

УДК 541.183; 621.359.7

В. А. Плешков, Е. В. Плешкова

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ**

Ключевые слова: поверхностные свойства, ионообменная адсорбция, коллоидный оксид кремния.

Рассматривается воздействие компонентов электролита гальванического цинкования на поверхностные свойства коллоидного оксида кремния.

Key words: Surface properties, ion exchange adsorption, colloidal silica.

Examines the impact of electrolyte components galvanizing on the surface properties of colloidal silica.

Введение

Дисперсные частицы малых размеров, как правило, весьма восприимчивы к присутствию электролитов в дисперсной среде [1]. В этом случае вследствие диссоциации поверхностных реакционноспособных групп (активных центров), а также избирательной адсорбции ионов на поверхности раздела происходит существенное изменение электрокинетических характеристик и свойств частиц дисперсной фазы [2]. Изучение границы раствор - дисперсная фаза может, на наш взгляд, внести существенный вклад в понимание механизма образования композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Кроме того, явления, связанные с возникновением двойного электрического слоя, лежат в основе многих важных областей применения дисперсных систем.

Нами было рассмотрено взаимодействие ионов цинка с поверхностью нанодисперсного оксида кремния (аэросил А-300) в водных растворах.

Таблица 1 - Параметры ДЭС SiO₂ в растворе с ионами цинка

| [Zn ²⁺], моль/л | Γ ₊ , 1/м ² | Ψ, В | χ, м ⁻¹ | q·10 ² , Кл/м ² | λ, нм | E, В/м | C ₀ , Ф/м ² |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------|----------------------|--|----------|----------------------|--------------------------------------|
| 0,1 | 9,81·10 ¹⁸ | 0,1310 | 1,95·10 ⁹ | 18,3 | 0,513 | 2,55·10 ⁸ | 1,398 |
| 0,01 | 1,71·10 ¹⁸ | 0,1174 | 5,88·10 ⁸ | 4,9 | 1,7 | 6,9·10 ⁷ | 0,42 |
| 0,001 | 4,29·10 ¹⁷ | 0,1170 | 1,4·10 ⁸ | 1,2 | 6,71 | 1,64·10 ⁷ | 0,1 |

$$\Gamma_{+} = \frac{(C_0 - C_1)V \cdot N_A}{m \cdot S}, \text{ м}^{-2}$$

$$\Psi = \frac{2kT}{z\bar{e}} \ln \left(\frac{\Gamma \bar{e} z}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 kT C_1 \cdot N_A}} + 1 \right), \text{ В}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{2(z\bar{e})C_1 \cdot N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}, \text{ м}^{-1}$$

$$q = -\epsilon\epsilon_0 \chi \Psi, \text{ Кл/м}^2$$

$$\lambda = \frac{1}{\chi}, \text{ м}$$

$$E = \Psi \cdot \chi, \text{ В/м}$$

$$C_0 = \epsilon\epsilon_0 \chi, \text{ Ф/м}^2$$

где Γ₊ - удельная адсорбция ионов, моль·м⁻²

V – объем раствора, мл

C₀ и C₁ – концентрация ионов в растворе до и после адсорбции, моль/м³

N_A=6,022·10²³, моль⁻¹

M – масса адсорбента, г

S – удельная поверхность, м/г²

T=293 К

z – заряд иона

e – 1,6·10⁻¹⁹, Кл

χ – параметр Дебая, м⁻¹

q – поверхностная плотность заряда

λ – эффективная толщина двойного слоя, м

E – напряженность электрического поля ДЭС, В/м

C₀ – емкость диффузной части ДЭС, Ф/м²

ψ – поверхности максимального приближения

Результаты опытов, представленные в Таблице 1, указывают на наличие развитого двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела дисперсная фаза – электролит. Параметры ДЭС, при этом, претерпевают существенные изменения, в зависимости от содержания ионов цинка в растворе. Так с ростом концентрации ионов происходит уменьшение эффективной толщины двойного слоя (λ), соответственное увеличение потенциала плоскости максимального приближения (Ψ) и емкости диффузной части (C₀) двойного слоя.

Названные факторы, а так же положительный знак поверхностного избыточного заряда указывают на преимущественное вхождение адсорбирующихся ионов цинка во внутрь плотного слоя, вероятно, частично дегидратируясь со стороны иона металла. Это возможно поскольку при малых степенях обмена замещения протонов комплексными катионами d-ряда происходит эквивалентно, а при больших – эквимольно. Следовательно, катионы адсорбируются на поверхности частиц SiO₂ со своими противоионами, в результате чего поверхность приобретает способность к обмену анионов.

Выявленный механизм адсорбционного взаимодействия нашел подтверждение в данных,

полученных методом ядерного магнитного резонанса (рис. 1). Сигнал ЯМР от протонов воды прокаленного SiO_2 указывает на наличие структурированной воды с ограниченной молекулярной подвижностью.

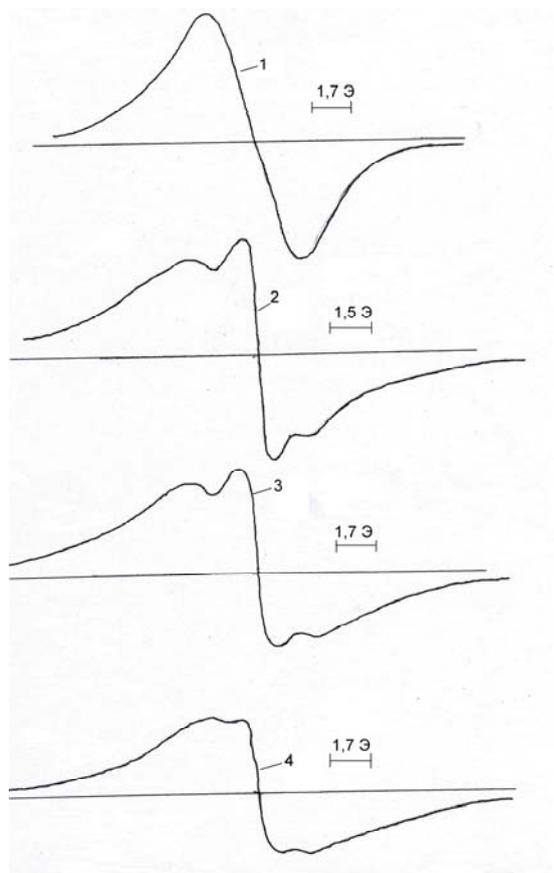


Рис. 1 – ЯМР-спектры SiO_2 . Вид обработки: 1 - SiO_2 прокаленный; 2 - $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 3 - $\text{SiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$; 4 - $\text{SiO}_2 + \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_4$

Содержание воды при этом составляет 8,5%. Это соответствует теоретическому представлению о структуре коллоидного SiO_2 [3].

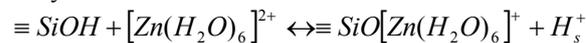
Сложная форма линии ЯМР для SiO_2 , выдержанного в воде, свидетельствует о процессе гидратации. При этом часть протонов находится на поверхности, а часть внутри глобул SiO_2 . При чем наличие двух типов протонов указывает на частичное структурирование оксида кремния.

Наблюдаемые параметры спектров ядерного магнитного резонанса (уширение линии спектра и, соответственно, возрастания δH) однозначно свидетельствует о наличии адсорбции Zn^{2+} - ионов на поверхности SiO_2 . При этом происходит

увеличение значения второго момента ΔH_2^2 за счет межмолекулярной составляющей. Следовательно, является очевидным факт адсорбции ионов цинка со своими противоионами (т.е. с сохранением гидратной оболочки).

Однако, сложная форма линии в этом случае может быть обусловлена так же частичным искажением и отклонением комплекса от октаэдрической координации [4]. Протоны, принадлежащие структуре искаженного октаэдра составляют 15% от общего числа протонов образца. Часть протонов, дающих вклад в узкую компоненту, могут находиться в поверхностном или пограничном слое (протоны, искаженного октаэдра). Это может служить подтверждением высказанного предположения о преимущественном вхождении адсорбирующихся ионов цинка в плотную часть двойного слоя с одновременной частичной дегидратацией. Остальные протоны, структурированы по описанному выше типу, т.е. входит в состав химически связанной воды.

Из приведенных данных можно сделать вывод о ионообменном характере адсорбции по типу:



Анализ спектров SiO_2 , выдержанных в растворах, содержащих ионы цинка и, совместно, цинка и аммония, выявил меньший вклад NH_4^+ - иона в общую структуру образца и, как следствие, в изменение строения поверхностных комплексов цинка. Маловероятно также существенное влияние аммиакатного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Более точное определение вклада каждой из возможно образующихся структур может быть приведено при помощи температурных измерений формы и ширины линий ЯМР исследованных образцов.

Литература

1. Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Р.С. Сайфуллин, Вестник Казан. технол. ун-та, 17, 170 – 173 (2011).
2. Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Р.С. Сайфуллин, Вестник Казан. технол. ун-та, 15, 81 – 83 (2012).
3. Р. Айлер, Химия кремнезёма, Мир, Москва, 1982. 721 с.
4. И.М. Жарский, Г.И. Новиков, Физические методы исследования в неорганической химии, Высшая школа, 1988, 271 с.