

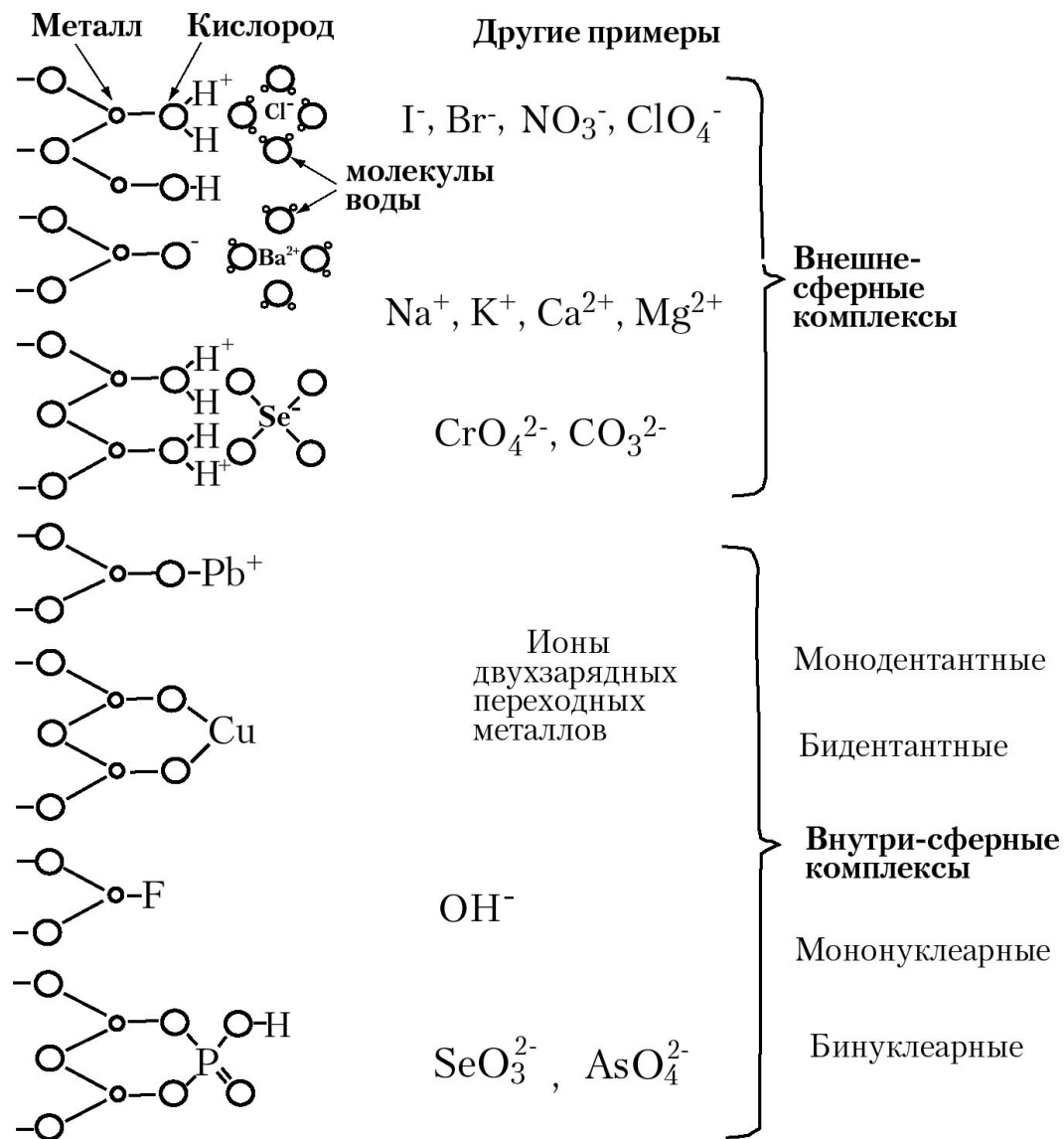
Лекция 9.

Закономерности адсорбции
ионами и агрегации

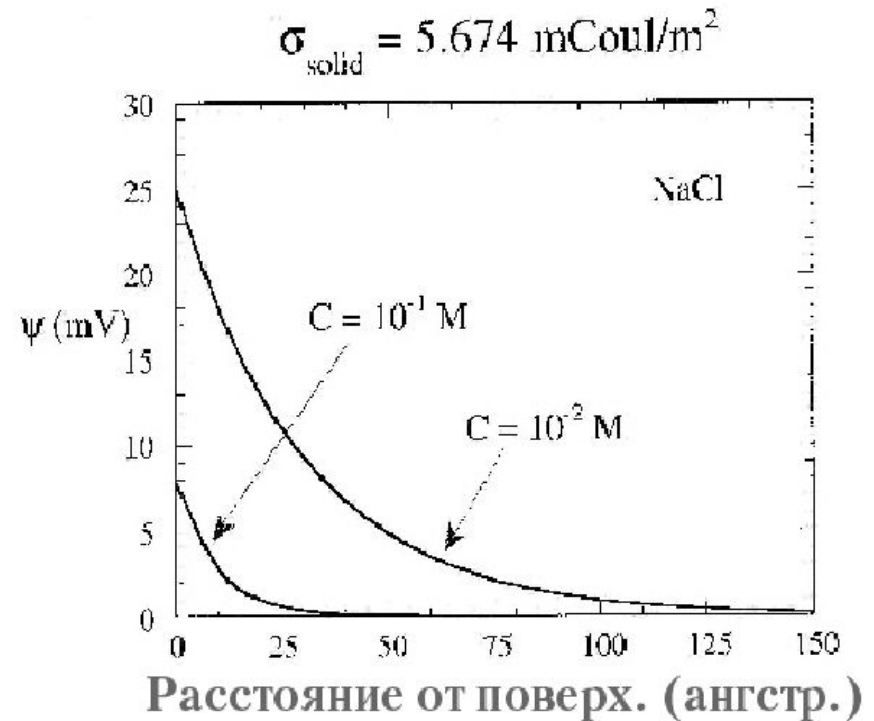
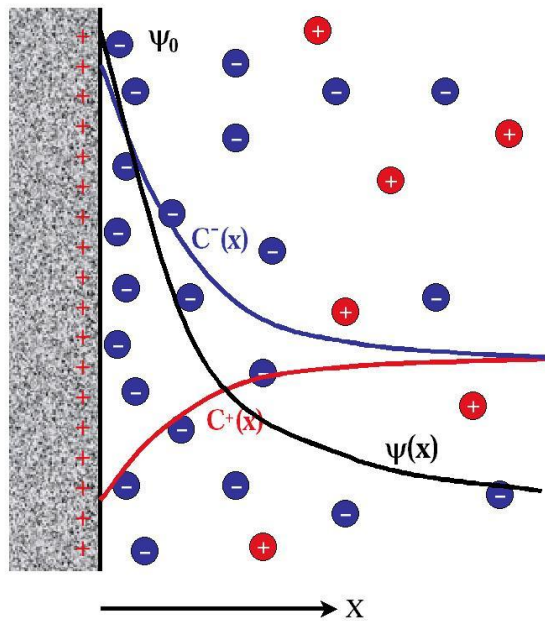
коллоидных частиц.

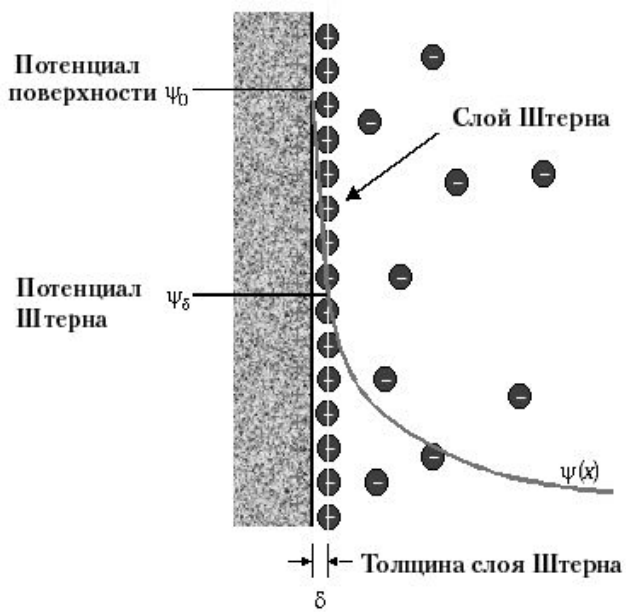
Самосборка на поверхности.

Схемы образования основных типов адсорбционных соединений на границе раздела оксид (гидроксид) - раствор соли металла



При адсорбции происходит “концентрирование” отдельных ионов вблизи поверхности, и на границе раздела между твердым телом и раствором электролита возникает двойной ионный слой. Толщина данного слоя уменьшается с увеличением концентрации ионов в растворе.





Если ионы адсорбируются на поверхности специфически, то строение двойного ионного слоя можно описать в соответствии с моделью Штерна

Примеры внутри- (Fe^{2+}) и внешнесферных (Na^+) комплексов на поверхности SiO_2

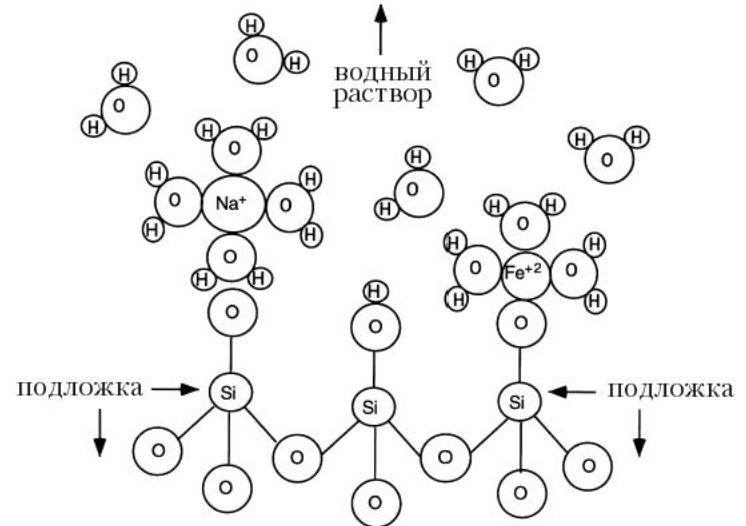
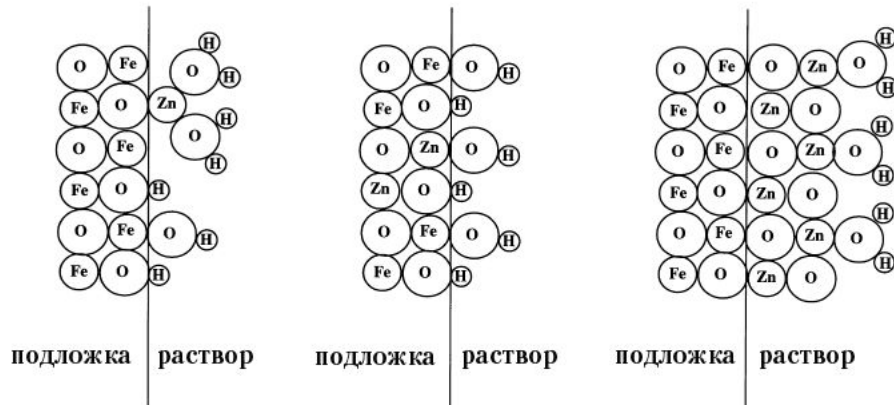
Соединения, образующиеся на поверхности FeOOH в растворе соли Zn^{2+}

сорбция

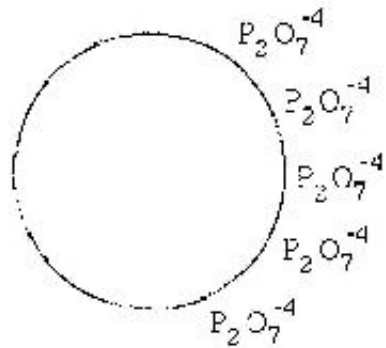
адсорбция

абсорбция

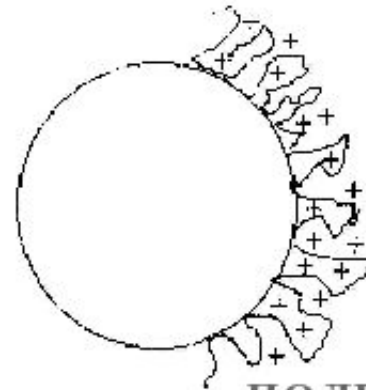
осаждение



СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ



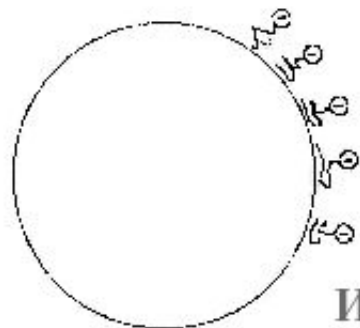
АНИОНЫ



ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

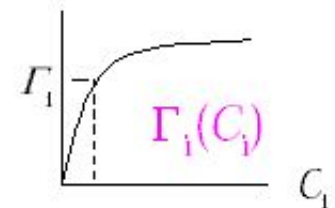
Плотность избыточного заряда на поверхности

$$Q_s = z_i e \Gamma_i$$



ИОННЫЕ ПАВ

Изотерма адсорбции



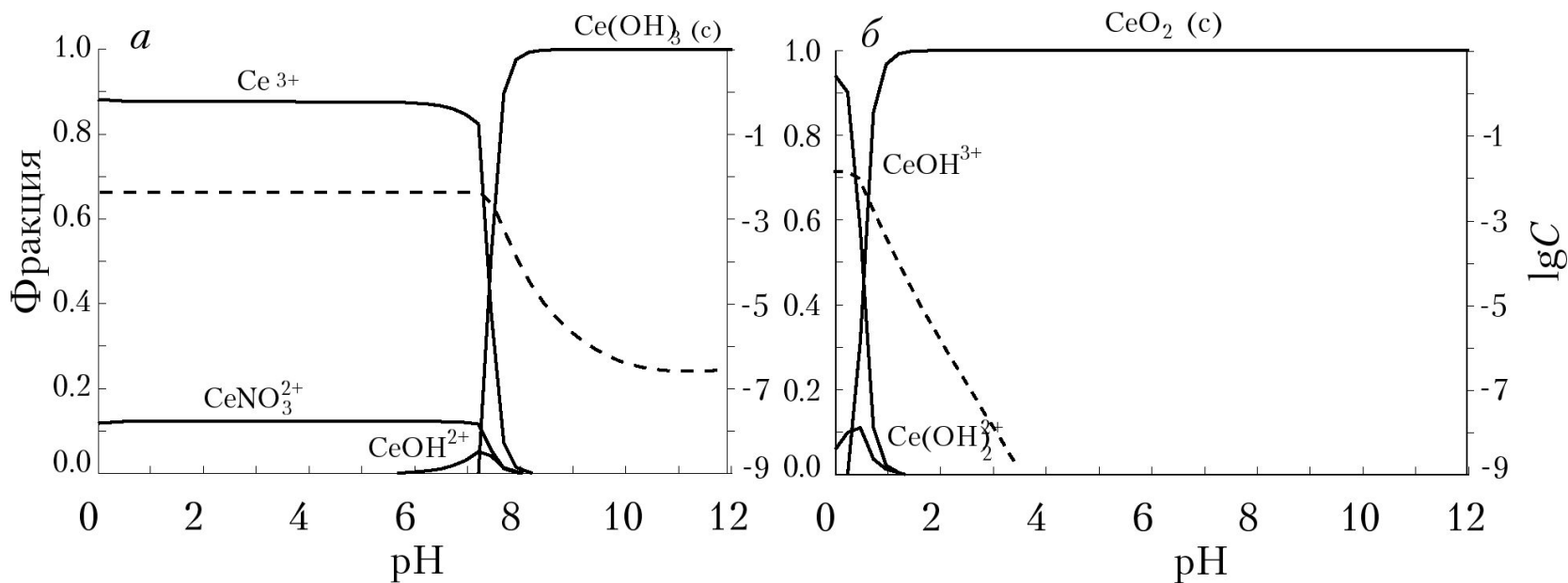
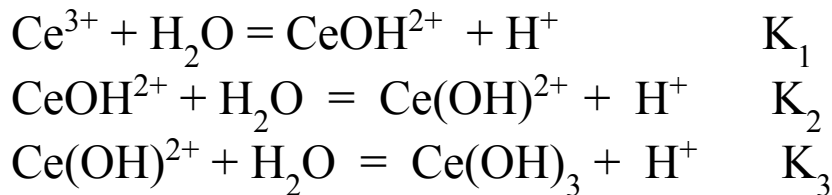
$$\psi_\delta = \psi_{\delta 0} + \frac{Q_s}{\epsilon \epsilon_0 K} = \psi_{\delta 0} + \frac{z_i e \Gamma_i}{\epsilon \epsilon_0 K}$$

При адсорбции катионов существует общее правило - количество адсорбированных на поверхности катионов возрастает при рН, близких к рН осаждения соответствующих гидроксидов. Это объясняется образованием при больших рН гидрат-гидроксильных комплексов металлов, которые более необратимо взаимодействуют с поверхностью.

Доля адсорбированных анионов, т.е. ионов с отрицательным зарядом, возрастает при уменьшении рН раствора. Это происходит из-за увеличения положительного заряда поверхности большинства оксидов и гидроксидов за счет адсорбции на поверхности подложки в кислой среде протонов.

Как известно, при растворении в воде солей металлов наблюдаются гидратация и гидролиз катионов

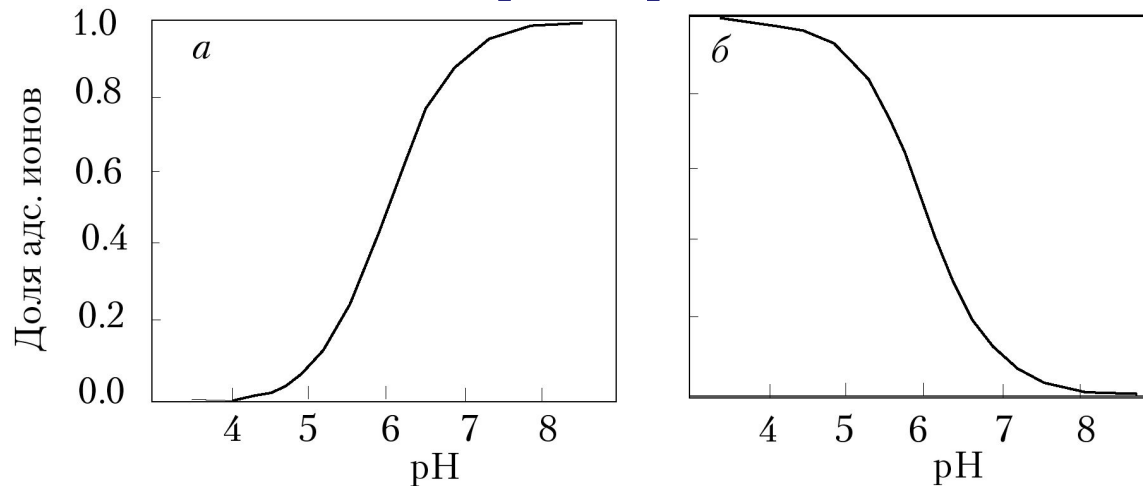
Например, для солей церия



На рисунках показано изменение состава продуктов гидролиза в растворе соли Ce^{3+} (а) и Ce^{4+} (б) в зависимости от pH раствора. $C_{\text{Ce}} = 0,001 \text{ M}$. Штриховой линией показана зависимость растворимости гидроксидов церия от pH.

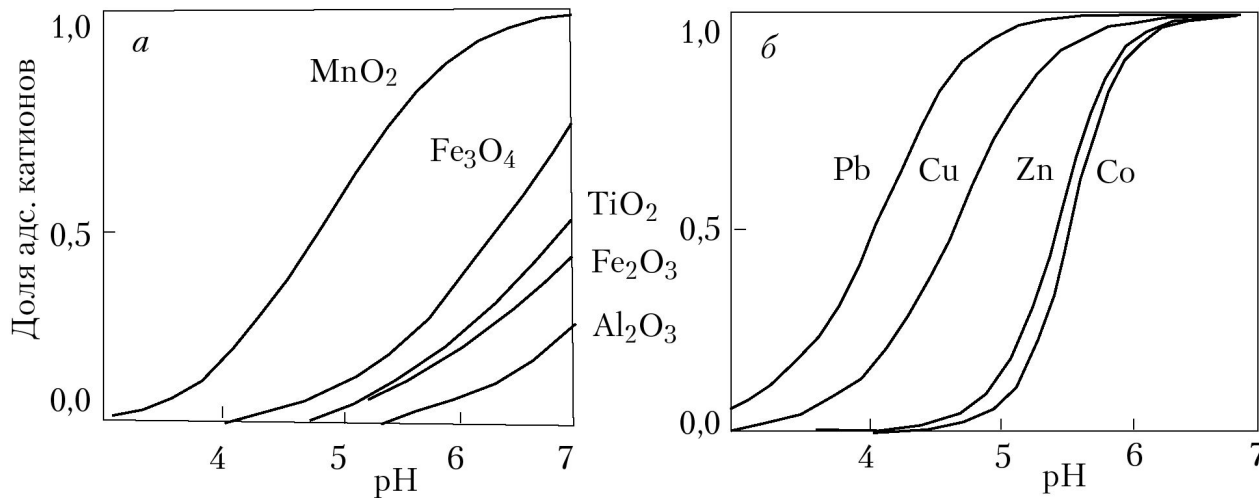
Общее правило - осаждение гидроксидов с большей степенью окисления происходит в более кислой области

Типичные расчетные зависимости доли адсорбированных на поверхности оксидов и гидроксидов металлов катионов (*a*) и анионов (*б*) от значения pH раствора



a- расчетные значения изменения доли адсорбированных на поверхности оксидов катионов Co^{2+} в зависимости от pH раствора, *б*- расчетные значения изменения доли адсорбированных на поверхности Fe_2O_3 катионов M^{2+} в зависимости от pH раствора

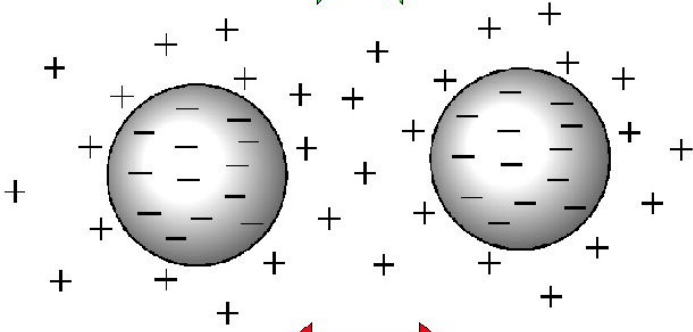
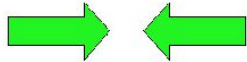
$(C_{\text{Co}} = 0,0001\text{M},$
 $I_{\text{NaNO}_3} = 0,1\text{M}, t = 25^\circ\text{C})$



$(C_{\text{M}^{2+}} = 10^{-6}\text{M},$
 $I_{\text{NaNO}_3} = 0,1\text{M}, t = 25^\circ\text{C})$

СИЛЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ МЕЖДУ КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РАСТВОРЕ ИЛИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ И ОДНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

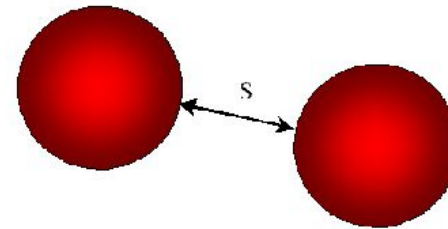
Силы притяжения Ван дер Вальса



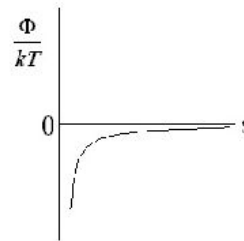
Электростатические силы отталкивания



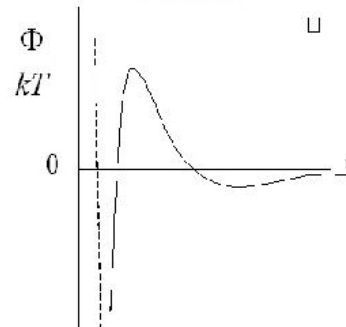
Силы отталкивания зависят от величины заряда поверхности и толщины двойного ионного слоя



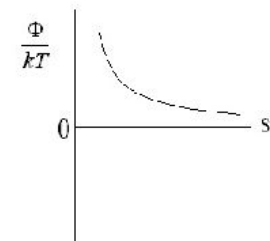
Силы притяжения



Дерягин
Ландау
Verwey
Overbeek

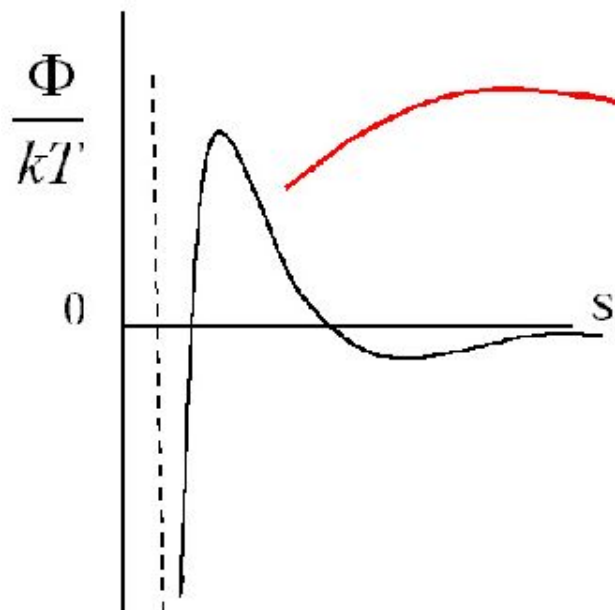


Силы отталкивания



Когда $(\Phi/kT) \geq 10$,
→ стабильность

Величина потенциального барьера зависит от концентрации C и степени окисления катионов z , потенциала поверхности Ψ и условной толщины κ двойного ионного слоя



$$\frac{\Phi}{kT} = \frac{0.064\pi a N_{Av} C}{\kappa^2} \tanh^2\left(\frac{ze\psi_s}{4kT}\right) e^{-\kappa s} - \frac{A_{212}a}{12kTs}$$

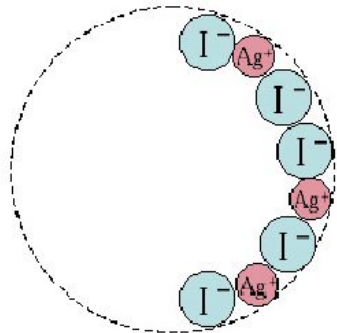
$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 z^2 n_\infty}{\epsilon\epsilon_0 kT}} = \sqrt{\frac{2F^2 z^2 C}{\epsilon\epsilon_0 RT}} \quad \begin{array}{l} \text{water, } 25^\circ\text{C} \\ \downarrow \\ \approx 0.329z\sqrt{C} \text{ \AA}^{-1} \end{array}$$

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗАРЯД НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО - РАСТВОР

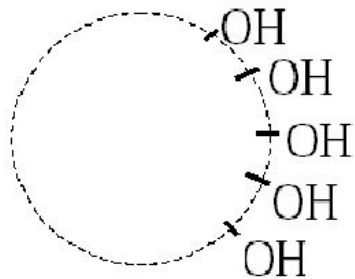
Уравнение Нернста

$$\psi_0 = \frac{kT}{z_i e} \ln \frac{C_i}{(C_i)_{pzc}} \stackrel{25 \text{ град. } ^\circ\text{C}}{=} \frac{25.7 \text{ mV}}{z_i} \ln \frac{C_i}{(C_i)_{pzc}}$$

Заряд поверхности определяется количеством адсорбированных на поверхности катионов или анионов и их зарядом. Например, для гидроксильированной поверхности оксида в кислой среде - количеством адсорбированных протонов.

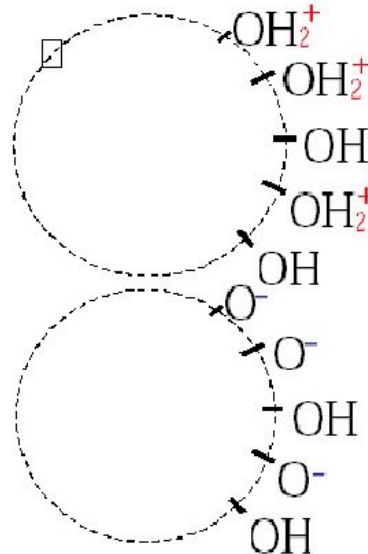


ионный кристалл с малой растворимостью

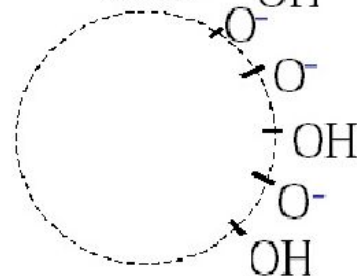


оксид металла

кисл. среда



щел. среда



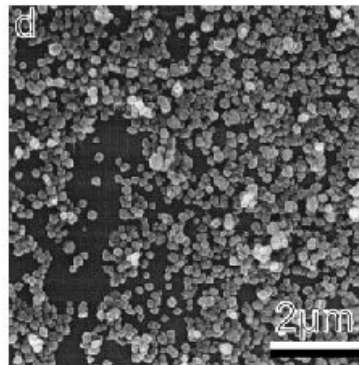
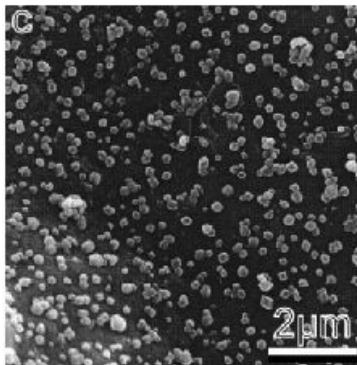
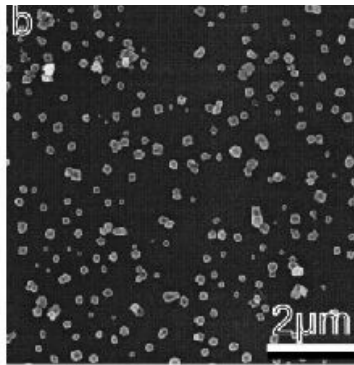
$$\psi_0 = \frac{kT}{z_{H^+} e} \ln \frac{(H^+)}{(H^+)_{pzc}} = 59.2(pH_{pzc} - pH) \text{ mV}$$

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА АДАГУЛЯЦИЮ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ.

На примере осаждения коллоидных частиц гематита на поверхности плавленого кварца

Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ

Для противоположно заряженных подложки и коллоидных частиц с увеличением ионной силы степень “покрытия” подложки продуктами адагуляции увеличивается

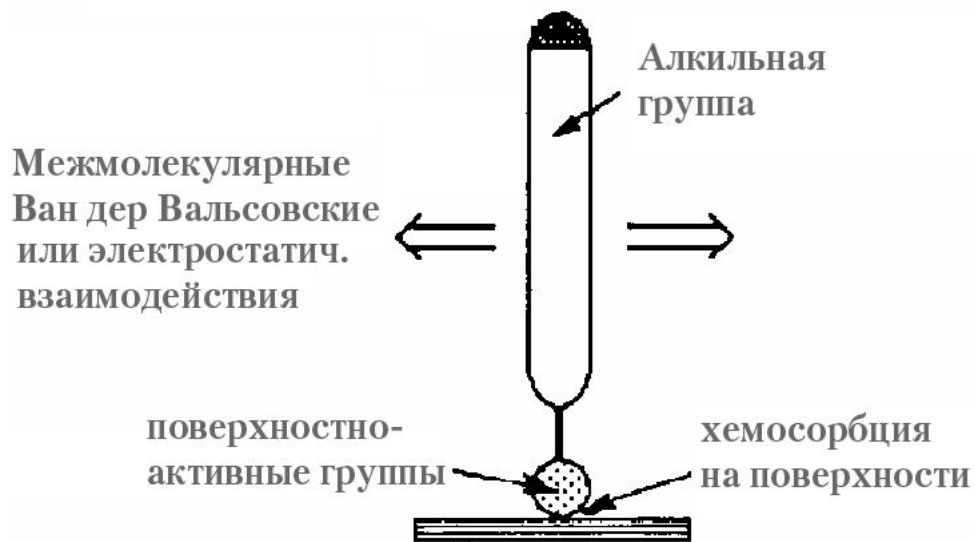


$b - I = 10^{-5} \text{ M}$, $c - 0,1 \text{ M NaNO}_3$, $d - 0,31 \text{ M NaNO}_3$

12

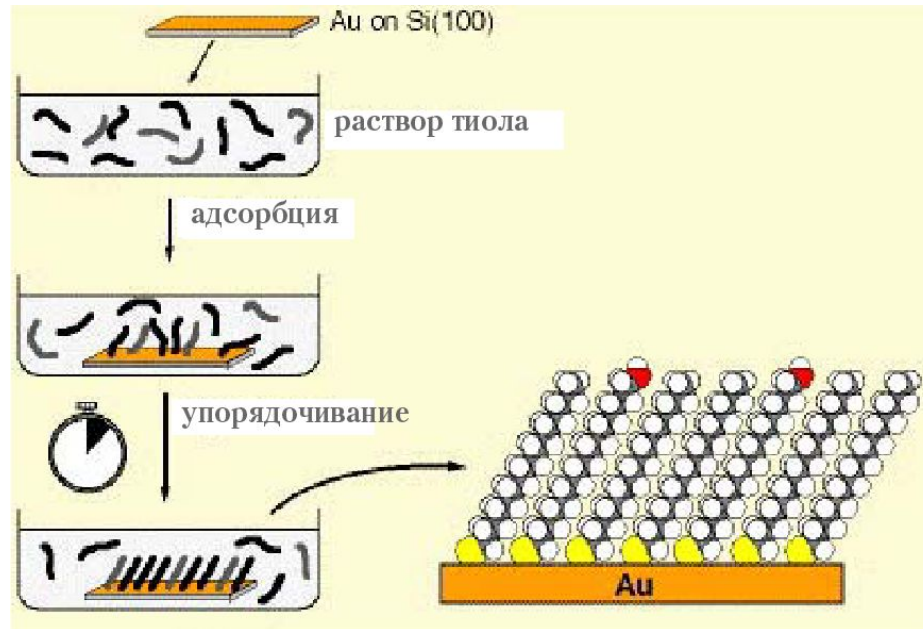
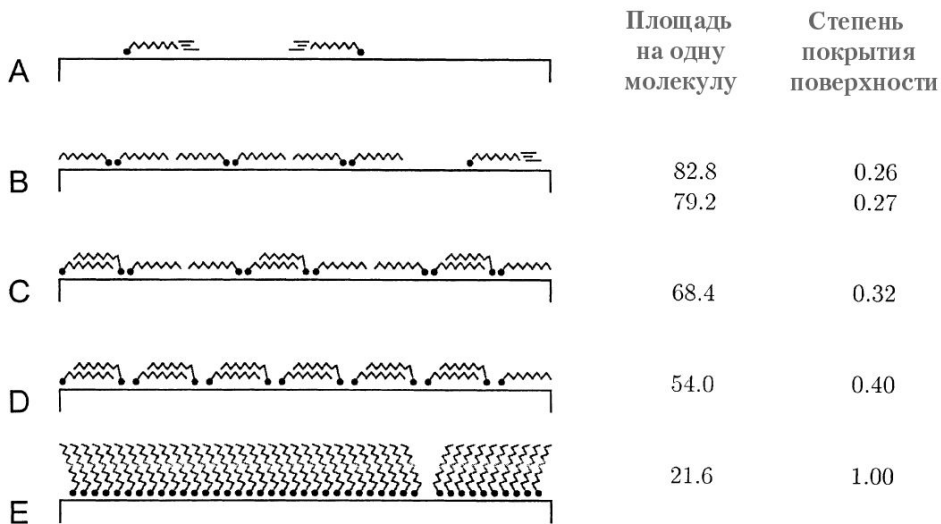
АДСОРБИРОВАННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОИ МОГУТ ОБРАЗОВЫВАТЬ УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ, ТИПА 2D КРИСТАЛЛОВ

Согласно общепринятой терминологии такие структуры определяют как структуры, полученные “самосборкой” (self-assembled)

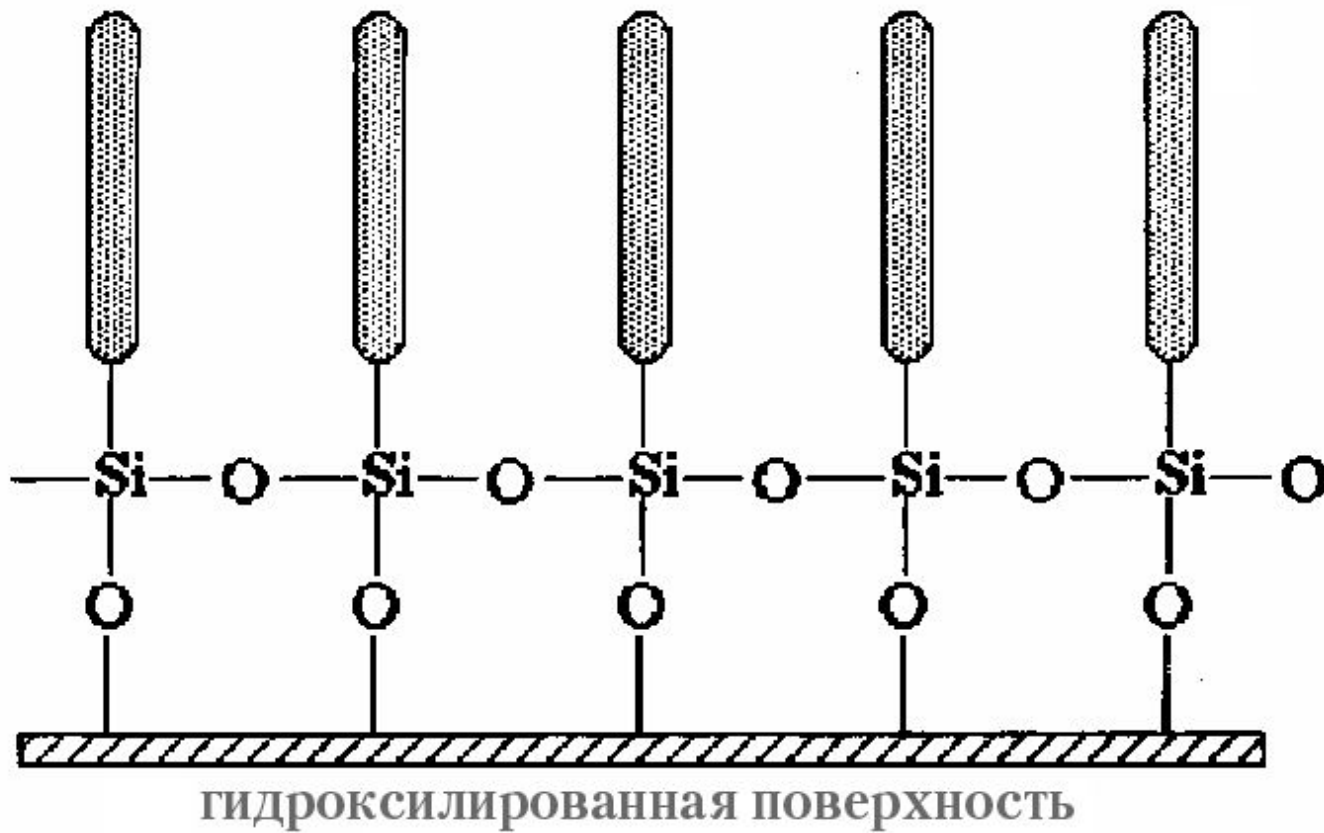


ПРИМЕР ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЯ ТИОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Тиолы на золоте адсорбируются за счет образования связей между Au и S. Данная связь в водных растворах является сравнительно прочной. Например, известно, что сульфид золота является трудно растворимым соединением.



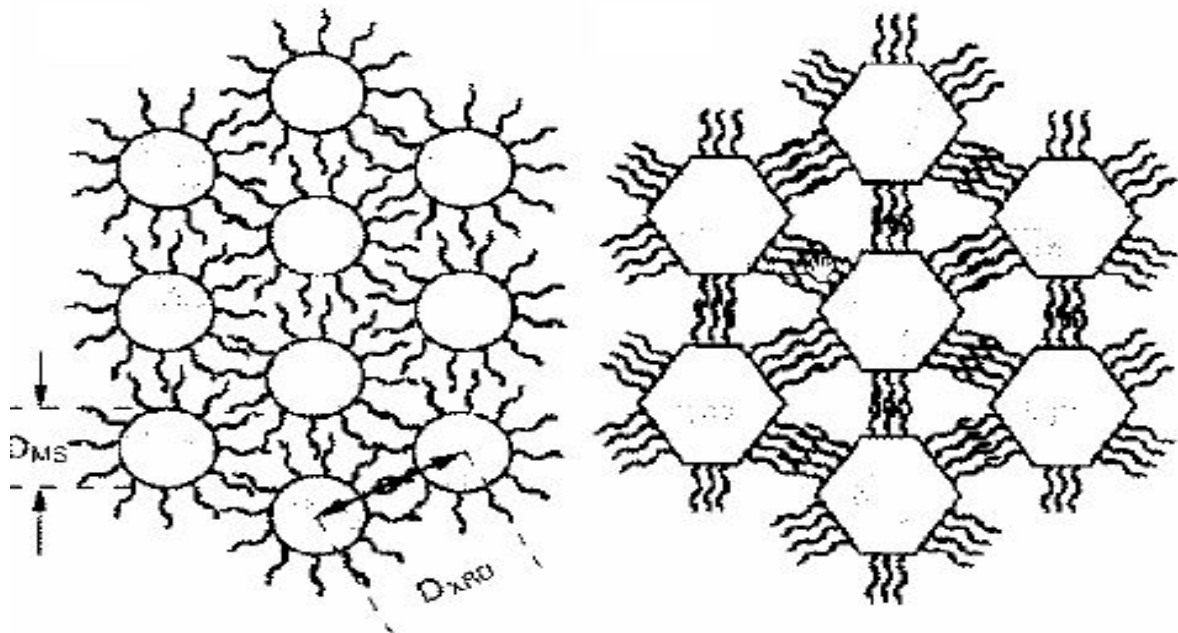
ПРИМЕР ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЯ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА



Реакции самосборки на поверхности могут наблюдаться не только для молекул, но и для наночастиц.

Для этого необходимо выполнить следующие условия:

- размер наночастиц не должен различаться более, чем на 5 проц.,
- отдельные наночастицы должны быть разделены молекулами ПАВ,
- удаление растворителя из слоя на поверхности должно происходить настолько медленно, чтобы наночастицы могли занять равновесные положения

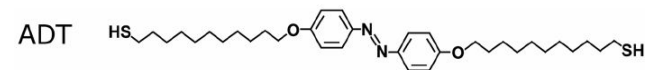


Примеры сверхрешеток, построенных из сферических частиц и частиц, имеющих форму шестигранника

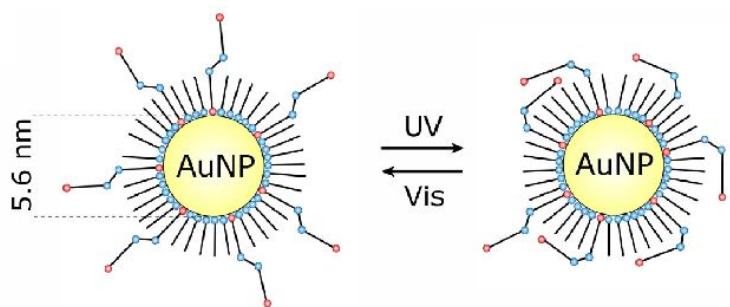
САМОСБОРКА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

При облучении УФ светом наблюдаются конформационные изменения в молекулах лигандов, и образуются ковалентные связи между лигандами отдельных наночастиц, что приводит к образованию плотно упакованного “кристалла”.

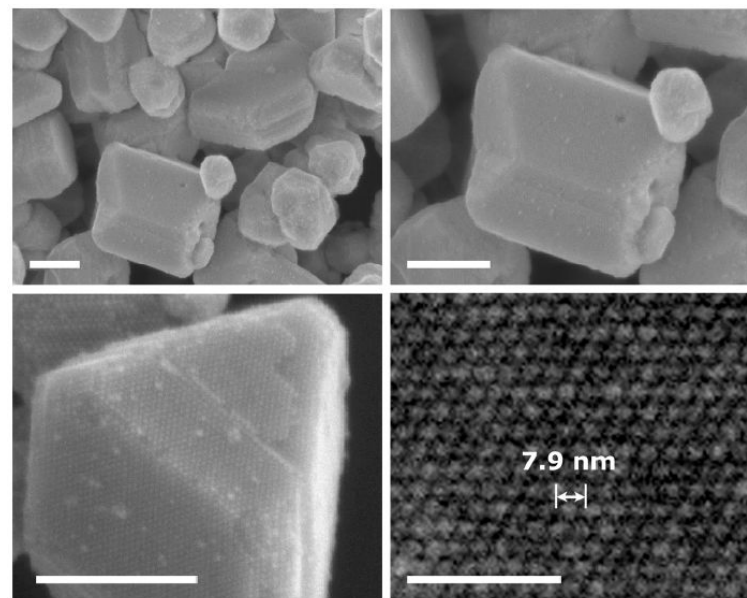
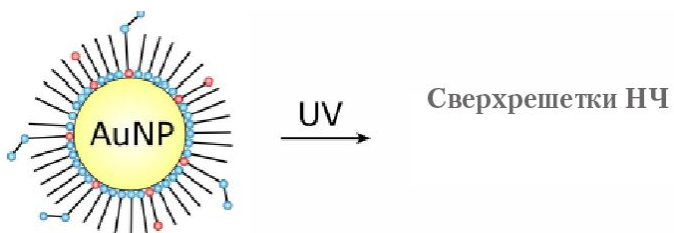
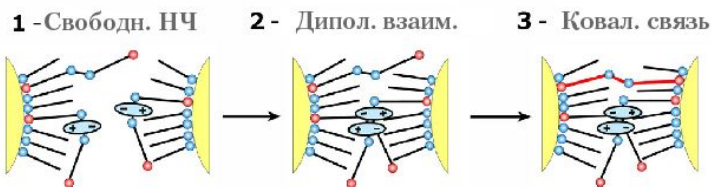
ЛИГАНД



4,4'-bis(11-mercaptoundecanoxy)azobenzene;

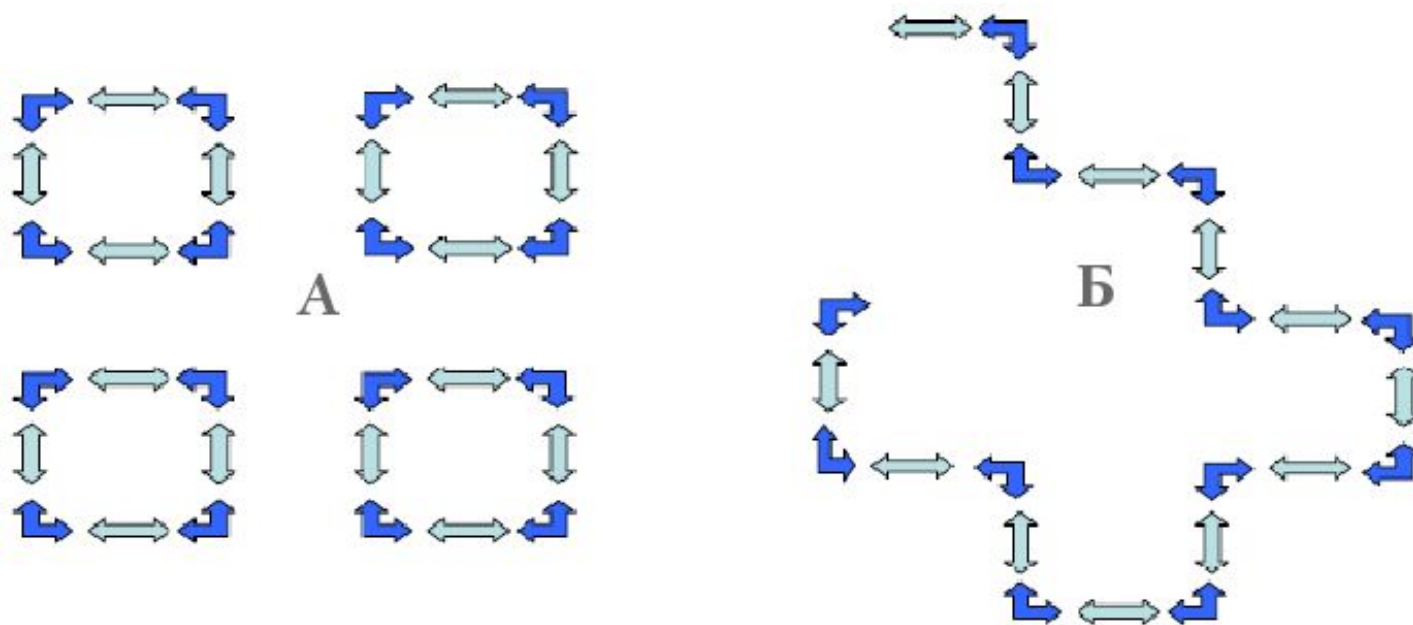


Изображения, полученные методом СЭМ, “кристалла”, состоящего из наночастиц Au



САМОСБОРКА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Темно-синим цветом условно показан катион металла, а светлым - лиганд. При взаимодействии в смеси образуются самоорганизованные структуры, часть из которых является наиболее вероятной



Конфигурация А более вероятна, чем Б

ПРИМЕР СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

