

## АДСОРБЦИЯ ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИОНОВ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ $MnO_2$

Костык С. В.

### 1. Введение.

Проблема учета всех каталитически и сорбционно активных фаз при моделировании процессов обуславливающих способность природных водоемов к самоочищению, определяет повышенное внимание к микроколлоидным дисперсиям оксидов переходных металлов [1]. Существенное место при анализе гомогенно- [2] и гетерогенно-каталитической [3] активности марганецсодержащих катализаторов в водных средах при средних значениях pH следует отдавать золям  $MnO_2$  проявляющим многообразие указанных свойств в зависимости от условий получения [4]. Для зольных оксидов поливалентных металлов [5] свойственно довольно узкое распределение частиц по размерам, поэтому каталитические свойства таких дисперсий зависят, в основном, от строения и состава поверхностного слоя частиц, их составляющих. В работе изучены адсорбционные потенциалопределяющих ионов (ПОИ) при химической конденсации частиц  $MnO_2$  и электрокинетические свойства зольных.

### 2. Экспериментальная часть.

Водные золи  $MnO_2$  получены эквивалентным смешением стандартных разбавленных растворов  $KMnO_4$  и  $H_2O_2$  в термостатируемой ячейке. В зависимости от температуры образуются золи с различным распределением частиц по размерам (табл.1) [6]. Средние размеры частиц были оценены кинетическим методом [6].

Таблица 1

Свойства зольных  $MnO_2$ , полученных при различных температурах:

$[KMnO_4]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[MnO_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $pH_{исх.} = 8,0$

№ образца	1	2	3	4	5
Температура синтеза, °С	12	25	39	56	72
Средний размер частиц, нм	10	18	32	62	128
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	120,0	66,7	37,5	19,4	9,38

Условия среды варьировались добавками стандартных растворов KOH и HNO<sub>3</sub> (0,1 н., "чда"). pH растворов измеряли стеклянным электродом на иономере ЭВ-74 с хлорсеребряным электродом сравнения. Адсорбционно-кинетические свойства дисперсной системы по отношению потенциалопределяющим ионам исследовались в фторопластовом сосуде при различных исходных значениях pH медленным потенциометрическим титрованием раствора  $KMnO_4$  пероксидом

водорода. Среднее значение точки нулевого заряда (ТНЗ)  $MnO_2$  (рН 3,1) и плотность поверхностного заряда золя ( $\sigma$ ) определяли по [7].

Значения электрокинетического потенциала частиц  $MnO_2$  при различных рН вычисляли по результатам электрофоретических измерений на модифицированном приборе Рабиновича и Фодиман [8]. В приборе электрофореза с подвижной границей отсутствовали боковые краны, падение потенциала на среднем участке определялось с помощью впаянных в трубку платиновых электродов высокоомным вольтметром, градиент напряженности поля составил 4 В/см при токе 6 мА. В качестве боковой жидкости использовали соответствующие комбинации растворов KOH и  $HNO_3$ . Наполнение прибора золем вели пипеткой, снабженной краном тонкой регулировки для получения резкой границы "золь-жидкость". Для измерения скорости движения границы использовали отсчетный микроскоп.

### 3. Результаты и обсуждение.

Особенности структуры тетрагонального  $MnO_2$  предполагают неравнозначность кислородных атомов в его элементарной кристаллической ячейке, а именно – половина кислорода связана короткими связями ( $d(Mn-O)=0.143$  нм), а другая длинными ( $d(Mn-O)=0.262$  нм), что трактуется как приближение к ковалентному и ионному аналогам и соответственно распределяется по прочности. Этим объясняется нестехиометрия  $MnO_2$  и гидратируемость поверхностного слоя. Согласно [7, 9, 10], в воде слабосвязанный кислород поверхности частично замещается гидроксильными группами, обуславливающими ее заряд и находящимися в равновесии с  $OH^-$  среды.

Адсорбция  $OH^-$  ионов на коллоидной фазе  $MnO_2$  в ходе ее развития изучалась в указанных условиях (см. табл.2) потенциометрически. Часть высвобождающихся  $OH^-$  ионов адсорбируется на  $MnO_2$ . В отсутствие золя рН раствора должно повыситься до 11,93 с учетом разбавления; при внесении каждой очередной порции  $H_2O_2$  рН вначале падало на 0,2-0,3 единицы, затем резко повышалось – почти до расчетного значения (высвобождение порции  $OH^-$  ионов), а после максимума медленно снижалось, выходя на постоянное значение (рис.1). В конце реакции рН достигло 11,59, что указывает на удаление части свободных  $OH^-$  ионов. Зависимость удельной адсорбции  $OH^-$  групп на частицах  $MnO_2$  от рН среды для рН 8-12 в процессе образования золя представлена на рис.2.

При ведении процесса в более щелочных средах, отношение  $OH^-_{\text{адс.}}/MnO_2$  сразу достигает  $0,5 \pm 0,04$  при практически полном сохранении степени окисления марганца 4+ (СФ,  $\lambda$  336 нм). Полученные данные позволяют судить о структуре частиц и механизмах проникновения в них  $OH^-$  ионов. Выведя брутто-формулу частицы как  $(MnO_2)_x(OH^-)_{0,5x}$ , можно видеть, что на две формульные единицы двуокиси приходится одна  $OH^-$  группа. Если предположить, что в поверхностном слое сферической частицы  $MnO_2$  радиуса R все длинносвязанные атомы кислорода заместились на  $OH^-$  группы, а для компенсации заряда вокруг каждой поверхностной молекулы  $MnO_2$  скоординировалось

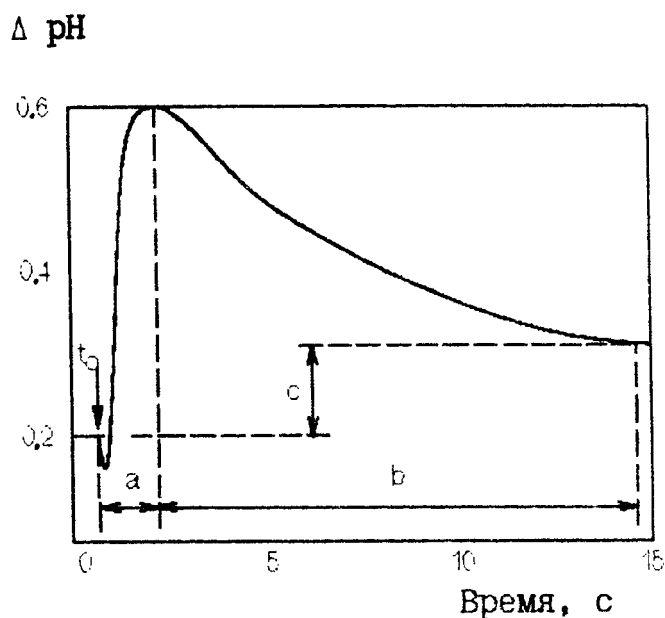


Рис.1. Характерная кривая  $pH(t)$ , соответствующая добавлению малой порции  $H_2O_2$  к раствору  $KMnO_4$ :

a - redox-реакция; b - сорбционная стадия, c - перепад pH в единичном цикле с учетом адсорбции

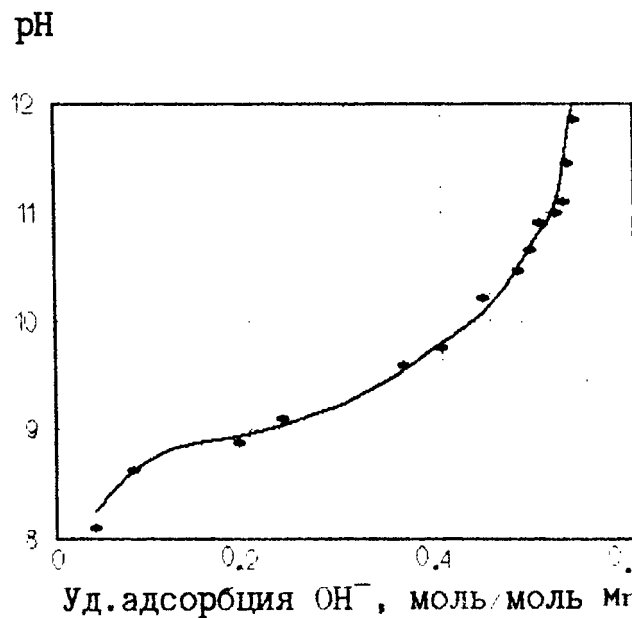


Рис.2. Зависимость удельной адсорбции  $OH^-$ -ионов в среде золе  $MnO_2$  от pH среды при 25 С.

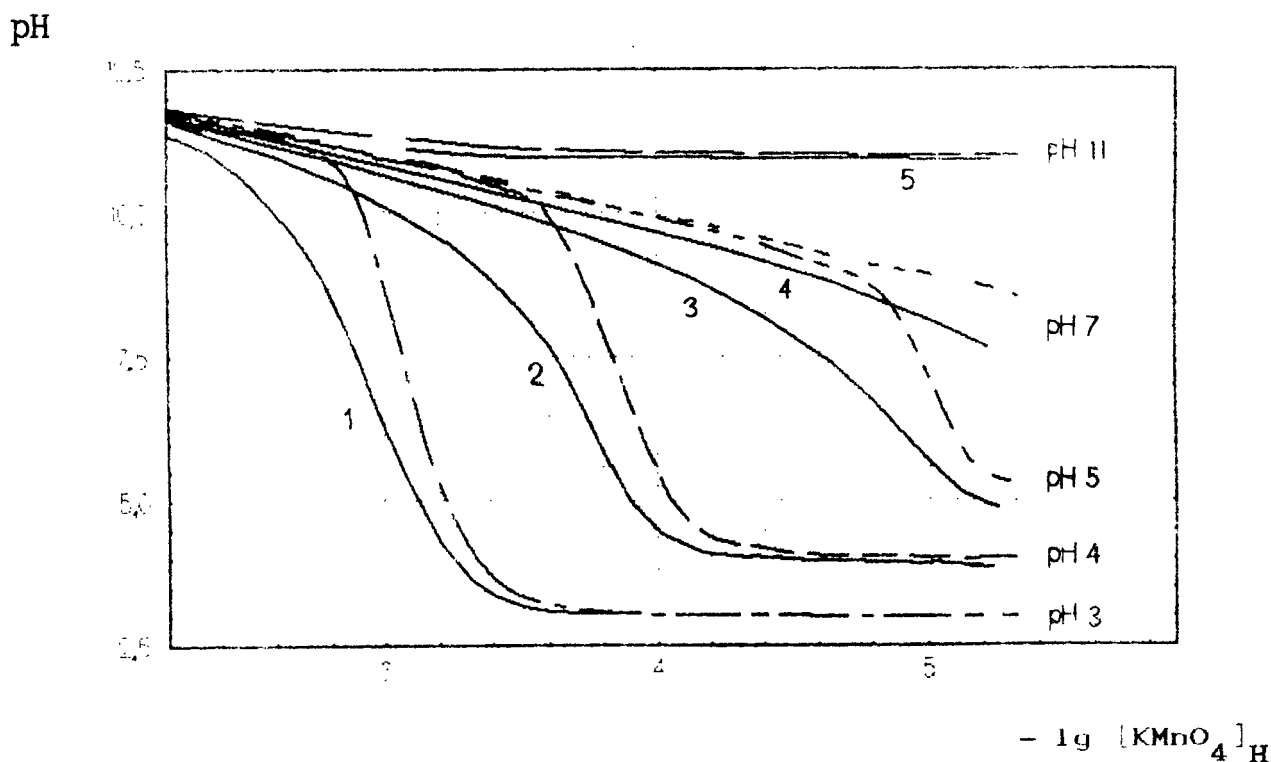


Рис.3. Экспериментальные (сплошные) и расчетные без учета адсорбции (пунктир) кривые  $pH = f([KMnO_4])$  зависимости конечных равновесных значений pH золей от исходных концентраций растворов  $KMnO_4$ . Кривые 1, 2, и 5 соответствуют значениям pH исходных реагентов 3, 4, 5, 7 и II

еще по одному  $\text{OH}^-$  иону, то становится ясно, что частица насыщается гидроксид-ионами не равномерно в глубину, и наряду с модифицированным поверхностным слоем конечной толщины существует ядро частицы радиусом  $r$  состава  $\text{MnO}_2$ . Исходя из указанных посылок и не учитывая возможности внедрения молекул воды в ядро частицы, нетрудно рассчитать толщину поверхностного слоя: отношение количеств (и объемов) немодифицированных к модифицированным  $\text{MnO}_2$  составляет 3:1, то есть  $(r/R)^3 = 3/4$ , а искомая толщина:

$$\Delta = (R - r) = 0,091 \cdot R. \quad (1)$$

Таблица 2.

Адсорбция  $\text{OH}^-$  ионов на частицах  $\text{MnO}_2$  в области pH 8-12

№ порции $\text{H}_2\text{O}_2$	pH теор.	$[\text{OH}^-]_{\text{теор.}}$ моль/л, $\times 10^3$ *	pH эксп.	$[\text{OH}^-]_{\text{эксп.}}$ моль/л, $\times 10^3$	Адсорбция $\text{OH}^-$ , моль/л $\times 10^3$	Мольная доля $\text{OH}^-_{\text{адс.}}$ , $[\text{OH}^-]_{\text{адс.}} / [\text{MnO}_2]$
исх.	8,00	0,001	–	–	–	–
1	8,40	0,0025	8,38	0,0024	0,0001	0,04
2	8,70	0,005	8,66	0,0046	0,0004	0,08
4	9,30	0,02	9,18	0,015	0,005	0,23
5	9,70	0,05	9,51	0,032	0,018	0,36
9	10,40	0,25	10,15	0,140	0,11	0,44
12	10,79	0,61	10,51	0,320	0,29	0,47
15	11,18	1,52	10,88	0,760	0,76	0,50
19	11,44	2,73	11,11	1,29	1,44	0,52
29	11,76	5,77	11,43	2,69	3,08	0,53
38	11,93	8,51	11,59	3,89	4,62	0,53

\* – концентрации  $\text{OH}^-$  эквивалентны концентрациям образующегося  $\text{MnO}_2$ ,

Картина осложняется распределением частиц по размерам и переходными процессами при их росте. Эти факторы однако не вносят существенной ошибки, по причине достаточной узости указанного распределения и явной несоразмерности скоростей роста частицы и адсорбции на ней  $\text{OH}^-$  ионов. Рассматривая адсорбцию ПОИ на частицах  $\text{MnO}_2$  при протекании стехиометрической реакции в более широком диапазоне pH растворов исходных веществ ( $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), представим результаты в виде расчетных и экспериментальных кривых (рис.3)  $\text{pH} = f(-\lg[\text{KMnO}_4])$  – зависимости конечных равновесных значений pH зольей от исходных концентраций растворов  $\text{KMnO}_4$  с известными начальными значениями pH. Данные по адсорбции, полученные с помощью потенциометрического титрования ПОИ в зольях, коррелируют с приведенными и могут быть использованы для расчета  $\sigma$ .

Были проведены измерения  $\xi$ -потенциала электрофоретическим методом. Как известно [11], поверхностные  $\text{OH}^-$ -группы оксида многовалентного металла в водном растворе могут вести себя двояко – либо обратимо диссоциировать по схеме:



где  $s$  обозначает твердую фазу, или присоединять потенциалопределяющие ионы:



Применяя в качестве фоновых 1-1-, 2-1- и 1-2-валентных электролитов  $\text{KNO}_3$  (до 0,05 М),  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (добавки до  $10^{-4}$  М в фоновый электролит), установили, что адсорбция 1-1-валентного электролита не смещает ТНЗ золя ( $\text{pH}_0$  не зависит от концентрации электролита до порога коагуляции), что говорит о неспецифической адсорбции однозарядных ионов, носящей преимущественно электростатический характер [11]. Для двухзарядных ионов в золях проявляются закономерности, свидетельствующие о специфичности адсорбции:  $\text{pH}$  раствора, соответствующее ТНЗ, в исследуемом электролите смещается относительно  $\text{pH}_0$ , измеренной в условиях неспецифической адсорбции 1-валентных ионов, и зависит от концентрации электролита в растворе, в присутствии двухзарядных ионов может произойти перезарядка поверхности, например, при добавлении в фоновый электролит  $\text{MgCl}_2$ . Это согласуется с [11] – при малых зарядах, когда число продиссоциировавших поверхностных групп  $\text{MeOH}_s$  мало, два и более заряда иона в силу стерических препятствий не компенсируются противоположными по знаку зарядами поверхности. Поэтому для сохранения электронейтральности в ДЭС втягиваются ионы другого знака из раствора, распределяясь либо в слое Штерна, либо в диффузном, внося неоднозначность в вопрос о природе адсорбционных сил.

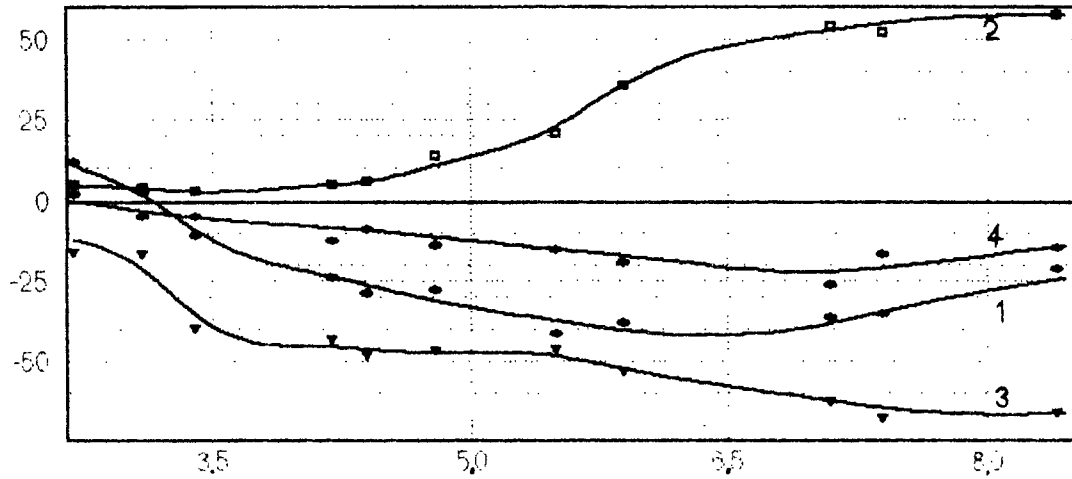
На рис.4 приведены зависимости электрокинетического потенциала дисперсных частиц  $\text{MnO}_2$  среднего размера  $30 \pm 6$  нм в растворах различных фоновых электролитов от  $\text{pH}$  среды. Золь, содержащий после получения КОН, доводился азотной кислотой до  $\text{pH}_0$  и концентрации  $\text{KNO}_3$  0,001-0,05 М. Аналогично вводили другие электролиты наряду с уже присутствующим нитратом калия. Удаление его путем диализа на коллодиевой мембране из системы (в условиях  $\text{pH}_0$ ), с одной стороны, значительно дестабилизирует золь, вызывая структурирование при введении растворов двухвалентных ионов, а с другой – не оказывает решающего влияния на повышение ионной силы раствора и результат электрокинетических измерений.

На практике при повышении напряженности поля скорость электрофореза повышается до некоторого предела насыщения вопреки классической формуле Смолуховского [12] для частиц произвольной формы:

$$U_{ef} = \varepsilon \cdot \xi \cdot E / (4 \cdot \pi \cdot \eta), \quad (4)$$

где  $E$  – напряженность электрического поля,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $\eta$  – вязкость,  $\xi$  – потенциал границы скольжения. Учет этого явления приводит к необходимости вводить поляризационную поправку. Величины  $\xi$ -потенциала частиц рассчитывались в приближении теории поляризации тонкого ДЭС сферической непроводящей частицы [13]. На рис.5 показаны кривые

$\xi$ -потенциал, мВ

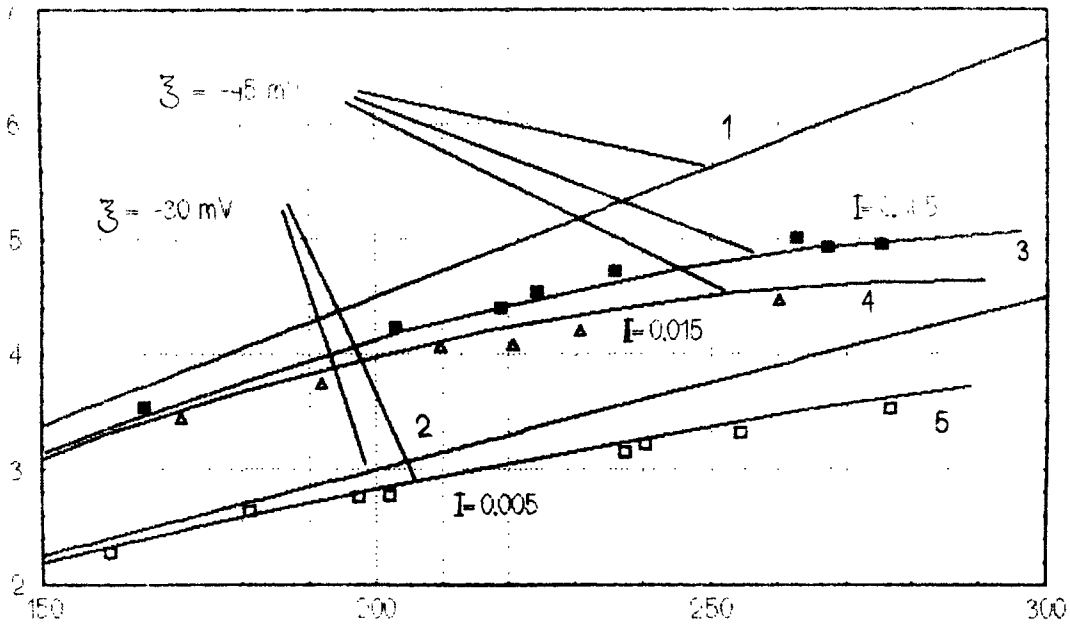


pH

Рис.4. Зависимости  $\xi$ -потенциала частиц золей  $MnO_2$  ( $30 \pm 6$  нм) от pH при  $15^\circ C$  для различных составов фона:

1 -  $0.005$  М  $KNO_3$ ; 2 -  $0.021$  М  $KNO_3$  +  $0.0001$  М  $MgCl_2$ ; 3 -  $0.022$  М  $KNO_3$  +  $0.0005$  М  $K_2SO_4$ ; 4 -  $0.004$  М  $KNO_3$  +  $0.0001$  М  $K_2SO_4$

$U_{ef}$ , М/С



E, В/м

Рис.5. Расчетные по Смолуховскому (1, 2) и с учетом поляризационной поправки (3-5) кривые зависимости скорости электрофореза золя  $MnO_2$  от напряженности внешнего поля для частиц 30 нм при различных значениях ионной силы в сравнении с экспериментальными точками.

зависимости  $U_{ef} = f(E)$ , полученные в экспериментах, и расчетные с введенной поправкой в сравнении с прямой, соответствующей формуле (4) для тех же условий. Видно, что поправка приближает расчетные закономерности к опытным.

Электрофорез описывают безразмерной электрофоретической подвижностью:

$$\ddot{u}_{ef} = [6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot e / (\varepsilon \cdot k \cdot T)] \cdot (U_{ef} / E), \quad (5)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $E$  – напряженность поля,  $U_{ef}$  – скорость электрофореза, выражаемая по Генри после обобщения представлений Смолуховского и Хьюккеля [13] для сферической частицы как:

$$U_{ef} = [\varepsilon \cdot \xi \cdot E / (6 \cdot \pi \cdot \eta)] \cdot F(\chi \cdot R, K/K'), \quad (6)$$

где  $R$  – радиус коллоидной частицы,  $\chi$  – величина, обратная дебаевскому радиусу экранирования, характеризующему толщину ДЭС частицы в данном электролите – для растворов 1-1-валентных солей:

$$\chi^{-1} = 3,06 \cdot 10^{-10} / C^{0,5}, \quad (7)$$

где  $C$  – концентрация, моль/л;  $F(\chi \cdot R, K/K')$  – функция, связывающая  $\chi \cdot R$  (относительную толщину ДЭС частицы) и  $K/K'$  (отношение электрических проводимостей частицы  $K'$  и окружающей жидкости). Хотя вопрос о проводимости частиц  $MnO_2$  остался за рамками данной работы, в [13] показаны предельные случаи расхождения функции  $F(K/K')$  от  $\chi \cdot R$  для непроводящей и проводящей сфер и показано, что ее значение при концентрации фона 0.005 моль/л и частиц средним размером  $30 \pm 6$  нм будут соответственно 1.1 и 0.8, что позволяет при отсутствии данных о проводимости частиц с точностью ок. 10 % применять при расчетах  $\xi$ -потенциала формулу Генри при постоянстве  $F(K/K')$ .

При описании электрофореза с помощью безразмерных параметров  $\ddot{u}_{ef}$  и

$$\mathfrak{Z} = e \cdot \xi / (k \cdot T), \quad (8)$$

предложенных в [14], и в приведенных выше условиях формула Генри выглядит так:

$$\ddot{u}_{ef} = \mathfrak{Z} \cdot F(\chi \cdot R), \quad (9)$$

что с учетом влияния тонкого ДЭС на электрофорез сферической частицы [15, 16]:

$$\ddot{u}_{ef} = 1,5 \cdot \mathfrak{Z} - 6 \cdot \frac{\mathfrak{Z} \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot m}{z^2}\right) \cdot sh^2\left(\frac{z \cdot \mathfrak{Z}}{4}\right) + \left\{2 \cdot z \cdot \left(\frac{3 \cdot m}{z^2}\right) \cdot sh\left(\frac{z \cdot \mathfrak{Z}}{2}\right) - 3 \cdot m \cdot \mathfrak{Z}\right\} \cdot \ln ch\left(\frac{z \cdot \mathfrak{Z}}{4}\right)}{\chi \cdot R + 8 \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot m}{z^2}\right) \cdot sh^2\left(\frac{z \cdot \mathfrak{Z}}{4}\right) - \left(\frac{24 \cdot m}{z^2}\right) \cdot \ln ch\left(\frac{z \cdot \mathfrak{Z}}{4}\right)}, \quad (10)$$

где упрощенно для 1-1-валентного электролита  $m = m^+ = m^- = m^\pm$ , при этом

$$m^\pm = [\varepsilon / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D^\pm)] \cdot (k \cdot T / e)^2, \quad (11)$$

где  $D^\pm$  – коэффициенты диффузии ионов фона в объеме электролита. Значения  $\xi$ -потенциалов находились численным решением уравнения (10) относительно  $\mathfrak{Z}$ , с учетом условий эксперимента (рис.4) и уравнений (5) и (7), затем по уравнению (8) велся пересчет на  $\xi$ . Величина  $D^\pm$

рассчитывалась по методу Нернста-Хаскелла [17]. Ошибка расчета  $\xi$  при этих упрощениях, влияющих лишь на второй член правой части уравнения (10) для не 1-1-валентных электролитов ( $z=1$ ) не превышала 2-4 %.

Из анализа данных вытекает, что значение изоэлектрической точки золя ( $pH_{и.э.т.}$  3,1-3,2) несколько превышает таковое для массивных образцов ( $pH_{и.э.т.}$  2,4-2,8 [11, 18])  $MnO_2$ , что, видимо, связано с частичной восстановленностью  $Mn(IV)$  поверхности, адсорбцией низковалентных ионов, кривизной поверхности, учитываемой (10).

Принимая в качестве  $\phi$ -потенциала частиц  $MnO_2$  потенциал плоскости скольжения, рассчитывали  $\sigma$ . Согласно первому способу, использовали данные потенциометрического титрования ПОИ. Второй способ основан на эмпирической формуле, предложенной Овербеком [14] для сферической частицы при  $(\chi \cdot R) > 1$ :

$$\sigma = 2 \cdot \text{sh}(\phi_d/2) + [4/(\chi \cdot R)] \cdot \text{th}(\phi_d/4), \quad (12)$$

где  $\phi_d = z \cdot e \cdot \phi_d / (k \cdot T)$  – безразмерный параметр, (здесь –  $\phi_d$  – штерновский потенциал).

В табл.3 в сравнении приведены вычисленные значения плотностей поверхностного заряда дисперсной системы в 1-1-валентном фоновом электролите. Из данных видно, что формула (12) дает близкие, но заниженные по сравнению с титрованием значения, поэтому ее применение для данных систем ограничено случаями небольшой ионной силы фонового электролита ( $C < 0,01$  М), когда  $\phi_d$  близок к  $\xi$ , в рамках теории умеренно тонкого ДЭС.

Таблица 3.

Плотность поверхностного заряда частиц  $MnO_2$ :  $[MnO_2] = 0,005$  М;  
 $[KNO_3] = 0,005$  М; размер частиц 30 нм;  $\chi = 2,31 \cdot 10^8$  м<sup>-1</sup>, 15°C

pH	3,4	3,8	4,4	5,5	5,9	7,1	8,4
Адсорбция $OH^-$ ионов, $\times 10^5$ , моль/м <sup>2</sup>	0,23	1,2	1,6	2,4	2,8	4,4	6,9
$\sigma$ титрование, Кл/м <sup>2</sup>	0,22	1,17	1,49	2,27	2,73	4,72	6,71
$\xi$ , мВ	-4	-18	-26	-36	-40	-37	-24
$\sigma$ Овербек, Кл/м <sup>2</sup>	0,21	0,95	1,39	1,98	2,23	2,04	1,29

#### 4. Выводы.

На основании данных по адсорбции ПОИ и электрофоретических измерений получены зависимости  $\xi$ -потенциалов зольей  $MnO_2$  от состава фона. Обоснована необходимость введения



поправки при расчете  $\xi$ -потенциала зольей, учитывающей поляризацию умеренно тонкого слоя непроводящих сферических частиц.

#### **Литература.**

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. - М.: Изд-во МГУ, 1994. - 237 с.
2. Сычев А.Я., Исак В.Г. Координационные соединения марганца в катализе. - Кишинев: Штиинца, 1990. - 320 с.
3. Kapungo S.B., Parida K.M., Sant B.R. // *Electrochim. Acta.* - 1981. - V.26, N 8. - P.1157.
4. Костык С.В. Адсорбция и окисление поливинилового спирта в водных золях диоксида марганца: Автореф. ...канд. хим. наук. - 1998. - 16 с.
5. Дяков В.Е., Пурмаль А.П., Травин С.О. // *Хим. физика.* - 1989. - Т.8, N 5. - С.670.
6. Костык С.В., Першина Е.Д., Шадрин Г.Н., Грошенко Н.А. // Симферопольский государственный ун-т. Ученые записки, 1997. - N 4(43). - С.97.
7. Parks G.A., de Bruyn P.L. // *J.Phys. Chem.* - 1962. - V.66, N 6. - P.967.
8. Глазман Ю.М., Кабыш Г.М. // *Коллоид. ж.* - 1969. - Т.31, N 1. - С.27.
9. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды. - М.: Изд-во АН СССР, 1952. - 339 с.
10. Morgan J.J., Stumm W. // *J.Colloid Sci.* - 1964. - N 8. - P.347.
11. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. - Харьков: Выща школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. - 144 с.
12. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. - 199 с.
13. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. - М.: Наука, 1976. - 332 с.
14. Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G. // *J.Colloid Interface Sci.* - 1966. - V.22, № 1. - P.78.
15. Семенихин Н.М., Духин С.С. // *Коллоид. ж.* - 1975. - Т.37, № 6. - С.1127.
16. Семенихин Н.М. // *Коллоид. ж.* - Т.38, № 1. - С.74
17. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочник. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.
18. Садыков В.А., Цырульников П.Г. // *Кинет. и катализ.* - 1977. - Т.28, № 1. - С.137.