

В. А. Плешков, Е. В. Плешкова

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ С КОМПОНЕНТАМИ ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ

Ключевые слова: электролит цинкования, адсорбция ионов цинка на поверхности наноразмерного оксида цинка.

Представлены результаты исследования сорбционного взаимодействия коллоидного оксида кремния с ионами цинка. Определены кинетические и энергетические характеристики процесса.

Key words: zinc electrolyte, the adsorption of zinc ions on the surface of nano-sized zinc oxide.

The results of the study of the sorption interaction of colloidal silica with zinc ions. The kinetic energy and the characteristics of the process.

Введение

Используемые в качестве дисперсной фазы для получения позиционных электрохимических покрытий (КЭП) оксид кремния ультрамикроскопических размеров весьма восприимчив к воздействию электролитов. При этом, в результате взаимодействия с компонентами раствора, поверхность дисперсных частиц может претерпевать существенные изменения. В частности, возможно образование силанольных комплексов, а в случае гидрозолей и силикатов [1].

Электролиты гальванического цинкования представляют собой систему сложного состава с большой ионной силой. [2] Это предполагает наличие сорбционного взаимодействия используемого в качестве дисперсной фазы оксида кремния с ионами раствора. Механизм подобного взаимодействия применительно к электролитам – суспензиям, используемым для получения КЭП, изучен недостаточно полно. На наш взгляд он представляется важным, поскольку изменения свойств дисперсной фазы может повлечь за собой изменение условий восстановления ионов металлов на катоде, а так же состава и свойств дисперсионной среды. Совокупность этих факторов может обусловить получение покрытий и материалов с новыми свойствами. Поэтому для понимания механизма образования КЭП необходимо детальное изучение процессов, происходящих при контакте дисперсной фазы с компонентами электролита. В связи с выше изложенным нами изучалось адсорбция ионов цинка на поверхности нанодисперсного оксида кремния (аэросил А-300).

В результате проведенных экспериментов методом рентгенофлуоресцентного анализа выявлено возрастание величины адсорбции ионов цинка на поверхности частиц SiO_2 с увеличением концентрации ионов цинка в растворе. Ход зависимости изменения адсорбции от концентрации раствора указывает на вероятный ленгмюровский характер адсорбции ионов. (рис.1) Прямолинейный характер зависимости, построенный в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра подтверждает монослойный (ленгмюровский) характер адсорбции ионов цинка на поверхности оксида кремния.

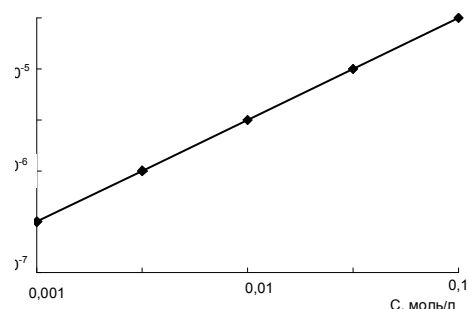


Рис. 1 – Адсорбция ионов цинка на поверхности SiO_2 в зависимости от концентрации раствора

Данные по изменению величины адсорбции в зависимости от температуры (рис.2) позволили определить константу скорости реакции и рассчитать величину энергии активации процесса.

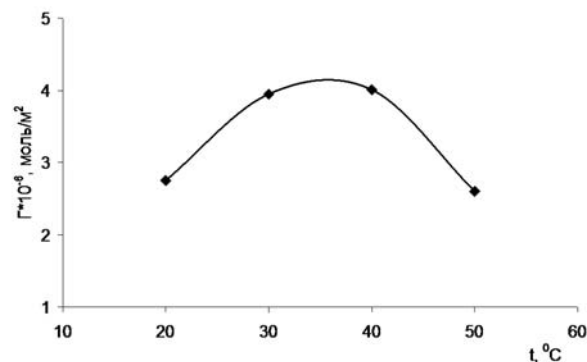


Рис. 2 – Зависимость адсорбции ионов цинка на поверхности SiO_2 от температуры

Полученные значения указывают на физический характер адсорбции, при которой энергия взаимодействия адсорбента и адсорбтива лежит в пределах 10 – 40 кДж/моль. [3] Энергетические характеристики представлены в табл. 1.

Опыты по изучению кинетики адсорбции позволили установить, что равновесие в системе SiO_2 - электролит устанавливается в течение двух часов (рис.3). При этом, адсорбция ионов цинка не достигает предельных значений ($\Gamma_{\infty} = 31,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м²).

Таблица 1 – энергетические характеристики процесса адсорбции ионов цинка на поверхности SiO₂

ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , Дж/моль	E_a , кДж/моль	k_1 , с ⁻¹	n
-3,77	-25,57	31,31	$2,82 \cdot 10^{-5}$	1

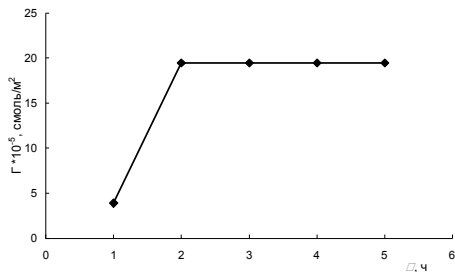


Рис. 3 – Изменение адсорбции ионов цинка на поверхности SiO₂ во времени

Следовательно, большая часть поверхности SiO₂ остается незанята ионами цинка. Это может быть связано, на наш взгляд, с одновременным протеканием процессов адсорбции и гидратации, на поверхности SiO₂ так как исходный оксид кремния фактически свободен от кристаллизационной воды. Малое поверхностное заполнение исследуемыми ионами цинка частиц SiO₂, определяемое как отношение величины адсорбции к емкости

монослоя, подтверждается также значительно меньшей величиной удельной поверхности адсорбента, занятого ионами цинка ($S_{уд}(SiO_2)=0,247$ м²/г), сравнительно с удельной поверхностью, находящегося в растворе SiO₂ (33м²/г). Ион адсорбтива, занимает площадь адсорбента, равную 0,0576 нм², что также значительно больше площади иона цинка, рассчитанной по величине кристаллохимического радиуса. ($S_{Zn^{2+}} = 0,0216$ нм²)

Это позволяет высказать предположение об адсорбции иона цинка на поверхности оксида кремния в гидратированном состоянии [4].

Кроме того, малое поверхностное заполнение при величинах адсорбции меньше предельного значения указывает на закономерность протекания процесса адсорбции преимущественно по законам Генри.

Литература

1. Ю.Г. Фролов, Г. Г. Балаян, В. В. Назаров, Коллоид. Журнал. 43, 4 – 726 (1981).
2. В. А. Плешков, Е. В. Плешкова, Вестник Казан. Технол. ун-та, 15, 90-92, (2012)
3. Фролов Ю. Г., Курс коллоидной химии. – Химия, Москва, 1982. 400 с.
4. Д.В. Вассерман, О.В.Михайлов, Т.З. Лыгина Вестник Казан. Технол. ун-та, 15, 41-43, (2012)