

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723+541.49

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ФОСФОНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

© 2020 г. Т. Н. Кропачева<sup>1,\*</sup>, А. С. Антонова<sup>1</sup>, А. Ю. Журавлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

\*e-mail: krop@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 11.11.2018 г.

После доработки 05.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Исследованы условия химического модифицирования поверхности синтетических магнитных оксидов железа (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) фосфоновыми комплексами (ФБТК, ОЭДФ, ГЭИДФ, НТФ, ЭДФ). Показано, что максимальная концентрация привитых групп наблюдается при обработке оксидов железа водными растворами комплексов, содержащих две или три фосфоновые группы, при pH 2–3 и температуре 50–60°C в течении 2–6 ч. Для характеристики привитого слоя были использованы различные физико-химические методы исследования (РФА, ИК-Фурье спектроскопия, метод БЭТ, термический анализ, кислотно-основное титрование, сорбция из растворов). Установлено, что модифицирующее покрытие значительно увеличивает сорбционную способность магнитных оксидов железа по отношению к катионам металлов (Cu(II), Cd(II)). Предложен механизм связывания ионов металлов модифицированными сорбентами.

*Ключевые слова:* магнитные оксиды железа, химическое модифицирование поверхности, фосфоновые комплексы

DOI: 10.31857/S0044185620030225

#### ВВЕДЕНИЕ

Среди множества неорганических сорбентов-носителей в настоящее время особый интерес вызывают магнитные оксиды железа (МОЖ) – магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Помимо того, что МОЖ широко распространены в окружающей среде и нетоксичны, они обладают таким уникальным свойством как ферримагнетизм, что облегчает их извлечение/регенерацию при концентрировании и разделении органических и неорганических веществ, при использовании в качестве подложки в гетерогенном катализе, при иммобилизации биологических молекул с целью создания магнитных маркеров и пр. Для более эффективного удерживания целевых компонентов поверхность МОЖ зачастую необходимо химически модифицировать закреплением дополнительных соединений, несущих различные функциональные группы, которые определяют свойства полученного поверхностно-модифицированного носителя [1–4]. Одним из новых подходов к функционализации поверхности различных оксидов, включая оксиды железа, является использование в качестве модификаторов соединений, содержащих фосфоновую группу  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ , которая обладает высоким сродством к поверхности оксидов и может выступать в качестве хорошего “якоря” для модификатора [5–7]. В частно-

сти, если речь идет о применении МОЖ для разделения, извлечения, концентрирования ионов различных металлов, включая тяжелые (Hg(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II)), благородные (Ag(I), Au(III), Pt(II)), радиоактивные [2, 8–10], то большой интерес как потенциальные модификаторы могут представлять фосфоновые комплексы [11], которые наряду с  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  группами, содержат и другие функционально-активные центры, при одновременной координации которых с ионом металла, образуются устойчивые хелатные циклы. Такие комплексообразующие магнитные сорбенты могут иметь преимущества перед широко известными хелатирующими сорбентами на основе модифицированного диоксида кремния (этилендиамин- $\text{SiO}_2$ , аминокислота- $\text{SiO}_2$ , иминодиуксусная кислота- $\text{SiO}_2$  [6]) или комплексообразующими полимерными смолами [12]. В литературе имеются сведения по модификации оксидов железа, включая магнитные, фосфоновыми производными (алкилфосфоновые кислоты, амино/гидрокси/карбоксифосфоновые кислоты и др.) [5–7], однако, среди используемых модификаторов отсутствуют фосфоновые комплексы. В связи с этим, в настоящей работе были изучены оптимальные условия модифицирования поверхности магнетита и маггемита несколькими фосфоновыми комплексами (ФК)

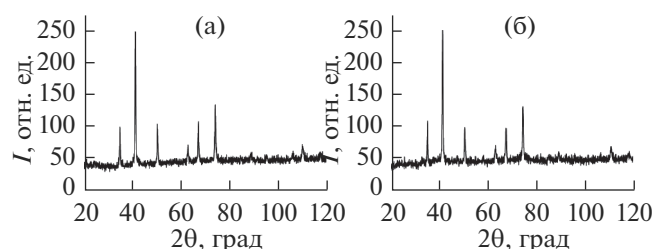


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма магнетита (а); маггемита (б).

и проведено исследование физико-химических свойств полученных носителей, включая сорбционные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе препараты МОЖ были получены по методикам, описанным в литературе [13]. Синтез магнетита проводили путем неполного окисления соли Fe(II) в щелочной среде при 90°C ( $3\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 + 6\text{KOH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{KNO}_2 + 24\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Полученный осадок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  черного цвета после многократного промывания дистиллированной водой сушили на воздухе при 75°C. Маггемит был получен из магнетита путем окисления на воздухе при 250°C в течение 2 ч ( $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), при этом цвет оксида менялся с черного на коричневый. Полученные сорбенты (в виде сухих порошков и суспензий) сильно притягиваются постоянным магнитом, что позволяет легко отделять их от водной фазы.

В работе использовали коммерческие препараты фосфоновых комплексонов (табл. 1) фирмы Zschimmer and Schwarz серии Cublen®: НТФ (АР 1), ОЭДФ (К 60), ЭДФ (Е 3413Р), ГЭИДФ (R 60), ФБТК (Р 50). Растворы комплексонов (0.05 моль/дм<sup>3</sup>) готовили путем растворения навески препаратов в дистиллированной воде с последующей стандартизацией методом потенциометрического титрования. Модифицирование поверхности МОЖ проводили путем обработки сорбентов раствором ФК (1 ммоль ФК/г сорбент) при выбранных значениях кислотности среды (рН 2–11), температуры (20, 55°C) и времени обработки (2, 24 ч). После модификации сорбент отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Содержание ФК на поверхности определяли по его остаточной концентрации в растворе спектрофотометрическим методом (реакция образования фосфорномолибденовой сини), после предварительного окисления комплексона персульфатом аммония. Эксперименты по десорбции ФК с поверхности МОЖ проводили путем обработки водным раствором с различными значениями рН (рН 2, 6, 11) в течение 24 ч.

Изучение кислотно-основных свойств МОЖ проводили рН-метрическим титрованием (иономер И-160 МИ) суспензии (концентрация 1 г/дм<sup>3</sup>) стандартным раствором КОН при постоянной ионной силе раствора ( $I = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{KNO}_3$ ).

Сорбцию ионов металлов (Cu(II), Cd(II)) на МОЖ изучали в статическом режиме при 20°C при непрерывном встряхивании в течение 30 мин в присутствии фонового электролита (0.1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KNO}_3$ ). Необходимую кислотность среды создавали растворами  $\text{HNO}_3$  и КОН. Сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр (“синяя лента”), измеряли рН равновесного раствора и определяли в нем остаточную концентрацию ионов металлов. Остаточную концентрацию катионов Cu(II) и Cd(II) определяли методом анодной инверсионной вольтамперометрии с помощью универсального полярографа ПУ-1. При этом использовалась система из трех электродов: углесталловый (рабочий), платиновый (вспомогательный) и насыщенный хлорсеребряный (электрод сравнения). Вольтамперограммы снимались на фоне 0.05 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$  с добавлением  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  при следующих параметрах: потенциал накопления –0.8 В; время накопления 60 с; амплитуда развертки от –0.8 до 0.2 В; скорость развертки 50 мВ/с, потенциал регенерации 0.4 В; время регенерации 60 с.

Порошковые рентгенограммы МОЖ были получены на дифрактометре ДРОН-6 ( $\text{FeK}_\alpha$  излучение, интервал углов рассеяния 20°–120° с шагом 0.05°). Удельная площадь поверхности МОЖ была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M®. Термические характеристики сорбентов были получены на дериватографе Diamond TG/DTA (Perkin-Elmer) (воздушная атмосфера, интервал температур 50–1050°C, скорость нагрева 10°/мин). ИК-Фурье спектры образцов (в виде таблеток с KBr) регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ 2201 в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные дифрактограммы синтезированных МОЖ (рис. 1) хорошо согласуются с литературными данными [14] и указывают на изоструктурность магнетита и маггемита (структура шпинели). Средний размер сферических кристаллитов МОЖ был рассчитан по формуле Дебая–Шеррера:  $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $K = 0.89$  (постоянная Шеррера);  $\lambda = 0.19360$  нм (длина волны рентгеновского излучения);  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, в единицах  $2\theta$ );  $\theta$  – угол дифракции. Полученное значение  $D$  одинаково для обоих МОЖ и составляет 30.2 ( $\pm 0.1$ ) нм. Удельная площадь поверхности МОЖ, определенная методом





Взаимодействие ФК ( $H_nL$ ) с поверхностью оксидов является реакцией нуклеофильного замещения поверхностных  $OH$ -групп фосфоновыми по схеме:  $\equiv FeOH + L^{n-} \leftrightarrow \equiv Fe-L^{1-n} + OH^-$ . Протеканию этой реакции способствует увеличение кислотности среды, что было показано для других (гидр)оксидов железа (гетит  $\alpha$ - $FeOOH$ ) [17]. Нами было также установлено, что с увеличением щелочности используемого для модификации раствора НТФ с pH 2 до pH 6–11 при прочих равных условиях, содержание комплексона на поверхности магнетита уменьшается в  $\sim 3$  раза. Изучение стабильности покрытия при обработке модифицированного МОЖ (НТФ-магнетит/магнетит) щелочными водными растворами (pH 10–11) в течение 30 мин показывает, что количество ФК на поверхности уменьшается по сравнению с исходным на 5–10%, т.е. для модификации поверхности МОЖ и стабильности образующегося покрытия необходима среда с pH < 7.

Таким образом, для эффективной модификации МОЖ фосфоновыми комплексонами необходимы следующие оптимальные условия: температура 50–60°C, время модификации 2–6 ч; кислотность используемого для модификации раствора комплексона в диапазоне pH 2–3; соотношение комплексон/сорбент = 1 ммоль ФК/г; фосфоновый комплексон должен содержать в своем составе две или три фосфоновые группы.

Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают значительные различия для исходного и модифицированного носителей (рис. 4). Уменьшение массы (на  $\sim 1$ –2%) для немодифицированных МОЖ при температурах ниже 200°C связано с удалением слабосвязанной воды, а при температурах 200–300°C с удалением структурной воды (эндо-пики при 250–290°C). Для магнетита в диапазоне температур 300–500°C расположена серия малоинтенсивных экзотермических пиков, сопровождающаяся лишь незначительной потерей массы, что может свидетельствовать об окислении магнетита до маггемита  $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\gamma-Fe_2O_3$  (пик 380°C) и фазовом переходе маггемит  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow$  гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  (пик 490°C). Интенсивный экзо-эффект с максимумом при 620°C связан с завершением фазового перехода маггемит  $\rightarrow$  гематит, а также формированием гематита из остаточного магнетита, не перешедшего ранее в маггемит. В случае с маггемитом фазовый переход маггемит  $\rightarrow$  гематит происходит в температурном интервале 300–700°C (интенсивный экзо-пик при 630°C). Общая потеря массы при нагревании до 1000°C составляет  $\sim 8\%$  (магнетит) и  $\sim 5\%$  (маггемит). Для модифицированных МОЖ потеря массы в диапазоне температур 200–600°C на 3–6% больше, чем для немодифицированных. Наблюдаемые интенсивные экзо-эффекты при этих температурах (максимумы при 283, 310°C) свидетельствуют о термодеструкции фосфоновых комплексонов с образованием различных про-

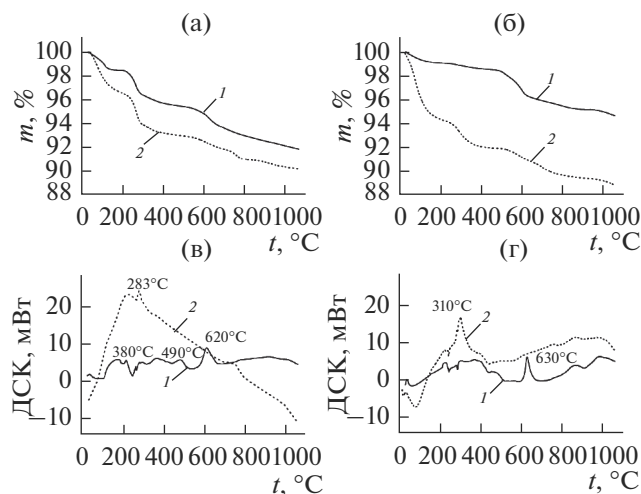


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа (а, б) и дифференциальной сканирующей калориметрии (в, г) для магнетита (1) и ОЭДФ-магнетита (2) (а, в); для маггемита (1) и НТФ-маггемита (2) (б, г).

дуктов (амино-, иминофосфоновые кислоты, фосфорная и фосфористая кислоты) [11]. Оценка содержания ФК на поверхности по данным ТГ соответствует 0.1–0.2 ммоль/г, что хорошо согласуется с данными, полученными на основании спектрофотометрического определения остаточного содержания ФК в растворах после модификации.

Закрепление ОЭДФ и НТФ на МОЖ приводит к изменению кислотно-основных свойств поверхности, что отражается на кривых титрования суспензии сорбентов раствором щелочи (рис. 5). Кривая титрования немодифицированного магнетита/маггемита свидетельствует о наличии на их поверхности достаточно сильных кислотных центров, в роли которых выступают протонированные гидроксо-группы  $\equiv FeOH_2^+$ , образующиеся в ходе гидратации поверхности этого оксида. Рассчитанные в рамках неэлектростатической модели теории поверхностного комплексобразования ступенчатые константы диссоциации этих групп для магнетита ( $\equiv FeOH_2^+ \leftrightarrow \equiv FeOH + H^+$ ,  $pK_{a1} = 5.5 \pm 0.1$ ;  $\equiv FeOH \leftrightarrow \equiv FeO^- + H^+$ ,  $pK_{a2} = 9.8 \pm 0.1$ ), а также точки нулевого заряда поверхности ( $pH_{ТНЗ} = 7.7 \pm 0.2$ ) находятся в пределах значений, приводимых для магнетита в литературе [13]. Кривые титрования модифицированных МОЖ значительно отличаются от кривых титрования исходных сорбентов (рис. 5), что однозначно указывает на появление на поверхности новых кислотно-основных центров. По сравнению с растворами, где ОЭДФ является четырехосновной ( $H_4L$ ), а НТФ шестиосновной ( $H_6L$ ) кислотами [11], основность поверхностно-закрепленных комплексонов уменьшается, что связано с участием их фосфоновых групп во взаимодействии с поверхно-

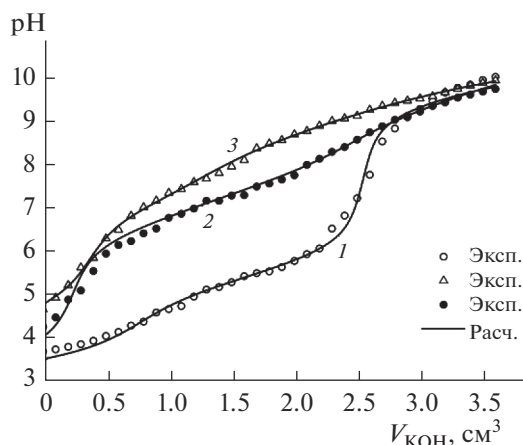


Рис. 5. Кривые кислотно-основного титрования магнетита (1); ОЭДФ-магнетита (2); НТФ-магнетита (3).  $C_{\text{МОЖ}} = 1 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{\text{КОН}} = 0.01 \text{ моль/дм}^3$ .

стью. Полученные кривые титрования могут быть удовлетворительно описаны моделью, включающей наличие на поверхности кислотных центров  $\equiv\text{Fe-LH}_3$  (ОЭДФ-магнетит:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.6 \pm 0.2$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.7 \pm 0.1$ ;  $\text{pK}_{\text{a}3} = 9.3 \pm 0.1$ ) и  $\equiv\text{Fe-LH}_5$  (НТФ-магнетит:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.5 \pm 0.3$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.1 \pm 0.2$ ;  $\text{pK}_{\text{a}3} = 8.5 \pm 0.2$ ;  $\text{pK}_{\text{a}4} = 9.5 \pm 0.1$ ;  $\text{pK}_{\text{a}5} = 10.4 \pm 0.1$ ).

Таким образом, на основании совокупности полученных данных можно сделать предположение о механизме закрепления фосфоновых комплексонов на поверхности МОЖ. По данным многочисленных исследований [7] связывание фосфоновых групп с поверхностью различных (гидр)оксидов металлов может происходить в результате моно-, би- или тридентатной координации фосфоновой группы. При этом взаимодействие может осуществляться с одним, двумя или даже тремя атомами металла (моно- би-, триядерные комплексы, соответственно). В случае полифосфоновых производных, к числу которых относятся фосфоновые комплексоны (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ, ДТФ), предполагаемый механизм связывания с поверхностью (гидр)оксидов железа и алюминия заключается в координации только одной из фосфоновых групп с образованием мономерных монодентатных комплексов [16–18]. С учетом установленной нами основности поверхностно-закрепленных комплексонов, можно также допустить, что с поверхностью МОЖ связывается только одна фосфоновая группа ОЭДФ и НТФ (рис. 6а, 6б), а незадействованные в связывании с поверхностью группы ФК являются новыми функционально-активными центрами, которые могут участвовать в координации ионов различных металлов.

Изучение сорбции ионов металлов (Cu(II), Cd(II)) исходными и НТФ-модифицированными МОЖ в зависимости от кислотности среды (рис. 7) показало, что с увеличением pH степень извлече-

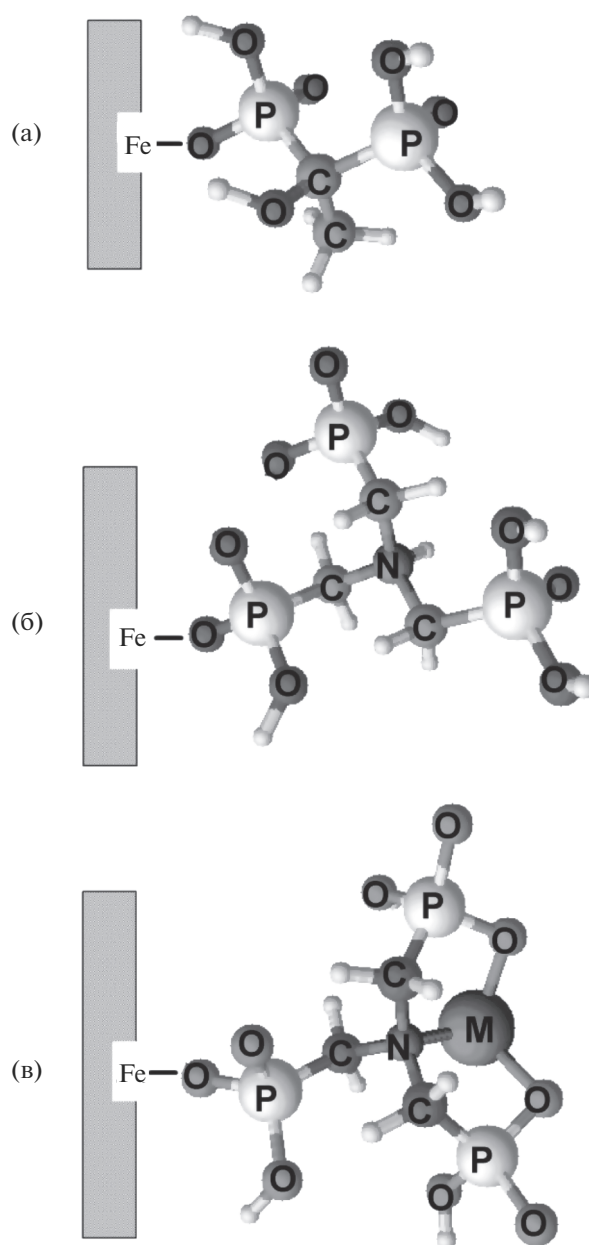


Рис. 6. Схемы связывания ОЭДФ (а) и НТФ (б) с поверхностью магнитных оксидов железа; катиона металла НТФ-модифицированными магнитными оксидами железа (в).

ния, представленная как коэффициент распределения ионов  $D$ , значительно увеличивается, достигая значений порядка  $5 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Причем, для модифицированных сорбентов в кислой среде значения  $D$  в 5–10 раз выше по сравнению с исходными сорбентами. Кислотность среды, при которой наблюдается увеличение сорбции катионов на НТФ-модифицированных сорбентах соответствует областям pH + комплексообразования Cu(II) и Cd(II) с НТФ в водных растворах (ком-

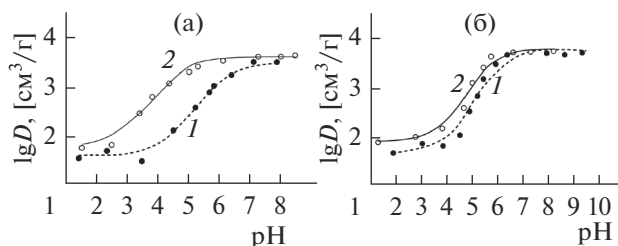


Рис. 7. Влияние кислотности среды на коэффициент распределения ионов Cd(II) для магнетита (1) и НТФ-магнетита (2) (а); ионов Cu(II) для магнетита (1) и НТФ-магнетита (2) (б).

плексы  $MH_nL^{n-4}$  ( $n = 1-4$ ) при pH 3–8, комплекс  $ML_4^-$  при pH 8–12 [11, 19]). Это позволяет предположить, что связывание катионов металлов с НТФ-модифицированными оксидами железа происходит аналогично процессу в растворах – в результате координирования катиона металла фосфоновыми группами, не участвующими в связывании с поверхностью, и атомом азота с образованием двух устойчивых пятичленных циклов (рис. 6в). Таким образом, привитые к поверхности фосфоновые комплексоны действуют как гетерогенизированные комплексообразующие реагенты, эффективно извлекающие катионы металлов из водных растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о высоком сродстве фосфоновых комплексонов к поверхности магнитных оксидов железа, благодаря хорошим якорным свойствам фосфоновых групп по отношению ко многим оксидным поверхностям. В оптимальных условиях модифицирования, установленных в ходе настоящей работы, максимальная плотность прививки фосфоновых комплексонов составляет 0.1–0.2 ммоль/г или 1.6–3.2 групп/нм<sup>2</sup>, что можно сопоставить с числом OH-групп на поверхности МОЖ (в среднем 5 групп/нм<sup>2</sup> [13]). Наибольшее количество связанного комплексона достигается при наличии в его составе двух или трех фосфоновых групп. В результате модификации фосфоновыми комплексонами на поверхности МОЖ появляются новые функциональные группы, входящие в состав комплексона и свободные от связывания с поверхностью ( $-PO(OH)_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ , третичный атом N), которые изменяют кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности. Полученные модифицированные носители, как и комплексоны в растворе, прежде всего проявляют свойства комплексообразующих материалов по отношению к ионам различных металлов. В этом плане они дополняют такие известные

комплексообразующие носители как химически модифицированные кремнеземы и комплексообразующие иониты. Помимо связывания ионов металлов, полученные сорбенты могут быть перспективны и для закрепления органических молекул, включая биологически важные. Недостатками модифицированных фосфоновыми комплексонами МОЖ являются относительно невысокая плотность прививки, что присуще всем оксидным носителям, и неустойчивость модифицирующего слоя в условиях щелочной среды. Важным преимуществом полученных модифицированных носителей является наличие у них сильных магнитных свойств, что является определяющим фактором для всех разнообразных направлений практического использования МОЖ, включая сорбционное извлечение, разделение, концентрирование ионов металлов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu W., He Q., Jiang Ch. // *Nanoscale Res. Lett.* 2008. № 3. P. 397.
2. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. // *J. Iran Chem. Soc.* 2010. V. 7. P. 1.
3. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 182.
4. Mohapatra M., Anand S. // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. V. 2. № 8. P. 127.
5. Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 6. С. 604.
6. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 3777.
8. Hua M., Zhang S., Pan B. et al. // *J. Hazard. Mat.* 2012. V. 211–212. P. 317.
9. Tang S., Lo I. // *Water Res.* 2013. V. 47. P. 2613.
10. Neyaz N., Siddiqui W.A., Nair K.K. // *Int. J. Environ. Sci.* 2014. V. 4. № 4. P. 472.
11. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
12. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
13. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. 694 p.
14. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/>.
15. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M.J. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2008. V. 70. P. 270.
16. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M.J. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2010. V. 75. P. 1283.
17. Nowack B., Stone A.T. // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 214. P. 20.
18. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Корнев В.И. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 2. С. 155.
19. Academic Software. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database, data version 4.74). URL: <http://www.acadsoft.co.uk/>.