УДК 541.138; 541.183

АДСОРБЦИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ ОКСИД ЖЕЛЕЗА/ЭЛЕКТРОЛИТ С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ МЕСТ

[1,2]Панкратов Д.В., [1]Забенькина Е.О., [3]Клюев Ю.А., [1]Горичев И.Г.

[1]ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», Москва, e-mail: pankratov.dmitriy@list.ru;

[2]ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва;

[3]МБОУ «Брянский городской лицей № 1 имени А.С. Пушкина», Брянск

Изучена адсорбция хлорид-анионов и катионов натрия на границе оксид железа/электролит. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы кислотно-основных равновесий на границе раздела фаз, а также зарядовые характеристики двойного электрического слоя (ДЭС). Величины зарядов, возникающих на границе оксид металла/электролит, не зависят от природы оксида при учете pH нулевого заряда. На основании теории связанных мест (Грэма-Парсонса) предложена модель, описывающая адсорбцию однозарядных ионов на оксидной поверхности с учетом параметров ДЭС. Константа полученного уравнения не зависит от концентрации фонового электролита и pH раствора, однако зависит от природы оксида. Полученные результаты позволяют прогнозировать адсорбционную активность, а также характеризовать границу раздела оксид металла/электролит без проведения большого количества прецизионных измерений.

Ключевые слова: теория связанных мест (Грэма-Парсонса), двойной электрический слой, адсорбция ионов, оксиды металлов

ADSORPTION OF SINGLY CHARGED IONS AT THE METAL OXIDE/ELECTROLYTE INTERFACE FROM THE THEORY OF BOUND SITES

[1,2]Pankratov D.V., [1]Zabenkina E.O., [3]Klyuev Y.A., [1]Gorichev I.G.

[1]Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI), Moscow, e-mail: pankratov.dmitriy@list.ru;

[2]National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow;

[3]Bryansk city lyceum № 1 named after A.S. Pushkin, Bryansk

The adsorption of chloride anions and sodium cations on the border iron oxide / electrolyte interface was investigated. Based on the experimental data constants of acid-base equilibrium at the interface and charge characteristics of the electric double layer (EDL) were calculated. Values of the charges arising on the border of the metal oxide / electrolyte interface independent of the nature of oxide taking into account the pH of zero charge. Based on the theory of bound-sites (Graham-Parsons) proposed a model describing the adsorption of singly charged ions on the surface of the oxide within the parameters of EDL. Constant of this equation does not depend on the concentration of the supporting electrolyte, and the pH of the solution, however, depends on the nature of the oxide. The obtained results allow to predict the adsorption activity, and to characterize the interface between a metal oxide / electrolyte without a lot of precision measurements.

Keywords: theory of bound sites (Grahame-Parsons theory), electrical double layer, adsorption of ions, metal oxides

Кислотно-основные свойства оксидных фаз, полностью соответствующие модели Грэма-Парсонса, позволяют характеризовать особенности строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе оксид-электролит, а также описывать особенности адсорбции ионов на поверхности оксида [2–7].

Существующие классические модели, такие, как Лэнгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина, широко используемые на практике для описания адсорбционных явлений, не позволяют учитывать особенности влияния строения ДЭС на специфику адсорбции ионов [2]. Наиболее перспективным направлением является использование вириальных изотерм адсорбции в координатах

$$\ln\left(\frac{\Gamma}{c}\right) - \operatorname{arcsh}\left(\frac{-\Gamma}{2A\cdot c}\right).$$

Экспериментальная часть

Для изучения адсорбции ионов использовались продажные оксиды железа (Fe_3O_4 и α-Fe_2O_3) квалификации «ХЧ» (фракция 20–50 мкм) после дополнительной промывки от сопутствующих ионов и просушивания при 120°C в течение 4 часов в инертной атмосфере аргона. Идентификация оксидов была проведена методами ИК-спектроскопии и РФА, которые доказали наличие монокристаллической фазы в образцах. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составила в зарядовых единицах для Fe_3O_4 и α-Fe_2O_3 соответственно 62 и 42 мкКл/см^2. Рабочие растворы готовились на бидистиллированной воде из NaCl квалификации «ХЧ» после дополнительной перекристаллизации, регуляция pH осуществлялась добавлением HCl или 40 % NaOH. Определение концентраций хлорид-

и ионов натрия проводилось при помощи ионселективных электродов на pH-метр-иономере «Эксперт-001-3-0.1» в термостатируемой ячейке (303 К, 1 г оксида/50 мл раствора) в атмосфере аргона. Результаты измерений представлены на рис. 1.

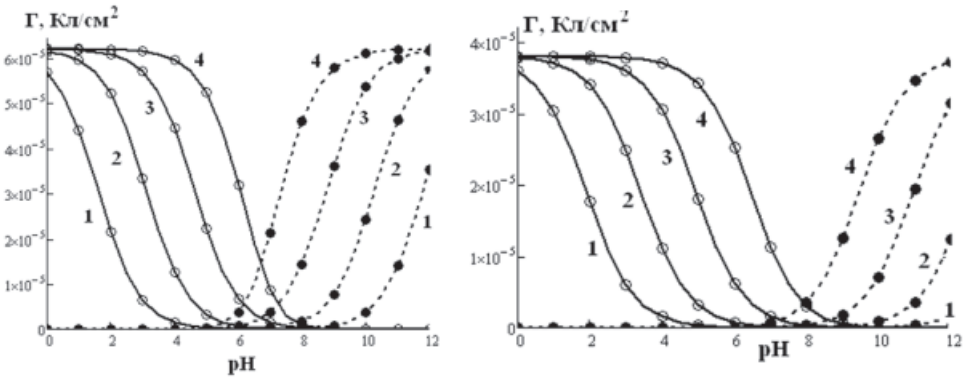


Рис. 1. Зависимость адсорбции хлорид-анионов () и катионов натрия () от pH на Fe_3O_4 (слева) и α-Fe_2O_3 (справа) при различной концентрации NaCl, моль/л: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1 (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые)

Величина заряда q_0 на поверхности оксида компенсируется противоионами (хлорид-ионами при $pH < pH_0$ и катионами натрия при $pH > pH_0$), образующими заряд q_1 во внутренней плоскости Гельмгольца, проходящей через центры дегидратированных ионов, а также суммарным зарядом ионов в диффузном слое q_2 (внешняя плоскость Гельмгольца):

Используя данные по адсорбции хлорид- и ионов натрия при различных pH и концентрациях электролита, можно рассчитать величину заряда q_1:

$$q_1 = \left[MO^- ... Na_S^+\right] - \left[MOH_2^+ ... Cl_S^-\right]. \quad (1)$$

Величины зарядов q_1 от функции ($pH-pH_0$) для различных концентраций электролита приведены на рис. 2. Из условия электронейтральности, учитывая уравнение Нернста и сделав ряд преобразований, можно получить уравнение (2), позволяющее рассчитать q_0 (рис. 3).

$$q_0 = \frac{2{,}301RT \cdot K_{01} \cdot \left[\lg\left(\frac{\left[MO^- ... Na_S^+\right]}{\left[MOH_2^+ ... Cl_S^-\right]}\right) + 2\left(pH_0 - pH\right)\right]}{2F}. \quad (2)$$

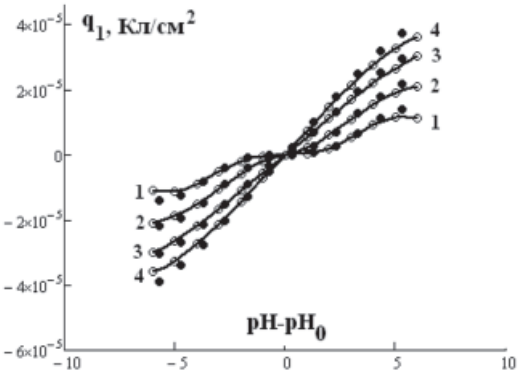


Рис. 2. Зависимость q_1 от ($pH–pH_0$) для Fe_3O_4 (черные точки) и α-Fe_2O_3 (белые точки) при различной концентрации NaCl, моль/л: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1 (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые)

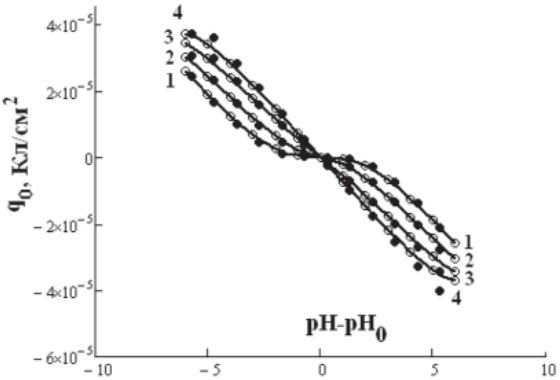


Рис. 3. Зависимость q_0 от ($pH–pH_0$) для Fe_3O_4 (черные точки) и α-Fe_2O_3 (белые точки) при различной концентрации NaCl, моль/л: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1 (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые)

Экспериментальная зависимость q_2 от (pH – pH_0) имеет значительный разброс для различных оксидов в области сильнокислых и сильнощелочных pH, связанный с небольшими значениями заряда и погрешностью расчета.

Дальнейшая методика расчета констант кислотно-основных равновесий аналогична таковой для зависимости электрокинетического потенциала от pH [2]. Приведенные результаты показывают, что использование зависимости адсорбции хлорид- и ионов натрия от pH позволяет рассчитать величины зарядов, возникающих на границе оксид металла/раствор. Важно отметить, что их величина слабо зависит от природы оксида, если расчетные данные представить в координатах q – (pH – pH_0), и характеристики оксидных фаз определяются только pH нулевого заряда [1]. На основании адсорбционных данных были рассчитаны константы кислотно-основных равновесий на границе оксид-электролит, которые показали хорошее согласование с рассчитанными по предыдущим методикам [2] (табл. 1).

Таблица 1

Результаты расчета значений констант равновесий из зависимости адсорбции хлорид- и ионов натрия от pH

Оксиды железа	pK_1^0	$pK_2^0 \pm 0{,}2$	$pK_3^0 \pm 0{,}2$	$pK_4^0 \pm 0{,}2$	$pH_{тнз} \pm 0{,}2$
Fe_3O_4	4,4	9,0	6,2	7,0	6,6
α–Fe_2O_3	6,23	10,25	8,20	8,28	8,24

Адсорбция анионов (Γ_{Cl^-}) осуществляется в плотной части ДЭС, имеющей заряд q_1 и потенциал ψ_1, и описывается уравнением (3).

$$\Gamma(Cl^-) = \frac{q_1}{zF}. \quad (3)$$

Принимая, что $\Gamma(Cl^-)$ пропорционально c_i и учитывая уравнение (1), можно найти зависимости $\Gamma(Cl^-)$ от ψ_1:

$$\Gamma(Cl^-) = kc_0(Cl^-)\cdot\exp\left(\frac{-zF\psi_1}{RT}\right), \quad (4)$$

где k – константа адсорбционного равновесия.

Зависимость суммарного заряда q_1 адсорбированных на границе магнетит/водный раствор KCl катионов и анионов от концентрации электролита $c_0(Cl^-)$ и среднего значения потенциала внутренней плоскости Гельмгольца ψ_1 может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$q_1 = -2A\cdot c\cdot \mathrm{sh}\left(\frac{\psi_1 F}{RT}\right)$$

или

$$\psi_1 = \frac{RT}{F}\,\mathrm{arcsh}\left(\frac{-q_1}{2A\cdot c_0(Cl^-)}\right), \quad (5)$$

где $A = N_S\dfrac{[H_0]}{K_3^0}$, $[H_0]$ – концентрация ионов водорода на поверхности оксида при pH_0.

Рассматривая адсорбцию хлорид-ионов в плоской части ДЭС и подставив (5) в (4), получим уравнение вида:

$$\Gamma(Cl^-) = kc_0(Cl^-)\cdot\exp\left(-\mathrm{arcsh}\left(\frac{zq_1}{2A\cdot c_0(Cl^-)}\right)\right). \quad (6)$$

Прологарифмировав уравнение (6) и сделав ряд преобразований, найдем:

$$\ln\left(\frac{\Gamma(Cl^-)}{c_0(Cl^-)}\right) = \ln k - \mathrm{arcsh}\left(\frac{-q_1}{2A\cdot c_0(Cl^-)}\right). \quad (7)$$

Для экспериментальной проверки используется уравнение (7), графическое изображение которого в координатах

$$\ln\left(\frac{\Gamma(Cl^-)}{c_0(Cl^-)}\right) - \mathrm{arcsh}\left(\frac{-q_1}{2A\cdot c_0(Cl^-)}\right)$$

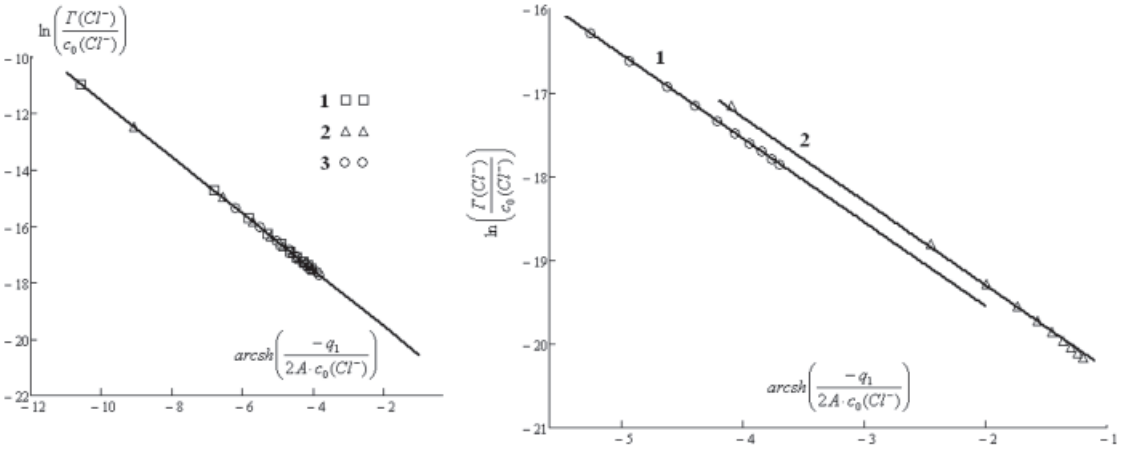
представляет прямую (рис. 4).

Из анализа данных следует, что величина ln(k) (первый вириальный коэффициент) не зависит от pH и концентрации электролита, незначительно зависит от природы оксида; их значение представлено в табл. 2.

Таблица 2

Значения pK адсорбции уравнения (7) для оксидов железа

Fe_3O_4	9,36
α-Fe_2O_3	9,25
γ-Fe_2O_3	9,77



а б

Рис. 4. Зависимость : а – для магнетита (с (NaCl) = 0,001 – 1 М, Т = 298 К) при различных значениях pH: 1–3; 2–4; 3–5; б – для оксидов железа: 1 – Fe_3O_4; 2 – α-Fe_2O_3 (с (NaCl) = 0,001–1 М, pH = 5, Т = 298 К

Выводы

На основании теории Грэма-Парсонса предложена модель, описывающая адсорбцию однозарядных ионов на оксидной поверхности с учетом параметров ДЭС. Константа полученного уравнения не зависит от концентрации фонового электролита и pH раствора, однако зависит от природы оксида. Физический смысл полученной константы и ее связь с физико-химическими характеристиками оксидов металлов являются предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 16.740.11.0679.

Список литературы

1. Fokking L.G.J. Uniformity of the electrical double layer on oxides / L.G.J. Fokking, A. De Keiser, J.M. Kleijn, J. Lyklema // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1986. –Vol. 208. – P. 401–403.

2. Gorichev I.G. Acid-Base-Equilibrium Constants at Oxide Electrolyte Interfaces Calculated with the Grahame-Parsons Theory / I.G. Gorichev, V.V. Batrakov // Russian Electrochemistry. – 1993. – Vol. 29, № 3. – P. 393–401.

3. Gorichev I.G. The Calculation from Electrokinetic Potentials of Electrical Double-Layer Parameters and Acid-Base Equilibria Constants for an Oxide Electrolyte Interface / I.G.Gorichev, V.V. Batrakov, M.V. Dorofeev // Russian Journal of Electrochemistry. – 1994. – Vol. 30, № 1. – P. 105–109.

4. Gorichev I.G. Calculation of thermodynamic acid-base equilibrium constants at oxide-electrolyte interfaces from experimental electrokinetic potential versus pH data / I.G.Gorichev, V.V. Batrakov, V.O. Izotova, D.V. Pankratov // Inorganic Materials. – 2010. – Vol. 46, № 17. – P. 758–764.

5. Gorichev I.G. Calculation of Acid-Base-Equilibrium Constants at the Oxide-Electrolyte Interface from the Dependence of Oxide Surface-Charge on pH of the Electrolyte / I.G.Gorichev, M.V. Dorofeev, I.S. Shaplygin, V.V. Batrakov, A.V. Khoroshilov // Inorganic Materials. – 1994. –Vol. 30, № 9. – P. 1073–1078.

6. Gorichev I.G. Calculation of Acid-Base-Equilibrium Constants for the Oxide Electrolyte Interface from the pH-Dependence of Electrokinetic Potential / I.G. Gorichev, M.V. Dorofeev, I.S. Shaplygin, V.V. Batrakov, A.V. Khoroshilov // Inorganic Materials. – 1994. – Vol. 30, № 6. – P. 739–746.

7. Gorichev I.G. Determination of Acid-Base-Equilibrium Constants at Oxide Solution Interfaces by Potentiometric Titration / I.G. Gorichev, S.A. Konkov, V.V. Batrakov // Russian Electrochemistry. – 1993. – Vol. 29, № 3. – P. 402–407.

8. Westall J. Comparison of Electrostatic Models for the Oxide-Solution Interface / J. Westall, H. Hohl // Advances in Colloid and Interface Science. – 1980. – Vol. 12, № 4. – P. 265–294.

References

1. Fokking L.G.J. Uniformity of the electrical double layer on oxides / L.G.J. Fokking, A. De Keiser, J.M. Kleijn, J. Lyklema // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1986. Vol. 208. pp. 401–403.

2. Gorichev I.G. Acid-Base-Equilibrium Constants at Oxide Electrolyte Interfaces Calculated with the Grahame-Parsons Theory / I.G. Gorichev, V.V. Batrakov // Russian Electrochemistry. 1993. Vol. 29, no. 3. pp. 393–401.

3. Gorichev I.G. The Calculation from Electrokinetic Potentials of Electrical Double-Layer Parameters and Acid-Base Equilibria Constants for an Oxide Electrolyte Interface / I.G.Gorichev, V.V. Batrakov, M.V. Dorofeev // Russian Journal of Electrochemistry. 1994. Vol. 30, no. 1. pp. 105–109.

4. Gorichev I.G. Calculation of thermodynamic acid-base equilibrium constants at oxide-electrolyte interfaces from experimental electrokinetic potential versus pH data / I.G.Gorichev, V.V. Batrakov, V.O. Izotova, D.V. Pankratov // Inorganic Materials. 2010. Vol. 46, no. 17. pp. 758–764.

5. Gorichev I.G. Calculation of Acid-Base-Equilibrium Constants at the Oxide-Electrolyte Interface from the Dependence of Oxide Surface-Charge on pH of the Electrolyte / I.G.Gorichev, M.V. Dorofeev, I.S. Shaplygin, V.V. Batrakov, A.V. Khoroshilov // Inorganic Materials. 1994. Vol. 30, no. 9. pp. 1073–1078.

6. Gorichev I.G. Calculation of Acid-Base-Equilibrium Constants for the Oxide Electrolyte Interface from the pH-Dependence of Electrokinetic Potential / I.G. Gorichev, M.V. Dorofeev, I.S. Shaplygin, V.V. Batrakov, A.V. Khoroshilov // Inorganic Materials. 1994. Vol. 30, no. 6. pp. 739–746.

7. Gorichev I.G. Determination of Acid-Base-Equilibrium Constants at Oxide Solution Interfaces by Potentiometric Titration / I.G. Gorichev, S.A. Konkov, V.V. Batrakov // Russian Electrochemistry. 1993. Vol. 29, no. 3. pp. 402–407.

8. Westall J. Comparison of Electrostatic Models for the Oxide-Solution Interface / J. Westall, H. Hohl // Advances in Colloid and Interface Science. 1980. Vol. 12, no. 4. pp. 265–294.

Рецензенты:

Ярополов А.И., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Федерального государственного учреждения науки Института биохимии им. А.Н. Баха Российской академии наук, г. Москва;

Графкина М.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Экологическая безопасность автомобильного транспорта» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ), г. Москва.

Работа поступила в редакцию 04.04.2012