

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

М.В. Шерстобоева, А.А. Дамзина

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

SURFACE REDOX PROPERTIES OF IRON-CERAMIC COMPOSITES

M.V. Sherstoboeva, A.A. Damzina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. Ph.D., L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

***Annotation.** The surface redox properties of the iron-ceramic composites based on nitrides of boron, silicon and sialon have been investigated using Hammett indicators following Tanabe method with spectrophotometric indication. Lewis basic active sites prevail on the surface of boron nitride and sialon based composites, and Brönsted acidic sites prevail on the surface of silica nitride based composite. The identification of the composites surface active sites has been done.*

Введение. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора и кремния являются перспективными фотокатализаторами для окисления растворимых органических веществ (РОВ), поскольку включают в свой состав широкозонные полупроводниковые соединения и проявляют фотоактивность. Вместе с тем они являются источниками железа для возникновения в растворе фотоактивных каталитических систем (Фентона, ферриоксалатная). Композиты обладают рядом достоинств: синтезируются из отходов металлургического производства методом самораспространяющегося синтеза (СВС) и не приводят к вторичным загрязнениям, а следовательно, к затратам на дополнительную доочистку.

Эффективность композитов в качестве фотокатализаторов связана не только с их химической природой и физическими характеристиками (дисперсность, пористость), но и существенно зависит от поверхностных кислотно-основных свойств, которые определяют их реакционную способность и избирательность адсорбции в процессах взаимодействия с РОВ. В этой связи актуально исследование распределения центров адсорбции (РЦА) по кислотно-основному типу и силе на поверхности исследуемых образцов для выбора оптимальных фотокаталитических систем.

Цель работы: оценка природы кислотно-основных центров поверхности металлокерамических композитов индикаторным методом Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией.

Материалы и методы исследования. В работе исследованы композиционные материалы состава В-N-Fe, Si-N-Fe и сиапон, полученные азотированием ферробора и ферросилиция методом СВС в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидрокарбонат аммония). Кислотно-основные

свойства поверхности композитов изучали методом рН-метрии. Измерение рН среды проводили на рН-метр/милливольтметре РР-15 (Германия).

Распределение поверхностных центров по кислотно-основным свойствам исследовали методом Гаммета [1]. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В (Россия). Концентрацию активных центров данной силы (q), эквивалентную количеству адсорбированного красителя, рассчитывали по формуле:

$$q = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \times C_{ind} \times V_{ind} / D_0,$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора; m_1 и m_2 – навески образца при измерении D_1 и D_2 ; D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора в холостом опыте; знак « \pm » соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 .

Результаты. Для оценки интегральной кислотности поверхности исследуемых материалов получены кинетические кривые изменения рН водных суспензий композитов во времени (рис. 1).

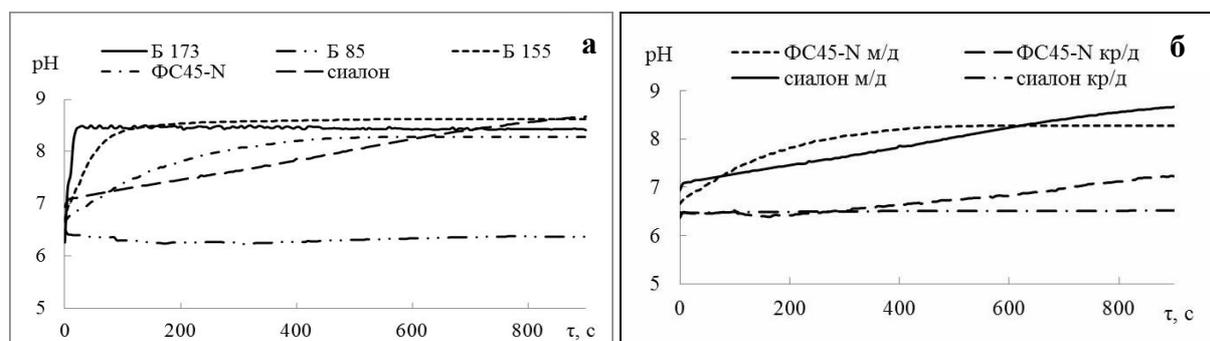


Рис. 1. Кинетические кривые изменения рН водных суспензий во времени: а – мелкодисперсных композитов, б – композитов в зависимости от дисперсности

На рис. 1а наблюдается резкое изменение рН в основную область в течение первых 30 секунд после погружения навески композитов на основе нитрида бора (Б155, Б173) в деионизированную воду, что свидетельствует о наличии быстро гидратируемых апротонных центров Льюиса. Для композитов на основе нитрида кремния и силлона (FC45-N, силон) характерно медленное плавное изменение рН, что указывает на присутствие уже гидроксильированных брэнстедовских центров. Кислотность суспензии композита на смешанной основе (Б85) не изменяется во времени и близка к рН деионизированной воды, что может быть следствием равного количества кислотных и основных центров. Из рис. 1б следует, что диспергирование образца на основе нитрида кремния (FC45-N) приводит к увеличению апротонных центров Льюиса, силлона – к увеличению центров Бренстеда.

Для установления количества центров определённой кислотности построены кривые распределения поверхностных активных центров с использованием 16 индикаторов со значением рКа в интервале -0,29...+12,80 (рис. 2).

Из рис. 2а видно, что на поверхности композитов на основе нитрида кремния и смешанной основе доминируют кислотные центры Бренстеда, в отличие от поверхности образцов на основе нитрида бора и силлона (рис. 2б), где преобладают апротонные основные центры Льюиса.

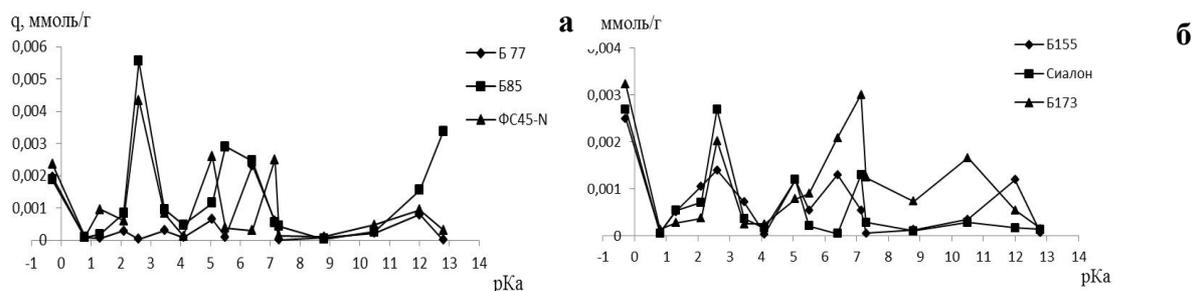


Рис. 2. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов: а – на основе нитрида кремния и смешанной основе, б – на основе нитрида бора и сиалона

С целью идентификации поверхностных активных центров композитов исследованы отдельные фазы: ферробор (FeB), нитрид бора (BN) и металлическое (карбонильное) железо. Установлено, что основные центры Льюиса и протолитические центры Бренстеда формируют фазы ферробора и нитрида бора; кислотные центры Бренстеда (0–7 рКа) образуются в результате полной или частичной гидратации железа, бора и кремния, а основные центра Бренстеда (7–14 рКа) – в результате гидратации апротонных центров Льюиса. Фаза металлического железа образует на поверхности слабокислотный центр с рКа 6,4. Таким образом, по результатам настоящей работы с учётом литературных данных [2] установлены поверхностные центры исследуемых композитов, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностные активные центры исследуемых композитов

Композиты (основа)	BN, Si ₃ N ₄ , Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	Si ₃ N ₄ , BN	Si ₃ N ₄ , BN, Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	Si ₃ N ₄ , BN	Si ₃ N ₄ , BN
Исследуемая фаза композита	FeB, BN	FeB, BN	Fe, FeB, BN, (Fe _x Si _y)	FeB, BN	Fe, FeB
Функциональные группы (ФГ)	≡B:, ≡N:	FeOH-H ^{δ+} BO-H ^{δ+} SiO-H ^{δ+}	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O Si(OH) ₄	=B:H·OH =N:H·OH	Fe ³⁺
рКа	-1	0	6	~7	14
Кислотно-основные центры	Основания Льюиса	Центры Бренстеда Сильнокислотные Слабокислотные			Кислоты Льюиса

Вывод. Индикаторным методом Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией установлено, что на поверхности композитов на основе нитрида кремния доминируют кислотные центры Бренстеда, на основе нитрида бора и сиалона – апротонные основные центры Льюиса. Многообразие поверхностных центров Льюиса и Бренстеда предполагает высокую адсорбционную активность железосодержащих металлокерамических композитов к широкому кругу органических соединений.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минакова Т. С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
2. Двойченкова Г.П. [и др.] Экспериментальное обоснование электрохимического и физико-химического методов стабилизации параметров ферросилициевой суспензии // ГИАБ. – 2015. – №9. – С. 41–48.