

СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НА КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© О. Ю. Синельщикова, Т. П. Масленникова, Н. В. Беспрозванных, Э. Н. Гатина

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

E-mail: sinelshikova@mail.ru, maslennikova.tp@iscras.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2018 г.

После доработки 25 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Представлены результаты исследования взаимодействия водного раствора нитрата стронция с калий-титанатными наночастицами различной морфологии, полученными гидротермальным методом. Сравнительный анализ показал преимущество нанотрубок в качестве сорбентов перед нанослоями и нанопроволоками. Как видно из эксперимента, проведенного на нанотрубках, содержащих алюминий, количество сорбированного из раствора стронция растет при увеличении температуры: при 50°C поглощение трубчатой матрицей составило $\sim 0.76 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$, а при 80°C — $\sim 2.02 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$ соответственно. Лучшими сорбционными характеристиками обладали образцы нанотрубок, допированные магнием. После 5 ч выдержки в растворе при 80°C содержание в них стронция составило $\sim 3.65 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$. Полученные результаты показывают перспективность использования калий-титанатных наночастиц для извлечения стронция из водных растворов.

Ключевые слова: титанаты калия; наночастицы; морфология; гидротермальный синтез; сорбция ионов стронция

DOI: 10.1134/S004446181904011X

Удаление тяжелых металлов из водных растворов, полученных вследствие переработки отработавшего ядерного топлива и таких промышленных процессов, как производство текстильных изделий, бумаги, красок, батарей и т. д., является актуальной проблемой [1]. В течение последних двух десятилетий многочисленные исследования показали некоторые перспективы использования слоистых титанатов щелочных металлов в качестве ионообменников для извлечения и перевода в твердую фракцию радиоактивных отходов, а также для разделения некоторых катионов [2]. В частности, титанаты калия проявляют интенсивные адсорбционные свойства по отношению к ионам Sr^{2+} [3], Hg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} [2, 4, 5], Pb^{2+} и Ni^{2+} [6]. В работе [7] было установлено, что при замене ионов K^+ в тетраитанате калия ($\text{K}_2\text{T}_4\text{O}_9$) на протоны получается диоксид гидроксида титана ($\text{H}_2\text{T}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Данное соединение имеет большую ионообменную емкость по отношению к ионам щелочных, щелочноземельных и двухвалентных переходных металлов.

Таким образом, имеющиеся данные по изучению слоистых титанатов щелочных металлов позволяют предположить их высокую эффективность в качестве адсорбентов. Преимуществом вышеуказанных соединений является отсутствие опасности вторичного загрязнения — адсорбированные катионы, встраиваясь в межслоевое пространство, изменяют его конфигурацию, что препятствует их высвобождению [8]. Это свойство титанатов особенно ценно при выделении из загрязненных растворов радионуклидов, что позволяет получать порошки, удобные для длительного хранения, переработки или захоронения.

Целью данной работы являлся гидротермальный синтез наночастиц на основе полититанатов калия $\text{K}_2\text{T}_n\text{O}_{2n+1}$, допированных ионами различной валентности, и исследование влияния их состава и морфологии на сорбционные характеристики по отношению к ионам Sr^{2+} .

Экспериментальная часть

Синтез калий-титанатных наночастиц $K_2Ti_nO_{2n+1}$, допированных ионами алюминия, железа, хрома, никеля и магния, осуществляли следующим образом. Для получения исходных смесей проводили совместное осаждение гидроксидов с помощью NH_4OH из водных растворов титанилхлорида ($TiOCl_2$) и солей допирующих элементов — $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Для получения $TiOCl_2$ $TiCl_4$ растворяли в охлажденной дистиллированной воде, при этом соотношение хлорида титана и воды составляло 1:5 по объему. Содержание оксида титана в полученном растворе контролировали при помощи весового анализа. Соотношения солей выбирали таким образом, чтобы содержание допирующего компонента составляло 5 мол% в пересчете на соответствующие оксиды. Осаждение проводили при $pH \sim 9$, после чего получившиеся осадки тщательно промывали от растворимых примесей дистиллированной водой до достижения отрицательной реакции на ионы хлора. Перед гидротермальной обработкой полученные исходные смеси высушивали при $T = 100^\circ C$ в течение 3 ч и механически измельчали. Гидротермальную обработку образцов проводили в интервале температур $170-180^\circ C$ в 10 М растворе KOH в течение 24 ч. Соотношение воздушно-сухого порошка и щелочного раствора составляло 1 г на 10 мл раствора, объем полученной суспензии выбирался таким образом, чтобы степень заполнения автоклавов была равна 80% внутреннего объема. Для синтеза были использованы автоклавы с тефлоновыми вкладышами. После гидротермальной обработки образцы промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции, после чего полученные порошки просушивали при температуре $100^\circ C$.

Для осуществления сорбции ионов стронция навеску исследуемых наночастиц в количестве 0.1 г заливали 10 мл 0.1 М раствора $Sr(NO_3)_2$, после чего помещали в термостат и выдерживали при температуре 50 или $80^\circ C$ от 1 до 5 ч. После выдержки при заданной температуре раствор отделяли от нанотрубок фильтрацией через двойной бумажный фильтр «синяя лента» с четырехкратным промыванием дистиллированной водой. Содержание стронция в полученных сливах определяли весовым методом [9], для чего его осаждали в виде карбоната добавлением 0.1 М раствора $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии аммиака. Осадок переносился на беззольный фильтр и прокаливался при $T = 1000^\circ C$ до достижения постоянной массы для определения содержания SrO .

Фазовый состав образцов на различных стадиях синтеза определяли по порошковым рентгеновским дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение). Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программы DifWin 4.0 и базы данных ICDD PDF-2. Форму и размеры наночастиц фиксировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEOL-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ (длина волны 0.025 \AA), одновременно определяли элементный состав (приставка Oxford Instruments INCA для энергодисперсионного микрорентгено-спектрального анализа). Для определения удельной поверхности использовали метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, газовый анализатор Quantochrome, Nova-1200e). Эффективный диаметр агломератов и ζ -потенциал полученных наночастиц определяли в водной суспензии с помощью метода динамического светорассеяния (NanoBrook 90 Plus

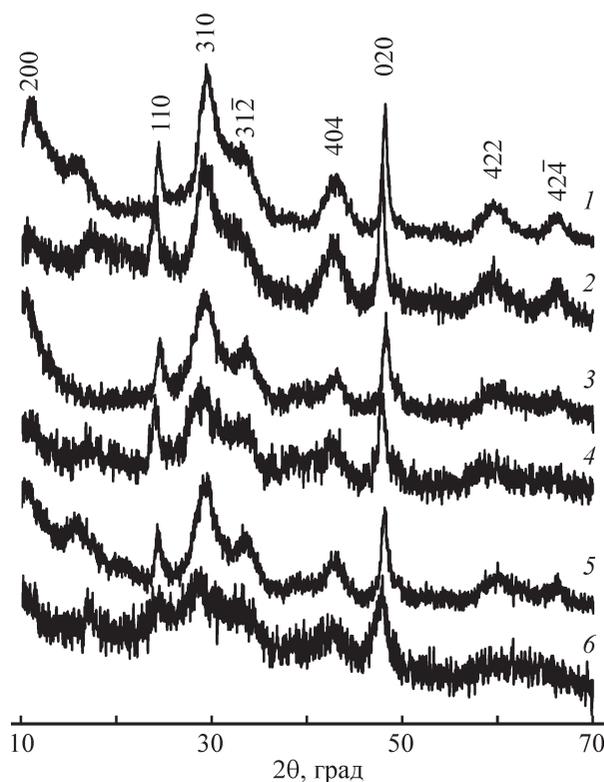


Рис. 1. Дифрактограммы наночастиц, полученных гидротермальной обработкой исходных смесей состава $0.95 TiO_2:0.05 MeO (Me_2O_3)$ в 10 М растворе KOH в течение 24 ч (1, 3, 5), а также продуктов их взаимодействия с 0.1 М раствором $Sr(NO_3)_2$ в течение 5 ч (2, 4, 6), где $Me = Al$ (1, 2), Fe (3, 4), Cr (5, 6).

Индексы hkl указаны по данным [11].

Zeta), перед измерением порошки диспергировали в воде ультразвуком в течение 40 мин.

Обсуждение результатов

В гидротермальных условиях из осажденных гидроксидов в зависимости от состава кристаллизуются нанотрубки, наноленты или нанопроволоки (см. таблицу; рис. 1, 2). Результаты микрозондового анализа (EDX) [10] подтвердили равномерное распределение допирующих элементов в полученных наночастицах, что, по нашему мнению, свидетельствует об изоморфном вхождении их в состав титан-кислородных слоев.

Все исследованные составы с водой образуют суспензии микродисперсных агрегатов с модулем ζ -по-

тенциала, меньшим или равным 30 мВ (см. таблицу), что позволяет отнести их к системам, в которых происходит быстрая седиментация, облегчающая отделение сорбента от взаимодействующего раствора, при этом, несмотря на достаточно сильную агломерацию наночастиц, а также независимо от их морфологии полученные образцы обладают высокими значениями удельной поверхности. Как видно из рис. 3, распределение размеров агломератов по данным динамического светорассеяния имеет для нанотрубок и нанопроволок бимодальный характер, что свидетельствует о сильной анизотропии их размеров.

Из кинетических зависимостей сорбции ионов Sr^{2+} (рис. 4) видно, что поглощение на нанотрубках, содержащих алюминий, при 50°C (кривая 1) происходит в основном в первые 2 ч контакта с раствором,

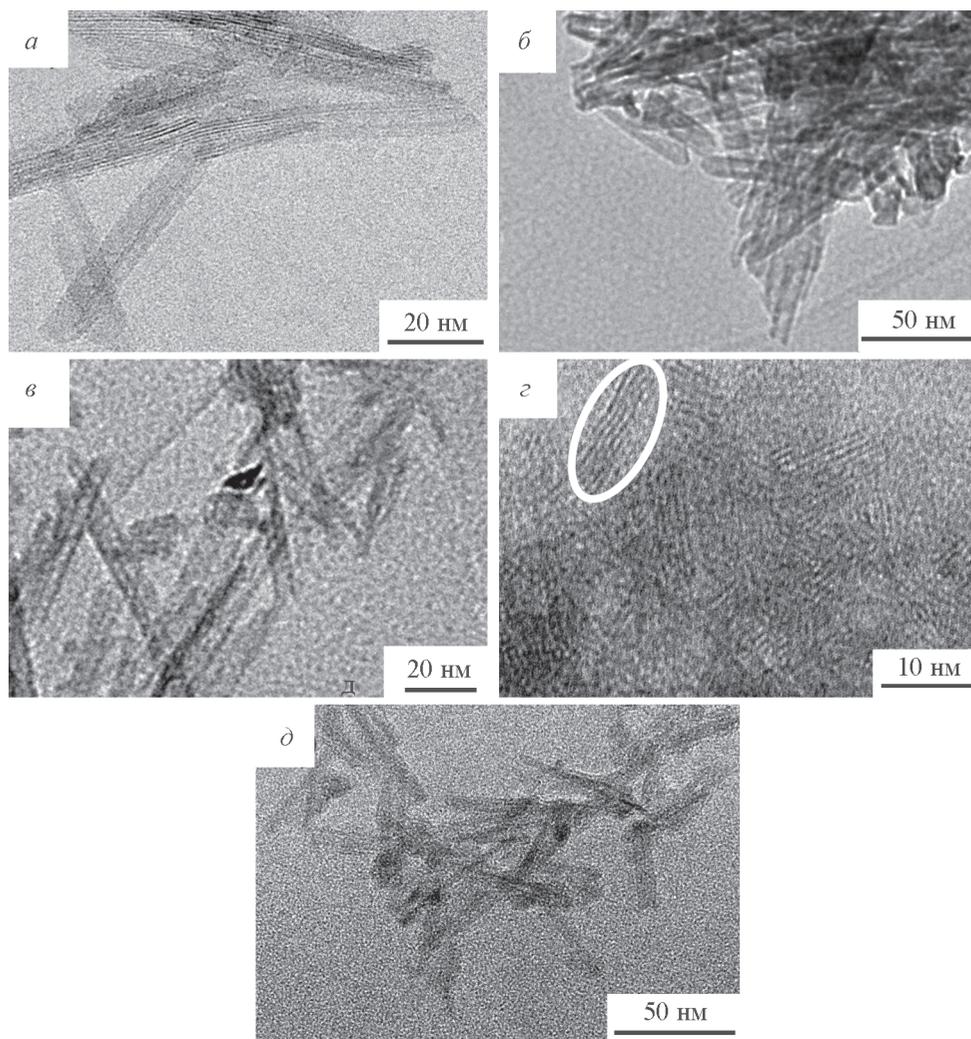


Рис. 2. Микрофотографии калий-титанатных наночастиц, полученных гидротермальной обработкой осадков состава $0.95 \text{TiO}_2:0.05 \text{MeO}$ (Me_2O_3), где $\text{Me} = \text{Ni}$ (а), Mg (б), Al (в), Cr (з), Fe (д).

На рисунке, з эллипсом обозначен отдельный нанолент в агломерате.

Геометрические размеры и текстурные характеристики наночастиц, полученных гидротермальную обработкой осадка состава $0.95 \text{ TiO}_2:0.05 \text{ MeO}$ (Me_2O_3), в зависимости от типа допирующего элемента

Долирующий элемент	Морфология	Длина, нм	Внешний диаметр (толщина)/внутренний диаметр, нм	Средний эффективный диаметр агломератов, нм	ζ -Потенциал, мВ	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Ni	Нанотрубки	60–130	7–10/2–2.5	635	–27	301
Mg	»	45–100	8–10/3–3.5	617	–29	294
Al	»	40–100	5–6/1.5–1.7	672	–30	220
Cr	Нанолисты	6–14	3–4	841	–30	266
Fe	Нанопроволоки	15–60	4–5	1149	–23	286

после чего устанавливается равновесие, соответствующее значению $0.76 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{г}^{-1}$. При повышении температуры до 80°C (кривая 2) количество стронция, сорбированного на данных нанотрубках, увеличивается и составляет после 5 ч выдержки в растворе $\sim 2.02 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{г}^{-1}$.

Максимальное извлечение ионов Sr^{2+} из раствора демонстрирует Mg-содержащий образец ($\sim 3.65 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{г}^{-1}$), что соответствует практически полному замещению ионов калия на стронций в рассматриваемых наночастицах, если принять состав нанотрубок близким к тетратитанату калия ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$). Результаты взаимодействия нанотрубок, содержащих

никель, с раствором $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ не приводятся в связи с тем, что разделить нанотрубки и раствор методом фильтрации не удалось. Изменение морфологии полученных наночастиц влияет на характер кривых сорбции. Нанопроволоки, полученные при допировании наночастиц железом, сорбировали меньшее количество ионов стронция, чем нанотрубки (рис. 4, кривая 4). А агломераты нанолистов, синтезированные из осадков, содержащих хром, реагируют с раствором $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ постепенно, вероятно, данный эффект связан с более сильной агломерацией нанопроволок и слоев (см. таблицу). Практически все исследуемые образцы в изученном временном интервале не достигают насыщения.

На основании результатов РФА, полученных после взаимодействия наночастиц с раствором $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,

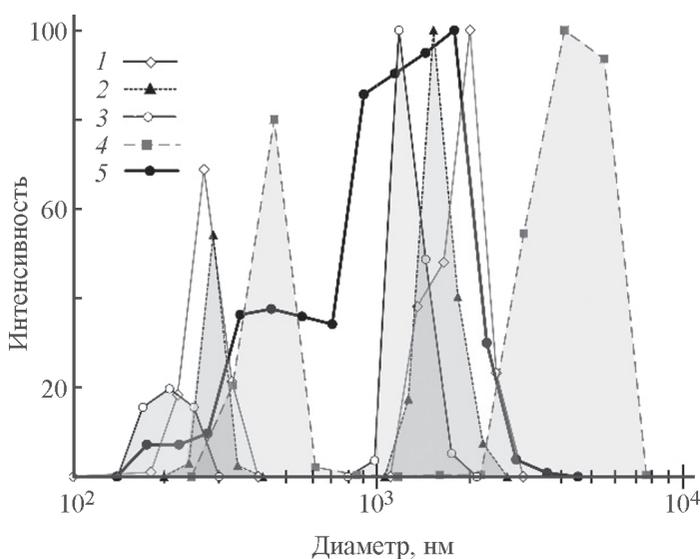


Рис. 3. Распределение размеров агломератов наночастиц, содержащих Al (1), Ni (2), Mg (3), Fe (4), Cr (5), по данным динамического светорассеяния.

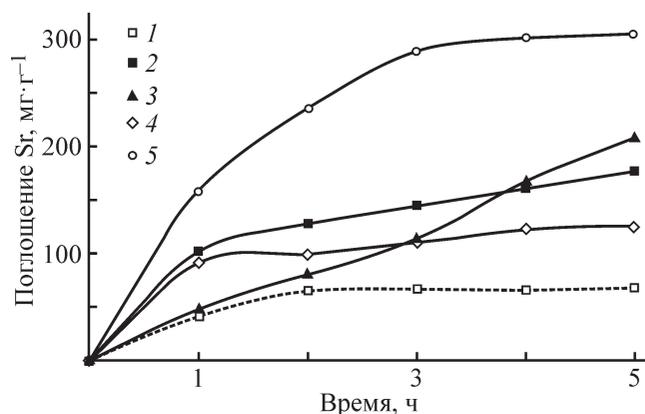


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов Sr^{2+} из раствора калий-титанатными наночастицами, допированными Al (1, 2), Cr (3), Fe (4), Mg (5) при температуре 80 (2–5) и 50°C (1).

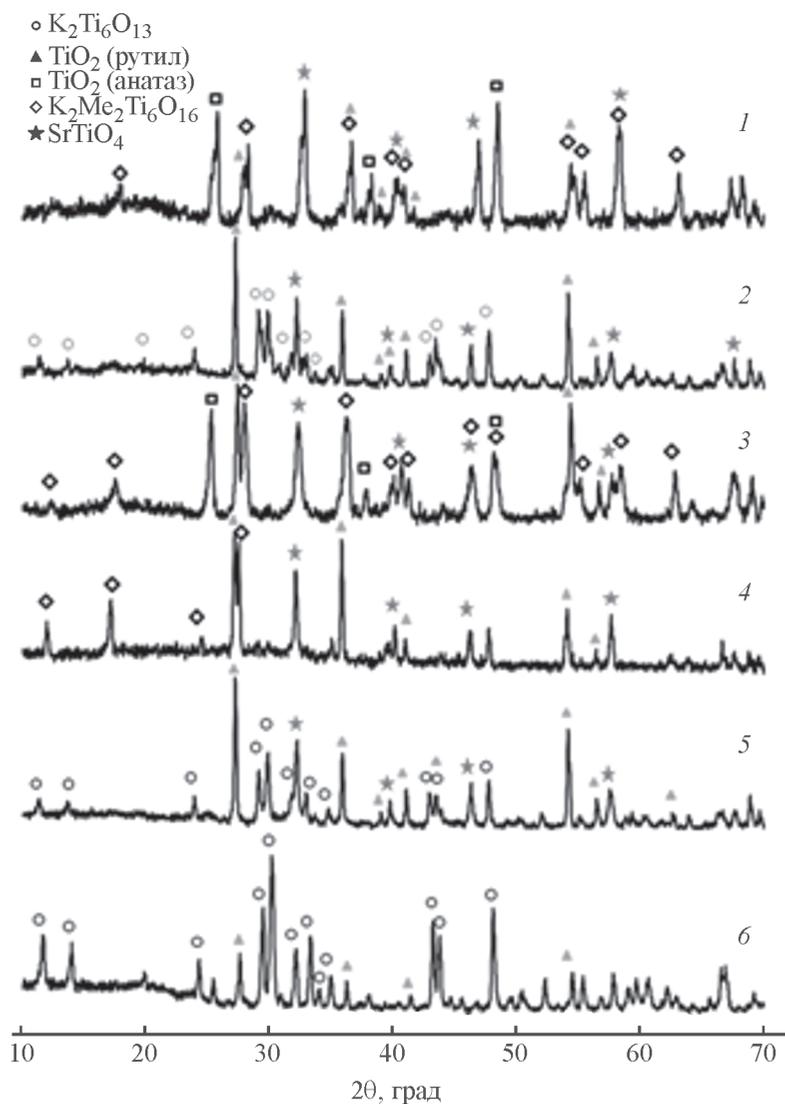


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы титанатных наночастиц, полученных гидротермальной обработкой осадков состава $0.95 \text{ TiO}_2:0.05 \text{ MeO}$ (Me_2O_3), где $\text{Me} = \text{Ni}$ (1), Mg (2), Cr (3), Fe (4), Al (5), после проведения эксперимента по сорбции ионов стронция (80°C , 4 ч) и прокаливанию при температуре 950°C .

6 — прокаленные образцы нанотрубок, содержащие Al , до проведения сорбции.

можно сделать вывод, что с увеличением длительности взаимодействия постепенно происходит разрушение исходной кристаллической структуры наночастиц, сформированной на стадии синтеза. Это выражается в уменьшении интенсивности рефлексов на дифрактограммах (рис. 1, кривые 2, 4, 6), что особенно заметно на образцах с нанолитами, изначально имеющих наименьшие размеры и характеризующихся большей аморфизацией.

Замещение калия на стронций подтверждается данными рентгенофазового анализа образцов, на которых проводилась сорбция, после прокаливании их при температуре 950°C (рис. 5). Во всех образцах после сорбции в течение 4 ч помимо гексатитаната

калия, основной фазы, кристаллизующейся при прокаливании наночастиц, отмечаются рефлексы, соответствующие метатитанату стронция (SrTiO_3). Кроме того, значительно увеличивается содержание (TiO_2) в формах как рутила, так и анатаза (кривые 1, 3), а в спеклах, полученных из наночастиц, содержащих Fe и Cr , вместо гексатитаната калия кристаллизуются голландитовые фазы ($\text{K}_2\text{Me}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) (кривые 3, 4).

Выводы

Синтезированные в гидротермальных условиях калий-титанатные наночастицы являются перспективными сорбентами водорастворимых соединений ме-

таллов, сорбционная емкость которых сильно зависит от состава и морфологии. Проведенные испытания по сорбции ионов стронция из водного раствора 0.1 М Sr(NO₃)₂ на синтезированных калий-титанатных наночастицах показали более высокую сорбционную способность нанотрубок по сравнению с агрегатами нанопроволок и нанослоев. Максимальное извлечение ионов стронция из раствора продемонстрировал Mg-содержащий образец: при 80°C ~3.65·10⁻³ моль·г⁻¹. На примере нанотрубок, допированных алюминием, показано, что повышение температуры взаимодействия сорбента с раствором увеличивает количество сорбированного стронция с 0.76·10⁻³ при 50°C до ~2.02·10⁻³ моль·г⁻¹ при 80°C.

Благодарности

Авторы благодарят Е. Ю. Бразовскую и А. М. Николаева за помощь в исследовании текстурных характеристик образцов (ИХС РАН), а также Д. А. Кириленко за данные ПЭМ, полученные с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018) (ФТИ РАН).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2016-2018 годы (тема № 0097-2015-0018) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60201 мол_а_дк).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Синельщикова Ольга Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0207-8429>

Масленникова Татьяна Петровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0872-7592>

Беспозванных Надежда Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9459-8960>

Гатина Эльмира Надыревна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9294-4428>

Список литературы

- [1] Agilar-Gonzalez M. A., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. // Bull. Soc. Esp. Ceram. V. 2008. V. 47. N 1. P. 29–34.
- [2] Mishra S. P., Upadhyaya S. // J. Radioanalit. Nucl. Chem. 1995. V. 189. N 2. P. 247–256.
- [3] Mishra S. P., Srinivasu N. // Radiochim. Acta. 1993. V. 61. N 1. P. 47–52.
- [4] Mishra S. P., Singh V. K., Tiwari D. // Appl. Rad. Isot. 1998. V. 49. N 12. P. 1467–1475.
- [5] Magalhaes N. L., Nunes L. M., Gouveia de Souza A., Fernandes de Farias R. // J. Alloys Compd. 2001. V. 319. N 1–2. P. 94–99.
- [6] Aguilar-González M. A., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 174. P. 105–113.
- [7] Jung K. T., Shul Y. G., Moon J. K., Oh W. J. // IAEA-ECDOC-947. International Atomic Energy Agency (IAEA) Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents. Final report of a co-ordinated research programme, 1997. P. 163–182.
- [8] Dean J. G., Bosqui F. L., Lanouette K. H. // Environ. Sci. Technol. 1972. V. 6. N 6. P. 518–522.
- [9] Полуэктов В. Т., Мищенко В. Т., Кононенко Л. И., Бельтюкова С. В. Аналитическая химия стронция. М.: Наука, 1978. 223 с.
- [10] Синельщикова О.Ю., Масленникова Т. П., Беспозванных Н. В., Гатина Э. Н., Власов Е. А. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 394–399 [Sinell'shchikova O. Yu., Maslennikova T. P., Bespozvannykh N. V., Gatina E. N., Vlasov E. A. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. N 4. P. 329–332].
- [11] Zhang J., Wang Y., Yang J., Chen J., Zhanget Z. // Mater. Lett. 2006. V. 60. N 24. P.3015–3017.