

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ВАСЮТИН Олег Алексеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ФЕРРОШПИНЕЛИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ФЕРРОГРАНАТА ИТТРИЯ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ И
СМАЧИВАНИЯ

Специальность 02.00.11 – коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание

ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель:

Грибанова Елена Владимировна
профессор, доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Бибик Ефим Ефимович
доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Барт Татьяна Яковлевна
кандидат химических наук, с.н.с., Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация: Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия, г. Санкт-Петербург

Защита состоится “__” _____ 2012 г. в __ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан “__” _____ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Суходолов Н.Г.

Актуальность

Актуальность работы определяется необходимостью разработки новых эффективных сорбентов для очистки сточных вод и анализа кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ.

Развитие современного мира сложно представить без развития промышленности, которое неизбежно влечет и увеличение объемов воды, используемой в технологических процессах и нуждающейся в очистке. Среди всего спектра разрабатываемых в настоящее время сорбентов все больше внимания уделяется магнитным сорбентам и в частности ферромагнитным шпинелям, т.к. они обладают рядом преимуществ, среди которых следует отметить удобство в применении, относительно низкую стоимость и высокую механическую прочность.

Качество твердых адсорбентов, катализаторов, полупроводников и других материалов в значительной степени определяется их поверхностными и электроповерхностными свойствами, исследование которых представляет не только научный интерес, но и способствует нахождению новых способов повышения эффективности таких материалов. Одним из наиболее продуктивных явлений, которое помогает исследовать эти свойства, можно считать явление смачивания, которое наиболее часто изучается путем измерения углов и теплот смачивания. Другой способ изучения поверхностных свойств твердых материалов – потенциометрическое титрование, при обработке данных которого можно определять константы диссоциации и концентрацию кислотно-основных центров на поверхности.

Цель работы

Исследование влияния таких условий синтеза, как реакционная среда, температура синтеза, а также воздействие ультразвука и поверхностного модифицирования поливиниловым спиртом и нитратом цинка на адсорбционные свойства синтезированных образцов шпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Целью работы также являлось исследование кислотно-основных свойств поверхности твердого тела на примере феррограната иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$) методом потенциометрического титрования и измерения углов смачивания. В теоретическом отношении цели работы определялись проблемами изучения механизмов влияния концентрации и типа ионов фонового раствора на кислотно-основные свойства поверхности твердого тела.

Научная новизна

Получены новые экспериментальные данные о кислотно-основных свойствах феррограната иттрия, механизмах адсорбции ионов металлов на поверхности феррошпинели. Изучено влияние условий синтеза на адсорбционные свойства феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Показано, что адсорбционные свойства в значительной степени зависят не только от удельной поверхности, но и от степени кристалличности, а также от состава и структуры поверхностного слоя. Предложен механизм влияния состава фонового электролита на кислотно-основные свойства поверхности феррограната иттрия.

Практическая значимость

На основе полученных данных определены условия синтеза и поверхностной модификации для получения сорбентов с наилучшими адсорбционными свойствами. Обнаружено, что увеличение концентрации ионов бария в фоновом растворе способствует росту значений углов смачивания, а также типов кислотно-основных центров и их количества на поверхности феррограната иттрия (ФГИ). Показано, что увеличение концентрации ионов калия в фоновом растворе оказывает противоположное действие т.е. способствует уменьшению значений углов смачивания, а также количества кислотно-основных центров на поверхности феррограната иттрия.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на Международном форуме по нанотехнологиям, "Rusnanotech 2010". Москва, 2010; IV Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Менделеев 2010», Петербург, 2010; V Всероссийской конференции студентов и аспирантов –«Химия в современном мире»-«Менделеев 2011», Петербург, 2011; VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012», Петербург, 2012.

Публикации

По теме работы опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи, все из перечня ВАК и тезисы 4-х докладов.

Положения, выносимые на защиту:

- Влияние условий синтеза на адсорбционные свойства феррошпинели.
- Влияние поверхностной модификации феррошпинели на ее адсорбционные свойства.
- Результаты адсорбции Конго красного и ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на синтезированных образцах феррошпинели.
- Механизм изоморфного замещения при адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} .
- Зависимость угла смачивания на поверхности феррограната иттрия от pH при использовании фоновых электролитов различного состава и концентрации.
- Механизм влияния ионов фонового раствора на значения углов смачивания.
- Экспериментальные данные потенциметрического титрования суспензии $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при разной ионной силе фонового раствора и рассчитанные кислотно-основные характеристики для вышеуказанных систем.
- Сравнение результатов потенциметрического титрования и углов смачивания.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа объемом 142 страницы состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методик исследования, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и приложения. В диссертации приводится 50 рисунков, 47 таблиц, 42 из которых в приложении, список литературы, включающий 100 наименований.

Основное содержание диссертационной работы.

1. Во введении кратко излагается актуальность исследования и определяются задачи исследования.
2. В обзоре литературы обсуждаются: 1) основные методы синтеза магнитных частиц; 2) структура магнитных сорбентов и феррограната иттрия; 3) адсорбция из растворов на поверхности твердых тел; 4) виды поверхностной модификации сорбентов; 5) кислотно-основные центры на поверхности твердого тела; 6) методы определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел; 7) основные положения смачивания; 8) влияние заряда поверхности на смачивание.
3. В объектах исследования охарактеризованы все вещества и реактивы, с которыми проводились эксперименты: полированная пластина и порошок $Y_3Fe_5O_{12}$, феррошпинели состава $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, синтезированные и модифицированные в процессе работы.
4. В методиках экспериментов приведены методы, с помощью которых проводилось исследование: метод потенциометрического титрования; микрофотографирование сидячей капли; метод соосаждения для синтеза феррошпинелей; метод рентгенофазового анализа; метод тепловой десорбции аргона; метод ИК-Фурье спектроскопии; метод сканирующей электронной микроскопии и микрозондового элементного анализа; спектрофотометрический метод; метод атомно-эмиссионной спектроскопии.
5. Результаты экспериментов и их обсуждение представлены в трех разделах четвертой главы.

Адсорбционные свойства феррошпинели. Влияние условий синтеза на адсорбционные свойства феррошпинели. Адсорбция Конго красного и ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} .

Исследование адсорбции Конго красного (КК) проводилось при времени адсорбции 7 суток.

Изучено влияние температуры синтеза ($55^{\circ}C$, $75^{\circ}C$ и $85^{\circ}C$) на адсорбционные свойства шпинели. Лучше всего адсорбция прошла на образце, синтезированном при $85^{\circ}C$. Адсорбционные свойства образца, полученного при $75^{\circ}C$ также оказались лучше свойств исходного образца (стандартный метод). Хуже всего проявил себя образец, полученный при $55^{\circ}C$.

Эти результаты позволяют предположить, что температура синтеза оказывает влияние на степень сформированности кристаллической решетки шпинели, что в свою очередь влияет на формирование поверхностных

адсорбционных центров, а следовательно и на адсорбционную способность. Удельная поверхность у всех образцов имеет близкие значения, т.е. температура синтеза, в данном случае, на нее не влияет.

Поскольку выяснилось, что изменение условий синтеза и модифицирования поверхности образцов шпинели могут влиять как на их адсорбционную способность, так на их удельную поверхность, результаты адсорбции (Γ) будут представляться как в единицах $\text{мкмоль}/\text{м}^2$ (адсорбционная способность), так и в единицах $\text{мкмоль}/\text{г}$ (сорбционная емкость образца).

Для образца, полученного при ультразвуковом воздействии, адсорбционная способность оказалась практически такой же, как у исходного образца (рис. 1а). Однако увеличение удельной поверхности ($250 \text{ м}^2/\text{г}$ вместо $200 \text{ м}^2/\text{г}$) способствовало увеличению сорбционной емкости образца (рис. 1б).

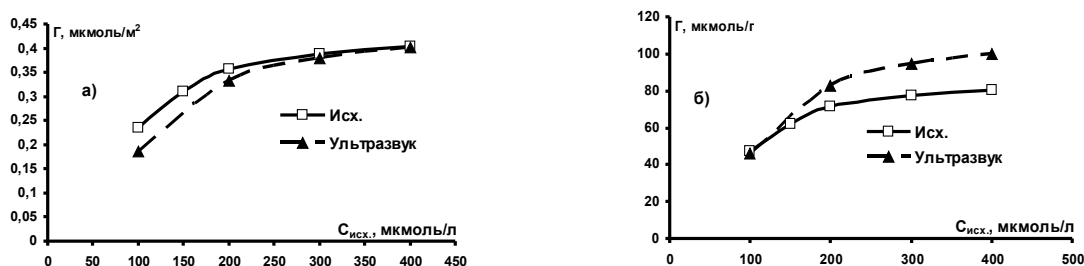


Рисунок 1 - Адсорбция КК на исходном образце и образце, синтезированном с использованием ультразвука а) адсорбция на м^2 ; б) адсорбция на грамм сорбента

Влияние растворителя, на адсорбционные свойства получаемых образцов изучалось на шпинелях, синтезированных в водных растворах этилового спирта (40% и в 96%). На образце, полученном в 40%-ном растворе спирта, адсорбция была выше, чем на исходном образце. Для образца, синтезированного в 96%-ом этиловом спирте, она оказалась ничтожно малой. Эти данные позволяют сделать вывод о заметном влиянии среды, в которой осуществляется синтез, на степень сформированности кристаллической решетки феррошпинели (в данном случае, по-видимому, за счет эффекта высаливания), что оказывает влияние на структуру поверхностного слоя.

Была также проведена серия опытов по изучению влияния модифицирования поверхности сорбентов на их свойства. Адсорбция на образцах с модифицированной поверхностью прошла лучше, чем на исходном образце. На шпинели, поверхность которой была модифицирована ПВС, была обнаружена самая большая сорбционная емкость за счет значительно большей удельной поверхности. Однако самая большая адсорбционная способность оказалась у образца с поверхностью, модифицированной $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 2 представлены результаты адсорбции КК на полученных образцах. Наилучший результат по сорбционной емкости показала шпинель, модифицированная ПВС (рис. 2б).

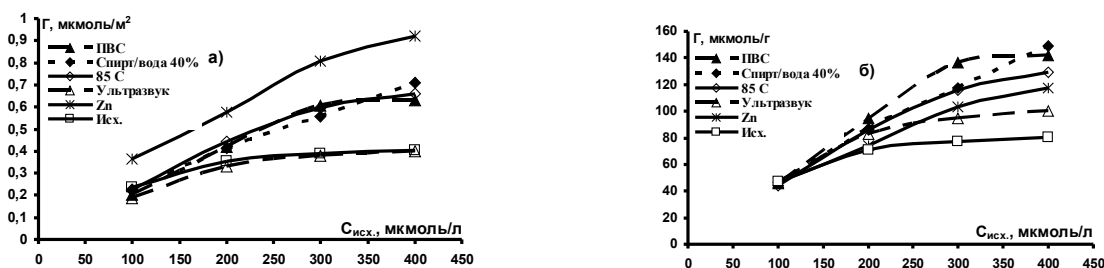


Рисунок 2 - Сравнительная адсорбция КК на образцах с наилучшими адсорбционными характеристиками- а) адсорбция на м²; б) адсорбция на грамм сорбента

При рассмотрении адсорбционной способности полученных образцов (рис 2а)) видно, что наилучший результат показывает образец «Zn». Образцы «ПВС», «спирт/вода 40%» и «85°С» дали близкие значения адсорбции, а минимальные значения адсорбционной способности были получены для исходного образца и образца «ультразвук».

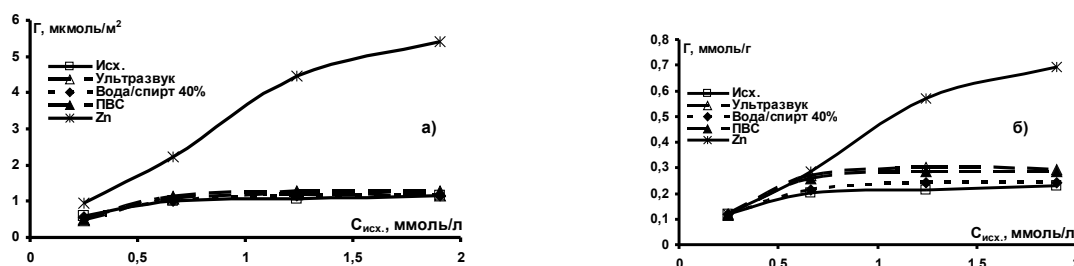


Рисунок 3 - Адсорбция ионов меди - а) адсорбция на м²; б) адсорбция на грамм сорбента

На рис.3 представлены результаты адсорбции ионов меди на различных образцах шпинели. Как видно из рис.3б, как и в случае адсорбции КК (рис.2б), наименьшая сорбционная емкость по ионам меди у исходного образца. Все остальные образцы показывают более высокую сорбционную емкость. Особенно высокую адсорбцию ионов меди показал образец «Zn». Кривые адсорбции ионов меди, полученные на остальных образцах, параллельны друг другу и выходят на плато при исходной концентрации Cu^{2+} порядка 0,7 ммоль/л, что говорит, по-видимому, о насыщении поверхности шпинели ионами Cu^{2+} при данной концентрации. Данные рис.3а показывают, что кривые адсорбционной способности для этих образцов практически совпадают, т.е. адсорбционные свойства их одинаковы. Исключение представляет образец «Zn», показывающий чрезвычайно высокие адсорбционные свойства, свидетельствует о присутствии в этом случае некоторого дополнительного механизма адсорбции.

Также были проведены эксперименты, которые позволили бы учесть изменение концентрации Mn^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} в растворах после адсорбции (рис.4)).

Оценку полученных результатов проводили с помощью следующего уравнения: $\Gamma = (C_{исх} - C_{кон}) \cdot V \cdot 1000 / m S_{уд}$, где в случае ионов Cu^{2+} Γ является положительной величиной и представляет собой их адсорбцию на единицу площади поверхности (m^2) сорбента. Для остальных ионов величина Γ является отрицательной величиной и представляет собой содержание ионов, выделившихся в результате процесса взаимодействия адсорбента с раствором (на m^2 сорбента).

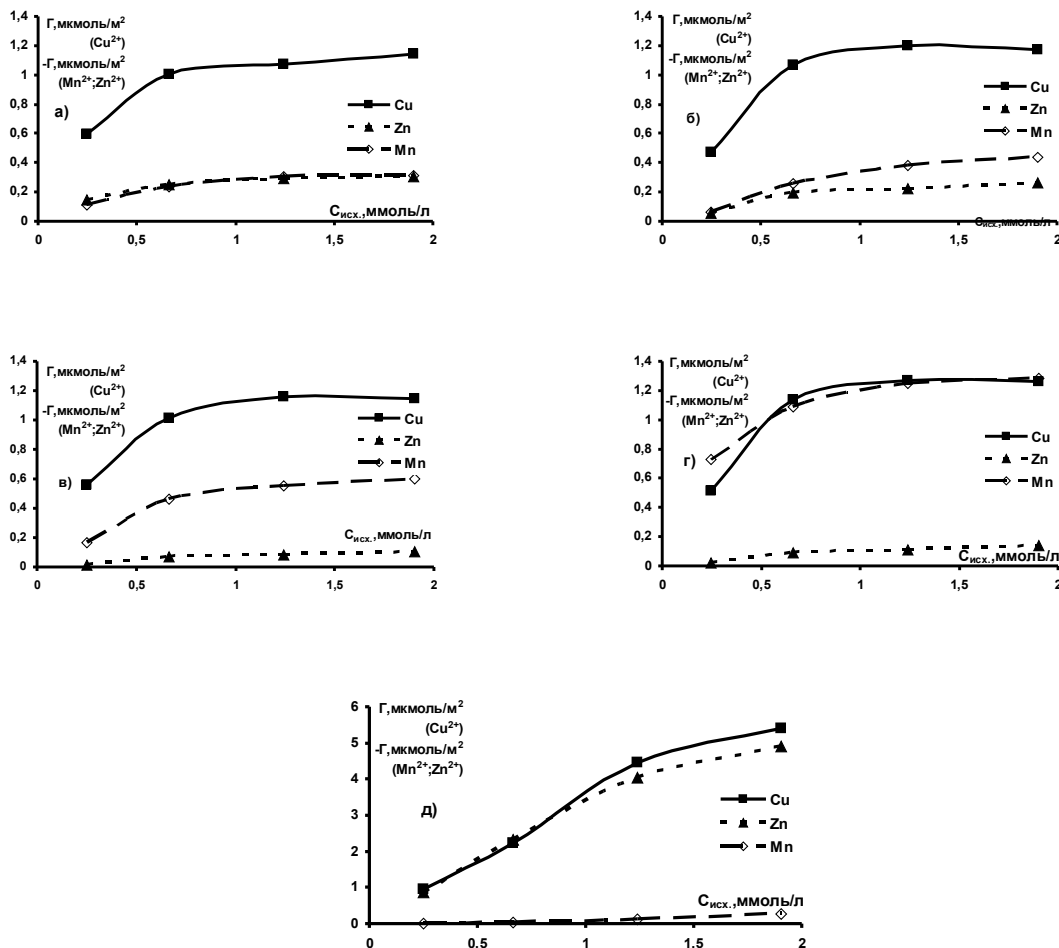


Рисунок 4 - Выделение Mn^{2+} и Zn^{2+} при адсорбции меди на шпинели:

а) исходный образец; б) образец, обработанный ультразвуком; в) образец, синтезированный в 40%-ом растворе этанола; г) образец, модифицированный ПВС; д) образец, модифицированный $Zn(NO_3)_2$

Несложно заметить, что для исходного образца, а также для образцов, синтезированных в 40%-ом растворе этанола и в условиях воздействия ультразвука, суммарное количество выделившихся ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} значительно меньше, чем количество сорбированных ионов Cu^{2+} .

Нужно отметить схожесть хода кривых адсорбции ионов Cu^{2+} (у всех образцов) с кривыми, отображающими выделение ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} , и выход кривых на плато при одних и тех же значениях исходных концентраций. У образцов «ПВС» и « Zn » количество выделившихся в раствор ионов Mn^{2+} и Zn^{2+}

приближается к количеству сорбированных ионов Cu^{2+} . Данное обстоятельство позволяет предположить, что адсорбция ионов Cu^{2+} на этих двух образцах происходит в основном за счет изоморфного замещения.

Высокие величины выделяемых ионов Zn^{2+} , для образца «Zn» (рис.4д) могут быть обусловлены следующим образом: модификацию поверхности проводили путем добавления избытка нитрата цинка в конце процесса соосаждения, что, с учетом данных микронзондового элементного анализа, позволило сделать вывод о том, что ионы цинка заняли избыточное количество мест в поверхностных слоях кристаллической решетки шпинели в сравнении с начально-заданным стехиометрическим. Поэтому при проведении исследований по адсорбции за счет изоморфного замещения значительно увеличивается количество сорбируемых ионов Cu^{2+} , а также и ионов Zn^{2+} , выделившихся у данного образца в раствор.

Причина, по которой происходит столь значительное выделение ионов Mn^{2+} в случае образца ПВС не очень ясна. Аналогичные опыты были проведены по адсорбции ионов свинца при тех же молярных концентрациях.

В целом, приведенное выше описание закономерностей адсорбции для ионов Cu^{2+} , хорошо описывает и адсорбцию ионов Pb^{2+} . Высокая степень схожести кривых адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} говорит и о схожести механизмов их взаимодействия с поверхностью.

Сравнивая результаты адсорбции органического сорбата (КК) с неорганическим, становится очевидным, что механизмы их адсорбции имеют несколько отличный друг от друга характер.

В случае КК можно заметить, что на увеличение сорбционной емкости влияет не только увеличение удельной поверхности сорбента, но и условия синтеза сорбента и способ модификации его поверхности, влияющие на адсорбционную способность. Этот факт интересен тем, что довольно часто КК используют для определения удельной поверхности исследуемого сорбента.

Для адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , мы также наблюдаем, что эффективность сорбентов зависит от их удельной поверхности, за исключением образца «Zn». Особенно ярко влияние удельной поверхности на сорбционную емкость (рис.3б) проявляется при анализе кривых адсорбции Cu^{2+} (как можно заметить из рис.3а, при построении кривых адсорбции на м^2 , все кривые совпадают). Помимо удельной поверхности значительный вклад в процесс адсорбции вносит, по-видимому, и другой фактор, о котором уже упоминалось выше, – изоморфное замещение. Имеется и еще пара косвенных доказательств в пользу предположения о поверхностных обменных процессах. Во-первых, оценка содержания ОН - групп на поверхности образцов при $\text{pH} = 6$ (по данным потенциометрического титрования) имеет значение порядка $0,6 \cdot 10^{18}$ на м^2 . При этом результаты адсорбции показывают, что образцы сорбируют до $0,7 \cdot 10^{18}$ – $0,9 \cdot 10^{18}$ ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} соответственно. С учетом того, что данные ионы двухвалентные, т.е. при адсорбции они должны взаимодействовать с двумя ОН - группами, вероятно, имеет место иной процесс поверхностного ионного обмена. Следующим свидетельством процесса изоморфного замещения являются результаты холостого опыта, характеризующего выделение ионов

Mn^{2+} и Zn^{2+} из шпинели (рис.5) в дистиллированную воду (время выдерживания 7 суток). Как видно из рис.5, заметного выделения ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} не происходит (ионов железа обнаружено не было). Исключение составляют образец «ПВС» и образец «Zn» (но и в этом случае выделение этих ионов незначительно в сравнении с данными, полученными в процессе адсорбции, рис.4. Существование двух различных факторов, оказывающих влияние на адсорбцию ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , возможно, объясняет некоторое различие в их адсорбции, о котором упоминалось выше. Иными словами для разных ионов вклад обоих факторов может быть различным.

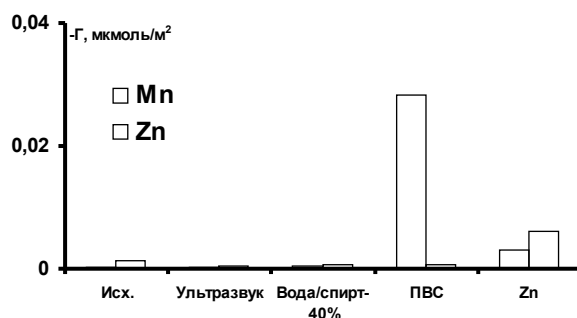


Рисунок 5 - Выделение ионов Zn^{2+} , Mn^{2+} в холостом опыте

Зависимость кислотно-основных характеристик поверхности от концентрации фонового электролита

На рис. 6, а) и б) приведены результаты потенциометрического титрования суспензии $Y_3Fe_5O_{12}$ с фоновыми растворами $BaCl_2$ и KCl (соответственно) в виде зависимостей адсорбции OH^- - ионов (Γ_{OH-H}) от pH.

Из рис.6а) видно, что фоновый раствор $BaCl_2$ приводит к увеличению абсолютной величины Γ_{OH-H} , причем максимальный эффект наблюдается для раствора 0,1 М. В кислой области (рис. 6б) фон KCl в целом также приводит к увеличению адсорбции, но наибольшая величина $|\Gamma_{OH-H}|$ наблюдается для 0,001 М раствора.

Можно заметить, что величина интегральной точки нулевого заряда при изменении фонового раствора изменяется незначительно и почти не отличается для KCl и $BaCl_2$. Такой результат на самом деле не является парадоксальным, поскольку измеряемая в этих опытах величина ТНЗ является интегральной, т.е. суммирует реакцию всех имеющихся на поверхности $Y_3Fe_5O_{12}$ активных центров на их взаимодействие не только с катионом добавляемого в систему электролита, но и с его анионом (Cl^-), которое может отличаться для центров с разными кислотно-основными свойствами.

На рис. 7, в качестве примера, представлены дифференциальные кривые титрования суспензии $Y_3Fe_5O_{12}$ в воде и растворах $BaCl_2$ различной концентрации. Можно заметить (рис. 7а), что для всех кривых имеется ряд

экстремумов, положения которых в той или иной степени совпадают, что показывает хорошую воспроизводимость данных по состоянию поверхности.

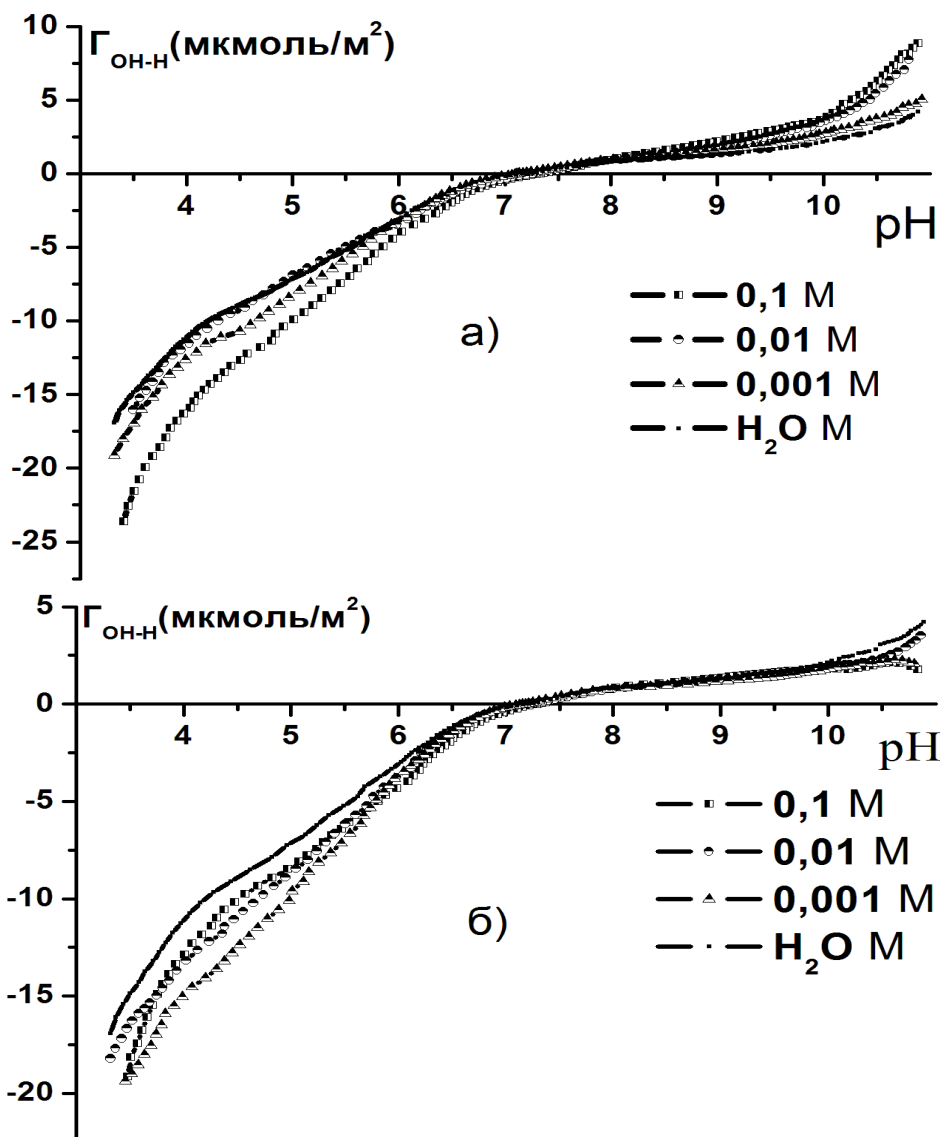


Рисунок 6 - Зависимость адсорбции потенциалопределяющих ионов ($\Gamma_{\text{OH-H}}$) от pH раствора для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в фоновых растворах различной концентрации - а) BaCl_2 ; б) KCl

При построении зависимостей в ином масштабе (рис. 7б), для концентраций BaCl_2 (0,1M и 0,01M) также видно, что положения ряда максимумов просто совпадают, другие оказываются несколько сдвинутыми в ту или иную сторону, что не является неожиданным, поскольку взаимодействие поверхностных центров с ионами Ba^{2+} может изменять их кислотно-основные свойства и это изменение может зависеть от концентрации фонового электролита.

На рис. 8 представлены данные по pK_a и содержанию поверхностных центров ФГИ полученные с помощью потенциометрического титрования.

В целом следует выделить три области значений pK_a в рамках которых значения и содержание pK_a совпадают для всех концентраций фонового раствора BaCl_2 или имеют близкие значения: 4,8–7; 7,5–8; 9–10,5. Количество

обнаруженных центров падает с уменьшением концентрации фонового электролита.

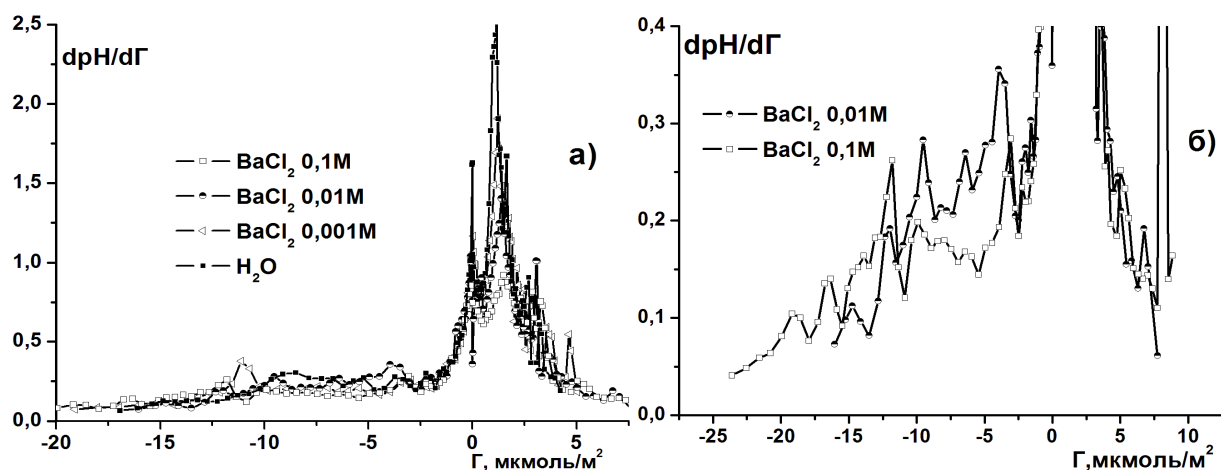


Рисунок 7 - Дифференциальные кривые титрования $Y_3Fe_5O_{12}$ а) общий вид б) с измененным масштабом для концентраций 0,01 М и 0,1М

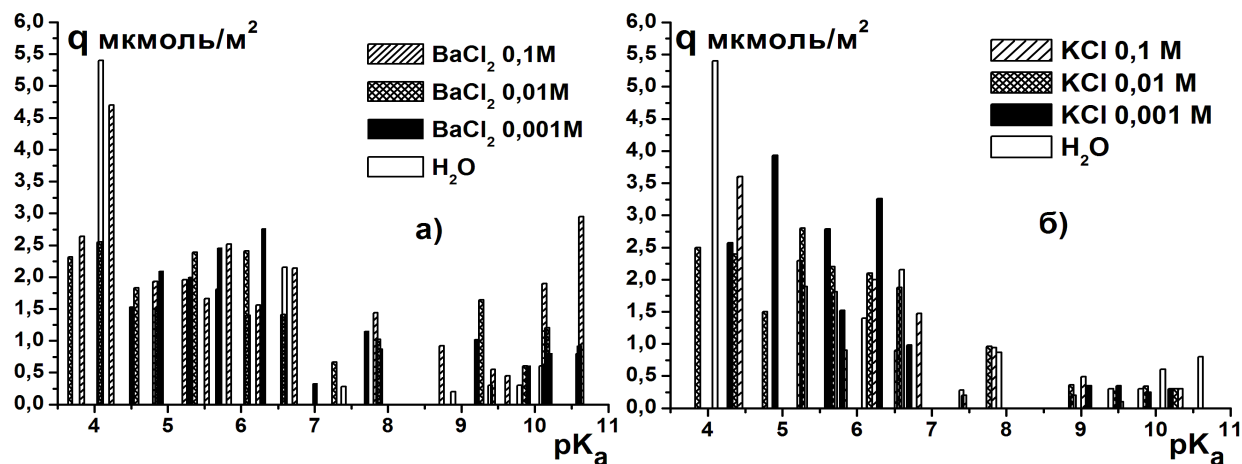


Рисунок 8 - Зависимость содержания поверхностных центров от их pK_a для $Y_3Fe_5O_{12}$, полученные из данных потенциометрического титрования в воде и растворах различной концентрации а) $BaCl_2$; б) KCl

При использовании фоновых растворов KCl различной концентрации, видно, что в областях pK_a 5,5–7 и 9–10,4 значения pK_a для всех фоновых растворов имеют близкие значения.

Сравнивая данные, полученные для $BaCl_2$, с данными для фоновых растворов KCl , можно заметить, что значения pK_a и содержание центров в значительной степени совпадают в кислой области и в районе значений pK_a 7,5–8. Некоторое различие проявляется в щелочной области при значениях pK_a 9–10,7, где при использовании в качестве фонового раствора $BaCl_2$ содержание центров имеет более высокие значения.

В табл. 1 представлены данные по содержанию кислотных ($pK_a < 7$) и основных ($pK_a > 7$), а также общее содержание центров для всех использованных фоновых растворов. Из данных таблицы видно, что при использовании

растворов BaCl_2 в качестве фонового электролита с увеличением концентрации происходит увеличение общего содержания центров.

Таблица 1 - Содержание центров при использовании фоновых растворов различной концентрации и состава

Фоновые растворы	BaCl_2 0.001 М	BaCl_2 0.01 М	BaCl_2 0.1 М	KCl 0.001 М	KCl 0.01 М	KCl 0.1 М	H_2O
Виды центров							
Кислотные центры (q, мкмоль/м ²)	10,8	14,4	19,1	15,0	15,4	12,4	14,0
Основные центры (q, мкмоль/м ²)	4,8	5,1	8,2	1,2	2,2	2,0	3,4
Общее содержание центров (q, мкмоль/м ²)	15,6	19,5	27,3	16,2	17,6	14,4	17,4

В случае использования в качестве фонового электролита растворов KCl подобной тенденции не наблюдается. При концентрации 0,1М содержание кислотных центров несколько уменьшается. Приведенные результаты показывают, что вид катиона фонового электролита оказывает заметное влияние на количество определяемых по результатам потенциометрического титрования кислотно-основных центров $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. При этом наиболее сильно влияние вида иона проявляется при концентрации 0,1М.

Смачивание $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (влияние фонового электролита)

При исследовании зависимости угла смачивания от pH ($\theta = f(\text{pH})$) для растворов BaCl_2 вначале использовалась следующая обработка поверхности: обезжиривание гексаном, ацетоном и промывка водой. Однако было замечено, что такая обработка, по-видимому, не полностью удаляет ранее провзаимодействовавшие с поверхностью ионы Ba^{2+} и, возможно, ионы K^+ , которые могли оказаться включенными в поверхностные комплексы с OH-группами. В результате на поверхности одновременно могли присутствовать не только свободные OH-группы, но и разные ионные формы таких комплексов, что в итоге не позволяет четко отследить влияние состава фонового электролита на зависимость $\theta = f(\text{pH})$. Поэтому было решено после обычной обработки выдерживать пластину $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в исследуемом фоновом растворе 10 минут, для образования поверхностных комплексов определенной ионной формы. После выдерживания в растворе пластину промывали водой и продували струей воздуха до полного удаления капель воды с ее поверхности. Результаты подобной обработки можно увидеть на рис. 9.

Видно, что общий уровень зависимости $\theta = f(\text{pH})$ для KCl заметно выше такового для BaCl_2 (рис.9б), чего нельзя сказать о рис.9а. Проведенное сравнение позволяет сделать вывод, что предварительное приведение поверхности $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в соответствующую форму поверхностных комплексов (гидроксильного покрова), образующихся в присутствии солевого фона, действительно позволяет получить достоверные данные о результатах такого воздействия, т.е. об изменении зависимости $\theta = f(\text{pH})$. Поэтому все дальнейшие

опыты по смачиванию проводились с предварительным переводом поверхности $Y_3Fe_5O_{12}$ в форму, соответствующую фоновому раствору.

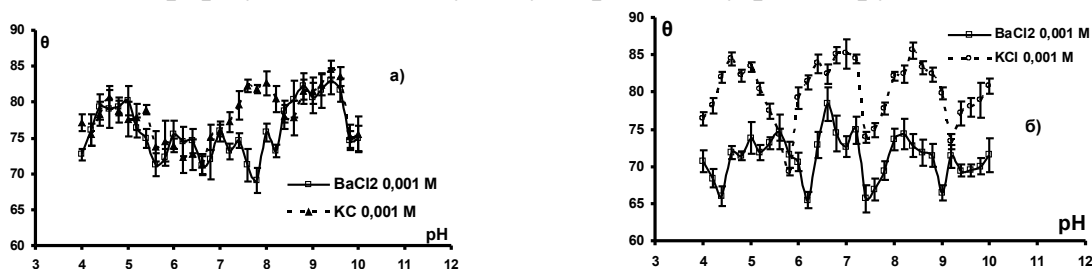


Рисунок 9 - Зависимости $\theta = f(pH)$ для фоновых 0,001 М растворов $BaCl_2$ и KCl на поверхности $Y_3Fe_5O_{12}$ – а) не выдержанной, б) выдержанной предварительно в исследуемых растворах

На рис. 10 и 11 представлена зависимость угла смачивания от pH при различной концентрации фоновых растворов. Из рис. 10 видно, что при увеличении концентрации $BaCl_2$ наблюдается в целом увеличение углов смачивания, т.е. сдвиг зависимости $\theta = f(pH)$ вверх. При сохранении общего вида зависимости можно заметить некоторый сдвиг ее в сторону меньших величин pH. Известно, что адсорбция катионов в поверхностном слое, т.е. внедрение катионов в двойной электрический слой может приводить к сдвигу точки нулевого заряда, причем к сдвигу в кислую область.

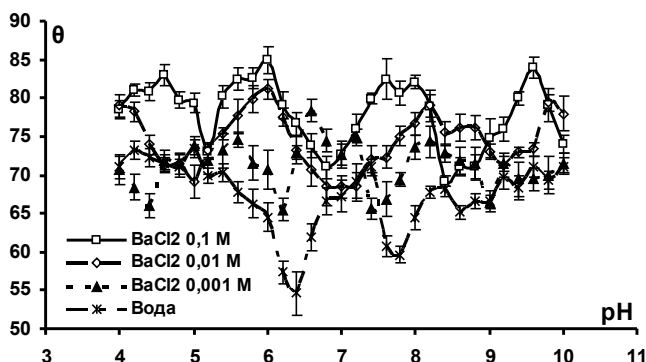


Рисунок 10 - Зависимость угла смачивания от pH при различной концентрации $BaCl_2$

В случае раствора KCl (рис.11) зависимости $\theta = f(pH)$ при разных концентрациях также имеют похожую форму (три выраженных области подъема краевых углов). Несколько неожиданным является тот факт, что максимальный уровень зависимости $\theta = f(pH)$ наблюдается для 0,001 М раствора, а минимальный – для 0,1 М раствора.

Увеличение краевых углов при появлении в поверхностном слое $Y_3Fe_5O_{12}$ ионов Ba^{2+} может свидетельствовать о более сильном взаимодействии этих ионов с поверхностью ФГИ, чем просто образование поверхностных комплексов.

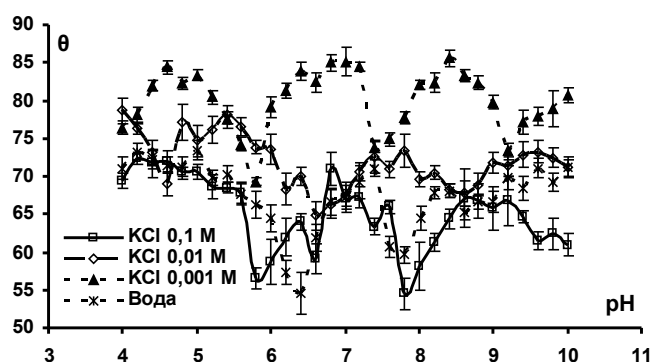


Рисунок 11 - Зависимость угла смачивания от pH при различной концентрации KCl

Структура граната уникальна с точки зрения неограниченных возможностей для внедрения различных элементов, проявляющих разную валентность, в три неэквивалентные катионные подрешетки. Заполнение катионных позиций двухвалентными ионами (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}) благоприятствует образованию вакансий в катионных узлах других подрешеток. Можно предположить, что при предварительной обработке пластин раствором $BaCl_2$ соответствующей концентрации, так же, как и при нанесении капель исследуемых растворов при исследовании углов смачивания, процесс внедрения ионов Ba^{2+} в поверхностный слой $Y_3Fe_5O_{12}$ возможен, что и приводит к изменению удельной свободной энергии его поверхности, а следовательно и углов смачивания.

Рассматривая результаты влияния ионов K^+ и Ba^{2+} на зависимость $\theta=f(pH)$ для поверхности $Y_3Fe_5O_{12}$, необходимо принять во внимание, что эти ионы, находясь в растворе, по-разному влияют на структуру воды (K^+ действует на нее разрушающе, а Ba^{2+} усиливает ее). Поэтому результатом предварительной обработки поверхности ИФГ растворами KCl и $BaCl_2$ разной концентрации будет принципиально разное состояние адсорбционной пленки воды на поверхности ИФГ, что неизбежно сказывается на уровне зависимости $\theta = f(pH)$ для разных концентраций и составов фоновых растворов. Нельзя забывать при этом о включении K^+ и Ba^{2+} в состав поверхностных комплексов с ОН-группами и о разном влиянии их на состояние поверхностного слоя ФГИ.

Одним из факторов, влияющих на величину поверхностного натяжения металлов, помимо заряда, является взаимодействие их поверхности с молекулами воды. Было показано также, что гидратация поверхности твердых тел в большой степени зависит от соотношения содержания на ней заряженных и нейтральных (недиссоциированных) функциональных групп, поскольку взаимодействие молекул воды с недиссоциированными ОН-группами существенно слабее, что должно привести к увеличению угла смачивания.

Для того, чтобы выяснить влияние этого фактора на величину угла смачивания, была проведена оценка содержания недиссоциированных поверхностных групп (α^0) в зависимости от pH раствора.

1
Были проведены расчеты зависимости α^0 от рН при разных значениях ΔpK_a . Выяснилось, что при небольших значениях ΔpK_a количество пиков соответствует числу типов кислотно-основных групп, причем максимумы α^0 соответствуют их индивидуальным ТНЗ.

Таким образом, если на поверхности находятся несколько типов кислотно-основных центров, то, как показано выше, зависимость содержания недиссоциированных ОН-групп проходит через один или несколько максимумов, причем ни один из них может не совпадать с положением интегральной ТНЗ поверхности. Следовательно, максимумы на зависимостях угла смачивания от рН раствора могут отвечать повышенному содержанию недиссоциированных ОН-групп в данной области рН, и, стало быть, указывать на возможное положение индивидуальных ТНЗ поверхностных центров.

На рис.12 приведены для сравнения данные по измерению зависимости $\theta=f(pH)$ и оценки зависимости $q=f(pK_a)$ по результатам потенциометрического титрования для разных концентраций фоновых растворов KCl и BaCl₂.

Как уже было показано ранее (рис. 10, 11) при увеличении концентрации BaCl₂ происходит заметное увеличение углов смачивания, для KCl наблюдается обратная зависимость. При интерпретации изменения хода кривых зависимостей углов смачивания от рН при различных концентрациях фонового раствора, можно применить следующий подход. Представим, что минимумы на кривой зависимости для 0.001М BaCl₂ (рис.12а)) при значениях рН=4,6 и 9,6 соответствуют минимумам на зависимости для 0.01М BaCl₂ (рис.12б)) при значениях рН=5 и 9,2. А при переходе к зависимости для 0.1М BaCl₂ (рис.12в)) эти минимумы сдвигаются на значения 5,2 и 8,6 соответственно. Иными словами происходит «поджатие» кривой по оси абсцисс с одновременным увеличением значений по оси ординат. Для фонового раствора KCl можно наблюдать обратную тенденцию, т.е. растяжению кривой по оси абсцисс соответствует одновременное уменьшение значений по оси ординат. Такое изменение хода кривых может быть объяснено тем, что при увеличении концентрации фонового раствора для BaCl₂, ионы Ba²⁺, внедряясь в поверхностный слой ФГИ, способствуют диссоциации поверхностных кислотно-основных групп при ином значении рН, нежели при использовании воды в качестве фонового раствора. Отчасти это предположение согласуется с данными табл. 1, где мы видим увеличение типов кислотно-основных центров и их количества с увеличением концентрации BaCl₂.

Для 0,001М фоновых растворов KCl и BaCl₂ (рис. 12а)), как отмечалось ранее, наблюдается значительное отличие уровня зависимостей $\theta=f(pH)$ при довольно хорошем согласии их формы. Заметно больше кислотно-основных центров в кислой области рН для раствора KCl.

Для 0,01М фоновых растворов KCl и BaCl₂ (рис. 12б)) характерно относительно небольшое отличие уровней зависимостей $\theta=f(pH)$. Заметен относительно небольшой сдвиг экстремумов θ для KCl в кислую область. Также заметно меньшее количество кислотно-основных центров в щелочной области для KCl, что до некоторой степени согласуется с относительно

меньшим изменением краевого угла в этой области рН. Большая часть центров в кислой области достаточно хорошо согласуется для обоих растворов.

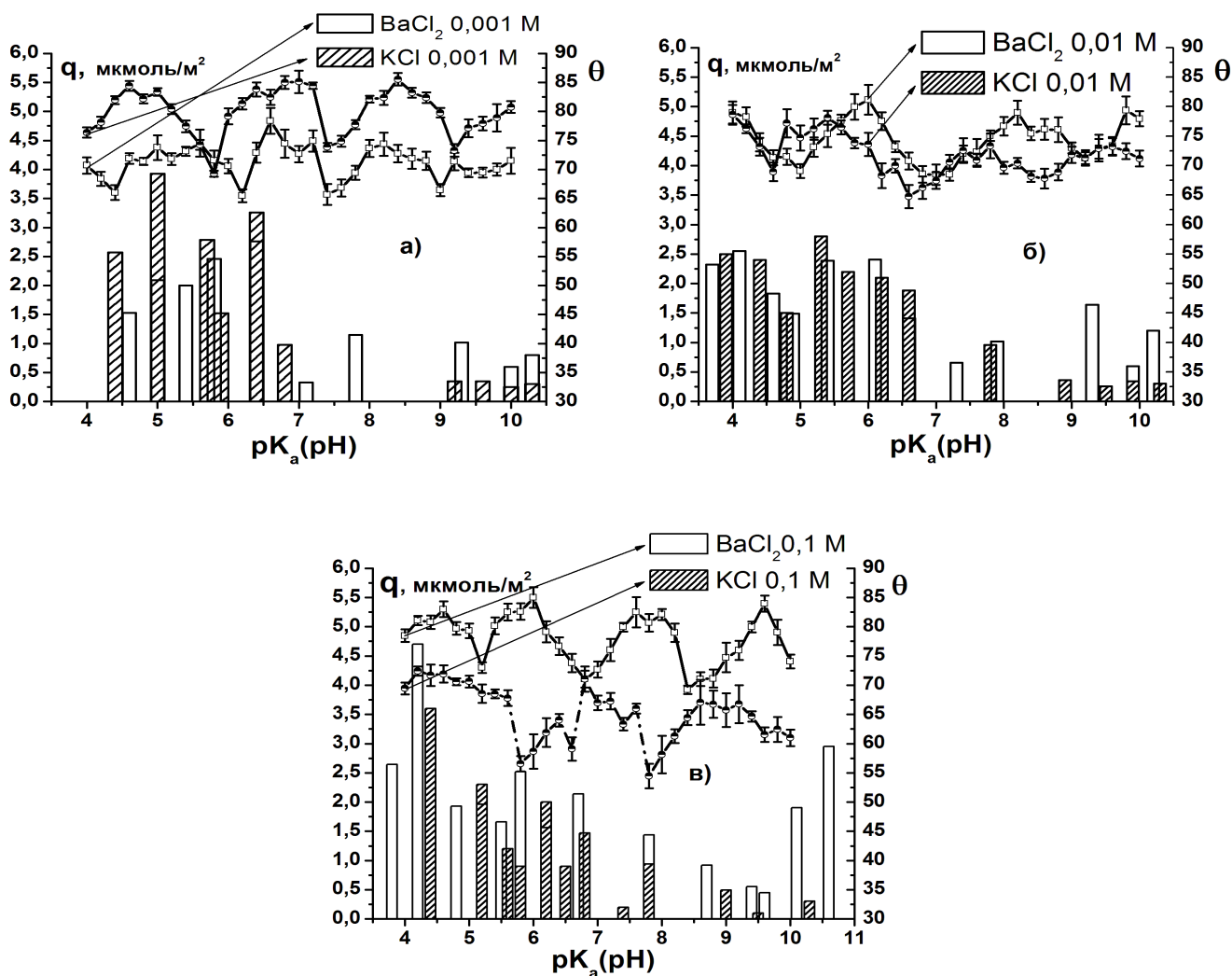


Рисунок - 12 Зависимости $\theta=f(\text{pH})$ и $q=f(\text{pK}_a)$ для а) 0,001М б) 0,01М в)0,1М фоновых растворов KCl и BaCl₂

Для 0,1М фоновых растворов KCl и BaCl₂ (рис. 12в) необходимо отметить значительно большее количество кислотно-основных центров для раствора BaCl₂, а также и более высокий уровень краевых углов.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что существование на поверхности твердых тел ряда кислотно-основных центров действительно является причиной полиэкстремальной зависимости угла смачивания от концентрации потенциалопределяющих ионов (для оксидов – от рН раствора). Однако следует учесть, что на саму величину угла смачивания влияет также ряд факторов, связанных с особенностью состояния границы твердое тело – раствор.

Механическое воздействие на твердое тело способно влиять на протекание реакций на его поверхности. Естественно предположить, что и протекание таких реакций не может быть безразличным для механического состояния поверхностного слоя твердого тела, в частности, способно изменять его поверхностное натяжение. По-видимому, именно этот фактор и является

основной причиной резкого изменения углов смачивания при изменении рН. Отличие многих процессов на поверхности твердых тел от таковых для жидкости связано с анизотропией твердых тел и связанной с ней анизотропией химического потенциала в поверхностных слоях.

Из всего вышесказанного становится ясно, что наиболее существенным фактором, определяющим полиэкстремальность (спектроподобность) зависимостей $\theta = f(\text{pH})$ для твердых тел оксидной природы, можно считать влияние химических реакций на поверхности (диссоциации поверхностных групп, адсорбции из раствора и ионного обмена) на механическое состояние поверхностного слоя твердого тела, способное, в частности, изменять его поверхностное натяжение. Зависимости $\theta = f(\text{pH})$ для данного твердого тела являются характеристическими и могут рассматриваться как своеобразные спектры энергетического состояния его поверхности в изучаемых растворах (в рассматриваемой области рН).

Выводы.

1. Методом химического соосаждения проведен ряд вариантов синтеза образцов мелкодисперсной шпинели $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$: при разных температурах, в различных средах и при поверхностном модифицировании из жидкой фазы. Анализ полученных образцов методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и микрозондовым элементным анализом, а также определение удельной поверхности показали, что все полученные образцы обладают структурой шпинели состава $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и достаточно большой (для данного типа сорбентов) удельной поверхностью (от 128 до 250 м²/г).
2. Анализ сорбционных свойств (сорбционной емкости, оцениваемой на 1 г адсорбента, и адсорбционной способности, при расчете на м² поверхности) полученных образцов по адсорбции красителя Конго красного (КК), концентрация которого определялась на спектрофотометре СФ 2000, показал, что лучше всего адсорбция КК прошла на образце, синтезированном при 85°С, в растворе поливинилового спирта и в системе этиловый спирт/вода (40%).
3. Адсорбция ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , концентрация которых определялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Perkin Elemer Optima 7300 DV, лучше всего прошла на шпинели модифицированной $\text{Zn}(\text{NO})_3$. Было обнаружено, что значительный вклад в адсорбцию ионов вносит изоморфное замещение. В случае образцов с модифицированными поверхностями изоморфное замещение было определяющим фактором при адсорбции.
4. Измеренная микрофотографическим методом зависимость углов смачивания от рН на поверхности $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при использовании в качестве фоновых растворов KCl и BaCl_2 , показала, что с увеличением

концентрации BaCl_2 происходит увеличение среднего угла смачивания, а с увеличением концентрации KCl – снижение.

5. Результаты потенциометрического титрования суспензии $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при использовании в качестве фоновых растворов KCl и BaCl_2 показали, что с ростом концентрации ионов Ba^{2+} в растворе наблюдается увеличение типов кислотно-основных центров и их количества на поверхности $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Ионы K^+ при концентрации 0,1 М способствуют снижению определяемых в ходе потенциометрического титрования количества кислотно-основных центров. Полученные данные в целом согласуются с результатами по зависимости углов смачивания от pH раствора для тех же фоновых систем.

Список опубликованных работ

1. Васютин О.А. Изучение адсорбции ионов фонового электролита в процессе кислотно-основного потенциометрического титрования. Тезисы докладов IV Научная конференции студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ – «Менделеев 2010», 20 – 23 апреля, 2010, С.–Петербург. Россия, С.169-171.
2. Васютин О.А. Исследование адсорбционных свойств наноразмерных и наномодифицированных ферромагнитных марганец – цинковых шпинелей. Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям – «Rusnanotech 2010», 1 – 3 ноября, 2010, Москва. Россия.
3. Васютин О.А., Грибанова Е.В. Поверхностное модифицирование ферромагнитной шпинели оксидом цинка и исследование ее сорбционных свойств. Тезисы докладов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» – «Менделеев 2011», 18 – 21 апреля, 2011, С.–Петербург. Россия, С.528-530.
4. Кучек А.Э., Васютин О.А., Кашкаров А.А., Грибанова Е.В. Шуткевич В.В. Влияние модификации поверхности марганцево-цинковой феррошпинели на её адсорбционные свойства. Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2011, вып. 1. С.72-79
5. Грибанова Е.В., Ларионов М.И., Васютин О.А., Кучек А.Э. Зависимость угла смачивания на оксидной плёнке алюминия от pH раствора Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2012, вып. 1. С.73-79
6. Грибанова Е.В., Васютин О.А., Кучек А.Э. Применение метода измерения углов смачивания для анализа кислотно-основных свойств поверхности. Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2012, вып. 2. С.89-95
7. Васютин О.А., Грибанова Е.В. Исследование совместного извлечения ионов тяжелых металлов магнитной марганец- цинковой шпинелью при различных способах модификации ее поверхности. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием – «Менделеев 2012» 3 – 6 апреля, 2012, С.–Петербург. Россия, С.214-216.