

**АКТИВАЦИЯ АДСОРБЦИИ АНИОННОГО КРАСИТЕЛЯ ПОСЛЕ УФ ОБЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ****Н.Е. Вахрушев, И.И. Михаленко, Л.И. Подзорова**

Николай Евгеньевич Вахрушев (ORCID 0009-0000-2143-3831)\*

Лаборатория физикохимии баротермических процессов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, Российская Федерация, 119334

Кафедра физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198

E-mail: vakhrushev@yandex.ru\*

Людмила Ивановна Подзорова

Лаборатория физикохимии баротермических процессов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, Российская Федерация, 119334

Ирина Ивановна Михаленко (ORCID 0000-0002-5406-1015)

Кафедра физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198

E-mail: mikhalenko\_ii@pfur.ru

*Мезопористые ксерогели в виде гидратированных индивидуальных и бинарных оксидов алюминия (А) и циркония (Z) были получены гидролизным золь-гель методом после высушивания при 180 °С гидрогеля, синтезированного из нитрата алюминия и оксихлорида циркония в присутствии поливинилпирролидона. Образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии, РЭМ, РФА, БЭТ/БДХ. Установлено, что ксерогели рентгеноаморфные с частицами иерархической структуры, удельная поверхность в ряду (№ образца, моль.%) составов А (1) < 65AZ (2) < 35AZ (3) < Z (4) возрастает экспоненциально от 21 до 298 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор составляет 4-6 нм, фотоактивный оксигидроксид алюминия ( $\delta_{\text{AlOON}} = 1070 \text{ см}^{-1}$ ) регистрируется только в образцах 1 и 2. Адсорбцию из водного раствора анионного красителя метилоранжа определяли спектрофотометрическим методом в режиме длительной (24 ч) и динамической (10 мин) адсорбции. В обоих случаях адсорбции Гиббса  $\Gamma_m$  (мкмоль/г) увеличивается в ряду образцов 1 < 2 < 3 < 4. Значение  $\Gamma_s$  (мкмоль/м<sup>2</sup>) в том же ряду резко снижается, следовательно, центры адсорбции  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{Zr}^{+4}$  имеют разную активность. Установлено, что только для AZ образцов имеется эффект роста адсорбции после облучения ксерогелей ртутной лампой в течение 10 мин. Кинетические кривые адсорбции на образцах без и с УФ обработкой соответствуют уравнению псевдо-второго порядка двухточечной формы адсорбции для модели адсорбции Ленгмюра. Параметры уравнения  $\Gamma_{\text{max}}$  (емкость монослоя) и  $W_0$  (начальная скорость адсорбции) возрастают в ряду необлученных образцов 1-2-3-4. Эффект УФ активации, как отношение параметров  $\Gamma_{\text{max}}$  и  $W_0$  после и до облучения, увеличивается в последовательности Z < A < 35AZ < 65AZ (для образца 65AZ рост  $\Gamma_{\text{max}}$  и  $W_0$  в 2,4 и 1,8 раза, тогда как константа скорости адсорбции  $k_2$  снижается в десятки раз). Сравнение адсорбции через 24 ч с  $\Gamma_{\text{max}}$  показало линейное уменьшение отношения  $\Gamma_{24}/\Gamma_{\text{max}}$  в ряду необлученных сорбентов А (2,9) > 65AZ (2,2) > 35AZ (1,6) > Z (1,0). Этот результат объяснен индуцированной адсорбцией деформацией каркаса ксерогеля, которая наибольшая у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и отсутствует у  $\text{ZrO}_2$ .*

**Ключевые слова:** ксерогели, оксид алюминия, оксид циркония, поливинилпирролидон, адсорбция, краситель метилоранж, УФ активация, деформация сорбента

**Для цитирования:**

Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Подзорова Л.И. Активация адсорбции анионного красителя после УФ облучения индивидуальных и бинарных ксерогелей оксидов алюминия и циркония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 61–68. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6744.

**For citation:**

Vakhrushev N.E., Mikhaleiko I.I., Podzorova L.I. The activation of anionic dye adsorption after UV irradiation of individual and binary xerogels of aluminum and zirconium oxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 61–68. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6744.

**THE ACTIVATION OF ANIONIC DYE ADSORPTION AFTER UV IRRADIATION OF INDIVIDUAL AND BINARY XEROGELS OF ALUMINUM AND ZIRCONIUM OXIDES**

**N.E. Vakhrushev, I.I. Mikhaleiko, L.I. Podzorova**

Nikolai E. Vakhrushev (ORCID 0009-0000-2143-3831)\*

Laboratory for the Physical Chemistry of Barothermal Processes, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Leninsky ave., 49, Moscow, 119334, Russia

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Peoples Friendship University of Russia, Miklukho-Maklay st., 6, Moscow, 117198, Russia

E-mail: vakhrushev@yandex.ru\*

Ludmila I. Podzorova

Laboratory for the Physical Chemistry of Barothermal Processes, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Leninsky ave., 49, Moscow, 119334, Russia

Irina I. Mikhaleiko (ORCID 0000-0002-5406-1015)

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Peoples Friendship University of Russia, Miklukho-Maklay st., 6, Moscow, 117198, Russia

E-mail: mikhaleiko\_ii@pfur.ru

*Mesoporous xerogels of hydrated individual and binary oxides of aluminum (A) and zirconium (Z) were obtained by hydrolysis sol-gel method after drying at 180 °C of a hydrogel synthesized from aluminum nitrate and zirconium oxychloride in the presence of polyvinylpyrrolidone. The samples were examined by IR spectroscopy, SEM, XRD, BET/BJH. It was found that the xerogels are X-ray amorphous. The particles have a hierarchical structure, the specific surface in a series (number and mol. %) of samples A (1) < 65AZ (2) < 35AZ (3) < Z (4) increases exponentially from 21 to 298 m<sup>2</sup>/g. The pore diameter is 4-6 nm. Photoactive aluminum oxhydroxide ( $\delta_{\text{AlOOH}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$ ) is registered only in samples 1 and 2. Adsorption from an aqueous solution using the example of anionic dye methyl orange was determined by spectrophotometer for long-time (24 h) and dynamic (10 min) regime. In both cases, Gibbs adsorption of  $\Gamma_m$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) increases in a number of samples 1 < 2 < 3 < 4. The value of  $\Gamma_s$  ( $\mu\text{mol/m}^2$ ) in the same series decreases sharply. Therefore, the adsorption centers of  $\text{Al}^{+3}$  and  $\text{Zr}^{+4}$  have different activity. It is shown that only in the case of AZ samples a photo activated adsorption rise after UV irradiation of sorbents with a mercury lamp for 10 min of duration. Kinetic adsorption curves for samples without and with UV treatment correspond to the pseudo-second-order equation with Langmuir-type two-fold adsorption model. The parameters of this equation  $\Gamma_{\text{max}}$  (monolayer capacity) and  $W_0$  (initial adsorption rate) increase in a series of non-irradiated samples 1 < 2 < 3 < 4. The effect of UV activation, as the ratio of  $\Gamma_{\text{max}}$  and  $W_0$  after and before irradiation, augments in the sequence Z < A < 35AZ < 65AZ (for 65AZ sample the growth of  $\Gamma_{\text{max}}$  and  $W_0$  is 2.4 and 1.8 times, while the adsorption rate constant  $k_2$  decreases tenfold). Comparison of adsorption after 24 h with  $\Gamma_{\text{max}}$  showed a linear decrease in the ratio  $\Gamma_{24}/\Gamma_{\text{max}}$  for unirradiated sorbents A (2.9) > 65AZ (2.2) > 35AZ (1.6) > I(1.0). This result is explained by adsorption-induced deformation of the xerogel framework, which is greatest in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and absent in  $\text{ZrO}_2$ .*

**Key words:** xerogels, alumina, zirconia, polyvinylpyrrolidone, adsorption, methyl orange dye, UV activation, sorbent deformation

**ВВЕДЕНИЕ**

Современный уровень организации производства не обеспечивает полной защиты окружающей среды от различных загрязняющих веществ

[1]. Многие отрасли промышленности используют красители для окрашивания своей продукции, а вопрос их удаления из сточных вод остается открытым [2]. Самой большой проблемой, связанной с

попадающими в воду красителями помимо ее эстетического вида, является поглощение и отражение попадающего в воду солнечного света, что препятствует росту бактерий, ограничивая его до уровней, недостаточных для биологического разложения примесей в водоемах [3]. При удалении красителей из сточных вод используются различные методы, такие как адсорбция, коагуляция, предварительное окисление, фотокатализ и мембранное разделение [4].

Адсорбционный способ извлечения из воды вредных органических веществ хорошо зарекомендовал себя, но он ориентирован на широкое использование дешевых углеродных сорбентов [5]. Загрязнители, имеющие заряд, например, анионы красителей и фенолов (фенолят-ионы) могут хорошо удерживаться положительно заряженными центрами поверхности оксидных сорбентов. Среди них можно выделить гидроксиды и оксиды циркония (IV) и алюминия (III), которые являются промежуточными продуктами получения алюмоциркониевой (AZ) керамики.

Золь-гель процесс считается одним из наиболее перспективных методов синтеза оксидов из-за легкодоступных и воспроизводимых характеристик с широкими возможностями регулирования свойств дисперсий путем варьирования условий синтеза [6].

В золь-гель синтезе систем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  сначала образуются первичные частицы  $\text{Zr}(\text{OH})_{8n}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  или  $\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ , которые стремятся коагулировать с уменьшением их избыточной энергии при образовании вторичных частиц [7, 8]. Для снижения коагуляции используют ПАВ-полимеры [9]. Введение полимеров с атомом азота позволяет не только получать высокодисперсные порошки, но и улучшить кислотные свойства поверхности сорбента [10].

Керогели и порошки  $\text{ZrO}_2$  (Z) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (AZ), приготовленные золь-гель методом, эффективны в извлечении как положительно, так и отрицательно заряженных органических и неорганических молекул [11-13], а также в катализе, в том числе и как носители [12, 14-16].

Классическими фотоактивными материалами являются полупроводники  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$ , имеющие значения ширины запрещенной зоны в видимом диапазоне электромагнитного излучения [17]. Исследование фотоактивации Z и AZ ксерогелей в адсорбционной очистке воды изучено мало, однако ее использование может быть эффективно

по следующим причинам. Оксид алюминия является диэлектриком, но его гидратированная форма – оксогидроксид алюминия ( $\text{AlOOH}$ ) с внутримолекулярными гидроксильными группами рассматривается как широкополостный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны в диапазоне 2,4-3,4 эВ в зависимости от модификации [18]. Размер частиц  $\gamma\text{-AlOOH}$  (бемит) влияет на ширину запрещенной зоны [19]. Молекулы воды в гидратированных ксерогелях оксидов и их бинарных систем при УФ активации способны образовывать радикалы  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ , которые играют важную роль в процессе разложения органических молекул красителя [17]. Авторы работы [20] исследовали фотостимулированную деградацию красителя в присутствии наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , синтезированных золь-гель методом. В отличие от диоксида титана, диоксид циркония способен ингибировать кристаллизацию второго компонента, а двойные ксерогели имеют меньший размер частиц и большую гидратированность по сравнению с монокомпонентными порошками [21]. Значение ширины запрещенной зоны системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  значительно меньше, чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6 эВ) и  $\text{ZrO}_2$  (5 эВ), а для негидратированных (прокаленных при 550 °C) AZ порошков данный показатель составляет 4,2 эВ [22]. Введение в решетку диоксида циркония стабилизирующих фазу  $t\text{-ZrO}_2$  малых количеств ионов редкоземельных металлов  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$  повышает фотоактивность  $\text{ZrO}_2$ , включая видимый диапазон света, за счет фотогенерации носителей заряда, что установлено методом ЭПР и подтверждено теоретически для  $\text{Ce}^{+4}\text{-ZrO}_2$  [23]. Эти системы рассматриваются как третье поколение фотоактивных материалов.

Цель работы – определить влияние УФ облучения гидратированных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  на активность в адсорбции из водной среды модельного анионного красителя метилового оранжевого.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь-гель синтез с реакциями гидролиз-конденсации проводился при температуре 25 °C, постоянном pH  $9,7 \pm 0,1$  в варианте обратного осаждения. К водному раствору гидроксида аммония, содержащего 0,1% поливинилпирролидона, добавляли раствор солей алюминия и циркония (исходные вещества  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  марки ч.д.а.) при перемешивании с постоянной скоростью верхнеприводной мешалкой до окончания синтеза длительностью 1ч. Гидрогель подвергли

вакуумной фильтрации с промыванием дистиллированной водой, в конце этиловым спиртом, затем высушивали в сушильном шкафу при 180 °С в течение 2 ч. Навески солей соответствовали указанным в мольных процентах составам  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образец 1), 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –35%  $\text{ZrO}_2$  (образец 2), 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –65%  $\text{ZrO}_2$  (образец 3) и  $\text{ZrO}_2$  (образец 4), обозначенных А, 65AZ, 35AZ и Z.

Порошки ксерогелей исследовались методами ИК- спектроскопии (таблетки с KBr, спектрометр ФСМ 1202 ООО "Инфраспек", отнесение полос по данным [24, 25]), растровой электронной микроскопии (SUPRA 40-30-87), рентгенофазового анализа (дифрактометр Ultima IV) и БЭТ/БДХ (адсорбционно-структурный анализатор TriStar-3000,  $\text{N}_2$ , 77 К).

Адсорбцию красителя определяли методом фотометрии (спектрофотометры Эквюью УФ1200 и ПП-5300ВИ) по снижению оптического поглощения раствора до ( $A_0$ ) и после ( $A$ ) адсорбции с расчетом величины адсорбции Гиббса  $\Gamma = (A_0 - A) \cdot V \cdot (E \cdot m \cdot x)^{-1}$  (1). Масса сорбента  $m$  и объем раствора  $V$  составляли 20 мг и 5 мл, аналитическая полоса поглощения  $\lambda_{\text{max}} = 462$  нм, экстинкция  $E = 18800 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ , начальная концентрация метилоранжа (МО) в растворе  $C_0 = 0,075$  мМ, длительность адсорбции 24 ч, температура адсорбции 25 °С. Определялись также характеристики динамической адсорбции *in situ* по зависимостям  $\Gamma$  от времени в контакте раствора с адсорбентом до 10 мин. Перед опытом проводилось облучение ксерогелей ртутно-кварцевой лампой высокого давления ПРК-2 широкого УФ диапазона с экспозицией 10 мин, находящейся на расстоянии 10 см от порошков. Температура в зоне облучения не поднималась выше 35 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА все образцы были рентгеноаморфные. В ИК спектрах всех образцов (Рис. 1а) присутствуют колебания  $\nu_{\text{OH}} = 3452 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1637 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает гидратированность ксерогелей. Области колебаний гидроксильного покрова (3600–4000  $\text{см}^{-1}$ ) одинаковые для всех образцов. В спектре  $\text{ZrO}_2$  регистрируются колебания  $\delta_{\text{Zr-O-Zr}} = 1050 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Cl}} = 1405 \text{ см}^{-1}$  и отсутствуют колебания  $\nu_{\text{NH}_4^+} = 3150 \text{ см}^{-1}$ , в отличие от спектров остальных ксерогелей. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерны колебания  $\delta_{\text{AlOOH}} = 1070 \text{ см}^{-1}$  с  $\text{KЧ}_{\text{Al}} = 6$ ,  $\nu_{\text{Al-O}} (886 \text{ см}^{-1}, 832 \text{ см}^{-1}, 619 \text{ см}^{-1}, 475 \text{ см}^{-1})$ ,  $\nu_{\text{NO}_3} = 1384 \text{ см}^{-1}$ . В спектре образца 35AZ есть полосы  $\nu_{\text{Zr-O-Zr}} = 1050 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{Al-O}} = 832 \text{ см}^{-1}$ . Спектр образца 65AZ совпадает со спектром  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а полоса

$\delta_{\text{AlOOH}} = 1070 \text{ см}^{-1}$  накладывается на полосу  $\delta_{\text{Zr-O-Zr}} = 1050 \text{ см}^{-1}$ . Итак, по данным ИК- спектроскопии только в ксерогелях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 65 $\text{Al}_2\text{O}_3$ –35%  $\text{ZrO}_2$  присутствует оксогидроксид алюминия  $\text{AlOOH}$ , как возможная фотоактивная фаза.

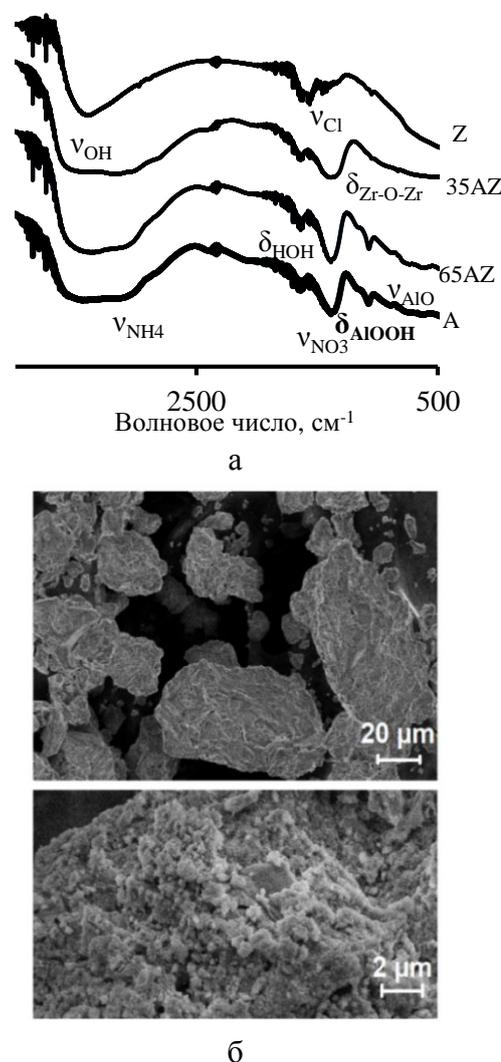


Рис. 1. ИК спектры моно- и бикомпонентных ксерогелей оксидов алюминия и циркония (а) и морфология частиц образца 35AZ (б)

Fig. 1. IR spectra of mono- and bicomponent xerogels of aluminum and zirconium oxides (a) and morphology of the particles for 35AZ sample (b)

Структура ксерогелей представлена иерархией агломератов: на поверхности пластинчатых крупных агрегатов расположены субмикронные сферические агломераты, образованные индивидуальными наноразмерными частицами (рис. 1б). Значения удельной поверхности и объема пор, представленные в табл. 1, возрастают с повышением содержания  $\text{ZrO}_2$ . Видно, что удельная поверхность ксерогеля  $\text{ZrO}_2$  в 15 раз больше  $S_{\text{уд}} \text{Al}_2\text{O}_3$ ,

однако рост адсорбции красителя ( $\Gamma_m$ , мкмоль/г) всего лишь в 1,5 раза. По диаметру пор образцы также отличаются мало. Адсорбция, отнесенная к единице поверхности ( $\Gamma_s$ , мкмоль/м<sup>2</sup>), резко снижается для образцов 2, 3, 4.

Из кинетических кривых адсорбции МО, показанных на рис. 2, видно, что с повышением содержания ZrO<sub>2</sub> адсорбция увеличивается в ряду ксерогелей 1-2-3-4. Для анализа полученных результатов использовалась модель псевдо-второго порядка Хо-Макея [26] – двухточечная форма адсорбции красителя в рамках модели Ленгмюра. Получаемое в рамках данной модели кинетическое уравнение адсорбции (2) и его линейная форма (3)

позволяют определить константу скорости второго порядка  $k_2$ , связанную с начальной скоростью адсорбции  $W^0$  и предельную адсорбцию  $\Gamma_{max}$

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_{max} t}{k_2 \Gamma_{max} t + 1} \quad (2),$$

$$W^0 = k_2 \Gamma_{max}^2 \text{ и } \frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{W^0} + \frac{t}{\Gamma_{max}} \quad (3).$$

Модель псевдо-второго порядка часто используется при анализе кинетики сорбции анионов и катионов и оказывается лучше модели псевдо-первого порядка, например, для системы метиленовой голубой (МГ) и осажденный на уголь золь-гель SiO<sub>2</sub> [27]. В нашем случае адсорбции катионного красителя МГ не наблюдалось.

Таблица 1

Результаты низкотемпературной адсорбции азота ( $T=77$  К) и адсорбции красителя метилоранжа ( $25$  °С, 24 ч) на ксерогелях гидратированных оксидов алюминия и циркония

Table 1. Results of low-temperature adsorption of nitrogen ( $T=77$  K) and adsorption of methyl orange dye ( $25$  °C, 24 h) on xerogels of hydrated alumina and zirconia

№	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор.</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор.</sub> , нм	Γ <sub>МО</sub> мкмоль/г	Γ <sub>МО</sub> нмоль/м <sup>2</sup>
1	100	21,2 ± 0,1	0,034 ± 0,001	4,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	19,3 ± 1,4
2	65	33,5 ± 0,2	0,050 ± 0,001	4,9 ± 0,2	4,9 ± 0,2	14,6 ± 1,1
3	35	171,9 ± 0,4	0,246 ± 0,003	4,4 ± 0,2	5,4 ± 0,3	3,2 ± 0,3
4	0	298,2 ± 1,5	0,483 ± 0,007	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,3	1,9 ± 0,2

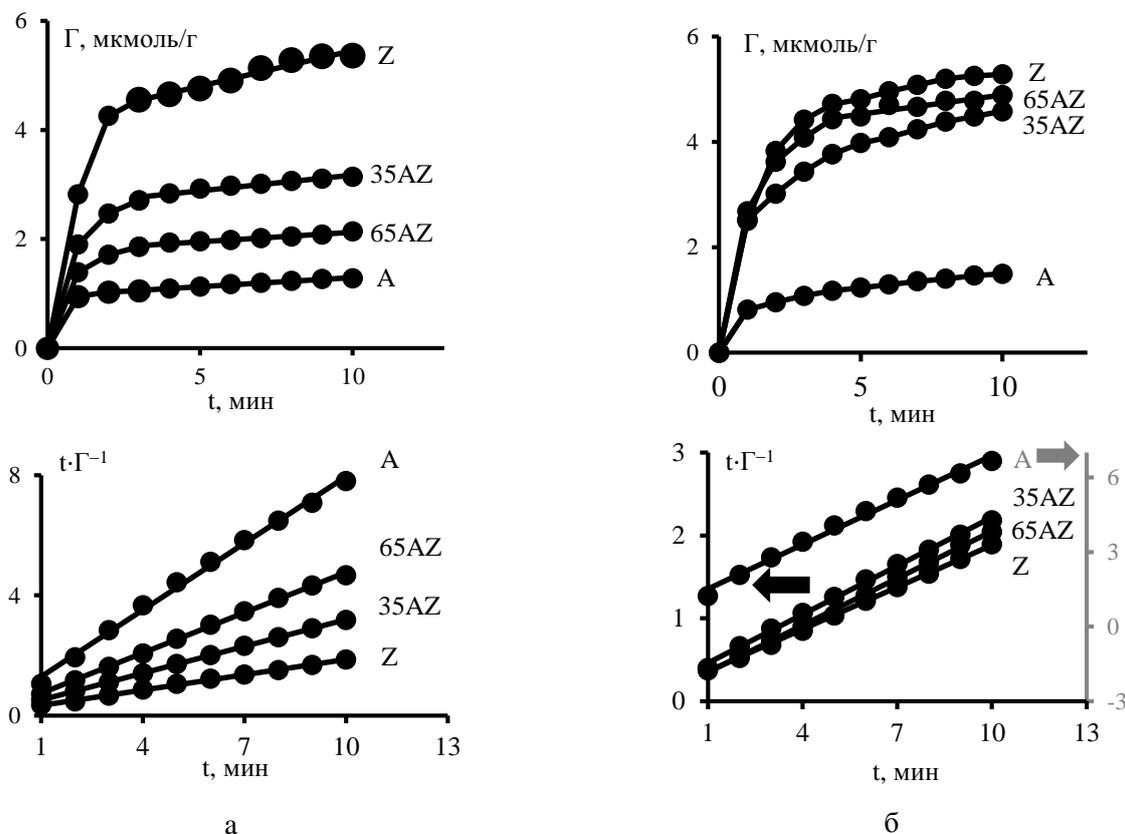


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции метилоранжа и их спрямление в рамках модели псевдо-второго порядка на AZ ксерогелях до (а) и после (б) УФ обработки

Fig. 2. Kinetic curves of methyl orange adsorption on AZ xerogels before (a) and after UV treatment (б) and their straightening within the pseudo-second order model

Кинетические характеристики двухточечной адсорбции красителя метилоранжа без и с УФ облучением ксерогелей: емкость монослоя ( $\Gamma_{\max}$ ,  $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$ ), константа скорости ( $k_2$ ,  $\text{г}\cdot\mu\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и начальная скорость адсорбции ( $W^0$ ,  $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ )

Table 2. Kinetic characteristics of the two-point adsorption of dye methyl orange with out and with UV xerogels' irradiation: the capacity of the monolayer ( $\Gamma_{\max}$ ,  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), the rate constant ( $k_2$ ,  $\text{g}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and initial adsorption rate ( $W^0$ ,  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )

№	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	без УФ			с УФ		
		$\Gamma_{\max}$	$k_2\cdot 10^3$	$W^0$	$\Gamma_{\max}$	$k_2\cdot 10^3$	$W^0$
1	100	1,4±0,1	988±60	1,8±0,1	1,7 ± 0,1	33 ± 2	1,1 ± 0,1
2	65	2,2 ± 0,1	680 ± 40	3,4 ± 0,3	5,3 ± 0,3	5,5 ± 0,3	6,2 ± 0,4
3	35	3,4 ± 0,2	400 ± 30	4,5 ± 0,3	5,1 ± 0,3	9,9 ± 0,5	3,8 ± 0,2
4	0	5,9 ± 0,3	170 ± 10	5,9 ± 0,4	5,9 ± 0,3	5,7 ± 0,3	5,1 ± 0,3

Из данных табл. 2 видно, что значения начальной скорости адсорбции метилоранжа ( $W^0$ ) увеличиваются, а константы скорости псевдо-второго порядка ( $k_2$ ) уменьшаются с повышением содержания ZrO<sub>2</sub>. Значение  $\Gamma_{\max}$  – аппроксимированное значение максимальной ёмкости адсорбции при условии однородного монослойного заполнения. Данный показатель имеет ту же корреляцию относительно содержания ZrO<sub>2</sub>, что и значения начальной скорости адсорбции  $W^0$ . Из рис. 3 следует, что облучение УФ светом мало влияет на адсорбционную активность монооксидных ксерогелей, однако у бинарных систем есть ее рост. Наибольший эффект от УФ обработки сорбента – повышение  $\Gamma_{\max}$  и  $W^0$ , был получен для бинарного образца 65AZ. Это связано как с высоким содержанием воды в его каркасе (брутто-формула ксерогеля по данным термогравиметрии [65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–35% ZrO<sub>2</sub>] $\cdot$ 2,6 H<sub>2</sub>O), так и наличием фазы AlOOH, которая не регистрируется в ИК спектрах образца 35AZ.

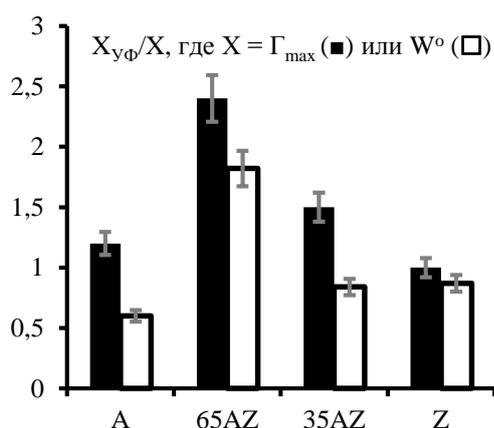


Рис. 3. Влияние УФ облучения ксерогелей на начальную скорость  $W^0$  и предельную адсорбцию  $\Gamma_{\max}$  метилоранжа  
Fig. 3. Effect of UV irradiation of xerogels on the initial adsorption velocity and the maximum adsorption of methyl orange

Интересным наблюдением является то, что практически для всех исходных (необлученных)

систем значения  $\Gamma_{\max}$  занижены по сравнению с адсорбцией, определенной опытным путем через 24 ч ( $\Gamma_{24}$ ). При длительном выдерживании сорбента структура ксерогеля деформируется, появляются новые центры адсорбции. В кинетической модели предполагается только один тип центров, и изменение структуры сорбирующего материала не учитывается. Сравнение величин  $\Gamma_{\max}$  и  $\Gamma_{24}$  показало линейное снижение отношения  $\Gamma_{24}/\Gamma_{\max}$  в ряду образцов А (2,9) > 65AZ (2,2) > 35AZ (1,6) > Z (1,0). Чем больше это отношение, тем больше вызванная адсорбцией деформация сорбента, т.е. меньше прочность каркаса ксерогеля. У гидратированного оксида циркония деформации нет, а у гидратированного оксида алюминия она наибольшая.

#### ВЫВОДЫ

Результаты работы показали возможность применения фотоактивации облучением ультрафиолетовым светом аморфных моно- и бинарных оксидных ксерогелей-сорбентов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (2,3), ZrO<sub>2</sub> (4), полученных гидролизным золь-гель методом, для стимуляции адсорбции анионного красителя. Лучшие адсорбционные характеристики быстрой (10 мин контакта) и длительной (24 ч) адсорбции были у ZrO<sub>2</sub>, имеющего самые высокие значениями удельной поверхности (298 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (0,483 см<sup>3</sup>/г) в линейке образцов 1-4. Наибольший эффект фотоактивации адсорбции по кинетическим данным, соответствующим псевдо-второму порядку адсорбции, показал образец 2 (AZ с 65 мол.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с высокой степенью гидратированности по данным термогравиметрии и содержащий фотоактивную фазу AlOOH по данным ИКС. Эффект проявляется в увеличении после облучения сорбента начальной скорости адсорбции и предельной адсорбции  $\Gamma_{\max}$  (ёмкости монослоя). У необлученных ксерогелей 1, 2, 3 выявлена способность к адсорбционной деформации каркаса, оцененная по косвенным данным сравнения  $\Gamma_{\max}$  с

опытным значением адсорбции за 24 ч. Индуцированная адсорбцией красителя деформация сорбента (отношение  $\Gamma_{24}/\Gamma_{\max}$ ) линейно снижается в ряду образцов А(1) – 65AZ(2) – 35AZ(3) – Z(4) от 2,9 до 1. Алумоциркониевый ксерогель 65%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–35ZrO<sub>2</sub> с деформируемым при длительной сорбции каркасом показывает значительный рост адсорбции метилоранжа после УФ обработки, что может быть использовано в адсорбционном удалении из водной среды красителей анионного типа.

*Работа выполнена в соответствии с планом НИОКР секции «Адсорбционные явления»*

*Научного совета РАН по физической химии на 2022 г., номер темы 22-03-460-11.*

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

*The work was carried out in accordance with the plan of the section "Adsorption Phenomena" of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2022, topic number 22-03-460-11.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M.** Spectrophotometric determination of tracelevels of allura red in water samples after separation and preconcentration. *Food Chem. Toxicol.* 2011. V. 49. P. 1183-1187. DOI: 10.1016/j.fct.2011.02.013.
2. **Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A.** Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination.* 2011. V. 280. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
3. **Allen S.J., Mckay G., Porter J.F.** Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 280. N 2. P. 322–333. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.078.
4. **Gupta V.K., Suhas.** Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manag.* 2009. V. 90. N 8. P. 2313–2342. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
5. **Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 172–184. DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
6. **Dehghanghadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R.** Sol-gel process applications: A mini-review. *Proc. Nat. Res. Soc.* 2018. V. 2. A. 02008. DOI: 10.11605/j.pnrs.201802008.
7. **Takasaki F., Fujiwara K., Nakajima Y., Nishikawa T., Ogawa N.** Nanometer-sized Polynuclear Cluster and Oxide Nanocrystal Formation via Aging-condition-dependent Hydrolysis of Zirconium Oxychloride. *Chem. Lett.* 2014. V. 43. P. 196–198. DOI: 10.1246/cl.130892.
8. **Тагандурдыева Н., Нараев В.Н., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В.** Получение гидроксида алюминия – байерита методом осаждения. *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2020. № 53(79). С. 17-22. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-53-79-17-22.
9. **Ordóñez F., Chejne F., Pabón E., Cacia K.** Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and effect of surfactant on dispersion and stability. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 8. P. 11970-11977. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.01.23.
10. **Li S., Jin C., Feng N., Li S., Deng F., Xiao L., Fan J.** Regulation of acidic properties of WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for Friedel–Crafts reaction with surfactant. *Catal. Commun.* 2019. V. 123. P. 54-58. DOI: 10.1016/J.CATCOM.2019.01.026.
11. **Dwivedi R., Maurya A., Verma A., Prasad R., Bartwal K.S.** Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. *J. Alloys Comp.* 2011.V. 509. N 24. P. 6848–6851. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.03.138.
12. **Май До Тхюи, Михаленко И.И.** Влияние введения полимера в состав гелей ZrO<sub>2</sub> на структуру, адсорбционную способность и каталитическую активность. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2014. Т. 28. № 9. С. 58-60.

## REFERENCES

1. **Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M.** Spectrophotometric determination of tracelevels of allura red in water samples after separation and preconcentration. *Food Chem. Toxicol.* 2011. V. 49. P. 1183-1187. DOI: 10.1016/j.fct.2011.02.013.
2. **Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A.** Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination.* 2011. V. 280. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
3. **Allen S.J., Mckay G., Porter J.F.** Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 280. N 2. P. 322–333. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.078.
4. **Gupta V.K., Suhas.** Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manag.* 2009. V. 90. N 8. P. 2313–2342. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
5. **Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 172–184. DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
6. **Dehghanghadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R.** Sol-gel process applications: A mini-review. *Proc. Nat. Res. Soc.* 2018. V. 2. A. 02008. DOI: 10.11605/j.pnrs.201802008.
7. **Takasaki F., Fujiwara K., Nakajima Y., Nishikawa T., Ogawa N.** Nanometer-sized Polynuclear Cluster and Oxide Nanocrystal Formation via Aging-condition-dependent Hydrolysis of Zirconium Oxychloride. *Chem. Lett.* 2014. V. 43. P. 196–198. DOI: 10.1246/cl.130892.
8. **Tagandurdyeva N., Narayev V.N., Postnov A. Yu., Maltseva N.V.** Preparation of aluminum hydroxide – bayerite by precipitation method. *Izv. SPbGTI(TU).* 2020. N 53(79). P. 17-22 (in Russian). DOI: 10.36807/1998-9849-2020-53-79-17-22.
9. **Ordóñez F., Chejne F., Pabón E., Cacia K.** Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and effect of surfactant on dispersion and stability. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 8. P. 11970-11977. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.01.23.
10. **Li S., Jin C., Feng N., Li S., Deng F., Xiao L., Fan J.** Regulation of acidic properties of WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for Friedel–Crafts reaction with surfactant. *Catal. Commun.* 2019. V. 123. P. 54-58. DOI: 10.1016/J.CATCOM.2019.01.026.
11. **Dwivedi R., Maurya A., Verma A., Prasad R., Bartwal K.S.** Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. *J. Alloys Comp.* 2011.V. 509. N 24. P. 6848–6851. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.03.138.
12. **Do Th. M., Mikhaleiko I.I.** The effect of polymers introducing in zro 2 gels on its structure adsorptive capacity and catalytic activity. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 28. N 9. P. 58-60 (in Russian).

13. Пищулина А.Е., Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Коновалов А.А., Гордиенко А.М. Влияние структурированности ксерогелей  $[\text{ZrYb}]\text{O}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  на адсорбционную активность. *Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та*. 2022. № 4. С. 2240901.
14. Hou J. Novel Ni–ZrO<sub>2</sub> catalyst doped with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethanol steam reforming. *J. of Hydrogen En.* 2014. V. 39. N 3. P. 1315–1324. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.169.
15. Al-Fatesh A.S. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen En.* 2019. V. 44. P. 21546–21558. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.085.
16. Zhukova A.I., Chuklina S.G., Maslenkova S.A. Study of Cu modified Zr and Al mixed oxides in ethanol conversion: The structure-catalytic activity relationship. *Catal. Today*. 2021. V. 379. P. 159–165. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.02.015.
17. Fox M.A., Dulay M.T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 1993. V. 93. N 1. P. 341–357. DOI: 10.1021/cr00017a016.
18. Munusamy G., Varadharajan K., Narasimhan S., Gangavalli Thangapandiyam U. Investigation of  $\gamma$ -AlOOH and NiWO<sub>4</sub>-coated boehmite micro/nanostructure under UV/visible light photocatalysis. *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 7815–7834. DOI: 10.1007/s11164-018-3588-5.
19. Alemi A., Hosseinpour Z., Dolatyari M., Bakhtiari A. Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanoparticles: Hydrothermal synthesis, characterization, pH-controlled morphologies, optical properties, and DFT calculations. *Physica Status Solidi (b)*. 2012. V. 249. N 6. P. 1264–1270. DOI: 10.1002/pssb.201147484.
20. Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S. Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol–gel process and their photocatalytic dye degradation activity. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 256–262. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.111.
21. Upadhyaya D., Gonal, M., Prasad R. Studies on crystallization behaviour of 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders. *Mater. Sci. Eng.* 1999. 270(2). P. 133–136. DOI: 10.1016/s0921-5093(99)00193-8.
22. Yaghoubi A., Ramazani A., Taghavi Fardood S. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Nanocomposite and the Study of Its effects on Photocatalytic Degradation of Reactive Blue 222 and Reactive Yellow 145 Dyes. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 32. P. 9966–9973. DOI: 10.1002/slct.202002578.
23. Gionco C., Paganini M.C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Cerium-Doped Zirconium Dioxide, a Visible-Light-Sensitive Photoactive Material of Third Generation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. 5(3). P. 447–451. DOI: 10.1021/jz402731s.
24. Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Леонтьева Г.В. Физико-химическое исследование композиционного геля в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>. *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. № 5. С. 723–728. DOI: 10.1134/S0036023610050049.
25. Helena dos Santos K., Adriana Ferreira J., Osiro D., Aparecida de Carvalho R., Alberto Colnago L., Alves Júnior C., Maria de Jesus Agnolon Pallone E. Influence of the cold plasma treatment on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 531. A. 147206. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147206.
26. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999. V. 34. N 3. P. 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
27. Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Сравнение сорбционных свойств кремнийоксиглеродных адсорбентов, синтезированных различными способами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 44–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.
13. Pishchulina A.E., Vakhrushev N.E., Mikhalenko I.I., Il'icheva A.A., Podzorova L.I., Kononov A.A., Gordienko A.M. Influence of structurization of  $[\text{ZrYb}]_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels on the adsorption activity. *Uchen. Zap. Fiz. Fak-ta Mosk. Un-ta*. 2022. N 4. A. 2240901 (in Russian).
14. Hou J. Novel Ni–ZrO<sub>2</sub> catalyst doped with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethanol steam reforming. *J. Hydrogen En.* 2014. V. 39. N 3. P. 1315–1324. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.169.
15. Al-Fatesh A.S. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen En.* 2019. V. 44. P. 21546–21558. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.085.
16. Zhukova A.I., Chuklina S.G., Maslenkova S.A. Study of Cu modified Zr and Al mixed oxides in ethanol conversion: The structure-catalytic activity relationship. *Catal. Today*. 2021. V. 379. P. 159–165. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.02.015.
17. Fox M.A., Dulay M.T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 1993. V. 93. N 1. P. 341–357. DOI: 10.1021/cr00017a016.
18. Munusamy G., Varadharajan K., Narasimhan S., Gangavalli Thangapandiyam U. Investigation of  $\gamma$ -AlOOH and NiWO<sub>4</sub>-coated boehmite micro/nanostructure under UV/visible light photocatalysis. *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 7815–7834. DOI: 10.1007/s11164-018-3588-5.
19. Alemi A., Hosseinpour Z., Dolatyari M., Bakhtiari A. Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanoparticles: Hydrothermal synthesis, characterization, pH-controlled morphologies, optical properties, and DFT calculations. *Physica Status Solidi (b)*. 2012. V. 249. N 6. P. 1264–1270. DOI: 10.1002/pssb.201147484.
20. Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S. Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol–gel process and their photocatalytic dye degradation activity. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 256–262. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.111.
21. Upadhyaya D., Gonal, M., Prasad R. Studies on crystallization behaviour of 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders. *Mater. Sci. Eng.* 1999. 270(2). P. 133–136. DOI: 10.1016/s0921-5093(99)00193-8.
22. Yaghoubi A., Ramazani A., Taghavi Fardood S. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Nanocomposite and the Study of Its effects on Photocatalytic Degradation of Reactive Blue 222 and Reactive Yellow 145 Dyes. *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 32. P. 9966–9973. DOI: 10.1002/slct.202002578.
23. Gionco C., Paganini M.C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Cerium-Doped Zirconium Dioxide, a Visible-Light-Sensitive Photoactive Material of Third Generation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. 5(3). P. 447–451. DOI: 10.1021/jz402731s.
24. Vol'khin V.V., Zharnyl'skaya A.L., Leont'eva G.V. Physicochemical study of composite gel in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 5. P. 670–675. DOI: 10.1134/S0036023610050049.
25. Helena dos Santos K., Adriana Ferreira J., Osiro D., Aparecida de Carvalho R., Alberto Colnago L., Alves Júnior C., Maria de Jesus Agnolon Pallone E. Influence of the cold plasma treatment on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 531. A. 147206. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147206.
26. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999. V. 34. N 3. P. 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
27. Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. Comparison of sorption properties of silicon-carbon adsorbents synthesized by various methods. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 45–52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.

Поступила в редакцию (Received) 17.10.2022

Принята к опубликованию (Accepted) 28.02.2023