{см}^3/\text{г}$ відповідно. Частка

мікропор у титано-, цирконієво- і олово-манганових сорбентів становить приблизно 80%, а в алюмінієво-манганового сорбенту досягає 96%. Для індивідуальних сорбентів на основі Al_2O_3 й ZrO_2 частка мікропор становить близько 30%.

2.2 Температурна залежність питомої поверхні

Важливою перевагою неорганічних сорбентів є їхня термічна стійкість. Однак вивченню залежностей питомої поверхні неорганічних сорбентів від температури приділяли недостатньо уваги, а термічну стійкість сорбентів на основі змішаних оксидів практично не вивчено.

Температурні залежності питомої поверхні змішаних оксидів представлено на рис. 1 (3). Аналіз отриманих результатів для температурних залежностей приводиться в табл. 4 й 5.

Для залежностей питомої поверхні від темпе-

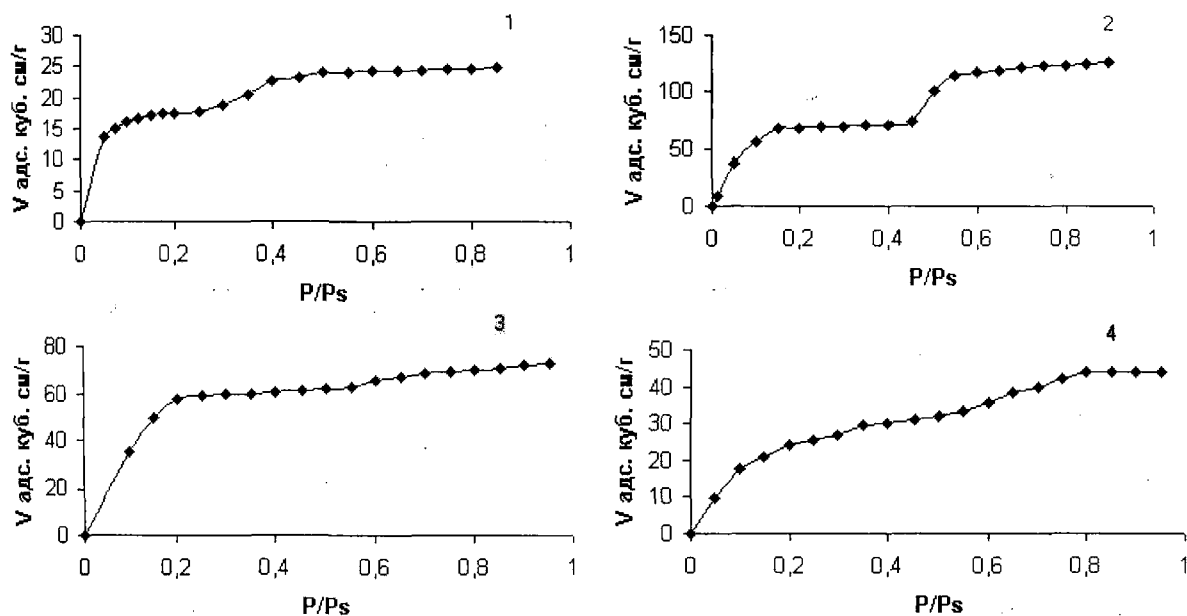


Рис. 1. Ізотерми адсорбції змішаних сорбентів.
1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$; 2. $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$; 3. $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$; 4. $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$

Таблиця 4. Температурні залежності питомої поверхні бінарних сорбентів: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, $\text{Ti}_2\text{-MnO}_2$, $\text{Zr}_2\text{-MnO}_2$, $\text{Sn}_2\text{-MnO}_2$

№	Змінний компонент M_xO_y змішаних оксидів $\text{M}_x\text{O}_y\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Шифр зразка, мольне співвідношення компонентів	Оптимальна температура дегідратації, $t_{\text{опт.}}$, °C	$S_{\text{пит.}}$ при $t_{\text{опт.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Максимальна величина $S_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Температура, при якій спостерігається максимальне значення $S_{\text{пит.}}$, t , °C
1	Al_2O_3	Сорбент 1 1:1	200	120,0	120,0	200
2	TiO_2	Сорбент 2 1:1	150	236	258,8	25
		Сорбент 3 1:1	200	115,1	120,7	260
3	ZrO_2	Сорбент 5 1:1	150	288,3	290,3	110
4	SnO_2	Сорбент 7 1:1	150	165,3	170,9	110
		Сорбент 8 3:1	150	170,4	170,4	150

Таблиця 5. Діапазон термічної стійкості бінарних сорбентів: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$

№	Змінний компонент M_xO_y змішаних оксидів $\text{M}_x\text{O}_y\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Шифр зразка, мольне співвідношення компонентів	Діапазон термічної стійкості сорбентів, °C	Температура, при якій спостерігається зменшення $S_{\text{пит.}}$
1	Al_2O_3	Сорбент 1 1:1	25-350	200
2	TiO_2	Сорбент 2 1:1	25-300	200
		Сорбент 3 1:1	25-300	300
		Сорбент 4 1:1	25-300	200

Продовження таблиці 5

№	Змінний компонент M_xO_y , змішаних оксидів $M_xO_y-MnO_2 \cdot xH_2O$	Шифр зразка, мольне співвідношення компонентів	Діапазон термічної стійкості сорбентів, °C	Температура, при якій спостерігається зменшення $S_{пит.}$
3	ZrO ₂	Сорбент 5 1:1	25–200	200
		Сорбент 7 1:1	25–200	200
4	SnO ₂	Сорбент 8 3:1	25–200	200

ратури характерна така картина: при підвищенні температури від кімнатної до 100–150 °C спостерігається збільшення питомої поверхні, що, очевидно, пов'язано з видаленням фізично адсорбованої води. Потім у діапазоні температур 100/150–250/300 °C $S_{пит.}$ зберігає практично постійну величину й після 250/300 °C починає зменшуватися. Зокрема, для титано-манганового сорбенту 3 спостерігається різке зменшення $S_{пит.}$ у діапазоні 30+350 °C. Виняток становить титано-мангановий сорбент 2, для якого найбільше значення питомої поверхні спостерігається при кімнатній температурі, що, очевидно, пов'язано з гідрофобністю його поверхні. Дійсно, вміст води у цьому сорбенті становить 10÷12% (за вагою), тоді як для інших сорбентів – 30÷40%.

Висновки

1. Розроблено золь-гель метод синтезу змі-

шаних сорбентів на основі оксидів Al (III), Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV) із діоксидом мангану у співвідношенні компонентів: 1:1 і 3:1. Визначено оптимальні умови проведення синтезів завдяки підбору вихідних і додаткових (структуроутворюючих), а за необхідності – й гелеутворюючих добавок, контролю за температурою проведення процесу й pH середовища.

2. Визначено основні параметри пористої структури бінарних сорбентів (питому поверхню, радіуси пор, загальний об'єм пор й об'єм мікропор). Виявлено, що синтезовані сорбенти мають досить розвинену поверхню з перевагою мікропор.

3. Отримано температурні залежності питомої поверхні для цих сорбентів. Установлено інтервали термічної стійкості й визначено оптимальні умови термічної обробки для одержання сорбентів із максимальною питомою поверхнею.

Роботу виконано за фінансової підтримки УНТЦ (проект № 1183/2002 р.).

1. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз.– М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты / Под ред. И. В. Тананаева.– М.: Мир, 1966.
3. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications / R. R. Bhave.-Red.– Van Nostrand Reinhold.– № V.– 1991.– 274 p.
4. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ.– М.: Мир, 1981.– 160 с.
5. Comninellis Cl., Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes // J. of Appl. Electrochem.– 23 (1993).– P. 108–112.
6. Царев Ю. В., Соколова Е. В., Костров В. В. Электрокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих вод на примере модельных растворов // Журнал прикладной химии.– 2000.– Т. 73.– Вып. 1.
7. Qingsong Tong, Jingming Lian. The Physicochemical Properties of MnO₂ Prepared from MnO₂ Solution by an Electrochemical Codeposition Method // J. Electrochem. Soc.– 1997.– Vol 144.– No. 12.– P. 4110–4117.
8. Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электросинтез окислителей и восстановителей.– Ленинград: Химия, 1981.– 212 с.
9. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах.– М.: Химия, 2000.– 672 с.
10. Jones S. D., Pritchard T. N., Lander D. E. Microporous Mater.– 1995.– 3.– 419 p.
11. Toba M., Mizukami F., Niwa S.-I., Sano T., Maeda K., Shoji H. J. Mater. Chem.– 1994.– 4.– 1131 p.
12. Miller J. B., Johnston S. T., Ko E. I. J. Catal.– 1994.– 150.– 311 p.
13. Dirken P. J., Smith M. E., Whitfield H. J. J. Phys. Chem.– 1995.– 99.– 395 p.
14. Toba M., Mizukami F., Niwa S.-I., Sano T., Maeda K., Annala A., Komppa V. J. Mol. Catal.– 1994.– 94.– 85 p.
15. Moon S.-C., Fujino M., Yamashita H., Anpo M. J. Phys. Chem.– 1997.– 707.– 369 p.
16. Мальцева Т. В., Яценко Т. В., Пальчик А. В., Атаманюк В. Ю., Беляков В. Н. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III–IV группы на основании данных потенциометрического титрования // Укр. хим. журнал.– В печати.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость // Мир.– М.: 1984.– 355 с. [Gregg S. J. and Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area, and Porosity.– Academic Press, London, 1982].
18. Аранович Г. Л. Журнал физической химии.– 1987.– 61.– № 12.– 3251; 1988.– 62.– 143.

V. Atamaniouk, I. Bodnarchuk, V. Pal'chik, O. Tymkiv

**SORBENTS BASED ON HYDRATED MIXED OXIDES.
SYNTHESIS, PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE
AND THERMAL STABILITY OF BINARY COMPOSITES
OF OXIDES AL, TI, ZR AND SN WITH OXIDE MN**

Mixed oxides contained manganese dioxide with alumina, titania, zirconia and tin dioxide were synthesized by sol-gel techniques using solid potassium permanganate and aluminium, titanium, tin chlorides, zirconyl chloride and titanium (III) sulphate as initial reagents. The mechanism of mixed oxide formation is studied. The specific surface areas of the mixed oxides, pore volume, pore size distribution data derived from nitrogen adsorption are obtained. The percentage of total micropore volume was calculated. It is revealed, that the synthesized sorbents have enough developed surface area with predominance of micropores. The temperature dependences of a specific surface area for these sorbents are obtained. The intervals of thermal stability of these sorbents and optimum conditions of heat treatment for deriving sorbents with a maximal specific surface area are determined.

Keywords: mixed oxides, sol-gel techniques, adsorption isotherm, parameters of porous structure, micro- and mesopores, thermal stability of sorbents.