

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ  
СИЛИКАТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ**

**Ա.Ա. ПЕТРОСЯН, В.В. БАГРАМЯН, Т. С. АЗАТЯН, А.М. АСЛАНЯН,  
Л.К. КОЧАРЯН, А.А. САРГСЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА,  
Ереван 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10  
E-mail: asargis@mail.ru

Поступило 16.05.24

Определены рН точки нулевого заряда силикатных фотокатализаторов-силикатов цинка и свинца, синтезированных микроволновым методом из водных растворов при низких температурах и атмосферном давлении. Показано влияние термообработки на рН точки нулевого заряда синтезированных силикатов. Установлено, что с повышением температуры термообработки образцов увеличивается рН точки нулевого заряда. Показано также, что поверхности этих силикатов обладают кислотно-основными свойствами и становятся отрицательно или положительно заряженными в зависимости от рН раствора.

Библ. ссылок 13, рис. 3

**Ключевые слова:** кислотная обработка силикатов, силикатные фотокатализаторы, точка нулевого заряда

Представленная в статье работа является частью работ, посвящённых синтезу силикатных фотокатализаторов (ФК) микроволновым методом (МВ) и изучению их физико-химических свойств [1-4]. Фотокатализ – гетерогенный процесс, протекающий под действием света на поверхности катализатора. Процесс гетерогенного фотокаталитического разложения веществ в водной среде можно условно разделить на следующие этапы: перенос вещества из раствора на по-

верхность фотокатализатора, адсорбция вещества, фотокаталитическое разложение адсорбированного вещества, десорбция и удаление продуктов разложения с поверхности фотокатализатора [5-7]. Следовательно, каталитическая активность ФК зависит не только от состава, размера и структуры частиц, а также от морфологии поверхности. На процесс адсорбции на поверхности твердого вещества органических веществ, протонов, а также различных ионов влияет заряд поверхности. Таким образом, для объяснения механизма сорбции веществ различной природы на поверхности данного материала необходима количественная информация о характеристиках поверхностного заряда. Важной электрохимической характеристикой поверхности твердой фазы является величина точки нулевого заряда (ТНЗ), что позволяет выявить закономерности изменения адсорбционной способности катализатора в данной среде. Точка нулевого заряда или рН ТНЗ - то значение рН, при котором общий заряд поверхности частиц равен 0.

Точка нулевого заряда имеет фундаментальное значение в науке о поверхности. Например, в области науки об окружающей среде он определяет, насколько легко субстрат может адсорбировать потенциально вредные ионы.

Состав твердой фазы, определяющий значение рН ТНЗ, существенно влияет на процессы поглощения и десорбции молекул и ионов, присутствующих в растворах. Силикаты различного состава имеют свои физико-химические особенности, что непосредственно влияет на величину ТНЗ. Точка нулевого заряда - электрохимическая характеристика поверхности вещества в определенной среде, в частности, в растворе электролита. Она указывает условие, при котором поверхность вещества в данной среде незаряжена. ТНЗ является характеристикой вещества по отношению к любым ионам [8-10]. В данной работе интерес представляет изучение значений точки нулевого заряда силикатов с целью разработки и синтеза силикатных фотокатализаторов с высокой каталитической активностью для фотокаталитической деградации органических соединений. ТНЗ — это важный параметр, играющий решающую роль во многих химических явлениях, таких, как адсорбция, взаимодействие частиц в коллоидальных суспензиях, коагуляция, растворение минералов, гидроксидов, электрохимических явлениях. Для его определения разработано несколько методов [8-13]. Наиболее часто используются классические методы добавления порошка (ДП) и весового титрования (ВТ).

Целью работы было определение рН ТНЗ силикатных фотокатализаторов  $Zn_2SiO_4$  и  $PbSiO_3$ , синтезированных МВ методом взаимодействия растворов солей исходных компонентов [1-3]. Для понимания механизма гетерогенного катализа необходимо знать рН ТНЗ, чтобы

охарактеризовать адсорбционные способности твердого вещества, определить какие ионы или молекулы будут сорбироваться на поверхности.

### Экспериментальная часть

Для определения рН ТНЗ использовали методы добавления порошка (ДП) и весового титрования (ВТ) [8-12]. Суть метода ВТ- измерение величины предельного значения рН при увеличении весовых фракций образца. Техника ВТ выполняется добавлением каждый раз одинакового количества порошка в набор растворов одинаковой ионной силы при различных значениях рН. Добавление образца изменяет рН раствора. Приготовили растворы хлорида натрия с концентрациями 0,1М, 0,01М и 0,001 М, которые создавали в растворе ионную силу, равную 0,1; 0,01 и 0,01 соответственно. В стакан вместимостью 50 мл наливали 30 мл раствора хлорида натрия с требуемой ионной силой исходного раствора. В стакан помещали навеску образца (0,05 г) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 минут до установления равновесного значения рН. После чего добавляли очередную порцию образца. Эксперимент продолжали до неизменного значения рН при добавлении образца. Таким образом, в этой части эксперимента меняли значения ионной силы (0,1; 0,01; 0,001). Следующий эксперимент проводился при одной ионной силе (0,01М) и различных исходных значениях рН исследуемой суспензии порошка. Начальное значение рН меняли с помощью фиксальных растворов гидроксида натрия и соляной кислоты [12].

Стандартным методом также определяли и рН ТНЗ при добавлении порошка (ДП), суть которого заключалась в следующем: 20 образцов по 100 мг помещают в плотно закрытые бюксы емкостью 60 мл. В каждую бюксу добавляют по 40 мл раствора, содержащих 0,01 М раствор NaCl и помещают в эксикатор. В каждые 10 различных бюксов добавляли HCl (1,0 N) в качестве сильной кислоты и NaOH (1,0 N) в качестве сильного основания, для регулирования начального рН каждого раствора (рНн) в пределах 2–11. Кислота и щелочь добавлялись фиксированными порциями, по одной капле, с интервалом в 3 минут для стабилизации системы. Образцы перемешивали и измеряли рНн каждого раствора после каждой добавки. Далее их держали в эксикаторе в течение 24 часов для достижения равновесия, а затем измеряли конечные значения рН (рНк), затем строили кривую зависимости  $\Delta \text{рН} = \text{рНн} - \text{рНк}$  от рНн. В результате пересечения кривой и горизонтальной оси  $x$  (рНн) был определен рН ТНЗ. Пересечение прямой с осью  $x$  соответствует нулевому заряду поверхности. Регистрацию рН осуществляли на рН-метре-милливольтметре рН-673 с точностью измерения  $\text{рН} \pm 0,05$  единиц рН.

## Результаты и обсуждение

Определены ТНЗ силикатов цинка и свинца, полученных МВ синтезом при температурах 80-10 °С, а также образцов, термообработанных при высоких температурах (700-1000 °С). На рис. 1 и 2 представлены результаты, определенные по методу ДП дисперсий образцов силикатов  $Zn_2SiO_4$  и  $PbSiO_3$ . Кривые показывают изменение  $\Delta pH$  от начального значения  $pH$  раствора.

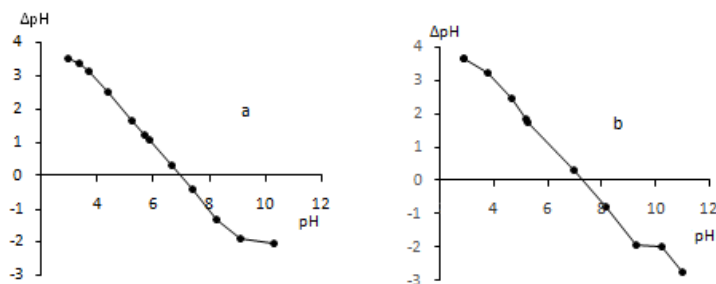


Рис.1 Зависимость  $\Delta pH$  от начального значения  $pH$  раствора ( $Zn_2SiO_4$ ); а-МВ синтез, б-МВ синтез и термообработка при 1000°C.

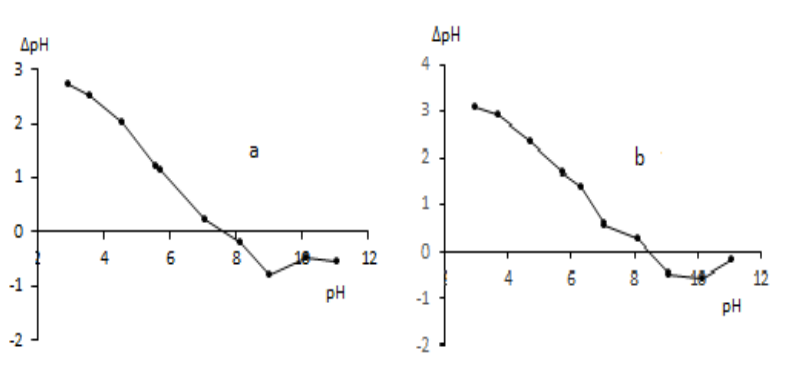


Рис.2. Зависимость  $\Delta pH$  от начального значения  $pH$  раствора ( $PbSiO_3$ ); а-МВ синтез, б-МВ синтез и термообработка при 700 °С.

Точка пересечения прямолинейного участка кривой с осью абсцисс есть значение  $pH$  ТНЗ. Из графиков определены ТНЗ синтезированных и термообработанных силикатов; ТНЗ  $Zn_2SiO_4$  и  $PbSiO_3$  равны 7,2 и 7,6 соответственно, а ТНЗ термообработанных образцов -7,8 и 8,4. Термообработка образцов приводит к увеличению  $pH$  ТНЗ.

На рис. 3а представлены кривые зависимости  $pH$  суспензии от массы образцов (метод ВТ) силиката цинка  $Zn_2SiO_4$  при различных ионных силах раствора  $NaCl$ , а на рис.3 б - изменение  $pH$  суспензии от массы силиката цинка при одной ионной силе (0,01) раствора  $NaCl$  и различных исходных значениях  $pH$  (добавлены  $NaOH$  и  $HCl$ ).

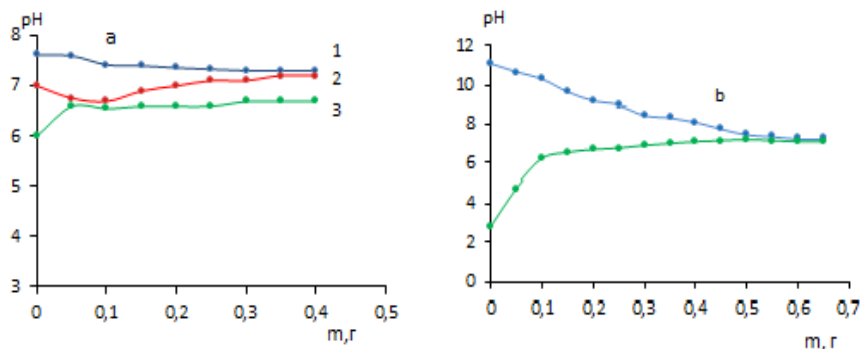


Рис.3. Зависимости pH суспензии от массы силикатов цинка  $Zn_2SiO_4$ , а- ионная сила растворов NaCl:1- 0,1; 2- 0,01;3-0,001; б -0,01

Понижение ионной силы раствора электролита приводит к увеличению pH ТНЗ. Это говорит о том, что при разных ионных силах pH перезарядки поверхности частиц фотокатализатора, а, соответственно, способность ее к катионному или анионному обмену меняется, что требуется учесть при объяснении механизма сорбции положительно и отрицательно заряженных частиц на поверхности фотокатализатора. Кривые зависимости pH суспензии от массы порошка при различных концентрациях NaCl не пересекались. Из рис. 3 видно, что при добавлении образцов значение pH суспензии меняется и асимптотически приближается к некоторому постоянному пределу. При этом направление изменения pH определяется начальной его величиной. Значение pH, при котором прибавление силиката не вызывает изменения pH системы, можно найти интерполяцией. Определение точки нулевого заряда при одной ионной силе (0,01M NaCl) и разных значениях pH позволило установить значение pH ТНЗ. Значения pH ТНЗ, определенных по методу ВТ исследованных образцов, равны 7,15 ( $Zn_2SiO_4$ , рис.3) и 7,4 ( $PbSiO_3$ ).

Определенные значения pH ТНЗ твердой фазы по двум методам (ДП и ВТ) совпадают, Отклонение составляет 1-3%.

### Заключение

В работе проведено исследование адсорбции ионов водорода и гидроксид-ионов на силикатах в растворе хлорида натрия различных концентраций и различных значениях pH раствора. Сопоставление двух методов определения точки нулевого заряда — метод ДП и ВТ, показывает, что значения pH ТНЗ совпадают, разница 1-3%. Ионная сила влияет на величину точки нулевого заряда: понижение ионной силы приводит к увеличению ТНЗ, а значит, и на электрохимические свойства поверхности. Термообработка образцов также приводит к увеличению pH ТНЗ.

Установлено, что рН точки нулевого заряда исследованных силикатов цинка и свинца находится в пределах 7,15-7,4, а термообработанных образцов 7,8-8,4 соответственно. В зависимости от рН раствора, поверхность приобретает либо положительный, либо отрицательный заряд. При увеличении концентрации протонов в водных растворах увеличивается протонизация поверхности, поверхность становится положительно заряженной. И к обратному эффекту приводит увеличение концентрации гидроксид-ионов: поверхность заряжается отрицательно. Специфическая адсорбция анионов вызывает сдвиг ТНЗ в отрицательную сторону, а катионов – в положительную. Установлено, что изученные силикаты проявляют амфотерные свойства и способны поглощать как катионы, так и анионы в широком диапазоне рН, благодаря близким значениям точки нулевого заряда вблизи рН = 7 и обладанию широким спектром кислотно-основных центров.

Небольшое изменение в рН может привести к значительному увеличению или уменьшению электростатического взаимодействия между ионами и ионизируемых участков поверхности. Поэтому знание ТНЗ играет решающую роль в понимании ионно-сорбционных процессов в твердый -раствор межфазной границе.

Исследования проводились при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения в рамках научного проекта № 21Т-1Д146 «Микроволновой синтез композитов с фотокаталитическими свойствами».

**ՄԻԿՐՈՆԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄԻՆԹԵԶՎԱԾ ՈՐՈՇ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ  
ՖՈՏՈՆԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԶՐՈՅԱԿԱՆ ԼԻՑՔԻ ԿԵՏԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

**Ա.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ, Տ.Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Ա.Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ,  
Լ.Կ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Որոշվել է ցածր ջերմաստիճաններում և մթնոլորտային ճնշման տակ ջրային լուծույթներից միկրոնալիքային մեթոդով սինթեզված սիլիկատային ֆոտոկատալիզատորների՝ ցինկի և կապարի սիլիկատների զրոյական լիցքի կետի рН-ը: Ցույց է տրված ջերմամշակման ազդեցությունը սինթեզված սիլիկատների զրոյական լիցքի կետի рН-ի վրա: Հաստատվել է, որ նմուշների ջերմամշակումը հանգեցնում է զրոյական լիցքի կետի рН-ի մեծացման: Ցույց է տրվել նաև, որ այս սիլիկատների մակերեսներն ունեն թթու-հիմնային հատկություններ, և մակերեսը դառնում է բացասական կամ դրական լիցքավորված՝ կախված լուծույթի рН-ից:

**DETERMINATION OF THE POINT OF  
ZERO CHARGE OF SOME SILICATE PHOTOCATALYSTS  
SYNTHESIZED BY THE MICROWAVE METHOD**

**A.A.PETROSYAN, V.V.BAGHRAMYAN, T.S.AZATYAN, A.M.ASLANYAN,  
L.K. KOCHARYAN, A. A. SARGSYAN**

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA  
10 Argutyan str, 2 lane, Yerevan, RA  
E-mail: asargis@mail.ru

The pH point of zero charge (PZC) of silicate photocatalysts—zinc and lead silicates—synthesized by the microwave method from aqueous solutions at low temperatures and atmospheric pressure was determined. The effect of heat treatment of the point of zero charge of synthesized silicates is shown. It has been established that with increasing temperature of heat treatment of samples, the pH of the zero charge point increases. It has also been shown that the surfaces of these silicates have acid-base properties, and the surface becomes negatively or positively charged depending on the pH of the solution.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *В.В.Баграмян, А.А. Саргсян, Н.Б.Князян, А.А. Казарян, Т.В. Григорян*—Микроволновый синтез ортосиликата свинца // Хим. ж. Арм., 2021, № 3-4, с. 191.
- [2] *Саргсян А.А., Азатян Т.С., Князян Н.Б., Григорян Т.В., Казарян А.А., Арутюнян В.Р., Асланян А.М., Петросян А.А., Кочарян Л.К., Баграмян В.В.* – Оптические и фотокаталитические свойства ортосиликата кадмия, полученного микроволновым методом// Высокотемпературная химия оксидных систем и метериалов, 2023, № 1, с. 210.
- [3] *A.A.Sargsyan, R.A.Mnatsakanyan, T.V.Grigoryan, A.A.Ghazaryan, A.A. Petrosyan, T.S.Azatyanyan, V.V.Harutyunyan, E.M.Aleksanyan, A.H.Badalyan, V.V. Baghramyanyan* – Microwave synthesis of zinc silicate for photocatalysis // Chem. J. Arm., 2023, v. 76, № 4, p. 308.
- [4] *А.А. Саргсян, Р.А.Мнацаканян, Т.В. Григорян, А.А. Казарян, А.А. Петросян, В.В. Арутюнян, Н.Р. А.О. Бадалян, Н.Р. Агамалян, В.В. Баграмян*—Микроволновый синтез фотокатализатора SiO<sub>2</sub>/ZnO со структурой ядро-оболочка // J. Contemp. Phys. (Armenian Academy of Sciences), 2023, v.58, № 4. с. 397.
- [5] *Ю.М.Артемов, В.К. Рябчук* - Введение в гетерогенный фотокатализ // Санкт-Петербург. 1999. с. 304.
- [6] *Пармон В.Н., К.И. Замараев* - Фотокатализ. Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии // Новосибирск, Наука. 1991, с.360
- [7] *И.И. Куликова, Г.В. Лисичкин* - «Каталитическая химия» Часть 1. «Основы катализа» // Москва. 2014. с. 112

- [8] *Elena Cristiano, Yung- Jinni Hu, Siegfried M., Kaplan D., Nitsche H.* - A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology // 2011, v. 2, № 59, p. 107.
- [9] *Parks G.A., de Bryun P.L.* - The zero point of charge of oxides // J. Phys. Chem. 1962. v. 66. p. 967.
- [10] *Marek Kosmulski* - The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge // J. Colloid Interface Sci., 2002, № 253, p. 77.
- [11] *Coston, J.A., Fuller, C.C., and Davis, J.A.* Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Adsorption by a natural aluminum- bearing and iron-bearing surface coating on an aquifer sand // Geochem. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, p.3535.
- [12] *Мосталыгина Л.В., Мосталыгин А.Г., Костин А.В. Елизарова С.Н., Абабкова Н.А.* - Определение точки нулевого заряда бентонитовой глины Зырянского месторождения методом весового титрования // Естественные науки, 2012, № 5, с. 107.
- [13] *Сорочкина Е.А., Смотряев Р.В.* - Исследование электроповерхностных свойств сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия// Вестник БГУ. Сер. 2. 2014. № 2, с.20.