

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ *Cr-MIL-101* ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ

Изучены сорбционные свойства металлоорганического координационного полимера (МКП) на основе терефталата хрома (III) *Cr-MIL-101* по отношению к ионам меди (II). Определено влияние pH среды на заряд извлекаемого иона, а также равновесные параметры сорбции (полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), коэффициент распределения, коэффициент селективности). Показано, что МКП может применяться в процессах сорбционного концентрирования меди (II) из водных растворов в широкой области pH, но наибольшая емкость сорбента наблюдается при pH=8. Данное наблюдение можно объяснить внедрением в крупные полости каркаса металлоорганического полимера смеси полиядерных ионов ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$) и олигомерных молекулярных оксидных кластеров меди. Это предположение подтверждается экспериментально установленным суммарным дробным зарядом извлекаемых частиц, а также данными электронного микроскопического анализа медьсодержащих образцов сорбента. Результаты работы позволяют рассматривать металлокомплексный полимер *Cr-MIL-101* в качестве сорбента-носителя крупных гидролизных форм меди.

Ключевые слова: сорбция, полная статическая обменная емкость, заряд ионов, коэффициент селективности, титриметрический анализ.

Синтез и исследование физико-химических свойств металлоорганических координационных полимеров (МКП) является перспективным направлением развития науки [1], [2]. Особенностью строения полимеров данного типа является макро- и мезопористость каркаса, что предопределяет возможность применения МКП в качестве носителя крупных органических молекул или каталитически активных неорганических соединений.

В частности, полимерный терефталат хрома (III) *Cr-MIL-101* (рис. 1), впервые синтезированный в 2005 году профессором Ж. Фереем [3], относится к мезопористым МКП, кристаллическая решетка которых образует полости размером до 20 Å. Полимерная матрица *Cr-MIL-101* построена из карбоксилатных тримеров $\text{Cr}_3(\text{OOCR})_6$, объединенных между собой при помощи анионов терефталевой кислоты объединяются между собой, образуя «супертетраэдр». Супертетраэдры в свою очередь, объединяясь через вершины металло-центров, образуют открытый каркас с двумя типами мезо-полостей с характерным размером 29 Å и 38 Å. Малые полости образованы 20 супертетраэдрами и через 12 пентагональных окошек диаметром 11 Å соединяются с четырьмя большими и восьмью малыми полостями. Большие полости образованы 28 супертетраэдрами и через 4 гексагональных окошка размером 15 Å соединяются

с четырьмя большими полостями, а через 12 пентагональных окошек с двенадцатью малыми полостями [2].

Мезопористый каркас *Cr-MIL-101* не разрушается при нагревании вплоть до температур 350–375 °С. Большой объем полостей и высокая химическая и термическая стойкость позволяет рассматривать *Cr-MIL-101* как перспективный материал для промышленного применения в качестве катализатора. Обнаружены [2] его люминесцентные свойства, а также способность сорбировать и электростатически связывать полиоксометаллатные анионы типа $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}]^{9-}$ на поверхности металлоорганического каркаса. Кроме того, на примере нитратных растворов доказано, что *Cr-MIL-101* способен вступать в процессы ионного обмена за счет подвижных анионов внешней сферы комплексных узлов [2].

В настоящей работе представлены результаты изучения сорбционных свойств *Cr-MIL-101* по отношению к ионам меди в водных растворах с различным значением pH среды.

Эксперимент осуществляли в статическом режиме при периодическом перемешивании со скоростью 250 об/мин на шейкере фирмы «Экрос» (модель 6410 М) в течение 10 суток в интервале температур от 25 до 30 °С. По достижении равновесия маточный раствор отделяли декантацией с последующей промывкой

сорбента дистиллированной водой. Остаточную концентрацию металлов определяли после объединения маточного раствора с промывными водами, применяя иодометрический метод определения ионов меди. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности исходного и конечного содержания в растворе. Анализ твердой фазы осуществляли методом электронной микроскопии на приборе JEOL JCM-6000 NEO SCOPE.

Для определения равновесных параметров процесса были построены изотермы сорбции,

представленные в координатах молярной концентрации меди в сорбенте (Γ , моль/г) и равновесном растворе (c , моль/г) на рисунке 2. Как видно из приведенных кривых, равновесие сорбции описывается *s*-образными зависимостями, что свидетельствует о неленгмюровском характере извлечения ионов в сорбент.

Подобная картина наблюдается в случае параллельного протекания нескольких конкурирующих процессов, в частности гидролиза или комплексообразования одновременно с сорбцией.

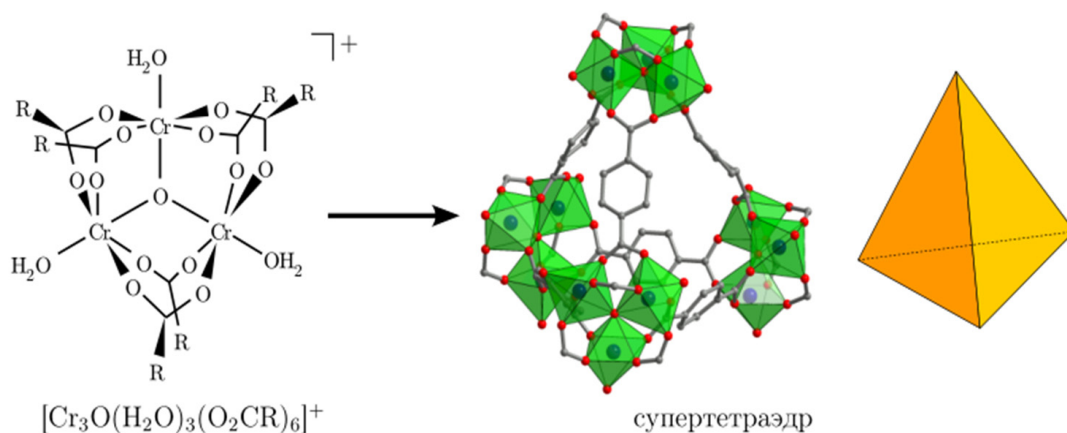


Рисунок 1. Схема образования супертетраэдра из треугольных карбоксилатных фрагментов и терефталевой кислоты в Cr-MIL-101

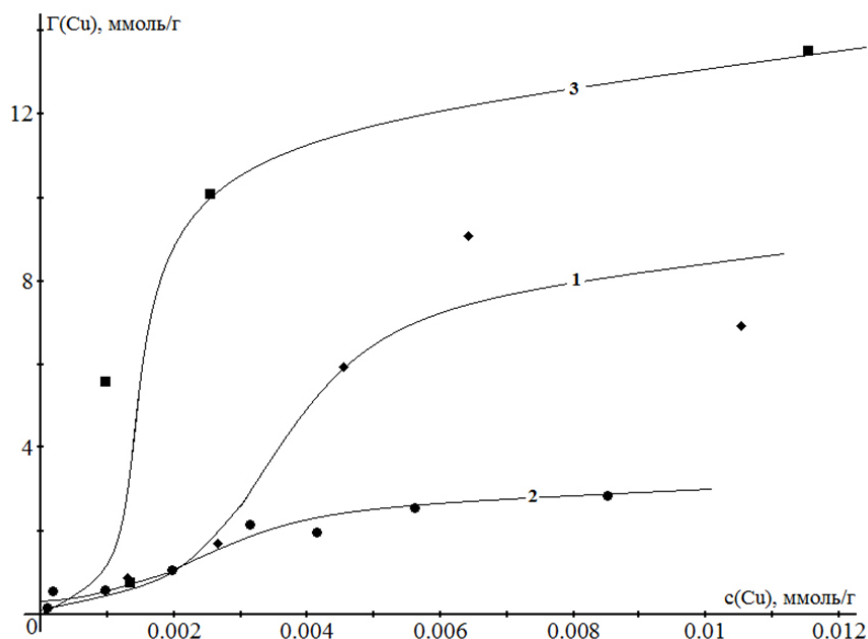


Рисунок 2. Кривые равновесного распределения ионов меди (II) в системе водный раствор Cr-MIL-101– при разных значениях pH=3 (5, 8): 1 – pH=3, 2 – pH=5, 3 – pH=8

Методами графического анализа изотерм были определены такие равновесные параметры, как полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) и коэффициент распределения (K_d). На основании уравнения, подобного уравнению Фрейндлиха (1), по логарифмической зависимости коэффициента распределения (K_d) от равновесной концентрации иона (c) [4] были также определены коэффициент селективности процесса (K_s) и суммарный заряд извлекаемых ионов (n).

Результаты приведены в таблице 1.

Из этих данных следует, что наибольшая емкость сорбента наблюдается при $pH=8$, что, вероятно, объясняется формированием смеси полиядерных ионов ($Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Cu_2(OH)^{3+}$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$ [5]) и олигомерных молекулярных оксидных кластеров меди (рис. 3, [6], [7]), образующихся в процессе гидролиза соединений

меди (II) в водных растворах при концентрациях ионов металла более $1 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л.

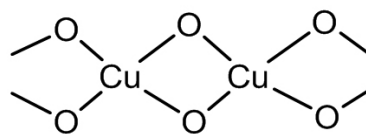


Рисунок 3. Строение плоскостного оксидного кластера меди (II)

Это предположение находит подтверждение в экспериментально установленном суммарном заряде (n) извлекаемых ионов меди, значение которого варьирует от 0 до «+1». Значения коэффициента селективности (K_s), гораздо больше единицы, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента по отношению к извлекаемым формам меди в широкой области pH .

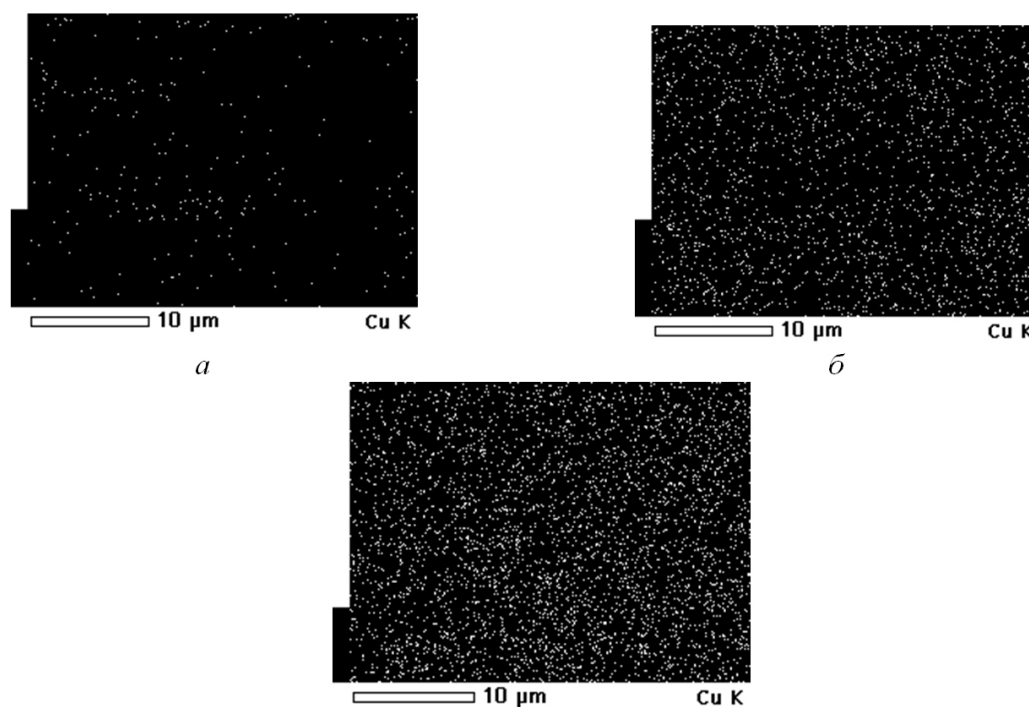


Рисунок 4. Данные электронной микроскопии образцов холостого сорбента Cr-MIL-101 и медьсодержащих образцов, полученных в результате сорбции из растворов с различным значением pH :
а – холостой образец Cr-MIL-101, б – медьсодержащий образец, $pH=3$, в – медьсодержащий образец, $pH=5$

Таблица 1. Равновесные параметры процесса сорбции ионов меди (II) МКП Cr-MIL-101

Параметр pH	ПСОЕ, моль/г	K_d	K_s	n
3	8,3	661,9	13,9	0,87
5	3,45	470,8	162,8	0,21
8	16,6	570,2	66,1	0,66

На рисунке 4 приведены данные электронной микроскопии твердой медьсодержащей фазы сорбента. Как видно из приведенных фотографий, с повышением pH среды приповерхностная концентрация ионов меди в фазе сорбента увеличивается, что косвенно доказывает сорбцию полиядерных ионных и молекулярных форм.

Выводы

Таким образом, по результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

– металлокомплексный полимер *Cr-MIL-101* может быть использован в качестве сорбента

в целях сорбционного концентрирования меди из водных растворов в широкой области pH;

– значения PCOE Cr-MIL-101 по ионам меди при pH=8 в 5–8 раз превышают равновесные характеристики органических ионообменников, что определяет целесообразность применения данного МКП в процессах сорбционного концентрирования ионов меди из щелочных сред;

– дробный суммарный заряд извлекаемых гидроксоформ меди, а также высокие значения PCOE свидетельствуют об извлечении в крупные полости металлоорганического каркаса полиядерных ионов и оксидных кластеров меди.
11.09.2015

Список литературы:

1. Дыбцев Д.Н. Закономерности синтеза, строения и свойств пористых металл-органических координационных полимеров и их производных: дисс... д.х.н. Новосибирск, 2013. – 248 с.
2. Коваленко К.А. Соединения включения на основе мезопористого терефталата хрома(III) MIL-101: дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2010. – 141 с.
3. F'erey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // Science. 2005. V. 309, No. 5743. P. 2040–2042.
4. Старобинец Г.П., Седнев М.П. Ионнообмен и сорбция из растворов. Изд-во АН БССР. 1963, С.25.
5. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals With Inorganic Ligands. Part 2: The Cu²⁺, OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ Systems. // Pure Appl. Chem., Vol. 79, No. 5, pp. 895–950, 2007. doi:10.1351/pac200779050895 © 2007 IUPAC International Union Of Pure and Applied Chemistry.
6. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г. и др. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С.113–154.
7. Ануфриенко В.Ф., Яшник С.А., Булгаков Н.Н., Ларина Т.В. и др. Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО. // Физическая химия. 2003. Т. 392, №1. С. 67–71.

Сведения об авторах:

Шерстобитова Татьяна Юрьевна, студент кафедры химии Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13

Строганова Елена Алексеевна, старший преподаватель кафедры химии
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13, тел.: +7 (3532) 34-06-85, e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru

Овечкин Максим Владимирович, старший преподаватель кафедры систем автоматизации производства
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13