



УДК 541.182.023.4`2/.3.644:546.82

## О свойствах поверхности титаногелей

Семушин В.В., Печенюк С.И.

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты*

Поступила в редакцию 8.04.2009 г.

### Аннотация

Методом адсорбции гидроксильных групп определены величина рН истинной точки нулевого заряда ( $4.82 \pm 0.05$ ) и удельная поверхность свежесоаждённого титаногеля, равная  $1219 \text{ м}^2/\text{г}$ . Исходя из величины удельной поверхности, рассчитан средний эффективный диаметр дисперсных частиц свежесоаждённого титаногеля, равный 5 нм. Выявлено отсутствие влияния фонового электролита типа 1:1 на адсорбционную ёмкость титаногеля по ОН-группам. В ходе старения в 0.25 М растворе NaCl в области значений рН  $8.5 \pm 0.5$  в течение 2-4 лет титаногель с сорбированными катионами цветных металлов в незначительной степени кристаллизуется с образованием брукита. Удельная поверхность титаногеля при старении уменьшается до 200-500  $\text{м}^2/\text{г}$ , в зависимости от природы адсорбированных катионов. Библиография - 14 ссылок.

**Ключевые слова:** титаногель, точка нулевого заряда, удельная поверхность, адсорбция гидроксильных групп, сорбированные катионы, старение.

The value of pristine point of zero charge ( $4.82 \pm 0.05$ ) and specific surface area ( $1219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) for freshly prepared oxyhydroxide titanium(IV) gel have been determined by hydroxo group adsorption method. The average effective diameter (5 nm) of gel dispersed particles has been calculated out of the specific surface area value. It was found that background electrolyte of 1:1 type does not influenced on titanogel adsorption capacity of OH-groups. During the ageing in 0.25 M NaCl solution at pH  $8.5 \pm 0.5$  titanogels with adsorbed nonferrous metal cations weakly crystallize into brookite. The specific surface area decreases during the ageing to 200-500  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  depending on adsorbed cation nature. References – 14.

**Key words:** titanogels, point of the zero charge, specific surface, adsorption of hydroxyl groups, adsorbed cations, ageing.

### Введение

Оценка величин удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) аморфных гидрогелей оксигидроксидов (ОГ) металлов является достаточно трудной задачей. Это обусловлено тем, что большинство известных способов измерения  $S_{\text{уд}}$  высокодисперсных веществ основано на адсорбции из газовой фазы и непригодно для применения в случае влажных образцов. Для измерения адсорбции газов (паров) образцы предварительно высушивают [1], в результате чего величины  $S_{\text{уд}}$  могут сильно изменяться по сравнению с исходным, влажным образцом. Тонкая структура, которой обладают гидрогели, после такой обработки утрачивается [2]. Результаты традиционных методов измерения  $S_{\text{уд}}$  аморфных ОГ металлов зависят от способов и

конкретной методики их обработки [3]. Измерения адсорбции из растворов дают более надежные данные по определению  $S_{уд}$  в таких системах. Оценка величины  $S_{уд}$  по размерам частиц геля [3] недостаточно точна, так как не учитывается внутренняя поверхность частиц. Наиболее достоверные результаты может дать метод, основанный на адсорбции частиц с простым составом, малыми размерами и устойчивой структурой, концентрацию которых в растворе можно определять легко, точно и быстро. В случае гидрогелей ОГ металлов такими частицами являются ОН-группы. В нашей предыдущей работе [4] на основании величин сорбции ОН-групп определены удельные поверхности образцов свежесажженных гидрогелей ОГ  $Fe^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Zr^{IV}$ ,  $In^{IV}$ , полученных при различных рН осаждения ( $pH_{ос}$ ) и отмытых от маточного раствора, и показано, что их  $S_{уд}$  не зависит от  $pH_{ос}$ .

В настоящей работе этим же методом определили  $S_{уд}$  свежесажженного гидрогеля ОГ  $Ti^{IV}$ . Согласно [4], определение  $S_{уд}$  гидрогелей требует предварительного определения  $pH_{ТНЗ}$ , что также было выполнено. Кроме того, исследовали влияние времени и адсорбированных катионов цветных металлов (КЦМ) на состав и свойства титаногеля. На основании полученной величины  $S_{уд}$  рассчитали средний эффективный диаметр дисперсных частиц свежесажженного титаногеля.

## Эксперимент

Для получения титаногеля использовали метод быстрого щелочного гидролиза [5] реактивного  $TiCl_4$  (фирма Merck-Schuchardt, плотность 1.728 г/л). Нужную aliquоту  $TiCl_4$ , (в пределах 0.008-0.004 моль) быстро разбавляли водой до ~ 50 мл и при постоянном перемешивании и рН-метрическом контроле с помощью лабораторного рН-метра «рН 211 Hanna Instruments» с комбинированным электродом «НН 1131В Hanna Instruments» нейтрализовали 2 М раствором NaOH до установления в суспензии заданного значения рН осаждения ( $pH_{ос}$ ), устойчивого в течение ~ 5 мин. Осадок ОГ отделяли от маточного раствора и трижды промывали  $H_2O$  декантацией с применением центрифугирования, каждый раз в течение 5 мин при  $n=2000$  об/мин. Отмытый образец использовали для экспериментов. Все эксперименты проводили при температуре  $22 \pm 1^\circ C$ .

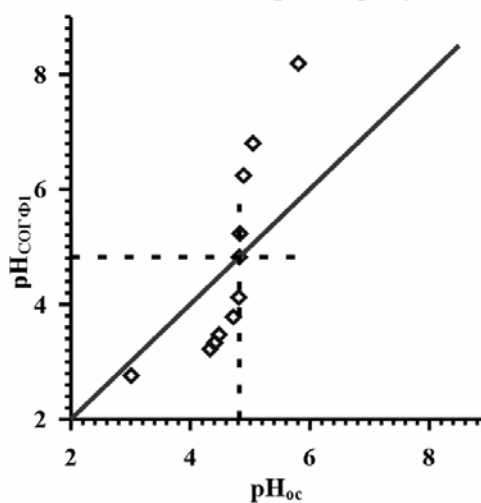


Рис. 1. Определение истинного  $pH_{ТНЗ}$  свежесажженного титаногеля

**Определение истинной  $pH_{ТНЗ}$  свежееосаждённого титаногеля.** Для определения истинной  $pH_{ТНЗ}$  титаногель осаждали при различных значениях  $pH$ . Полученный гель отмывали декантацией, как описано выше, затем измеряли  $pH$  суспензии отмытой гелевой фазы ( $pH_{СОГФ}$ ). По полученным данным строили график зависимости  $pH_{СОГФ}$  от  $pH_{ос}$ . По графику определили точку, в которой  $pH_{ос}$  было равно  $pH_{СОГФ}$  (рис.1). Это значение  $pH_{ос}$  составило  $4.82 \pm 0.05$ . Образцы с таким  $pH_{ос}$  титровали по методу Паркса [6] при трех различных значениях ионной силы раствора. Потенциометрическое титрование проводили на том же  $pH$ -метре и с тем же электродом, в кварцевой ячейке полуоткрытого типа, в токе аргона. Осадок титаногеля, полученный, как описано выше, суспендировали в 50 мл дистиллированной воды и синхронно продували аргоном суспензию и 150 мл раствора электролита в течение  $\sim 1$  часа для удаления растворенного  $CO_2$ . Затем суспензию геля вносили в раствора электролита ( $NaCl$ ), так чтобы в конечном объеме суспензии концентрация электролита составляла 1.0, 0.1 и 0.01 моль/л. Для установления первоначального значения  $pH$  при титровании добавляли строго определенное и во всех случаях для данной серии образцов одинаковое количество раствора бескарбонатной щелочи, и титровали суспензию 0.1 N раствором  $HCl$  (фиксанал), фиксируя значения  $pH$ , соответствующие исходной точке и каждой добавленной порции титранта. Время установления кислотно-основного псевдоравновесия (псевдоравновесие, поскольку гель – неравновесная фаза) “гель - раствор” для каждой серии образцов составляло не более 3 минут. Каждому опыту по титрованию образца геля соответствовал холостой опыт титрования электролита в тех же условиях. Количество избыточно адсорбированных  $H_3O^+$  и  $OH^-$  определяли путем сравнения  $pH$  суспензии ( $pH_{сусп.}$ ) и  $pH$  раствора в холостом опыте ( $pH_0$ ) при данном объеме титранта. Величину  $pH_{ТНЗ}$  находили графически (как точку пересечения графиков зависимостей  $pH_{сусп.}$  vs  $V_{титр}$  и  $pH_{эл}$  vs  $V_{титр}$ ) и расчетным способом. **Эксперименты показали, что титрование обратимо, следовательно, образцы в процессе титрования щелочью практически не изменяются.** (Обратимость титрования означает, что при обратном титровании щелочного раствора кислотой с добавлением эквивалентных количеств кислоты и при прямом титровании щелочью получают одинаковые значения  $pH$ , в результате чего кривые прямого и обратного титрования совпадают. Из этого следует, что титрование щелочью не вызывает необратимых изменений образца). Результаты титрования показали, что полученные величины  $pH_{ТНЗ}$  соответствуют 4.82 и не зависят от величины ионной силы; следовательно, это значение соответствует величине истинной  $pH_{ТНЗ}$ .

**Оценка удельной поверхности титаногеля.** Величины адсорбции  $OH$ -групп определяли титрованием суспензии гидрогеля раствором  $NaOH$ . Титрование проводили с помощью лабораторного иономера «И-160М», в кварцевой ячейке полуоткрытого типа, в токе аргона, с комбинированным электродом «HI 1131В Hanna Instruments» (калибровка проводилась по двум буферным растворам с  $pH$  10.01 и 12.45), погруженным в реакционную смесь. В качестве фонового электролита использовали 0.1M растворы  $NaCl$  и  $NaNO_3$ . Значение  $pH$ , установившееся после совмещения раствора электролита и суспензии, принимали за начальную точку кривой титрования. Затем добавляли порциями раствор 0.15 N  $NaOH$ , каждый раз выдерживали систему в течение 3-15 минут до установления постоянного значения  $pH$ . Аналогично титровали соответствующий объём фонового электролита. Концентрацию адсорбированных гидроксильных ионов ( $A_{OH}/г\text{-ион}\cdot г^{-1}$ ) рассчитывали по формуле

$$A_{OH} = ([OH]_0 - [OH]_{равн.}) \cdot V_{сусп.} / m_{геля} \quad (1),$$

где  $[\text{OH}]_0/\text{г-ион}\cdot\text{л}^{-1}$  – концентрация ОН-групп в холостом растворе,  $[\text{OH}]_{\text{равн.}}/\text{г-ион}\cdot\text{л}^{-1}$  – равновесная концентрация ОН-групп в суспензии.

Измерения рН дают не истинные значения концентрации  $\text{OH}^-$ , а значения активности  $a_{\text{OH}}$ , поэтому учитывали коэффициенты активности ОН-групп. Кроме того, в области  $\text{pH} > 12$  добавление новых небольших порций раствора щелочи вызывает очень малые изменения рН, что снижает точность измерений в этой области. Контролировали также показания комбинированного электрода, находящегося в щелочном растворе в течение длительного времени.

Таблица 1. Данные рН-метрического титрования суспензии в 0.1М растворе NaCl для расчёта величины адсорбции (A) ОН-групп на свежесажённом титаногеле с  $\text{pH}_{\text{ос}} 6.22$

$V_{\text{титр}}/\text{мл}$	$[\text{OH}]_0/\text{г-ион}\cdot\text{л}^{-1}$	$\text{pOH}_{\text{сусп}}$	$(a_{\text{OH}})_{\text{равн.}}/\text{г-ион}\cdot\text{л}^{-1}$	$\gamma_{\text{OH}}$	$[\text{OH}]_{\text{равн.}}/\text{г-ион}\cdot\text{л}^{-1}$	$A_{\text{OH}}/\text{г-ион}\cdot\text{г}^{-1}$
0	0.00000	7.58	0	1	0.00000003	0.00000
1	0.00079	7.01	0.0000001	0.939	0.0000001	0.00048
2	0.00157	6.26	0.0000005	0.968	0.000001	0.00096
3	0.00235	5.65	0.0000022	0.979	0.000002	0.00144
4	0.00312	4.97	0.000011	0.984	0.000011	0.00191
5	0.00388	4.31	0.000049	0.985	0.000050	0.00237
6	0.00463	3.7	0.00020	0.98	0.00020	0.00275
7	0.00538	3.27	0.00054	0.978	0.00055	0.00301
8	0.00612	2.98	0.00104	0.974	0.00107	0.00317
9	0.00685	2.79	0.00162	0.965	0.00168	0.00326
10	0.00757	2.65	0.00224	0.966	0.00232	0.00333
11	0.00829	2.54	0.00288	0.96	0.00300	0.00337
12	0.00900	2.45	0.00352	0.961	0.00366	0.00342
13	0.00970	2.38	0.00420	0.962	0.00436	0.00343
14	0.01040	2.31	0.00488	0.97	0.00502	0.00347
15	0.01109	2.26	0.00553	0.966	0.00573	0.00348
16	0.01178	2.21	0.00621	0.966	0.00643	0.00349
17	0.01246	2.16	0.00685	0.967	0.00709	0.00352
18	0.01313	2.12	0.00752	0.966	0.00778	0.00352
19	0.01379	2.09	0.00811	0.962	0.00843	0.00355
20	0.01445	2.06	0.00875	0.964	0.00908	0.00357
21	0.01511	2.03	0.00938	0.957	0.00980	0.00354

Как и в работе [4], на основании величин  $\alpha_{\text{OH}}$  и  $[\text{OH}]_{\text{равн.}}$ , полученных в контрольных экспериментах, рассчитывали коэффициенты активности ( $\gamma_{\text{OH}}$ ). Используя их для построения калибровочного графика, определяли  $\gamma_{\text{OH}}$  соответствующие любой величине  $\alpha_{\text{OH}}$  в исследуемом интервале рН. Пример расчета при корректировке кривых рН-метрического титрования для получения изотермы адсорбции приведен в табл. 1. На рис. 2 представлены примеры полученных изотерм адсорбции ОН-групп на образцах титаногеля с различными значениями  $\text{pH}_{\text{ос}}$ , а в табл. 2 – величины предельной адсорбции  $A_{\text{OH}}$ .

**Системы для изучения процесса старения** готовили следующим образом. В сосуд с ~ 1л дистиллированной воды последовательно вносили навеску NaCl и аликвоту раствора адсорбата, рассчитанные так, чтобы концентрация катиона адсорбата в конечном объеме системы «адсорбент + адсорбат + электролит» (1.5л) составляла 15-30 мг/л, концентрация электролита – 0.25 моль/л, и 0.25 л суспензии, содержащей 0.02 моля адсорбента, и доводили объем системы до 1.5 л. Адсорбент с

pH<sub>oc</sub> 8.5 получали, как описано выше. В качестве адсорбатов использовали растворы солей CuSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. После того, как суспензию адсорбента вносили в раствор электролита с адсорбентом, корректировали значение величины pH снова до 8.5. Полученную систему в закрытом для предотвращения испарения полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре (18±5С°) и периодическом встряхивании в течение 2-4 лет. Для сравнения были выполнены аналогичные эксперименты по старению адсорбента, свободного от адсорбата.

Таблица 2. Зависимость адсорбционной ёмкости ( $A_{(n)pr, Г-ион/г^{-1} \cdot 10^3}$ ) титаногелей по ОН-группам от pH<sub>oc</sub> в 0.1N растворах фоновых электролитов NaCl (1) и NaNO<sub>3</sub> (2) (\* значение pH для состаренного образца)

pH <sub>oc</sub>		4.25	4.72	4.84	5.16	5.72	6.20	6.22	6.24	7.50	8.49	8.50*	8.56
A <sub>(n)pr</sub>	1	4.30	4.10	-	3.81	3.62	3.56	3.51	-	2.66	-	0.78	1.70
	2	-	-	3.89	-	-	-	-	3.48	-	2.07	0.85	-

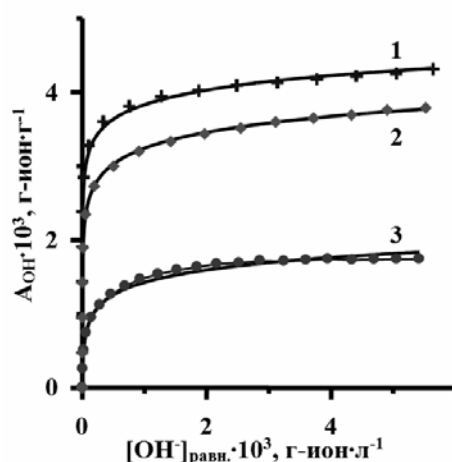


Рис.2. Изотермы адсорбции ОН-групп ( $A_{OH}$ ) на поверхности свежесажженных ОГ Ti<sup>IV</sup> при pH<sub>oc</sub> 4.81(1) и 8.56 (3) в 0.1M растворе NaCl; pH<sub>oc</sub> 6.24 (2) в 0.1M растворе NaNO<sub>3</sub>.  $[OH]_{равн.}$  – равновесная концентрация ОН-групп в суспензии

По окончании выдержки твердую фазу отделяли от раствора путём декантации с последующей трехкратной отмывкой адсорбента от раствора фонового электролита. Затем отмывку суспензию геля разбавляли до 250 мл и измеряли pH<sub>соф</sub>, результаты представлены в табл.3.

Таблица 3. Влияние адсорбированных КЦМ на адсорбционную ёмкость по ОН-группам состаренных титаногелей (pH<sub>oc</sub> 8.5, выдержка в 0.25M, эксперимент в 0.1M растворе NaCl)

Образцы	pH <sub>соф</sub>	A <sub>OH</sub> , г-и/г·10 <sup>5</sup>
Ti/0 св.*	8.50	204
Ti/0	8.96	80
Ti/Cu	8.59	170
Ti/Ni	8.04	100
Ti/Cr	8.79	80
Ti/Cd	9.16	61

(\*Ti-гель свежесажденный (8.50 → 8.37 → 8.50 в таб. 3 и 4)

Из полученной суспензии отбирали аликвоты, соответствующие ~ 0.008 моля ОГ для экспериментов по определению pH<sub>тнз</sub> и величины адсорбции ОН-групп.

Часть адсорбента отделяли от раствора и определяли брутто-состав гидрогеля (табл. 4), как описано в работах [7, 8]. Для этого навески гелей сначала сушили до постоянной массы при 110<sup>0</sup>С, определяя количество интермицеллярной воды  $x$ , после чего прокаливали при 1000<sup>0</sup>С в течение 2 часов, определяя количество конституционной воды  $y$ .

Таблица 4. Содержание воды в выдержанных ОГ Ti(IV) с адсорбированными ЦМ,  $[\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Адсорбированные катионы	– св.*	–	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	
Продолжительность выдержки, суток	0	1546	1027	1037	1044	1040	
Содержание воды	$x$	130.58	72.39	76.62	85.35	81.87	82.72
	$y$	0.67	0.50	1.15	1.12	0.83	1.19
	$x+y$	131.25	72.89	77.77	86.47	82.70	83.91

## Результаты и их обсуждение

Полученные изотермы адсорбции ОН-групп использовали для определения величин (псевдо)равновесной адсорбции  $A_{(n)p}$  гидроксильных ионов. Изотермы по форме представляют собой так называемые изотермы высокого сродства, или Н-типа [9], большинство из них хорошо описываются логарифмической зависимостью по уравнению  $y=a \cdot \ln(x)+b$  (рис. 2). Мы называем равновесную концентрацию ОН-групп (псевдо)равновесной лишь потому, что аморфные гидрогели – это термодинамически неравновесные фазы, в результате чего вся система в целом не равновесна, а устанавливающееся между аморфным гелем и раствором щелочи равновесие – кажущееся (псевдоравновесие), хотя оно и существует в течение длительного времени. К участку кривой, предшествующему перегибу, и к участку с незначительным изменением  $A_{OH}$  проводили касательные (рис. 3). Из точки пересечения этих касательных опускали перпендикуляр на ось ординат и определяли значение  $A_{(n)p}$ . Строили график зависимости  $A_{(n)p}$  от  $pH_{oc}$  геля (рис. 4). Эта зависимость, как и зависимости  $pH_{ТНЗ}$  геля от  $pH_{oc}$  [10], является линейной. Это доказывает, что изменение  $A_{OH}$  определяется только изменением заряда, а не величины поверхности.

По мере увеличения  $pH_{oc}$  величины  $A_{OH}$  титаногелей снижаются (табл. 2). Известно [10], что гидрогели ОГ имеют истинную точку нулевого заряда поверхности, которая соответствует определенному  $pH_{oc}$  ( $pH_{ТНЗ}$ ), не зависит от концентрации электролита и суспензии и является постоянной для данного исходного соединения и данной ионной среды. Очевидно, что гидрогели, полученные при более низких  $pH_{oc}$ , чем истинная  $pH_{ТНЗ}$ , имеют положительный заряд поверхности, и часть ОН-групп расходуется на нейтрализацию этого заряда. В результате полученные значения  $A_{OH}$  и  $S_{уд}$  оказываются завышенными. Наоборот, если  $pH_{oc}$  гидрогеля выше, чем соответствует истинной  $pH_{ТНЗ}$ , то его поверхность будет уже частично занята адсорбированными ОН-группами, и значения  $A_{OH}$  и  $S_{уд}$  будут занижены. Следовательно, достоверные величины  $A_{OH}$  и  $S_{уд}$  получаются тогда, когда  $pH_{oc}$  соответствуют истинному значению  $pH_{ТНЗ}$  гидрогеля в данном электролите, т.е. адсорбция происходит на незаряженной поверхности. Мы нашли, что незаряженная поверхность соответствует  $pH_{oc}$  4.82±0.05; исходя из этого, по графику зависимости  $A_{(n)p}$  от  $pH_{oc}$  Ti-геля определили значение  $A_{OH}$ , которое

соответствует полному заполнению адсорбционного слоя ОН-группами и составляет  $4,05 \cdot 10^{-3}$  г-ион/г (рис. 2). Расчёт  $S_{уд}$  выполняли как в работе [4]:

$$S_{уд} = S_{ОН} A_{ОН} N_A / 10^{20} \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}, \quad (2)$$

где  $S_{ОН}$  – посадочная площадка ОН-группы  $\sim 50 \text{ \AA}^2$  [4],  $N_A$  – число Авогадро и  $1 \text{ м}^2 = 10^{20} \text{ \AA}^2$ . Полученное  $S_{уд}$  для титаногеля сравнили с соответствующими значениями для гидрогелей, исследованных в работе [4]:

	Ti	Cr	Fe	Zr	In
$S_{уд}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1219	930[4]	585[4]	420[4]	240[4]
$\Xi(\text{OH})_n$					

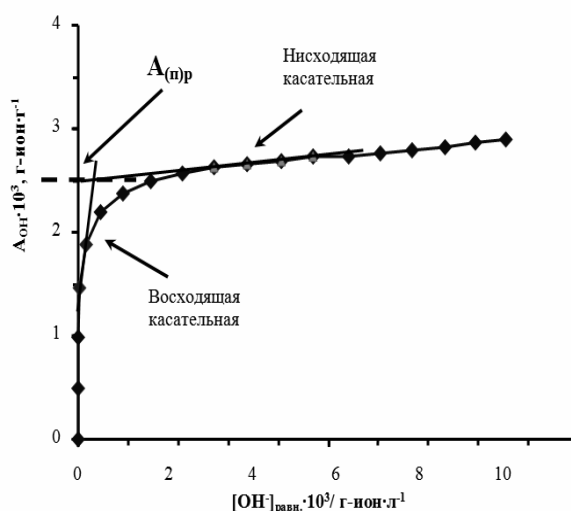


Рис. 3. Графическое определение (псевдо)равновесной адсорбции  $A_{(п)р}$  по изотерме адсорбции ОН-групп на поверхности ОГ  $\text{Ti}^{\text{IV}}$

Видно, что у титаногеля наблюдается максимальное значение удельной поверхности в приведённом ряде исследованных ОГ. Значения  $A_{ОН}$  титаногеля при различных  $\text{pH}_{ос}$ , определённые в 0.1N растворе  $\text{NaNO}_3$  лежат на той же прямой, что и в хлоридном фоне. Это говорит об отсутствии влияния фонового электролита типа 1:1 на адсорбционную ёмкость титаногеля.

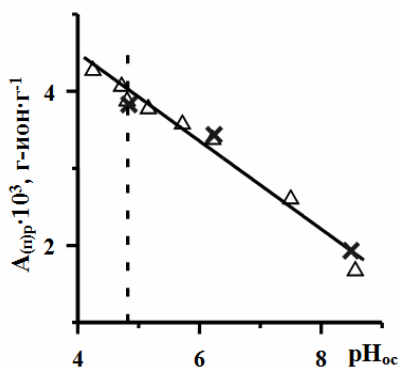


Рис. 4. Зависимость предельной величины адсорбции ОН-групп ( $A_{(п)р}$ ) на гидрогеле  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  от его  $\text{pH}_{ос}$ . Фоновый электролит  $\Delta$  - 0.1N  $\text{NaCl}$ ;  $\times$  - 0.1N  $\text{NaNO}_3$

Анализ таблицы 3 показывает, что адсорбционная ёмкость титаногеля при старении и под действием адсорбированных КЦМ снижается. Это происходит, по-видимому, вследствие процессов оляции и оксоляции [11]. Эти процессы приводят к увеличению степени полимеризации, молекулярной массы гидролитических полимеров и укрупнению частиц ОГ, чем можно объяснить сокращение удельной поверхности. По данным рентгенофазового анализа наблюдается начальная стадия

кристаллизации титаногеля по типу брукита и в случае с примесным катионом хрома при старении дополнительно к брукиту появляется анатаз. Начальное значение pH всех систем находилось в щелочной области (pH 8.5); согласно работе [12], переход  $Ti(OH)_4$  в  $TiO_2$  в щелочной области тормозится инертным электролитом  $NaClO_4$ . В нашем случае  $NaCl$ , очевидно, также можно считать инертным электролитом, о чем говорит обратимость титрования, и чем можно так же объяснить слабо выраженную степень кристаллизации титаногеля.

Адсорбированные КЦМ при старении влияют на адсорбционную ёмкость Тi-геля по ОН-группам в различной степени, в зависимости от природы катиона (рис. 5) Кривая для свежесажденного гидрогеля на рис. 5 не приведена, чтобы не усложнять рисунок, т.к. А в этом случае достигает  $4 \cdot 10^{-3}$  г-ион/г. Так, видно, что наибольшую ёмкость по ОН-группам сохраняет гель с адсорбированными катионами меди, возможно, за счет того, что при внедрении  $Cu^{2+}$  образуется некристаллизирующийся гель ОГ меди, который может препятствовать кристаллизации и, соответственно, сокращению поверхности. Адсорбционные ёмкости состаренных титаногелей с адсорбированными катионами хрома, кадмия и никеля и свободного от адсорбата геля очень близки по величине. Состаренный титаногель можно считать находящимся в точке нулевого заряда, рассчитанные значения удельной поверхности составили ( $m^2/g$ ):  $Ti_{cb}0$  – 1219;  $Ti/0$  – 241;  $Ti/Cu$  – 512;  $Ti/Ni$  – 302;  $Ti/Cr$  – 242;  $Ti/Cd$  – 183.

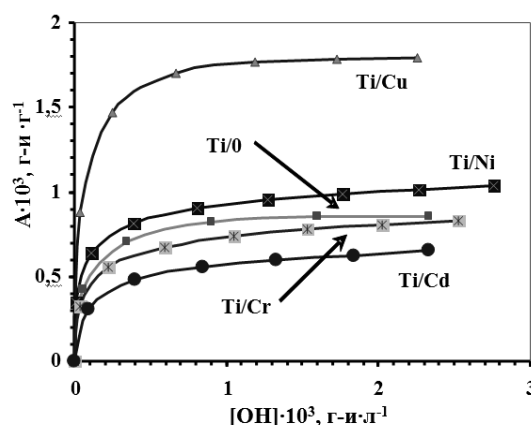


Рис. 5 Влияние КЦМ на адсорбционную ёмкость титаногеля после совместного старения

Данные, приведенные в таблице 4, показывают, что все состаренные титаногели содержат меньше интермицеллярной воды, чем свежесаженный титаногель: наибольшая потеря воды наблюдается в системе без адсорбата, наименьшая – в системе с адсорбированным никелем. В свою очередь, конституционной воды меньше всего в титаногеле, свободном от адсорбата, в остальных случаях её больше ~ в 2 раза, причем системы с КЦМ очень сходны друг с другом. Создается впечатление, что продолжительность старения имеет большее значение, чем природа адсорбированного катиона.

Исходя из величины удельной поверхности, можно рассчитать средний эффективный радиус дисперсных частиц, условно принимая их за сферические. Поскольку  $S_{vd}[m^2/m^3]=6D$ , а  $D=1/d$  [13], где  $D$  – дисперсность сферической частицы,  $d$  – диаметр сферы. Далее, используем плотность геля, экспериментально определенную в работе [14], равную  $1.03 \text{ г/см}^3 = 1.03 \times 10^6 \text{ г/м}^3$ . Тогда объем 1 г равен  $0.97 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$ ,  $S_{vd} = 1219/0.97 \times 10^{-6} = 1.257 \times 10^9 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .  $D=0.21 \times 10^9 \text{ м}^{-1}$ ;  $d=1/0.21 \times 10^9 = 4.8 \times 10^{-9} \text{ м} \sim 5 \text{ нм}$



## Список литературы

1. Карнаухова А.П. / Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск, Наука. СП РАН. 1999. 470 с.
2. Giessen A.A. van der The structure of iron(III) oxide hydrate gels // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V.28, N. 10. P. 2125-2159.
3. Davis J.A., Leckie J.O. / Surface ionization and complexation the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions // J. Colloid and Interface Sci. 1978. V.67, N. 1. P. 90-107.
4. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. / Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции ОН-групп // Изв. АН Сер. хим., 2001, 1505.
5. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Кузьмич Л.Ф., Касиков А.Г. Попова Р.А., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III) // Журн. неорг. химии. 1985. Т.30. № 2. С.311-316.
6. Parks G.A., de Bryun P.L. The zero point of charge of oxides // J.Phys. Chem., 1962 V. 66. P. 967.
7. Печенюк С.И., Семушин В.В. Сорбционные свойства свежесозданных алюмогелей // Изв. РАН. Серия хим. 2003. №1. С.60-64.
8. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов при старении в растворах электролитов // Журн. неорг. химии. 2000. Т.45, № 9. С.1462-1467.
9. Giles Ch.H., Smith D. / A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V.47, № 3. P. 755-765.
10. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №2. С. 229-237.
11. Егоров Ю.В., Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами // Атомиздат, Москва, 1975, С. 200.
12. Sugimoto T, Zhou X./ Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method. 2. Adsorption of OH<sup>-</sup> ions to Ti(OH)<sub>4</sub> gel and TiO<sub>2</sub> particles // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 252, № 2. P. 347-353
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Москва. Химия. 1982, 400 с.
14. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Наконечный В.Н. / Определение размеров частиц в водных суспензиях гидрогелей оксигидроксидов железа(III), индия(III), алюминия, хрома(III), титана(IV) и циркония(IV) // Изв. РАН, Серия хим. 2005. № 5. С. 1083-1088.

---

**Семушин Василий Владимирович** – младший научный сотрудник Института химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

**Печенюк София Ивановна** – профессор, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

**Semushin Vasily V.** junior research fellow  
Institute of Chemistry and Technology of rare  
Elements and mineral raw Materials of the Name  
of I.V.Tananaev, e-mail:  
[semushin@chemy.kolasc.net.ru](mailto:semushin@chemy.kolasc.net.ru)

**Pechenyuk Sofia I.**- The Professor, Doctor of  
chemical Sciences, the main scientific employee of  
Institute of Chemistry and Technology of rare  
Elements and mineral raw Materials of the Name  
of I.V.Tananaev