



УДК 544.726+544.77

Синтез и особенности кинетики ионного обмена на нанокompозитах медь-ионообменник различной природы

Сакардина Е.А., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Золотухина Е.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Поступила в редакцию 9.12.2010 г.

Аннотация

Синтезированы нанокompозиты металл (медь, серебро)-ионообменник на основе матриц различной природы (катионо-, анионообменные, гелевые, макропористые). Исследована скорость взаимодействия нанокompозитов в H^+ -форме с раствором собственных ионов металла методом бестоковой потенциометрии. Показано, что в зависимости от механизма взаимодействия ионообменника и ионов металла (ионный обмен, комплексообразование, необменное поглощение) изменяется величина начального отклонения потенциала нанокompозита от компактного медного электрода и время его последующего установления. Установлено, что в гелевом сульфокатионообменнике независимо от природы осажденных частиц металла (медь, серебро) существуют стерические ограничения ионному обмену. Другие матрицы с частицами металла, судя по скорости установления электродного потенциала, не испытывают существенных ограничений для ионного обмена.

Ключевые слова: нанокompозиты, скорость ионного обмена, электродный потенциал, медь, серебро

In this work we realized the synthesis of metal (copper or silver)-ion exchanger nanocomposites on the basis of matrices with different nature (cation, anion-exchange, geleeous, macroporous). It was obtained a special of there interaction rate between ion-exchange matrix and own metal ions solution by help of potentiometric method. It was showed that the value of the initial deviation of their electrode potential (in contact with solution of metal ions) from that of the compact copper electrode and during his subsequent establishment are changing depending on the mechanism of interaction of the ion exchanger and metal ions (ion exchange, complexation and nonequivalent absorption).

Keywords: nanocomposites, rate of ion exchange, electrode potential, copper and silver nanoparticles

Введение

Нанокompозиты металл-ионообменник представляют собой наночастицы металлов, распределенные в полимерных ионообменных матрицах. За счет уникального сочетания свойств компонентов эти материалы применяются в качестве

избирательных сорбентов, катализаторов, ионоселективных электродов. Ранее было установлено, что введение металла в ионообменник приводит к ограничению ионного обмена в результате того, что частицы металла сокращают объем порового пространства и экранируют ионогенные центры матрицы [1]. В свою очередь, природа ионообменной матрицы влияет на реакционную способность нанокompозита, в частности, в отношении к растворенному в воде кислороду [2]. Оценку реакционной способности нанокompозитов можно осуществлять, используя термодинамическую характеристику – электродный потенциал. Протекание ионного обмена между металлсодержащим ионообменником и раствором собственных ионов металла и перекристаллизация частиц металла сказываются на электродном потенциале композита [3]. Он обнаруживает резкое отклонение в отрицательном направлении относительно потенциала компактного металлического электрода, а затем длительное время достигает стационарных значений. Так как ионный обмен влияет на установление квазиравновесия между ионами и частицами металла, возникают вопросы о роли природы полимерной матрицы (гелевая, макропористая) и ее ионогенных центров (сульфокислотные, карбоксильные) на распределение металла по матрице и активность металлических центров.

Целью данной работы было определить скорость взаимодействия ионообменной матрицы (гелевая, макропористая, катионо-, анионообменная) и ионов металла в растворе (медь, серебро) по изменению электродного потенциала.

Эксперимент

Синтезированы методом химического осаждения нанокompозиты медь (серебро)-ионообменники. В качестве матриц выбраны КУ-23, КУ-2, КБ-4, Granion D-113, АВ-17-8, АВ-17-2П, отличающиеся пористостью и природой ионогенных центров: сульфокислотные, карбоксильные, четвертичные аммониевые основания. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) определен размер частиц металла и их распределение по объему гранул. Методом бестоковой хронопотенциометрии исследовано электродное поведение нанокompозитов в деаэрированных 0.01 М растворах собственных ионов металла. Измерения потенциала вели при помощи электрода насыпного типа с платиновым или медным (серебряным) токоотводами по методике, подробно описанной в [3].

Результаты и их обсуждение

Химическое осаждение металла в ионообменник вели чередованием циклов ионообменного насыщения матрицы ионами металла и их восстановления. Тип взаимодействия матрицы с ионами металла (ионный обмен, комплексообразование, сверхэквивалентное поглощение) сказывается на распределении металла в радиальном направлении. Объемное распределение металла характерно для сульфокислотных матриц, в которые ионы входят как противоионы. В карбоксильных и особенно в аминокатионообменных матрицах наблюдается в основном поверхностное распределение металла. Размер частиц металла, полученный по данным сканирующей электронной микроскопии, варьирует от 100 до 500 нм (табл.).

Потенциометрическим методом установлено, что протекание ионного обмена между матрицей, помещенной на металлический токоотвод, и раствором

собственных ионов металла приводит к отклонению потенциала ион-металлического электрода в отрицательном направлении и его последующему длительному установлению. Величина отклонения потенциала и время его установления зависят от пористости матрицы, ионообменной емкости и типа взаимодействия ионов металла с ионогенными центрами матрицы.

Таблица. Физико-химические характеристики синтезированных наноконпозитов

| Ионообменник | Пористость матрицы | Емкость по $H^+(OH^-)$, мг-экв/см ³ | Емкость по Cu^0 мг-экв/см ³ | | Размер частиц Cu^0 , нм (СЭМ) | Емкость по Ag^0 мг-экв/см ³ n=1 | Размер частиц Ag^0 , нм (СЭМ) |
|--------------|--------------------|---|--|------|---------------------------------|--|---------------------------------|
| | | | n=1 | n=5 | | | |
| КУ-2-8 | гелевая | 1.8 | 3.4 | – | 100-120 | 0.4 | 70-85 |
| КУ-23 15/100 | макропористая | 1.3 | 0.8 | 4.9 | 350-370 | 0.8 | 250-270 |
| КБ-4-6 | гелевая | 3.5 | 0.6 | 11.0 | 280-470 | – | – |
| Granion D113 | макропористая | 3.9 | – | 2.0 | 100-250 | – | – |
| АВ-17-8 | гелевая | 1.8 | – | 0.9 | 220-390 | – | 70-100 |
| АВ-17-2П | макропористая | 2.5 | – | 2.4 | 130-250 | – | – |

В сульфокислотных матрицах КУ-23 и КУ-2 ионы меди входят в больших количествах в качестве противоионов, что определяет значительное отклонение потенциала насыпного электрода от потенциала компактного медного электрода и длительное время его установления. Карбоксильные матрицы КБ-4 и Granion D 113 образуют комплексы с ионами меди, в результате насыщение насыпного слоя потенциалопределяющими ионами происходит быстрее, чем для сульфокислотных матриц (рис.1). Аминоанионообменники АВ-17-8 и АВ-17-2П сорбируют ионы металла в небольшом количестве в качестве коионов, поэтому потенциалы насыпного и компактного металлического электродов быстро выравниваются. Таким образом, потенциометрический метод позволяет следить за скоростью взаимодействия между матрицей и раствором ионов металла.

На скорость установления потенциала наноконпозитов, помимо ионного обмена, влияет дисперсное состояние частиц металла и их участием в процессе перекристаллизации по электрон-ионному механизму. В результате электродный потенциал наноконпозитов металл-ионообменник, как правило, имеет большее смещение, и его стационарное значение отличается от потенциала компактного металлического электрода (рис.2). Нехарактерное поведение проявляют наноконпозиты на основе гелевого сульфокатионообменника КУ-2. Именно в эту матрицу осаждается так много металла, что существенно затрудняется ионный обмен между матрицей и раствором [1]. В результате смещение потенциала наноконпозитов относительно от потенциала компактного металлического электрода меньше, чем соответствующее для катионообменника.

Проведенные исследования позволили заключить, что, выбирая тип ионообменной матрицы, можно регулировать распределение металлического

компонента в нанокompозите, целенаправленно получать нанокompозиты с разными свойствами. Так, на основе гелевых матриц и анионообменников образуются нанокompозиты с поверхностным распределением металла, что важно для гетерогенных каталитических реакций.

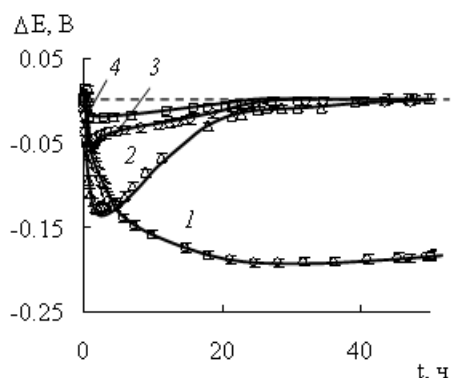


Рис. 1. Смещение потенциала медного токоотвода с насыпным слоем гранулированных катионообменников в H^+ -форме от потенциала компактного медного электрода в деаэрированном 0.01 М растворе $CuSO_4$: 1 – КУ-2; 2 – КУ-23; 3 – Granion D-113; 4 – КБ-4

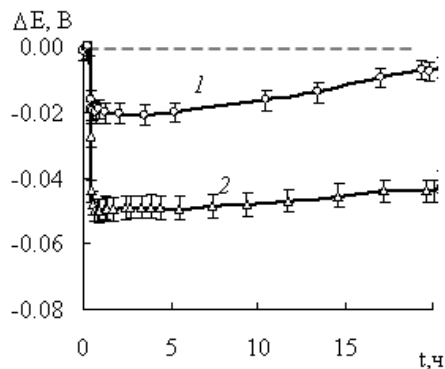


Рис. 2. Смещение потенциала медного токоотвода с насыпным слоем КБ-4 (1) и платинового токоотвода с насыпным слоем $Cu^0 \cdot KB-4$ (2) от потенциала компактного медного электрода в деаэрированном 0.01 М растворе $CuSO_4$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-08-91331-ННИО и № 10-08-00847).

Список литературы

1. Золотухина Е.В., Кравченко Т.А. Равновесие обмена $H^+ - Cu^{2+}$ на макро- и микропористых сульфокатионообменниках и Cu^0 -электроноинообменниках на их основе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, № 3. С 499 - 507.
2. Киприянова Е.С., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др. Химическая активность наночастиц серебра в анионообменных матрицах в отношении растворенного в воде молекулярного кислорода // Журн. физ. химии. 2010. Т.84, №6. С.1111-1116.
3. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А., Любарец Л.В. Вклад ионообменного фактора в потенциал медьсодержащего электроноинообменника // Журн. физ. химии. 2006. Т.80, №4. С.716-722.

Сакардина Екатерина Александровна – студент химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208-546

Золотухина Екатерина Викторовна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного технического университета, Воронеж

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Sakardina Ekaterina A. – student of physical chemistry department of Voronezh State University, Voronezh

Zolotukhina Ekaterina V. – associate professor of Voronezh State University of Technology, Voronezh

Kravchenko Tamara A. – professor of physical chemistry department of Voronezh State University, Voronezh