

УДК 541.182

*Т. Ф. КУЗНЕЦОВА, С. И. ЕРЕМЕНКО***ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 12.12.2013)*

Адсорбцию неорганических ионов из водного раствора на границе раздела фаз обычно классифицируют как специфическую и неспецифическую по признаку связи ионов с поверхностью твердого тела и по их отношению к двойному электрическому слою (ДС). Адсорбирующиеся неспецифически, т. е. в основном за счет сил электростатического притяжения, ионы располагаются либо в диффузной части слоя Гуи-Чепмена, либо на внешней обкладке слоя Штерна–Гельмгольца [1]. Специфически адсорбированные ионы занимают внутреннюю часть слоя Штерна–Гельмгольца [1, 2], связываясь с поверхностью ковалентной или координационной связью. Соответственно вещества, более склонные к таким взаимодействиям, будут и лучше адсорбироваться. Именно поэтому специфическая адсорбируемость ионов, характеризующая сродство компонентов к активным центрам поверхности пористого кремнезема, является важным фактором в регулировании селективной адсорбции ионов из растворов, или степеней их разделения и извлечения [3, 4]. В то же время сам объект исследования, равно как и предыдущий опыт авторов, побуждают к сохранению системы научных координат двойного электрического слоя, развитой в трудах Б. В. Дерягина, С. С. Духина, И. И. Лиштвана и Н. В. Чураева, посвященных исследованию электрокапиллярных явлений, коагуляции и других коллоидных процессов [5–8].

Помимо диссоциации поверхностных групп и обмена между ионами твердого тела и раствора, к таким процессам относится адсорбция ионов на активных центрах поверхности. Хотя электростатические силы универсальны, т. е. обладают дальним действием, не все ионы одинаково адсорбируются на поверхности кремнезема. Данное обстоятельство связано как с конкурентным характером адсорбции в случае электролитов, так и с наличием специфических взаимодействий ионов с адсорбционными центрами. Поскольку в водном растворе электролита вблизи кремнеземной поверхности имеется достаточно протяженный двойной электрический слой, свойства которого изменены по отношению к объему электролита, разные методы измерения величины адсорбции ионов могут приводить к различным результатам в зависимости от того, в какой степени они учитывают наличие двойного слоя. Прямое же измерение способности сорбента уменьшать концентрацию растворенного вещества не позволяет использовать полученные параметры для других более сложных систем.

По утверждению В. И. Ролдугина [9], основной метод определения адсорбции ионов должен быть связан с измерением потенциала, формирующегося между твердой фазой и раствором электролита. В отличие от эмпирического подхода определение поверхностного потенциала должно описывать сорбцию как серию специфических реакций между растворенными веществами и активными центрами поверхности. В случае ионов полислойная адсорбция считается невозможной, и фактически речь идет только о заполнении первого монослоя. При этом, согласно Штерну [10], отношение числа занятых активных центров к числу свободных мест на поверхности определяется бoльцмановским фактором, и значение потенциала поверхности рассчитывается из независимых соображений. Примеры расчета этой величины даны Б. В. Дерягиным [5]

для систем, где появление заряда у поверхности связано с диссоциативным механизмом, и авторами работы [11] для систем с дискретным распределением заряда на поверхности.

Известно, что при контакте кремнезема SiO_2 с водным раствором электролита происходит ряд процессов, приводящих к зарядке поверхности. Простая картина «диффузного» ДС, т. е. без включения «специфической» адсорбции ионов на границе раздела фаз, не достаточна для объяснения этих электрохимических явлений. На границе раздела фаз существуют значительные силы, которые удерживают частично сольватированные ионы у поверхности довольно долго, что позволяет рассматривать их как часть элемента поверхности. Особенности ДС считается также наличие пристенного тонкого слоя жидкости, являющегося важной характеристикой лиофильности поверхности, и необходимость выделения в диффузной части ДС двух областей, разделенных плоскостью скольжения (внутренней – неподвижной и внешней – подвижной) [1, 7]. Отсюда потребность характеризовать диффузную часть двумя потенциалами – поверхностным, или штерновским, соответствующим полному падению потенциала в диффузной части, и электрокинетическим ζ -потенциалом, соответствующим перепаду потенциала в подвижной части ДС [1, 9].

Для измерения электрофоретической подвижности и расчета электрокинетического потенциала в настоящей работе использовали прибор для микроэлектрофореза Zetaphoremeter (CAD-Instrumentation, Франция). Электрокинетический потенциал (ζ) оценивали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского [1]:

$$\zeta = \eta U / \epsilon \epsilon_0, \quad (1)$$

где η и ϵ_0 – вязкость и диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ – напряженность электрического поля; U – электрофоретическая подвижность.

В качестве адсорбента применяли образец кремнезема, полученный путем гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана в условиях преадсорбции полиэтиленгликоля ПЭГ-20000 при постоянном значении рН $8,0 \pm 0,2$ [12]. Концентрация SiO_2 в устойчивой разбавленной водной суспензии составляла 5 мг/л, концентрация катионов – 10^{-5} – 10^{-1} моль/л. Адсорбционные свойства кремнезема измеряли методом низкотемпературной статической адсорбции–десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, США). Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела определяли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера, кумулятивный адсорбционный объем пор в диапазоне их размеров от 1,7 до 300 нм – методом Барретта–Джойнера–Халенды. Удельная поверхность образца составляла $575 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор – $0,441 \text{ см}^3/\text{г}$.

Поверхностный потенциал кремнезема в водном растворе индифферентного электролита зависит от адсорбции–десорбции потенциалопределяющих ионов, введение которых в электролит приводит к изменению заряда и потенциала поверхности. Пересечение поверхности скольжения с кривой снижения электростатического потенциала определяет величину электрокинетического ζ -потенциала, или заряда поверхности мицеллы, включающей частицу и прочно связанную с ней часть ионно-сольватной оболочки.

В соответствии со строением мицеллы $\{m[\text{SiO}_2] n\text{OH}^-(n-x)\text{H}^+ x\text{H}^+\}$, поверхность кремнезема заряжена отрицательно во всей области значений рН выше изоэлектрической точки, или $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$, равной для SiO_2 2,0. Это значение рН соответствует нулевому заряду и потере части связанной ионно-сольватной оболочки. Выражая сродство к протону модельными реакциями (2)–(4) с константами равновесия k_1, k_2, k_3 , изменения поверхностного заряда SiO_2 в растворе NaCl в зависимости от рН среды могут быть описаны следующим образом [13, 14]:



Тогда

$$k_3 = k_1 \times k_2 = \frac{[(\text{Si}-\text{O})^-][\text{H}^+]^2}{[(\text{Si}-\text{OH}_2)^+]}. \quad (5)$$

В изоэлектрической точке $[(\text{Si}-\text{OH}_2)^+] = [(\text{Si}-\text{O})^-]$, при этом

$$k_3 = k_1 \times k_2 = [\text{H}^+]^2, \quad (6)$$

$$pk_3 = pk_1 + pk_2 = \text{pH}_{\text{ИЭТ}}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что значение pk_3 можно получить, определив значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$.

Далее нами изучено изменение поверхностного заряда SiO_2 при pH 7,1 в зависимости от адсорбции таких катионов, как ионы меди(II), Ni(II), Co(II) и Zn с неодинаковыми ионными потенциалами Φ . Ионный потенциал, $\Phi = z/r$, где z и r – заряд и радиус катиона соответственно является простым выражением поляризующей способности иона [15]. Связь элементов с кислородом растет с увеличением их ионного потенциала. В случае катионов (М) специфический или ковалентный характер связи М–OSi усиливается с увеличением Φ .

Основываясь на простых обобщениях, мы сравнили минимальную концентрацию катионов при их специфической адсорбции с ионным потенциалом для того, чтобы удостовериться может ли значение МКСА быть критерием специфичности как тенденции к формированию ковалентной связи катионами при их адсорбции [14]. При этом ионы, не склонные к специфической адсорбции, распределяются диффузно, и дискретная природа заряда не влияет на строение ДС. Рассчитанные значения МКСА представлены в таблице.

Электроповерхностные свойства частиц кремнезема в водных растворах хлоридов металлов при pH 7,1

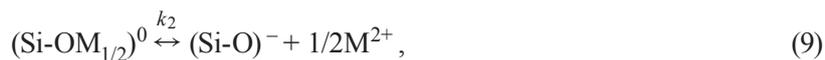
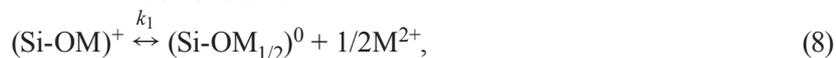
Катион	$C_{\text{катион}}$, моль/л	U , (цм/с)/(В/см)	ζ , мВ	МКСА, моль/л	Φ , нм^{-1}	pk_3
Ni^{2+}	10^{-2}	0,92	13,20	$3,16 \times 10^{-4}$	28,98	3,5
Ni^{2+}	10^{-4}	-0,45	-6,36			
Ni^{2+}	10^{-5}	-0,68	-9,60			
Cu^{2+}	10^{-3}	1,63	23,11	$3,31 \times 10^{-5}$	28,17	4,5
Cu^{2+}	10^{-4}	1,47	21,24			
Cu^{2+}	10^{-5}	-0,67	-9,61			
Co^{2+}	10^{-2}	-0,08	-1,12	$2,51 \times 10^{-2}$	27,78	1,6
Co^{2+}	10^{-4}	-0,43	-6,22			
Co^{2+}	10^{-5}	-0,59	-8,66			
Zn^{2+}	10^{-3}	-0,20	-2,81	$3,98 \times 10^{-2}$	27,03	1,4
Zn^{2+}	10^{-4}	-0,63	-8,95			
Zn^{2+}	10^{-5}	-0,69	-9,69			
Na^+	10^{-1}	-0,32	-4,62	1,0	8,85	0
Na^+	10^{-2}	-0,78	-11,80			
Na^+	10^{-3}	-0,80	-13,18			

В случае катионов зависимость МКСА от ионного потенциала обнаруживает главную закономерность: уменьшение МКСА с увеличением Φ . Поскольку специфическая адсорбция зависит не только от знака, но и от типа ионов одного знака, значение МКСА служит показателем специфичности или ковалентного характера связывания ионов с активными центрами поверхности кремнезема. Для изученных катионов (КЧ 4) значения ионных потенциалов, приведенные в таблице, составляют: Ni^{2+} – 28,98; Cu^{2+} – 28,17; Co^{2+} – 27,78; Zn^{2+} – 27,03; Na^+ – 8,85 нм^{-1} [15].

Представленные в таблице результаты измерений электрофоретической подвижности показывают, что электрокинетический потенциал кремнеземных частиц из отрицательного становится положительным при специфической адсорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в области их концентраций 10^{-5} – 10^{-4} и 10^{-4} – 10^{-3} моль/л соответственно. При адсорбции катионов Co^{2+} и Zn^{2+} перезаряд-

ка поверхности кремнезема происходит при концентрациях в диапазоне 10^{-2} – 10^{-1} моль/л. Несомненно, вид обнаруженной зависимости определяется сложным механизмом взаимодействия ионов с адсорбционными центрами на поверхности кремнезема. Увеличение радиуса ионов приводит к уменьшению их гидродинамического радиуса. С другой стороны, уменьшение гидродинамического радиуса ионов облегчает их подход к активным центрам, на которых они могут адсорбироваться. Сообразно сказанному, описанным рядам отвечают два адсорбционных ряда: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^+$ и $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+$.

Изменение заряда кремнеземной поверхности при адсорбции – десорбции двухвалентных катионов может быть описано уравнениями (8)–(10) [14]:



$$k_3 = \frac{[(\text{Si-O})^-][\text{M}^{2+}]}{[(\text{Si-OM})^+]}, \quad (11)$$

$$pk_3 = pk_1 + pk_2 = p\text{M}^{2+}_{\text{ИЭТ}}. \quad (12)$$

Очевидно, что $p\text{M}^{2+}_{\text{ИЭТ}}$ измерить легко, а pk_1 и pk_2 – трудно.

Значение равновесной концентрации катиона в нулевой точке электрофоретической подвижности, т. е. для $U = 0$, соответствует МКСА [14]. Чем значение МКСА выше, тем вероятнее электростатический механизм ионного обмена. При концентрации золя, отвечающей значению МКСА, использовали следующее уравнение:

$$pk_3 = p(\text{МКСА}), \quad (13)$$

из которого оценивали эффективные константы стабильности поверхностных комплексов, формируемых при адсорбции катионов кремнеземом (таблица). С увеличением ионных радиусов константы pk_3 снижаются [13].

С уменьшением значения МКСА дополнительно к электростатическому притяжению добавляется сильное специфическое взаимодействие, когда характер адсорбции определяется не только знаком, но и типом присутствующих в растворе ионов в отличие от неспецифической адсорбции, величина которой определяется только знаком, но не типом ионов [9]. С наличием специфической адсорбции издавна связывают существование так называемых лиотропных рядов [16], когда катион оказывает тем более понижающее воздействие на отрицательный поверхностный потенциал, чем больше его истинный размер.

Хорошо известно, что в водных растворах введение того или иного катиона вызывает образование или разрушение ассоциатов молекул воды с определенной структурой [17, 18]. «Мелкие» неорганические катионы подвергаются в воде гидратации с выделением энергии и затем прочно удерживают молекулы воды в виде заряженных кластеров. Структура гидратных комплексов ионов в водных растворах электролитов зависит от химической природы ионов (заряда, размера, электронного строения и стереоконфигурации), а также от температуры и концентрации электролита. По действию на структуру воды ионы разделяются на положительно и отрицательно гидратированные [18]. При положительной гидратации подвижность ближайших молекул воды у катионов понижена. Таковой гидратацией с упорядочением структуры воды характеризуется поведение многозарядных или «небольших» однозарядных одно- и многоатомных ионов (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ и др.). При отрицательной гидратации способность катионов к ориентации выше, чем в чистой воде, и преобладают эффекты разупорядочения ее структуры. Отрицательная гидратация возникает при наличии в растворе «крупных» однозарядных одно- и двухатомных ионов (K^+ , Cs^+ и др.) и тем вероятнее, чем слабее гидратация катиона, т. е. чем больше его радиус и меньше заряд. Из приведенных в таблице данных видно, что ионы двухвалентных металлов

с большим значением ионного потенциала, т. е. с меньшим значением ионного радиуса, проявляют высокую специфичность и селективность к полученному пористому кремнезему, которая уменьшается в лиотропном ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Несомненно, что для описания адсорбции ионов требуется определить потенциал взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела с учетом их конечного истинного размера. Заранее следовало бы оценить структуру жидкости вблизи твердой поверхности адсорбента и влияние на нее ионов [5–7]. К сожалению, это довольно непростая задача, которая требует привлечения современных теорий жидкости и ее решение далеко от оптимизма из-за неопределенности многих параметров, влияющих на поведение ионов. Несмотря на сложный механизм взаимодействия ионов с поверхностью, использование электрокинетических явлений для оценки «минимальной концентрации катионов при специфической адсорбции» на активных центрах пористого кремнезема может быть полезным для исследования адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов их солей и распределения ионов между водной и твердой фазами.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук О. В. Лукша за помощь в проведении микроэлектрофоретических измерений, а также Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант Х11К-070).

Литература

1. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2004.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / пер. с англ. Под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера. М.: Мир, 1979.
3. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. М.: Мир, 1986.
4. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces. N.-Y.: Marcel Dekker, 2001.
5. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
6. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
7. Духин С. С., Сидорова М. П., Яроцук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991.
8. Абрамец А. М., Лиштван И. И., Чураев Н. В. Массоперенос в природных дисперсных системах. Минск: Навука і тэхніка, 1992.
9. Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2000.
10. Stern O. // Z. Elektrochem. 1924. В. 30. S. 508.
11. Levine S., Mingins J., Bell G. M. // Can. J. Chem. 1965. Vol. 43. P. 2834.
12. Кузнецова Т. Ф., Ратько А. И., Еременко С. И., Шкадрецова В. Г. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74, №4. С. 509–514.
13. Huang C., Stumm W. // J. Colloid Interface. Sci. 1973. Vol. 43, N2. P. 409–420.
14. Wakatsuki T., Furukawa H., Kawaguchi K. // Soil Sci. Plant Nutr. 1974. Vol. 20, N4. P. 353–362.
15. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
16. Крюг Н. Р. // Kolloid Z. 1928. В. 27. S. 44.
17. Опарин Р. Д., Федотова М. В., Тростин В. Н. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, №3. С. 504–510.
18. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.

T. F. KOUZNETSOVA, S. I. EREMENKO

ELECTRICAL SURFACE PROPERTIES OF POROUS SILICA IN WATER SOLUTIONS OF METAL CHLORIDES

Summary

Change in electrophoretic mobility and zeta potential of porous silica in divalent metal chloride water solutions has been discovered by microelectrophoresis. The probability of the electrostatic mechanism for ion exchange increases with the equilibrium cation concentration at the electrophoretic mobility zero point. When it decreases, electrostatic attraction gets assisted by a strong specific interaction. Smaller metal ions show high selectivity to the porous silica decreasing in the following order: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.