

УДК 544.723 / 546.824

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

<sup>1</sup>Викулова М.А., <sup>1</sup>Ковалева Д.С., <sup>1</sup>Третьяченко Е.В., <sup>1</sup>Кругова Е.Ю.,  
<sup>1</sup>Гороховский А.В., <sup>2</sup>Саунина С.И.

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,  
Саратов, e-mail: vikulovama@yandex.ru;

<sup>2</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, e-mail: sauninasi@mail.ru

Описана методика модификации слоистого полититаната калия (ПТК) в водных растворах смесей сульфатов двух- и трехвалентных металлов. Методом рентгенофазового анализа изучена структура синтезированных материалов. Показано, что образующиеся наноконпозиты сохраняют рентгеноаморфную структуру, характерную для исходного полититаната калия. Наличие небольшого количества пиков свидетельствует о формировании кристаллических частиц слоистых двойных гидроксидов (СДГ) размером не более 20 нм. Исследована сорбционная способность модифицированных полититанатов калия по отношению к модельным красителям – метиленовому синему (МС) и метиловому оранжевому (МО). Установлено, что наноконпозитные порошки системы ПТК/СДГ хорошо сорбируют катионный краситель МС. В случае системы ПТК/Cu/Fe сорбционная емкость достигает величины 19,8 мг/г. Анионный краситель МО сорбируется хуже, однако по сравнению с исходным полититанатом калия сорбционная емкость увеличивается на 2 порядка, с 0,02 до 3,0–3,5 мг/г.

**Ключевые слова:** полититанат калия, наноконпозитные материалы, органические красители, адсорбция

## SORPTION PROPERTIES OF POTASSIUM POLYTITANATE, MODIFIED BY WATER SOLUTIONS OF TRANSITION METALS SALTS MIXTURES

<sup>1</sup>Vikulova M.A., <sup>1</sup>Kovaleva D.S., <sup>1</sup>Tretyachenko E.V., <sup>1</sup>Krugova E.Y.,  
<sup>1</sup>Gorokhovskiy A.V., <sup>2</sup>Saunina S.I.

<sup>1</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: vikulovama@yandex.ru;

<sup>2</sup>Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, e-mail: sauninasi@mail.ru

A method which provides modification of the layered potassium polytitanate (PPT) structure by treatment in aqueous solutions of di- and trivalent metals sulfate mixtures was described. Structure of new nanocomposite powders was studied by XRD methods. It was shown that the obtained products had amorphous character similar to the parent PPT; a presence of some wide reflections took place due to formation of layered double hydroxides (LDH) crystalline nanoparticles with a size of about 20 nm. Sorption capacity of modified potassium polytitanates was investigated using some model dyes such as methylene blue (MB) and methyl orange (MO). It was found that nanocomposite PPT/LDH powders are characterized with high adsorption activity in the case of cationic dye MB; sorption capacity of PPT/Cu/Fe powder was of 19,8 mg/g. Anionic dye MO was adsorbed worse; however, sorption capacity was increased in comparison with the parent PPT potassium polytitanate from 0,02 to 3,0–3,5 mg/g.

**Keywords:** potassium polytitanate, nanocomposits, organic dyes, adsorption

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) известны как анионные глины, или гидроталькиты, – материалы, которые привлекли к себе большое внимание в последние годы. Слоистые двойные гидроксиды (гидроталькитоподобные соединения, анионные глины) представляют собой соединения, состав которых может быть выражен общей формулой



где M(II) – катионы металлов в степени окисления +2 (Mg<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> и др.); M(III) – катионы металлов в степени окисления +3 (Al<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Mn<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+3</sup>, La<sup>+3</sup> и др.); x – мольное соотношение M<sup>2+</sup>/(M<sup>2+</sup>+M<sup>3+</sup>), которое может лежать в интервале 0,2–0,33; A<sup>n-</sup> – анион. В результате,

использование различных металлов, мольных соотношений M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>, а также типа межслоевых анионов позволяет получать разнообразные изоструктурные материалы с регулируемыми в широком диапазоне физико-химическими свойствами [2–5].

СДГ имеют анионообменную способность и могут захватывать органические и неорганические анионы, что делает их практически уникальными неорганическими материалами. Они нашли свое потенциальное применение в области катализа, ионообменной адсорбции, фармацевтике, фотохимии и электрохимии. Это связано с широким спектром возможных составов и универсальных способов получения как непрокаленного, так и обожженного СДГ [3, 5, 6].

Полилитанаты калия (ПТК) представляют обширный класс соединений, имеющих слоистую структуру, которая сформирована из трех- и четырехчленных блоков спаренных титанкислородных октаэдров. За счет большого межслойного расстояния (до 2 нм) ионообменная емкость ПТК значительно выше, чем у других производных оксида титана, имеющих слоистую структуру [7]. Это позволяет варьировать содержание переходного металла в составе интеркалированного полилитаната калия в пределах от долей процента до 20–25%. В результате появляется возможность синтезировать полилитанаты калия с высоким и регулируемым содержанием переходного металла [1].

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является получение новых нанокomпозиционных материалов на основе полилитаната калия, модифицированного двойными слоистыми гидроксидами и изучение их структуры и сорбционных свойств.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для модификации полилитаната калия слоистыми двойными гидроксидами использованы пастообразный базовый полилитанат калия с содержанием влаги 61,55%, предоставленный ПО «Нанокomпозит», и сульфаты двух- и трехвалентных металлов ( $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).

Для синтеза нанокomпозитных порошков к 50 г пасты ПТК добавляли 400 мл дистиллированной воды и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Не прекращая процесса перемешивания, к полученной суспензии при постоянной скорости прикапывания 2–3 мл/мин приливали 1 М раствор, содержащий смесь солей двух- и трехвалентных металлов с соотношением  $Me^{2+}:Me^{3+} = 2:1 = 0,66:0,33$ . Для обеспечения оптимальных условий формирования СДГ, в соответствии с рекомендациями работ

[2–5], в процессе синтеза значение водородного показателя поддерживалось на уровне  $pH = 10–11$ , путем добавления 3 М раствора КОН. Полученную дисперсию перемешивали в течение 4 часов, затем дважды промывали дистиллированной водой и сушили при температуре  $t = 45^\circ C$ . Высушенный продукт измельчали с помощью агатовой ступки до порошкообразного состояния. Массовое соотношение ПТК: $Me^{2+}/Me^{3+}$  в полученных композитах составило 1:1. Согласно результатам наших предыдущих исследований [1], данная методика позволяет синтезировать нанокomпозитные материалы, представляющие собой чешуйки полилитаната калия, часть поверхности которых частично декорирована наночастицами слоистых двойных гидроксидов.

Структура и фазовый состав полученных гетероструктурных материалов исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра «Thermo Scientific ARL X'TRA».

При изучении сорбционной способности ПТК/ $Me^{2+}/Me^{3+}$  в качестве модельных красителей использованы метиленовый синий (катионный краситель, МС) с начальной концентрацией 20 мг/л и метиловый оранжевый (анионный краситель, МО) – 10 мг/л. Для оценки сорбционной способности к 100 мл водной суспензии, содержащей 0,2 г исследуемого нанопорошка, добавляли 100 мл раствора модельного красителя и выдерживали в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Через каждый час из раствора отбирали пробу объемом 5 мл и, с помощью лабораторной центрифуги «PrO-Analytical», дважды центрифугировали по 15 мин со скоростью 4000 об/мин для отделения взвешенных частиц нанокomпозита. После этого спектрофотометрическим методом, с использованием спектрофотометра «Thermo Scientific Evolution 300», определяли остаточное содержание красителя в растворе.

Сорбционную емкость рассчитывали по формуле

$$q_0 = \frac{(C_{нач} - C_{кон}) \cdot V}{m},$$

где  $C_{нач}$  и  $C_{кон}$  – концентрация красителя в растворе до и после адсорбции на ПТК/СДГ, мг/л;  $V$  – объем раствора красителя, л;  $m$  – масса ПТК/СДГ, г.

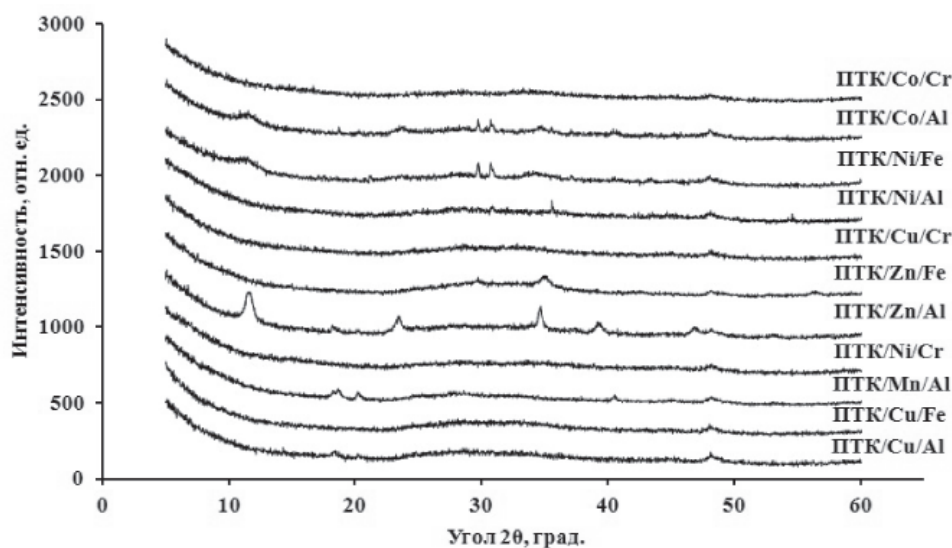


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы систем ПТК/СДГ

**Таблица 1**  
Сорбционная емкость ПТК/СДГ по отношению к различным типам красителей

Система	$q_0$ , мг/г	
	МС	МО
ПТК/Co/Al	19	3
ПТК/Co/Cr	18,7	1,45
ПТК/Cu/Al	18	0,7
ПТК/Cu/Fe	19,78	0,03
ПТК/Cu/Cr	18,5	0,5
ПТК/Mn/Al	18,98	1,25
ПТК/Ni/Al	17,5	3,5
ПТК/Ni/Fe	17,36	0,83
ПТК/Ni/Cr	18,74	3,39
ПТК/Zn/Al	18	0,1
ПТК/Zn/Fe	18,32	0,96

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты рентгеновского фазового анализа показали, что структура полититаната калия в результате модификации слоистыми двойными гидроксидами практически не изменяется и, как и исходный ПТК [7], имеет рентгеноаморфный характер (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах только в ряде случаев появляются слабые рефлекции с высоким значением полуширины, свидетельствующие о возможности формирования кристаллических частиц СДГ размером не более 10–20 нм.

Результаты изучения сорбционной емкости синтезированных нанокмозитов представлены в табл. 1 и на рис. 2–3.

Полученные результаты показывают, что все нанокмозитные порошки системы ПТК/СДГ характеризуются высокой сорбционной емкостью (17,4–19,8 мг/г) по отношению к метиленовому синему. При этом лучше всего краситель сорбируется на порошке системы ПТК/Cu/Fe, а хуже всего – на ПТК/Ni/Fe.

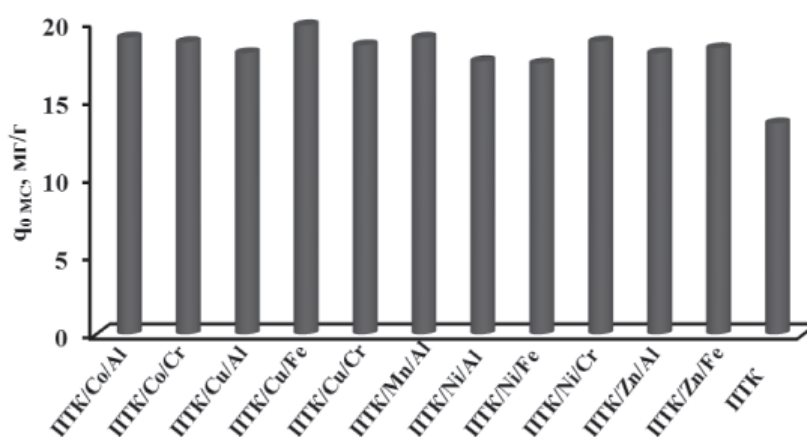


Рис. 2. Сорбционная емкость систем ПТК/СДГ по отношению к МС ( $C_{исх.} = 20$  мг/л)

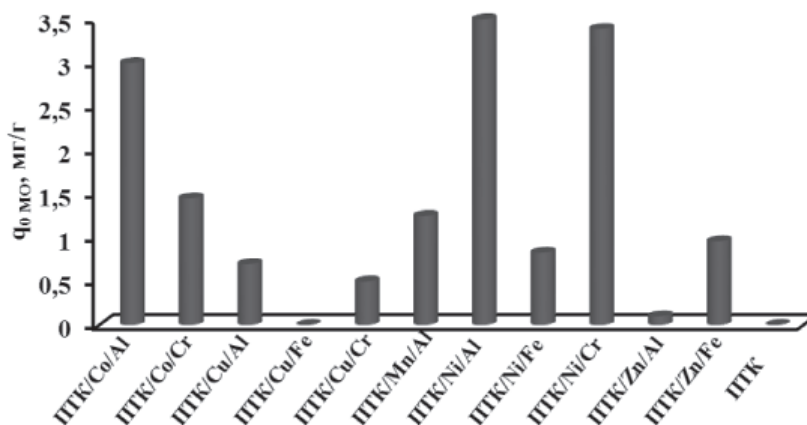


Рис. 3. Сорбционная емкость систем ПТК/СДГ по отношению к МО ( $C_{исх.} = 10$  мг/л)

Несмотря на то, что, по сравнению с МС, метиловый оранжевый гораздо хуже сорбируется на базовом ПТК ( $q_0 = 0,02$  мг/г), модифицирование ПТК в растворах, формирующих на его поверхности частицы СДГ, позволяет существенно увеличить его сорбционную емкость. Максимальное (на 2 порядка) увеличение сорбционной емкости (до 3,0–3,5 мг/г) наблюдается в системах ПТК/Ni/Al, ПТК/Ni/Cr, ПТК/Co/Al.

### Заключение

Таким образом, исследование сорбционных свойств нанокompозитных материалов, полученных путем модифицирования слоистых частиц полититаната калия в водных растворах позволяющих формировать на их поверхности наночастицы слоистых двойных гидроксидов, показало, что все синтезированные системы состава ПТК/СДГ лучше сорбируют метиловый синий, относящийся к основному типу красителей. Это объясняется тем, что поверхность частиц нанокompозита после модифицирования по-прежнему представлена полианионными слоями ПТК. Однако декорирование поверхности ПТК наночастицами СДГ позволяет существенно увеличить их сорбционную способность по отношению к кислотным красителям (метиловый оранжевый), что имеет большое значение для использования полученных нанокompозитов в составе фотоэлектронных преобразователей в качестве полупроводниковых материалов, сенсibilизированных различными органическими красителями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда (проект № 15-13-00089).*

### Список литературы

1. Третьяченко Е.В. Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 1.
2. Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J. Basic properties of  $Mg_{2+} 1-xAl_{3+} x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – Vol. 34, № 4. – P. 883–892.
3. He J. Preparation of layered double hydroxides // *Layered double hydroxides*, 2006. – Vol. 119. – P. 89–119.
4. Khan A. I., O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12, № 11. – P. 3191–3198.
5. Li F., Duan X. Applications of layered double hydroxides // *Layered double hydroxides*, 2006. – Vol. 119. – P. 193–223.
6. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29, № 26. – P. 5201–5207.
7. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio // *Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91, № 9. – P. 3058–3065.

### References

1. Tret'yachenko E.V., Smirnova O.A., Nikityuk T.V., Vikulova M.A., Kovaleva, D.S. *Bashkirskij himicheskij zhurnal – Bashkir Chemistry Journal*, 2012, Vol. 19, no. 1, pp. 38–41.
2. Constantino V.R.L., Pinnavaia, T.J. *Inorganic Chemistry*, 1995, Vol. 34, no. 4, pp. 883–892.
3. He J. *Layered double hydroxides*, 2006, Vol. 119, pp. 89–119.
4. Khan A.I., O'Hare D. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, Vol. 12, no. 11, pp. 3191–3198.
5. Li F., Duan X. *Layered double hydroxides*, 2006. Vol. 119, pp. 193–223.
6. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. *Inorganic Chemistry*, 1990, Vol. 29, no. 26, pp. 5201–5207.
7. Sanchez-Monjaras T. *Am. Ceram. Soc.*, 2008, Vol. 91, no 9, pp. 3058–3065.