

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.52+54.055+544.72

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Cu^{2+} И Zn^{2+} НА ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ
ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫМ И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2022 г. А. В. Евдокимова^а, А. В. Агафонов^а, Н. А. Сироткин^а, А. В. Хлюстова^{а,*}

^а Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 15.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Получены наноструктуры оксидов железа методом химического соосаждения и с использованием низкотемпературной подводной плазмы. Показано, что химический метод дает смесь Fe_3O_4 + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью 33.66 м²/г; образцы, получаемые плазменно-растворным методом, представляют собой пористые порошки состоящие из смеси Fe, FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Изучен процесс адсорбции ионов меди и цинка из растворов их смеси и определены количественные характеристики. Методом индикаторов Гаммета выявлено распределение кислотно-основных центров в зависимости от метода синтеза. Показано, что метод получения наноструктур влияет на селективность адсорбции по отношению к Cu^{2+} или к Zn^{2+} .

Ключевые слова: оксиды железа, низкотемпературная подводная плазма, свойства поверхности, адсорбция, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0044453722110097

Наноструктурированные оксиды железа представляют интерес благодаря широкому использованию в качестве сорбентов, катализаторов, препаратов биомедицинского назначения [1–5]. Свойства синтезируемых структур, в особенности наноструктур, определяются методами получения. В последнее время прослеживается тенденция перехода от традиционных химических (препаративных) методов к подходам с минимальным использованием химических реагентов или совсем без них, например, механохимическая активация, дуговой разряд, лазерная абляция, низкотемпературная плазма в контакте с водой [6–10]. В работе [8] получали оксиды железа механохимическим способом из железного порошка в присутствии воды, в качестве окислителя. Фазовый состав получаемых оксидных порошков зависит от условий обработки. Плазмохимический синтез в условиях дугового разряда при пониженном давлении позволяет получить порошки Fe_3O_4 , а при комбинировании плазмы с водой формируется смесь оксидов (FeO, Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [9, 10].

Наноструктурированные оксиды железа активно рассматриваются в процессах сорбционной очистки от ионов тяжелых металлов. Наибольший интерес представляют частицы с магнитными свойствами, которые облегчают процедуру извлечения сорбентов после использо-

вания. Для повышения сорбционной емкости их модифицируют полимерами, органическими кислотами и ионами металлов [11–13]. Сорбционная емкость по отношению к определенному катиону может быть различна. Так, было установлено, что сродство оксида железа(III) к ионам свинца(II) выше, чем к ионам кадмия(II) [3, 14]. Это может быть вызвано поверхностными характеристиками адсорбентов, кислотностью, природой и количеством активных центров, которые формируются в процессе синтеза. Цель данной работы – выяснение роли метода синтеза наноструктурированных оксидов железа (магнетита) в адсорбционных свойствах. В качестве методов сравнения использовались метод химического соосаждения и низкотемпературная плазма, возбуждаемая между двумя металлическими электродами в объеме воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Использовали следующие химические реагенты: железа(III) хлорид гексагидрат, железа (II) хлорид тетрагидрат, (Sigma-Aldrich), аммиак водный, сульфат меди и сульфат цинка (Химмед, Россия). Железные проволоки с диаметром 1 мм использовали в качестве металлических электродов (Tangda, China).

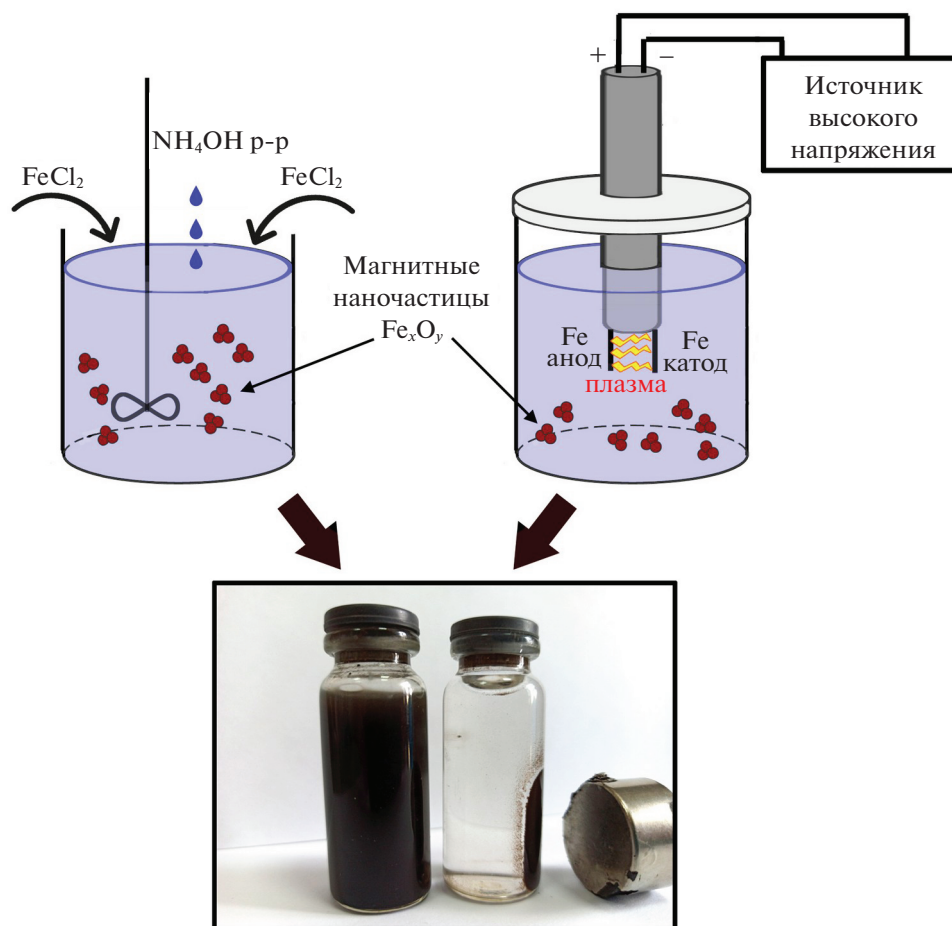
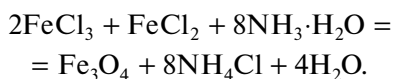


Рис. 1. Схема методов синтеза оксидов железа с использованием химического соосаждения и низкотемпературной подводной плазмы.

Методы синтеза

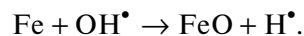
Наночастицы оксидов железа получали двумя методами: химического соосаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа. Методика – стандартный метод синтеза, основанный на реакции Эльмора [15]:



0.366 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.134 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Мольное соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ составляло 1 : 2. К полученному водному раствору по каплям добавляли 10 мл NH_4OH при интенсивном перемешивании в течение 15 мин. Полученные частицы многократно промывали дистиллированной водой.

Второй метод заключался в использовании подводной импульсной плазмы, возбуждаемой в объеме воды между двумя Fe-электродами [16]. Ток плазмы составлял 0.25 А. При приложении внешнего напряжения на электроды в растворе

между электродами возникает парогазовый пузырь (Джоулев нагрев), в котором возникает зона плазмы. Схлопывание плазменного пузыря приводит к активации раствора, образованию химически активных частиц (атомов, радикалов). В месте контакта зоны плазмы материал электродов распыляется, и частицы распыленного металла поступают в объем активированного раствора и в зону плазмы. Процесс окисления может протекать как в зоне плазмы, так и в жидкой фазе, где основным окислительным агентом является OH^\bullet радикал:



Схематично методы синтеза представлены на рис. 1.

Методы анализа

Исследование фазового состава и структуры получаемых порошков проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 PHASER

(Brucker, Германия, CuK_α -излучение). Морфологию поверхности порошков изучали сканирующей электронной микроскопией (микроскоп Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия)). Площадь поверхности определяли с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по адсорбции–десорбции молекулярного азота при 77 К с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e (Quantachrome, США). Эффективный размер частиц и дзета-потенциал в суспензиях определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Исследование сорбционных свойств получаемых образцов по отношению к ионам меди и цинка проводили на модельных растворах, приготовленных из сульфатов меди и цинка (бинарная система). Адсорбционную способность исследовали статическим методом неизменных навесок (0.06 г) и переменных концентраций (10–100 мг/л). Выбор данных значений концентраций обусловлен значениями максимального содержания данных ионов в сточных водах [17]. Концентрации ионов в растворах определяли согласно стандартным методикам [18]. Объем исследуемых растворов составлял 100 мл. Сорбционную емкость определяли по формуле:

$$Q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_c}, \quad (1)$$

где C_p и C_0 – равновесная и исходная концентрации ионов металлов в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m_c – масса сорбента, г.

Кислотно-основные свойства поверхности синтезированных адсорбентов изучали индикаторным методом Гаммета [19]. Интенсивность окраски регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ “Спектр”, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные анализа динамического рассеяния света дисперсных растворов непосредственно после синтеза показали, что плазменный синтез позволяет получить частицы размером 110 нм ($\zeta = 37.5$ мВ), в то время как размер частиц после химического метода составляет 300–800 нм ($\zeta = 20.6$ мВ). Эксперименты, проведенные с использованием стабилизаторов (лимонная кислота, глюкоза), показали, что в случае химического соосаждения метода размер частиц уменьшается до 193–198 нм, а в условиях подводной плазмы размер частиц увеличивается до 520–580 нм. В этом случае введение стабилизатора приводит либо к формированию агрегатов, либо частица обрастает оболочкой стабилизатора.

Таблица 1. Удельные поверхности, объем и диаметр пор синтезированных порошков

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВН}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
Fe_xO_y	33.66	22.75	0.076	3.17
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$	12.18	29.95	0.077	4.02

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии синтезированных образцов. Анализ морфологии поверхности показывает, что образцы имеют вид отдельных кристаллов, со средними размерами 40–65 нм (химический синтез) и 50–80 нм (плазма). Размеры частиц, полученных при обработке СЭМ-изображений и методом динамического рассеяния света, сильно различаются. Это может объясняться тем, что метод динамического рассеяния света определяет размер частиц на основании гидродинамического радиуса частицы, который зависит от вязкости среды (солеватной оболочки).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец, синтезированный методом соосаждения, содержит смесь магнетита (Fe_3O_4) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рис. 3). Действие подводной плазмы приводит к тому, что полученный образец (2) содержит фазы, относящиеся к Fe, FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Присутствие в образце железа с разными степенями окисления можно объяснить либо различными временами контакта с зоной плазмы, либо протеканием конкурирующих процессов восстановления с участием атомов водорода ($\text{H}\cdot$) и гидратированных электронов (в жидкой фазе). Добавка стабилизаторов (лимонная кислота или глюкоза) не влияет на фазовый состав порошков. Анализ опубликованных данных показывает, что любой метод дает смесь магнетита с другими оксидами железа [2, 6, 9, 10].

Значения удельных поверхностей синтезированных порошков, полученных согласно методам БЭТ и БДХ (Баррет–Джойнер–Халенда) представлены в табл. 1. Различие в значениях удельных поверхностей, оцененных по моделям БЭТ и БДХ, показывает, что образцы пористые. Как видно, метод синтеза оказывает влияние на текстурные характеристики синтезированных образцов. Химический метод позволяет получить образцы с большей удельной поверхностью, в то время как плазменный синтез дает более пористый материал.

Адсорбцию проводили из растворов смеси солей, содержащих ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} для выяснения закономерностей и описания механизма адсорбции. Для количественного описания равновесия адсорбции использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров моделей представлены в табл. 2. Для магнетита, синтези-

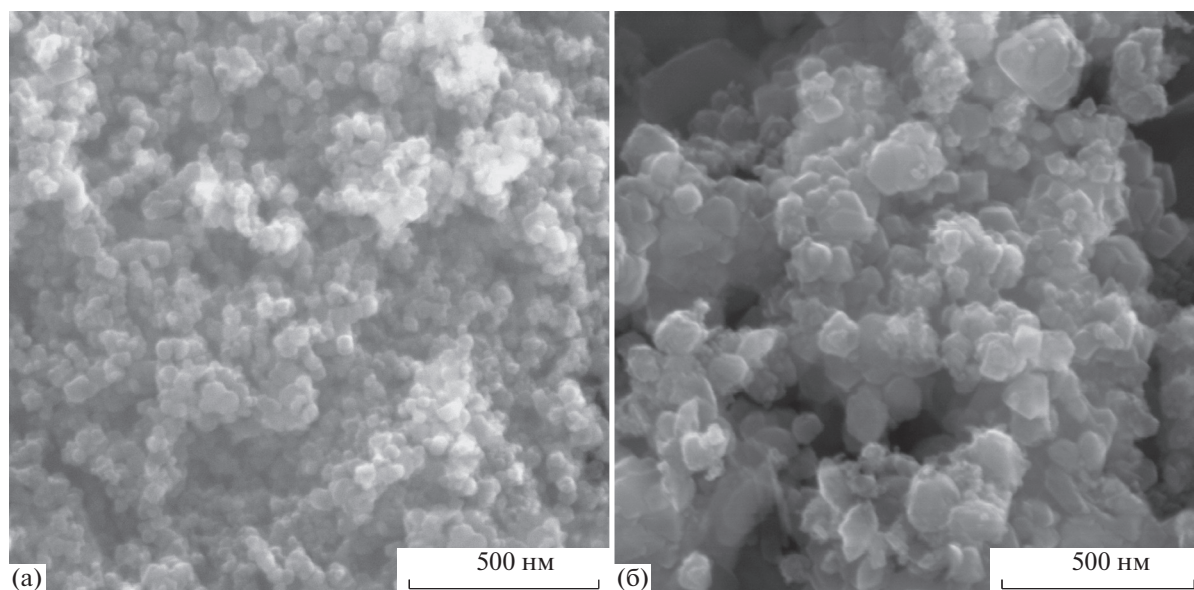


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов, синтезированных химическим соосаждением (а) и подводной плазмой (б).

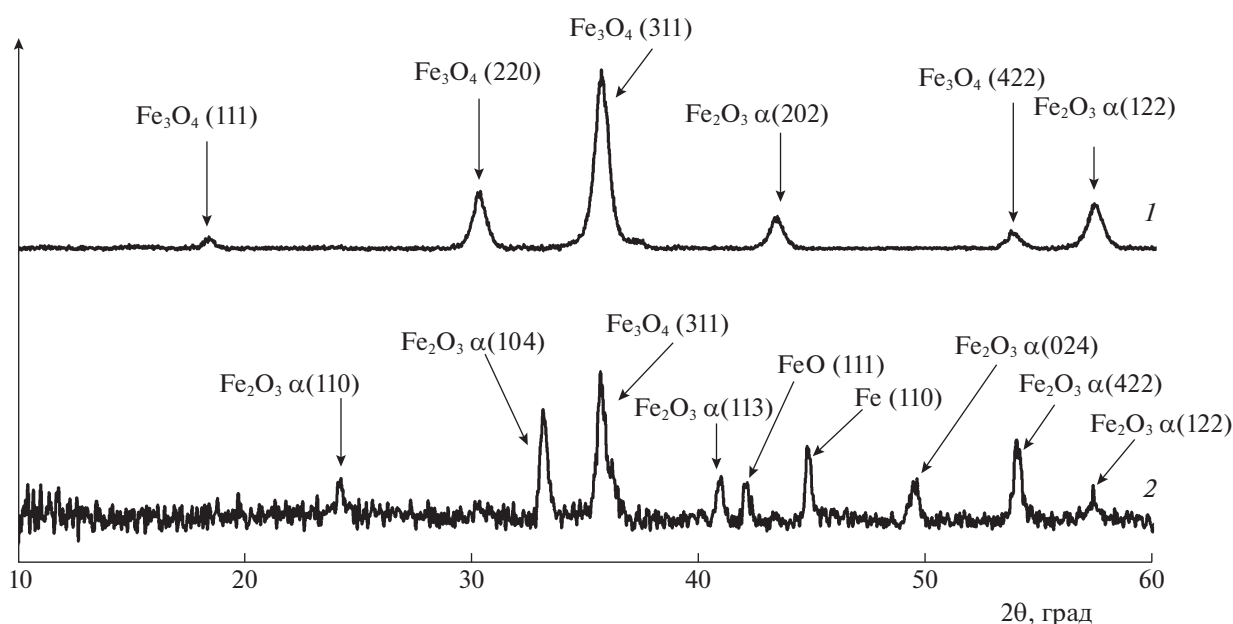


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оксидов железа, синтезированных химическим методом (1) и с использованием подводной плазмы (2).

рованного химическим методом, в случае ионов меди вследствие близости значений коэффициента корреляции (R^2) и различия значений Q_{\max} и $Q_{\text{эксп}}$ процесс сорбции может описываться обеими моделями, с доминированием одной из моделей на начальной стадии. Для ионов цинка высокий коэффициент корреляции показывает, что процесс сорбции может быть описан моделью Ленгмюра, однако различие в значениях сорбционной емко-

сти также не исключает, что процесс описывается двумя моделями. По значениям K_F видно, что сродство синтезированных образцов к ионам цинка выше, чем к Cu^{2+} . Это объяснимо с точки зрения основных положений адсорбции, так как концентрация Zn^{2+} выше, чем Cu^{2+} [20]. Для магнетита, синтезированного в условиях подводной плазмы, модель Ленгмюра не подходит для описания процессов сорбции ионов меди и цинка.

Таблица 2. Параметры моделей изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для оксидов железа (соотношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1 : 2.5$)

Me^{2+}	$Q_{\text{эксп}}$, мг/г	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Q_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	K_F , мг/г	n	R^2
Fe_xO_y							
Cu^{2+}	38.65	30.96	3.8	0.9	20.31	3.8	0.9
Zn^{2+}	143.38	89.28	10.18	0.97	30.06	3.26	0.9
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$							
Cu^{2+}	53.5	35.0	1.71	0.71	18.26	3.133	0.94
Zn^{2+}	91.31	149.25	0.09	0.45	20.62	2.48	0.7

Таблица 3. Характеристики селективности синтезированных образцов по отношению к ионам меди и цинка (соотношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1 : 1$)

Образец	$Q_{\text{эксп}}$, мг/г		ΔG , кДж/моль		q_{pKa} , мкмоль/г	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	кислотные	основные
Fe_xO_y	16.19	16.63	-8.59	-14.74	14.61	55.17
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$	15.95	13.56	-7.54	-3.59	6.71	15.29

Установлено, что в условиях смеси с соотношением $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$ сорбционная емкость по отношению к обоим ионам для образца Fe_xO_y одинакова (табл. 3). Для образца, синтезированного в условиях плазмы, характерна селективность по отношению к ионам меди.

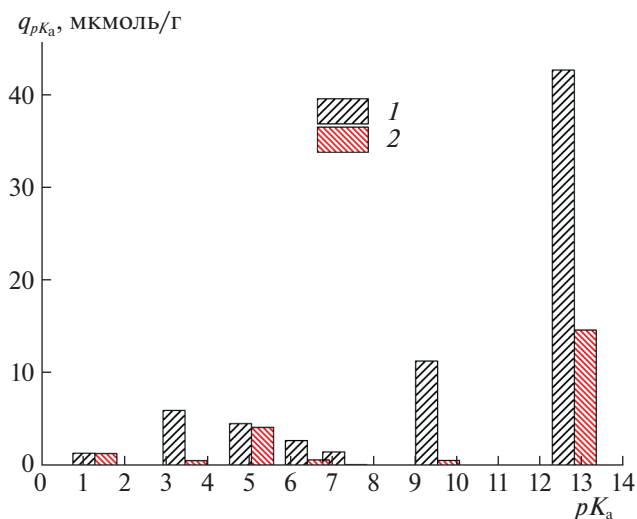


Рис. 4. Диаграммы распределения кислотно-основных центров на поверхности образцов, полученных химическим методом (1) и с использованием подводной плазмы (2).

Термодинамический расчет показал, что процесс адсорбции обоих ионов самопроизволен. Сорбционная способность определяется типом и количеством активных центров на поверхности. На рис. 4 приведены диаграммы распределения кислотно-основных центров на поверхности синтезированных образцов. На поверхности обоих образцов присутствуют кислотно-основные центры Бренстеда [19]. Метод синтеза, как и добавки стабилизаторов, качественно не меняет картину, но влияет на количественные соотношения активных центров (табл. 3). Вероятно, это связано с присутствием фаз металлического железа и FeO в составе образца, полученного плазменным методом. Для всех образцов на поверхности преобладают функциональные группы $\text{Fe}-\text{OH}$. Ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} в водных растворах являются кислотами Льюиса, поэтому взаимодействие адсорбента и исследуемых ионов кислотно-основное [21]. Высокую селективность магнетита, полученного химическим методом, по отношению к ионам цинка можно объяснить более низким значением кислотности в растворе (pH 5.8) по сравнению с $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$ (pH 6.3), так как для начала комплексообразования $\text{Zn}(\text{OH})^+$ требуется более высокая кислотность (pH 5.3), чем для $\text{Cu}(\text{OH})^+$ (pH 6.7).

Проведенные магнитные измерения показали, что образец, полученный химическим методом, обладает такими же магнитными свойствами, как и образец после плазменного синтеза [10]. Это облегчает процедуру извлечения синтезированных сорбентов после процесса адсорбции.

Таким образом, установлено, что метод синтеза влияет на свойства поверхности оксидов железа. Показано, что полученные магнитные сорбенты эффективно удаляют ионы меди и цинка из их смеси, при этом, вследствие свойств поверхностей проявляется селективность по отношению к ионам цинка или меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касакина О.Т. // Коллоидн. журн. 2012. Т. 74. № 1. С. 90.
2. Ильин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 5. С. 62.
3. Колида Ю.Я., Антонова А.С., Кропачева Т.Н. и др. // Вестн. Удмуртск. ун-та. Сер. Физика и химия. 2014. № 4. С. 52.
4. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. // Вестн. Казанск. технологич. ун-та. 2015. Т. 18. № 7. С. 268.
5. Шевцов М.А., Яковлева Л.Ю., Николаев Б.П. // Лучевая диагностика и терапия. 2013. № 3. С. 29.
6. Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А. и др. // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. № 4. С. 123.
7. Шабалина А.В., Шарко Д.О., Корсакова Д.Р. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 271.
8. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 6. С. 45.

9. Карнов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 7. С. 1240.
10. Хлюстова А.В., Шинко М.Н., Сироткин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 614.
11. Warner C.L., Chouyуok W., Mackie K.E. et al. // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 8. P. 3931.
12. Пастухов А.В., Даванков А.В., Лубенцова К.И. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721.
13. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Колида Ю.Я. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 6. С. 784.
14. Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 90.
15. Elmore W.C. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. № 4. P. 309.
16. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 271.
17. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. V. 94. № 12. P. 3987.
18. Шарло Г. Методы в аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
19. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г. и др. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
21. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 602 с.