

**УДК 544.726.3**

## **НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРАТА ВИСМУТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ F<sup>-</sup> ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

*Руденко А.С.<sup>1</sup>, Дзязько Ю.С.<sup>1</sup>, Беляков В.Н.<sup>1</sup>, Цыба Н.Н.<sup>2</sup>, Юхин Ю.М.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

<sup>2</sup>*Институт сорбции и эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: hlrdekan@meta.ua*

Синтезированы композиционные мембраны, содержащие наноккомпозит гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) и оксинитрата висмута (ОНВ), которые проявляют селективность к F<sup>-</sup>. Представлены результаты исследования зарядовой селективности мембран по отношению к ионам Cl<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> потенциометрическим методом. Найдены условия синтеза мембран с оптимальным сочетанием кинетических параметров и селективных характеристик.

**Ключевые слова:** неорганическая мембрана, наноккомпозит, зарядовая селективность.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Гидратированные оксиды многовалентных металлов, в частности, циркония (ГДЦ) демонстрируют анионообменную способность (как правило, в кислых средах) [1]. Эти иониты применяют в качестве наполнителей керамических мембран, предназначенных для электродиализа [2]. При использовании ионита, селективного к тем или иным ионам, можно ожидать, что композиционная мембрана будет проявлять аналогичные свойства. Оксинитрат висмута (ОНВ) характеризуется избирательностью к F<sup>-</sup> в широком интервале pH [3]. Нами предложен способ модифицирования керамики наноккомпозитом ГДЦ–ОНВ, где ГДЦ выполняет функцию носителя, а ОНВ – селективной составляющей.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Синтез мембран включал: (1) получение золя ГДЦ; (2) получение суспензии ОНВ в золе при использовании ультразвуковой активации; (3) импрегнирование матрицы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> керамики) суспензией; (4) осаждение гидрогеля в порах матрицы; (5) трансформацию гидрогель → ксерогель при 298 К; (6) термообработку при 423 К. Стадии (3)-(6) повторяли семикратно. Пористую структуру мембран исследовали методом тепловой десорбции азота. Измеряли также мембранный

потенциал: соотношение концентраций растворов HCl или HF по обе стороны мембраны составляло 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионит ГДЦ-ОНВ, полученный при исключении стадии (3) из процедуры синтеза, представляет собой нанокомпозит: частицы ОНВ ( $\approx 3-4$  нм) гомогенно распределены в фазе ГДЦ (рис. 1), мольное соотношение Zr:Bi составляло 1:0.5. Структура матрицы включает микро-, мезо- (рис. 2), а также макропоры [2]. Крупные поры носят, очевидно, сквозной характер, что определяет отсутствие зарядовой селективности у матрицы. После модифицирования крупные поры зарастают и происходит развитие микропористости, обусловленной нанокомпозитом, образующим, очевидно, “пробки” в порах матрицы, а также гофрирующим их.

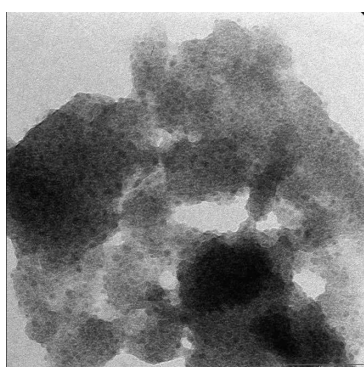


Рис. 1. ТЭМ изображение нанокомпозита ГДЦ-ОНВ.

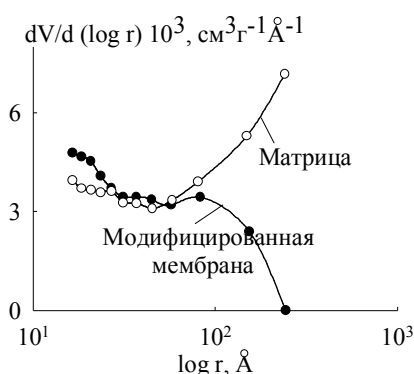


Рис. 2. Дифференциальное распределение объема пор по радиусам.

Вследствие этого мембраны приобретают анионообменные свойства – для мембранного потенциала найдены отрицательные значения в широком диапазоне концентраций (рис. 3), В то же время для мембран, модифицированных только ГДЦ, в слабокислых растворах функцию противоионов выполняют также и  $H^+$ , о чем свидетельствует изменение знака мембранного потенциала [4]. Зависимости соотношения потенциометрических чисел переноса  $F^-$  и  $Cl^-$  от соотношения удельных сопротивлений растворов указывают на селективность мембраны по отношению к  $F^-$  (рис. 4).

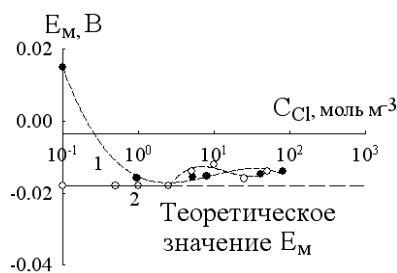


Рис. 3. Зависимость мембранного потенциала от концентрации  $\text{Cl}^-$  в более концентрированном растворе. Мембраны содержали ГДЦ (1), ГДЦ-ОНВ (2).

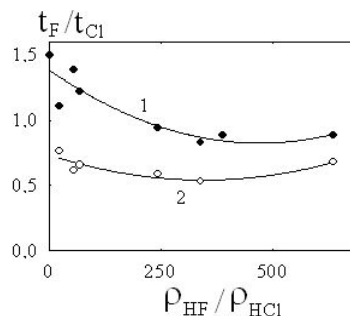


Рис.4. Зависимость соотношения чисел переноса  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  от соотношения удельных сопротивлений растворов  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ . Мембраны содержали ГДЦ-ОНВ (1) и ГДЦ (2).

### ВЫВОД

Модифицирование керамической матрицы наноккомпозитом ГДЦ-ОНВ приводит к зарастанию пор, радиус которых превышает 200 А. При высоких концентрациях электролита радиус пор превышает дебаевский – зарядовая селективность связана, вероятно, с закупоркой пор матрицы частицами наноккомпозита. ОНВ обеспечивает анионообменные свойства в широком интервале рН, а также селективность к  $\text{F}^-$ , вероятно, вследствие специфической адсорбции на поверхности наноккомпозита.

### Список литературы

1. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1997. – Т.66, № 7. – С. 641–659.
2. Dzyazko Yu.S. Cr (VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters / Yu.S. Dzyazko, A. Mahmoud, F. Lapique, V.N. Belyakov // J. Appl. Electrochem. – 2007. – V. 37, N 2. - P. 209–217.
3. Kodama H. The Removal and solidification of halogenide ions using a new inorganic compound // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1994. – V. 67, No 7. – P.1788–1791.
4. Дзязько Ю.С. Перенос анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  через неорганические мембраны, модифицированные ионообменником / В.Н. Беляков, В.М. Линков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1440–1447.

**Руденко О.С. Неорганічні мембрани, модифіковані наноккомпозитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для селективного вилучення іонів  $\text{F}^-$  з водних розчинів / О.С. Руденко, Ю.С. Дзязько, В.М. Беляков, М.М. Циба, Ю.М. Юхін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 172-175.**

Синтезовані композиційні мембрани, що містять наноккомпозит гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та оксинітрату вісмуту (ОНВ), які проявляють селективність до  $\text{F}^-$ . Представлені результати дослідження зарядової селективності мембран по відношенню до  $\text{Cl}^-$  і  $\text{F}^-$  потенціометричним методом. Знайдені умови синтезу мембран з оптимальними поєднанням кінетичних та селективних характеристик.

**Ключові слова:** : неорганічна мембрана, наноккомпозит, зарядова селективність.

**Rudenko A.S. Inorganic membranes modified with nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for selective extraction of ions F<sup>-</sup> from Solutions / A.S. Rudenko, Yu.S. Dzyazko, V.N. Belyakov, N.N. Tsyba, Yu.M. Yukhin // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 172-175.**

Composite membranes containing nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate, which exhibit selectivity for F<sup>-</sup> were synthesized. The results of investigation of the charge selectivity of the membrane with respect to the ions Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> with potentiometric method are present. Conditions for the synthesis of membranes with optimal kinetic parameters and selective characteristics are found.

**Keywords:** inorganic membrane, nanocomposite, the charge selectivity.

*Поступила в редакцию 21.09.2011 г.*