

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.215.5

*П. Д. Колоницкий, Д. М. Долин, Н. Г. Суходолов***ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ХРОМА(III)**

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В статье рассмотрены электроповерхностные и адсорбционные свойства оксида хрома(III), полученного путём разложения нитрата под действием микроволнового излучения в присутствии восстановителя. Такой подход к синтезу позволяет быстро получить наноразмерные частицы. Исследованы электроповерхностные свойства полученного оксида хрома(III). Методом потенциометрического титрования поверхности Cr_2O_3 в растворах KCl различной концентрации (10^{-1} – 10^{-3} моль/л) определена точка нулевого заряда (ТНЗ) ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$). На основе полученных данных рассчитана адсорбция на поверхности оксида H^+ и OH^- ионов. Показано отсутствие влияния концентрации электролита на значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Исследована зависимость удельной электрической проводимости и pH полученной дисперсии от времени. Установлено, что равновесие в системе устанавливается за первые 2 ч после контакта вещества со средой. На основе полученных данных по электрофоретической подвижности рассчитан электрокинетический потенциал для полученного оксида хрома(III) и определена изоэлектрическая точка (ИЭТ) ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 7,1$). Библиогр. 9 назв. Ил. 4.

Ключевые слова: микроволновый синтез, наночастицы, оксид хрома(III), электроповерхностные свойства.

Для цитирования: Колоницкий П. Д., Долин Д. М., Суходолов Н. Г. Электроповерхностные и адсорбционные свойства наноразмерного оксида хрома(III) // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 1. С. 68–73.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.108>

*P. D. Kolonitskii, D. M. Dolin, N. G. Sukhodolov***ELECTROSURFACE AND ADSORPTION PROPERTIES
OF NANODIMENSIONAL CHROMIUM OXIDE**

St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Electrosurface and adsorption properties of chromium oxide(III) prepared by nitrate and reducing agent combustion under microwave irradiation is considered in this work. This method of synthesis provides the opportunity to obtain nanoparticles quickly. Electrosurface properties of the obtained

chromium oxide(III) were studied. Point of zero charge for Cr_2O_3 in solutions of KCl with different concentration (10^{-1} – 10^{-3} mole/l) has been determined by the potentiometric titration method ($\text{pH}_{\text{zcp}} = 7.1$). Following obtained data adsorption of H^+ and OH^- ions on the surface of oxide was calculated. No effect of electrolyte concentration on pH_{zcp} was found. Dependence of specific electrical conductivity and pH on time has been studied. It was determined that the equilibrium in the system is established within first 2 hours after contact of the oxide and solution. Based on electrophoretic mobility data electrokinetic potential for chromium oxide(III) was calculated ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 7.1$). Refs 9. Figs 4.

Keywords: microwave synthesis, nanoparticles, chromium oxide(III), electrosurface properties.

For citation: Kolonitskii P. D., Dolin D. M., Sukhodolov N. G. Electrosurface and adsorption properties of nanodimensional chromium oxide. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 5 (63), iss. 1. P. 68–73. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.108>

Введение. В последнее десятилетие не ослабевает интерес к появлению новых методов получения различных веществ в наноразмерном состоянии, т. е. частиц, размер которых не превышает 100 нм хотя бы по одному из трёх измерений. Свойства наночастиц значительно отличаются от свойств кристалла, в котором содержится огромное число атомов. Постепенное уменьшение размера частиц приводит к увеличению общей площади поверхности, росту доли атомов на поверхности и возрастанию роли поверхностной энергии. Особенно велика она у наночастиц, на поверхности которых находится большинство атомов.

Современные достижения нанотехнологии широко используются в медицине и биологии новых методов. Так, например, магнитные и сорбционные свойства наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) могут быть использованы для очистки крови [1], сочетание размерных и электрофизических свойств наноразмерного CdSe приводит к новому типу высокоселективных люминофоров [2]. Таким образом, возникает острая необходимость разработки простого и дешёвого метода синтеза наноматериалов и изучения их поверхностных и структурных свойств.

Оксид хрома (Cr_2O_3) был получен методом, основанным на разложении нитратов металлов под действием микроволнового излучения в присутствии восстановителя [3]. В этой же статье приведены основные характеристики полученных частиц. Было показано, что размер полученных частиц после обработки ультразвуком для разрушения агломератов составляет приблизительно 100 нм. Основными преимуществами этого метода получения наночастиц можно считать относительную простоту и минимум необходимого оборудования и прекурсоров [4, 5].

Для более детального описания поверхностных свойств полученного оксида хрома(III) в данной работе были изучены его электроповерхностные свойства. Хотя эти свойства данного оксида, но полученного другими методами, хорошо изучены, однако, согласно исследованиям М. Космюльского [6] и Спаркса [7], изменение электроповерхностных свойств может быть вызвано колебанием температуры синтеза, природой и концентрацией электролита, наличием и количеством примесей на поверхности образца. Наибольшее влияние на электроповерхностные свойства оказывают силикатные (SiO_3^{2-}), фосфатные (PO_4^{3-}), сульфатные (SO_4^{2-}) и карбонатные (CO_3^{2-}) анионы [8]. Чаще всего они встречаются в виде примесей в оксидах металлов. Нитратный метод синтеза, используемый нами, позволяет свести к минимуму влияние этих анионов.

Экспериментальная часть. Дисперсии Cr_2O_3 были получены следующим образом: 3 г оксида диспергировали в 50 мл бидистиллированной воды. Отобрали 2 мл дисперсии и перенесли в колбу с раствором KCl. Концентрация хлорида калия рассчитывалась таким образом, чтобы концентрация в полученном растворе была 10^{-2} или

10^{-3} моль/л. В качестве регуляторов pH использовались децимолярные растворы HCl и KOH.

Измерения электрофоретической подвижности оксидов проводились при помощи прибора Horiba SZ100. На основе измеренной электрофоретической подвижности был рассчитан ζ -потенциал по уравнению Гельмгольца — Смолуховского.

Потенциометрическое титрование проводилось в атмосфере азота с использованием pH-метра pH 150-M, оснащённого электродом ЭСК 10601/7.

Обсуждение результатов. При изучении электроповерхностных свойств дисперсии в первую очередь необходимо определить время установления равновесия в данных системах. При контакте оксидов с водным раствором происходит ряд взаимосвязанных процессов: частичная диссоциация его функциональных групп, адсорбция на поверхности оксидов веществ из раствора, гидролиз катионов металла на поверхности, разрушение и образование агрегатов. Время установления адсорбционного равновесия определяется по времени, за которое устанавливаются постоянные значения параметров дисперсной фазы или дисперсионной среды. Чтобы определить время установления адсорбционного равновесия, были исследованы зависимости удельной электрической проводимости (k) и pH от времени контакта фаз. На рис. 1 приведены зависимости $k-t$, pH-t для оксида хрома(III).

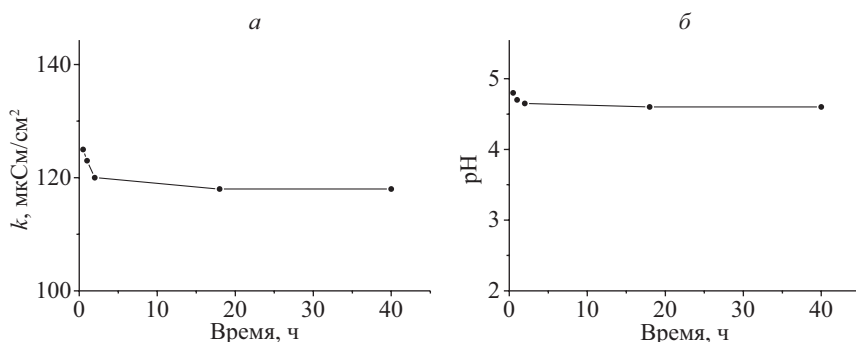


Рис. 1. Установление кинетического равновесия в дисперсиях оксида хрома(III):

a — зависимость удельной электрической проводимости от времени контакта;

б — зависимость pH дисперсии от времени контакта

Для оксида хрома(III) адсорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро — за первые 2 ч после контакта вещества со средой.

Изучать адсорбцию H^+ и OH^- ионов на различных сорбентах наиболее удобно методом непрерывного потенциометрического титрования. Этот метод позволяет точно определить точку нулевого заряда (ТНЗ) и влияние ионной силы на сорбцию H^+ и OH^- на оксидах, белках, и других сорбентах.

Рассмотрим результаты потенциометрического титрования оксида хрома(III) в водных растворах хлорида калия различных концентраций — 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л. По результатам потенциометрического титрования строят зависимости pH исследуемого раствора от объёма добавленного титранта (V , мл NaOH, HCl) для растворов без адсорбента и с адсорбентом. Пример кривых титрования приведён на рис. 2.

На поверхности оксида в водных растворах адсорбируются одновременно ионы H^+ и OH^- . В кислой области преобладает адсорбция ионов водорода, а в щелочной — ионов OH^- . Значение pH точки пересечения кривых титрования с адсорбентом

Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования водных растворов хлорида калия концентрацией 0,01 моль/л без оксида (1) и с оксидом хрома(III) (2)

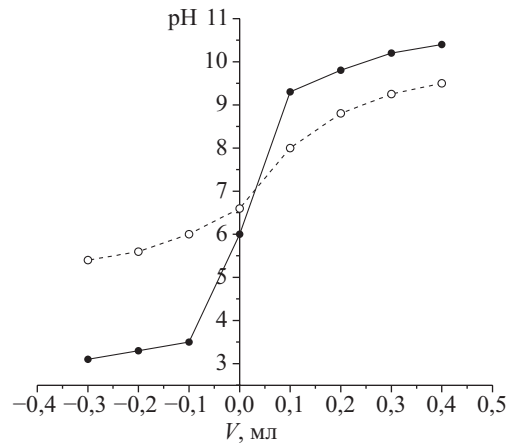
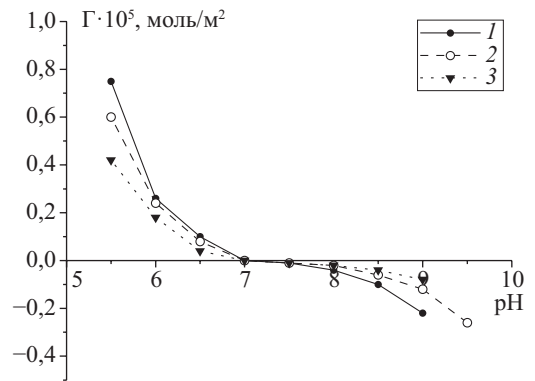


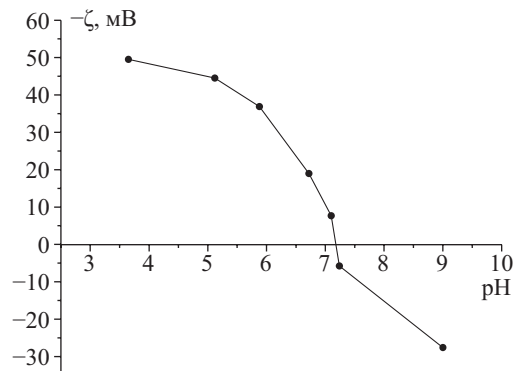
Рис. 3. Зависимость количества адсорбированных H^+ и OH^- на оксиде хрома(III) от pH в водных растворах при различных концентрациях хлорида калия, моль/л:
1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3}



и без него соответствует условию равенства адсорбированных H^+ - и OH^- -ионов, т. е. pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$). Для данной дисперсии $pH_{ТНЗ} = 7,1$.

На рис. 3 приведены зависимости Γ —pH для оксида хрома(III) при различных концентрациях хлорида калия. Данные, приведённые на рис. 3, показывают, что в растворах хлорида калия не наблюдается смещения $pH_{ТНЗ}$, что свидетельствует об отсутствии специфической адсорбции катионов калия и хлора на оксиде хрома. При увеличении

Рис. 4. Зависимость ζ —pH для Cr_2O_3 в водных растворах KCl:
 $C_{KCl} = 0,01$ моль/л



ионной силы раствора (концентрации хлорида калия) увеличивается обмен катионов и анионов на H^+ , OH^- , что отражается на увеличении сорбции H^+ , OH^- . На рис. 4 приведена зависимость электрокинетического потенциала оксида хрома(III) от pH растворов с концентрацией KCl, равной 0,01 моль/л. Видно, что $\text{pH}_{\text{изт}} = 7,1$ совпадает с этим же показателем для оксида хрома $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$ (рис. 3) и согласуется со значениями изоэлектрической точки (ИЭТ) и ТНЗ для Cr_2O_3 , имеющимися в литературе. Так, в работах Паркса [7] ИЭТ для оксида хрома равна 7,0, а в работах Космульского — 6,7 [9].

На основе изучения электроповерхностных свойств оксида хрома(III), полученного путём разложения нитрата под действием микроволнового излучения в присутствии восстановителя, показано, что адсорбция ионов H^+ и OH^- в растворах KCl не возрастает с увеличением ионной силы растворов. ТНЗ для оксида хрома совпадает с изоэлектрической точкой ($\text{pH}_{\text{изт}} = \text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1$) и хорошо согласуется с литературными данными [6, 7].

* * *

В работе использовано оборудование МРЦ «Нанотехнологии», РЦ «ИТКН», РЦ «ДФМ», РЦ «ОЛМИВ» Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Гладилевич В. Д., Шрейнер Е. В., Дубровский Я. А., Колоницкий П. Д., Краснов К. А., Бабина Е. В., Мурашко Е. А., Бабаков В. Н., Кельцева О. А., Краснов И. А., Ануров М. С., Русских Я. В., Чернова Е. Н., Жаковская З. А., Суходолов Н. Г., Селютин А. А., Александрова М. Л., Подольская Е. П. Исследование специфических свойств регулярного мультимолекулярного сорбента Fe(III) // Науч. приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 106–114.
2. Bao J., Bawendi M. G. A colloidal quantum dot spectrometer // Nature. 2015. Vol. 523. P. 67–70.
3. Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г. Микроволновый синтез оксида хрома // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2015. Т. 2 (60), вып. 1. С. 93–97.
4. Селютин А. А., Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г., Шрейнер Е. В., Краснов Н. В., Подольская Е. П. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония // Науч. приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 115–122.
5. Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, N 12. P. 6462–6555.
6. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces. New York: Marcel Dekker, 2001.
7. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems // Chem. Rev. 1965. Vol. 65. P. 177–198.
8. Шавкунова С. Ю., Вихарева И. Н., Удалова Е. А. Общие и комплексные проблемы естественных и точных наук // Башкирский хим. журн. 2010. Т. 17. С. 116–119.
9. Kosmulski M. Surfaces changing and points of zero charge. New York: CRC Press, 2009. 1060 p.

References

1. Gladilovich V. D., Shreyner E. V., Dubrovskiy Y. A., Kolonitskiy P. D., Krasnov K. A., Babina Ye. V., Murashko Ye. A., Babakov V. N., Kel'tsiyeva O. A., Krasnov I. A., Anurov M. S., Russkikh Ya. V., Chernova Ye. N., Zhakovskaya Z. A., Sukhodolov N. G., Selyutin A. A., Aleksandrova M. L., Podol'skaya Ye. P. Issledovaniye specifichnykh svoystv regulyarnogo multimolekulyarnogo sorbenta Fe(III) [Investigation of specific properties of the regular multimolecular sorbent Fe(III)]. *Nauch. priborostroyeniye* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no 1, pp. 106–114. (In Russian)
2. Bao J., Bawendi M. G. A colloidal quantum dot spectrometer. *Nature*, 2015, vol. 523, pp. 67–70.
3. Kolonitskii P. D., Sukhodolov N. G. Mikrovolnovyi sintez oksida khroma [Microwave synthesis of chromium oxide]. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*, 2015, vol. 2 (60), iss. 1, pp. 93–97. (In Russian)
4. Seliutin A. A., Kolonitskii P. D., Sukhodolov N. G., Shreiner E. V., Krasnov N. V., Podol'skaia E. P. Sintez i kharakterizatsiia nanoreguliarnykh sorbentov na osnove oksida tsirkoniia [Synthesis and characterization of nanoregular sorbents on the basis of zirconium oxide]. *Nauch. priborostroyeniye* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no 1, pp. 115–122. (In Russian)

5. Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no 12, pp. 6462–6555.
6. Kosmulski M. *Chemical properties of material surfaces*. New York, Marcel Dekker, 2001.
7. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 1965, vol. 65, pp. 177–198.
8. Shavkunova S. Y., Vikhareva I. N., Udalova I. N. Obshchie i kompleksnye problemy estestvennykh i tochnykh nauk [General and complex problems of natural and exact sciences]. *Bashkirskii khim. zhurn.* [*Bashkir chemical journal*], 2010, vol. 17, pp. 116–119. (In Russian)
9. Kosmulski M. *Surfaces changing and points of zero charge*. New York, SRC Press, 2009. 1060 p.

Статья поступила в редакцию 31 октября 2017 г.

Контактная информация

Колоницкий Петр Дмитриевич — аспирант; e-mail: kolonitskypetr@gmail.com

Долин Денис Михайлович — студент; e-mail: dolindm@gmail.com

Суходолов Николай Геннадьевич — кандидат химических наук, доцент; e-mail: sng196505@mail.ru

Kolonitskii Petr Dmitrievich — post-graduate student; e-mail: kolonitskypetr@gmail.com

Dolin Denis Mikhailovich — student; e-mail: dolindm@gmail.com

Sukhodolov Nikolai Gennadievich — PhD, Associate Professor; e-mail: sng196505@mail.ru