

А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, А.А. Блинова,
А.Б. Голик, В.В. Раффа, Д.Г. Маглакелидзе
(ФГАОУ ВО СКФУ, г. Ставрополь)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ

Создания нанокompозитов на основе наночастиц магнетита и диоксида кремния обусловлено уникальными физико-химическими свойствами компонентов и широкой сферой применения, которая включает такие области науки и техники, как терапия и диагностика человеческого организма, хранение данных, производство датчиков магнитных полей, сорбентов, катализаторов, лекарственных препаратов и т.д. [1].

Синтез наночастиц двойного оксида железа осуществляли методом химического осаждения солей двух- и трехвалентного железа в водной среде. В качестве прекурсоров использовали неорганические соли железа: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, в качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Наночастицы диоксида кремния получали по методике, основанной на методе Штобера, с использованием тетраэтоксисилана в качестве прекурсора. Синтез проводили в среде этанола. Полученные образцы высушивали.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц Fe_3O_4 и SiO_2 проводили индикаторным методом, в основе которого лежит адсорбция одноосновных индикаторов с различными значениями pK_a на поверхности твердых веществ. Данная методика позволяет проводить оценку общих кислотно-основных свойств поверхности материала с дифференциацией реакционных центров по силе в зависимости от pK_a используемых индикаторов с относительной погрешностью 7 % [2]. Набор используемых индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне pK_a от 1,3 до 12,8.

Для каждого индикатора готовили по пять проб:

1. Три параллельных пробы;
2. Холостая проба;
3. Раствор чистого индикатора.

Для каждого образца определяли оптическую плотность (D) на оптическом спектрофотометре «UNICO 2802 S» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора. По

полученным данным проводили расчет удельной адсорбции (g). Расчет удельной адсорбции проводили по формуле [3]:

$$g = \frac{cV}{D_0} \cdot \left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right|$$

где c – концентрация индикатора, моль/дм³; V – объем пробы, дм³; D_0 – оптическая плотность исходного индикатора; D_1 – оптическая плотность индикатора после сорбции образцом; D_2 – оптическая плотность холостой пробы (растворитель + образец материала); a_1, a_2 – навески образца, г.

Математическая обработка экспериментальных данных позволили получить распределения кислотно-основных центров по шкале pK_a для образцов Fe_3O_4 и SiO_2 , которые представлены на рисунках 1 и 2.

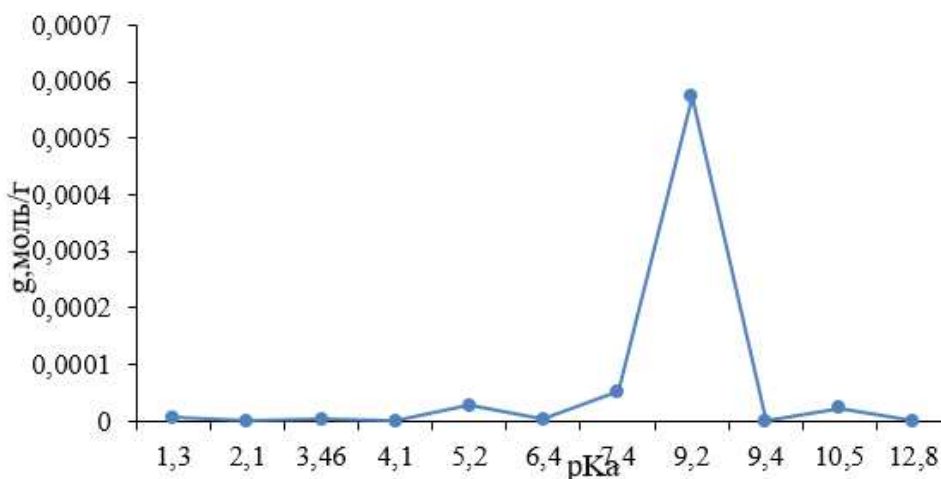


Рисунок 1 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности наночастиц Fe_3O_4

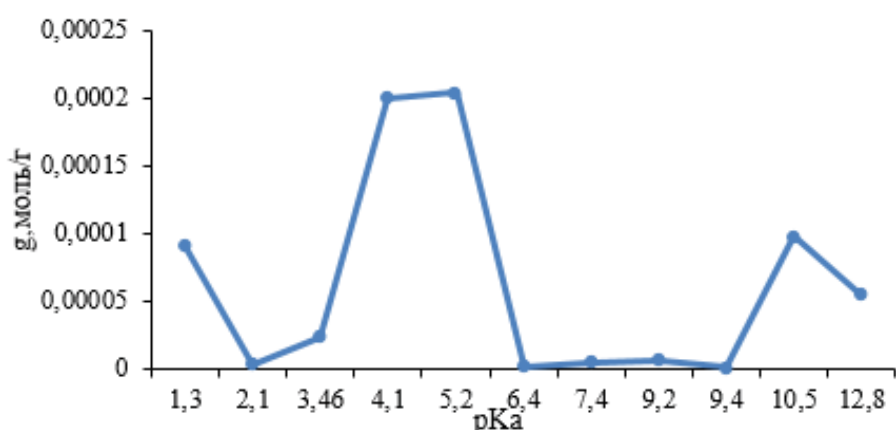


Рисунок 2 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности наночастиц SiO_2

Поверхность образцов Fe_3O_4 и SiO_2 можно представить в виде набора льюисовских и бренстедовских кислот и оснований, способных к взаимодействию с различными веществами, в частности, с одноосновными индикаторами. Согласно теории Бренстеда, кислотой называют соединение, способное отдавать протон, то есть кислота – донор протона, а основание – соединение, способное присоединять протон. Согласно теории Льюиса основание – это молекула (или анион), которая является донором электронной пары для образования ковалентной связи. Другая молекула (или катион), с которой образует связь основание, является акцептором электронной пары и называется кислотой Льюиса. Распределение льюисовских и бренстедовских центров по шкале pK_a представлено на рисунке 3 [4].

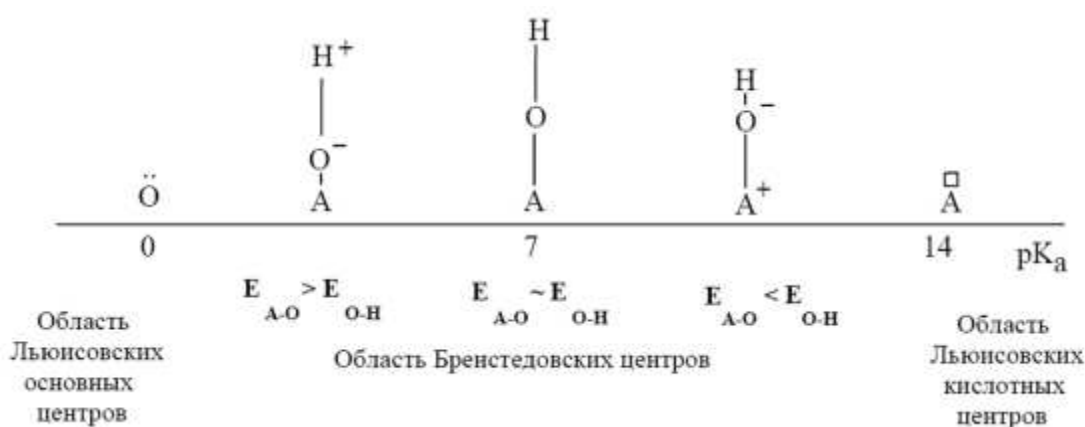


Рисунок 3 – Распределение льюисовских и бренстедовских центров по шкале pK_a

Анализ рисунка 1 показал наличие в образце большого количества кислотно-основных центров при $pK_a = 9.2$, соответствующих основным центрам Бренстеда. Полученные данные свидетельствуют о наличии отрицательного поверхностного заряда наночастиц двойного оксида железа, что может быть вызвано наличием большого количества гидроксогрупп на поверхности материала.

Анализ рисунка 2 показал наличие кислотных ($pK_a = 1.3$, $pK_a = 4.1$, $pK_a = 5.2$,) и основных центров Бренстеда ($pK_a = 10.5$), что говорит об образовании развитой поверхности с большим количеством активных центров и дефектов на поверхности наночастиц SiO_2 .

В результате проведенного исследования изучены кислотно-основные свойства поверхности наночастиц двойного оксида железа и диоксида кремния. Получены распределения кислотно-основных центров по шкале pK_a на поверхности исследованных материалов.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», договор № 13692ГУ/2018 от «01» апреля 2019 года.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Monodispersed Core – Shell $Fe_3O_4@Au$ Nanoparticles / Wang, Luo, J., Fan, Q., Suzuki, M., Suzuki, I. S., Engelhard, M. H., ... Zhong, C. J. // The Journal of Physical Chemistry B, 2005. – № 109(46). – P. 21593 –21601.
2. Антошкина, Е.Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина, Смолко В.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета, Серия: «Математика. Физика. Химия», 2008. – № 7. – С. 65 – 68.
3. Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц SeO_2 , синтезированных золь-гель методом / А.А. Кравцов, Н.С. Семенова, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Д.Г. Селеменова // Вестник Кемеровского государственного университета, 2015. – №4. – С. 237 – 244.
4. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин // конденсированные среды и межфазные границы, 2011. – №1. – С. 56 – 62.