

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Муниципальное образовательное учреждение
средняя общеобразовательная школа № 45

XII научно-практическая конференция школьников «Шаг в будущее»

Научно-исследовательская работа
ПО ХИМИИ

*«Исследование методом сканирующей зондовой
микроскопии поверхностей сульфида свинца»*

Выполнил:
**Учащийся 10 класса
Андреев Максим.**

Научный руководитель:
**Кандидат химических наук
Тихонов Борис Борисович.**

Тверь, 2009

ВВЕДЕНИЕ

В 2008 году МОУ СОШ № 45 г. Твери совместно с факультетом автоматизированных систем Тверского государственного технического университета участвовала в во Всероссийском конкурсе по проекту:

"Поставка и ввод в эксплуатацию учебных лабораторий по нанотехнологии для кабинетов физики, химии и биологии базовых общеобразовательных учреждений профильных вузов".

По результатам конкурса ТГТУ вошел в число 35 российских вузов-победителей. В октябре было получено оборудование - сканирующие зондовые микроскопы NanoEducator, компьютеры с программным обеспечением «Макинтош», а также методическое обеспечение для предстоящих исследований. В ноябре были завершены наладочные работы и успешно прошла апробация оборудования.

Настоящая работа является результатом работы группы учащихся МОУ СОШ №45, посещающих занятия в учебной лаборатории по нанотехнологии.

Актуальность, цель, объект и задачи исследования.

Галенит (сульфид свинца) является одним из основных полезных ископаемых содержащих свинец и пригодным для промышленного получения свинца. По экологическим и экономическим причинам гидрометаллургические технологии обработки галенита более предпочтительны, чем пирометаллургические. Поиск эффективных путей наиболее полного извлечения свинца из руды требует детального исследования процессов растворения сульфида свинца под действием различных окислителей – растворов азотной кислоты и перекиси водорода.

В ряде исследовательских работ, выполненных на кафедре химии ТГТУ изучалась кинетика растворения сульфида свинца в растворах окислителей путем построения и анализа кинетических моделей процесса [1]. В данной работе предпринята попытка объяснения механизма окисления сульфида свинца на

основании данных исследования поверхности сульфида свинца до и после окисления различными окислителями с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии.

Цель исследования: получение сведений о топологии поверхности сульфида свинца до и после окисления.

Объекты исследования: сульфид свинца и сульфид свинца, обработанный окислителями.

Метод исследования: сканирующая зондовая микроскопия.

В ходе работы решались следующие задачи:

- 1) Изучена литература по нанотехнологии, сканирующей зондовой микроскопии как методе изучения нанообъектов.
- 2) Получены сканы поверхностей сульфида свинца до и после действия окислителей.
- 3) На основании анализа поверхностей сульфида свинца и химизма процесса окисления предпринята попытка объяснения механизма действия различных окислителей на сульфид свинца.

Работа выполнена в лаборатории нанотехнологий кафедры биотехнологии ТГТУ под руководством кандидата химических наук Тихонова Бориса Борисовича.

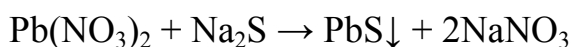
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследований

Сульфид свинца (галенит, свинцовый блеск) — кристаллическое соединение с окраской от сине-серого до серебристо-серой.

Метод получения

Сульфид свинца (II) получают осаждением из водного раствора Pb(II) сульфидами:



Осажденный сульфид отфильтровывали и сушили, затем порошок сульфида смешивали с раствором клея БФ-2 (содержащим фенолформальдегидную смолу) в этаноле (в соотношении 1:2) из расчета 0,5 см³ на 2 г порошка, тщательно перемешивали и сушили. Затем прессовали из полученной композиции таблетки при удельном давлении 300 МПа. После прессования образцы выдерживали 1 час в сушильном шкафу при 390 К. Полученный сульфид подвергали действию окислителей – 6 М раствора азотной кислоты и другой образец – 6 М раствора перекиси водорода. В растворах окислителей образцы выдерживались 30 минут.

Оборудование

Сканирование было проведено с помощью сканирующего зондового микроскопа Nano Educator, предназначенного для измерения трехмерной топологии параметров микрорельефа поверхности конденсированных сред.

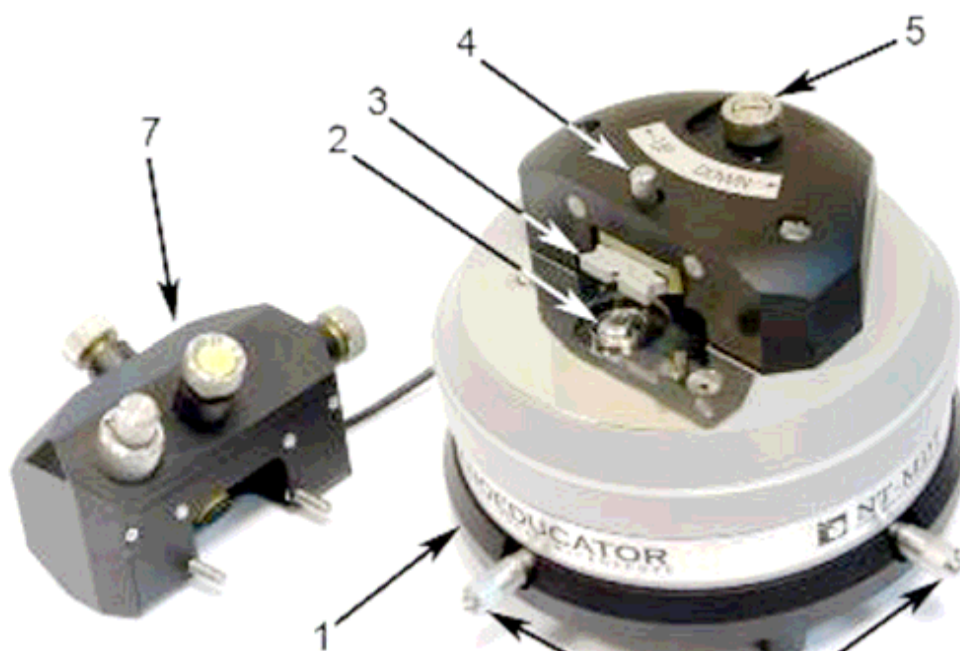


Рис. 11. Внешний вид измерительной головки CSM NanoEducator:

1 –основание, 2 –держатель образца, 3 –датчик взаимодействия, 4 –винт фиксации датчика, 5 –винт ручного подвода, 6 –винты перемещения сканера с образцом, 7 – защитная крышка с видеокамерой

Выбран метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Перед началом исследования производится подготовка прибора к работе, калибровка сканера с помощью специальной калибровочной решетки TGZ 3.

- Для выбора участка для исследования на образце используются винты перемещения двухкоординатного столика, расположенного в нижней части прибора.
- Поиск резонанса и установка рабочей частоты производится перед началом каждого измерения.
- Для захвата взаимодействия выполняется процедура контролируемого сближения зонда и образца с помощью механизма автоматизированного подвода.
- В режиме сканирования устанавливаются параметры сканирования.

- Размеры областей сканирования образцов сульфида свинца 20×20 мкм, шаг сканирования – 120 нм.

Программное обеспечение учебно-научного комплекса NANOEDUCATOR совместимо с операционными системами Mac OS и Windows XP. Оно включает программу обработки и анализа изображений.

Программа обработки и анализа изображений позволяет представлять данные в 2D и 3D с различными вариантами искусственной подсветки, проводить статистическую обработку, преобразовывать изображения, включая планаризацию и построение сечений.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии были получены сканы поверхностей сульфида свинца до и после действия окислителей (Приложения 1 - 7).

Для количественной характеристики полученных сканов поверхностей сульфида свинца использовались параметры шероховатости изображения, которые определялись следующим образом:

Средняя арифметическая шероховатость R_a

$R_a =$ где μ - средняя высота изображения

$$\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(X_k, Y_l)$$

$\mu =$

;

Средняя квадратичная шероховатость R_q

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(X_k, Y_l) - \mu]^2}$$

размах высот $R_y = (Z_{\max} - Z_{\min})$,

Высота неровностей R_z – параметр выражает шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам

$$R_z = 1/5(Z_{1,max1} + Z_{1,max2} + Z_{1,max3} + Z_{1,max4} + Z_{1,max5} - Z_{1,min1} - Z_{1,min2} - Z_{1,min3} - Z_{1,min4} - Z_{1,min5})$$

$[- Z]_{min4} - Z_1 (min5))$

Сравнительный анализ количественных характеристик фреймов сульфида свинца и сульфида свинца, окисленного растворами перекиси водорода, приведен в таблице 1:

Статистический показатель	Сульфид до окисления	сульфид-перекись - 0,84М	сульфид-перекись - 2,52М	сульфид-перекись – 7М
размах высот R_y	1,51 nm	1,615 nm	1,863 nm	2,103 nm
Высота неровностей R_z	2,3323 nm	2,4616 nm	2,5947 nm	3,414 nm
средняя арифметическая шероховатость R_a	0,224873 nm	0,239166 nm	0,296354 nm	0,403499 nm
средняя квадратичная шероховатость R_q	0,300853 nm	0,306475 nm	0,351907 nm	0,508638 nm

Таблица 1. Сравнительный анализ количественных характеристик фреймов сульфида свинца и сульфида свинца, окисленного растворами перекиси водорода.

Из данных таблицы можно сделать вывод о влиянии концентрации окислителя на изменение рельефа поверхности сульфида свинца – с увеличением концентрации перекиси водорода растет размах высот, увеличиваются средняя арифметическая и средняя квадратичная шероховатость поверхностей.

На сканах сульфида свинца, подвергнувшегося действию растворов перекиси водорода наблюдаются следующие особенности морфологии поверхностей: пористые образования имеют острые вершины, причем с увеличением

концентрации окислителя гладких участков практически не остается и вся поверхность становится игольчатой. Очевидно, что эта закономерность не случайна и для ее объяснения необходимы знания механизма реакции окисления сульфида свинца перекисью водорода.

Статистический анализ фреймов, полученных при сканировании образцов, подвергавшихся действию растворов азотной кислоты приведен в таблице 2.

Статистический показатель	сульфид до окисления	сульфид-азотная-0,84М	сульфид-азотная - 2,3М	сульфид-азотная - 5,8М
размах высот R_y	1,51 nm	2,935 nm	3,935 nm	5,985 nm
Высота неровностей R_z	2,3323 nm	2,5813 nm	2,9813 nm	3,0664 nm
средняя арифметическая шероховатость R_a	0,224873 nm	0,617329 nm	1,06916 nm	1,46833 nm
средняя квадратичная шероховатость R_q	0,300853 nm	0,895316 nm	1,27715 nm	1,70061 nm

Таблица 2. Сравнительный анализ количественных характеристик фреймов сульфида свинца и сульфида свинца, окисленного растворами азотной кислоты.

На сканах сульфида свинца, подвергавшегося действию раствора азотной кислоты наблюдаются следующие особенности: пористые образования имеют глубокий характер, без острых краев, с увеличением концентрации окислителя гладких участков не остается и вся поверхность покрывается характерными ямками.

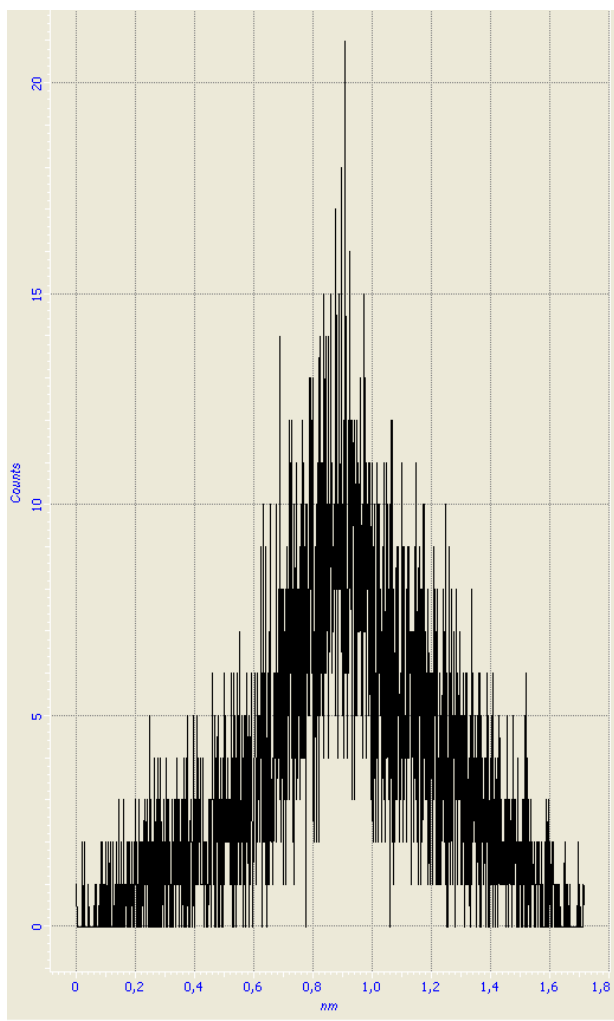
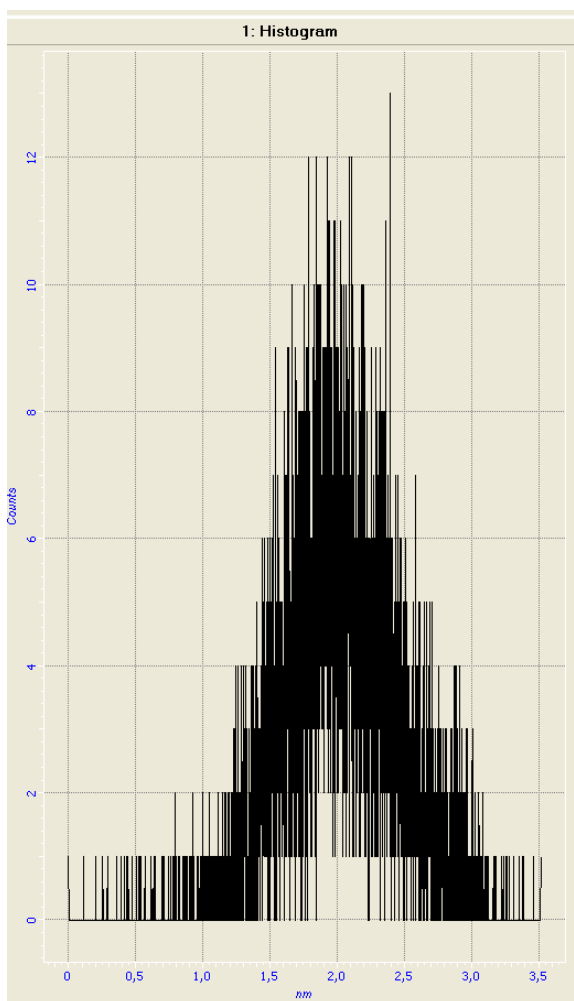
Из данных таблицы 2 можно сделать вывод об аналогичном влиянии концентрации азотной кислоты на изменение рельефа поверхности сульфида

свинца – с увеличением концентрации окислителя растет размах высот, увеличиваются средняя арифметическая и средняя квадратичная шероховатость поверхностей, однако в целом значения этих величин выше, чем аналогичные для перекиси водорода:

Статистический показатель	сульфид-перекись -2,52М	сульфид-азотная -2,3М
Высота неровностей Rz	2,5947 nm	2,9813 nm
средняя арифметическая шероховатость Ra	0,296354 nm	1,06916 nm
средняя квадратичная шероховатость Rq	0,351907 nm	1,27715 nm

Таблица 3. Сравнительный анализ количественных характеристик фреймов сульфида свинца, окисленного растворами перекиси водорода (2,52 М) и азотной кислотой (2,3 М).

Различия в действии окислителей отчетливо прослеживаются на гистограммах, выполненных для фреймов с концентрациями окислителя – 2,52 М и 2,32 М. На гистограммах по оси X отложены значения высот фреймов, а по оси Y – число точек, имеющих данное значение высоты. Как видим – для азотной кислоты –разброс высот – от 0 до 3,5 нм с максимальной частотой встречается высота - 2 нм, а для перекиси водорода разброс высот –от 0 до 1,8 нм, с максимальной частотой встречается высота – 0,9 нм.



а)

б)

Рис. 12. Гистограммы плотности распределения значений высот фреймов для поверхностей, подвергшихся действию а) 2,52М раствора азотной кислоты б) 2,3 М раствора перекиси водорода

Различия в рельефе поверхностей, подвергавшихся действию окислителей отчетливо прослеживаются на усредненном профиле вдоль осей X и Y для этих же сканов: острые поры у поверхности, подвергавшейся действию перекиси водорода и глубокие с пологими краями – у поверхности, окисленной азотной кислотой.

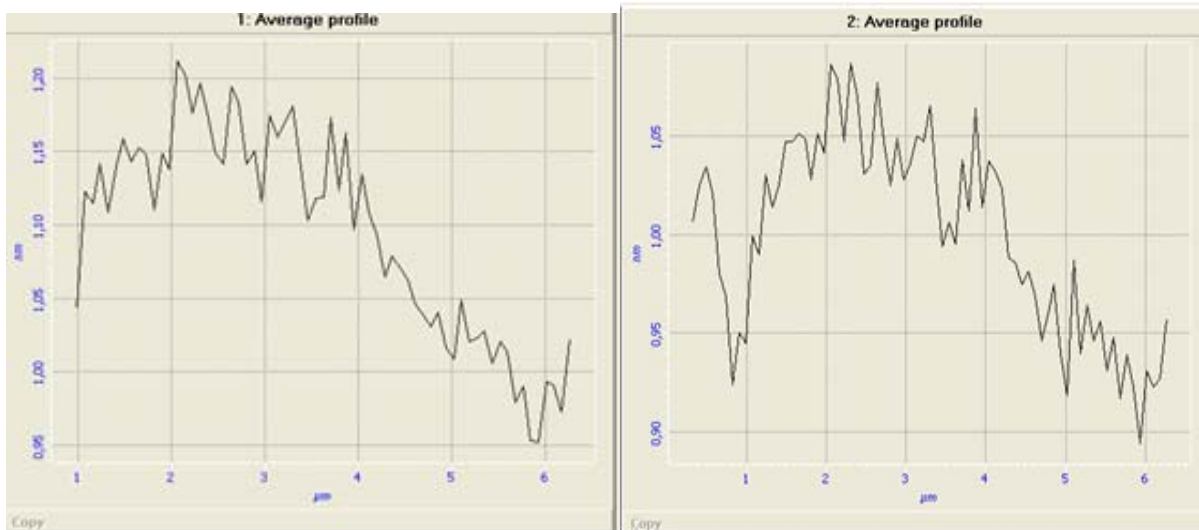
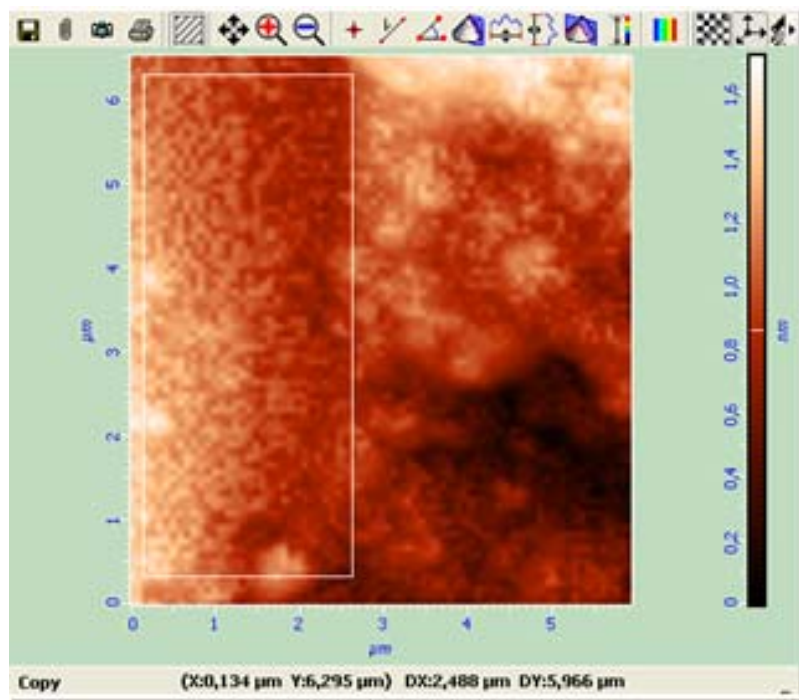


Рис.13. Средний профиль вдоль оси X и вдоль оси Y для фрейма поверхности сульфида свинца, окисленного раствором 2,52 М перекиси водорода

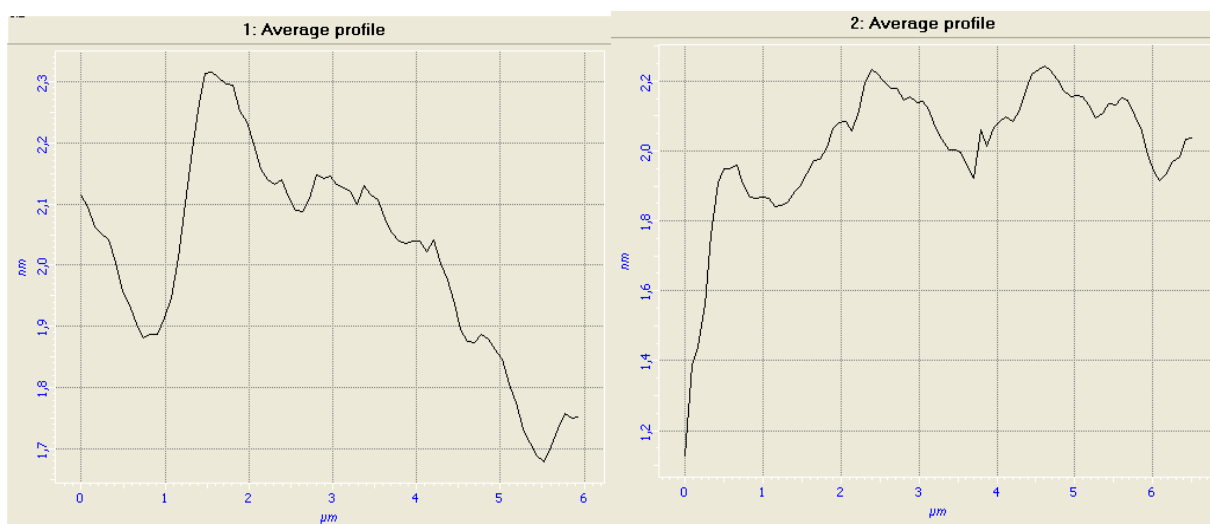
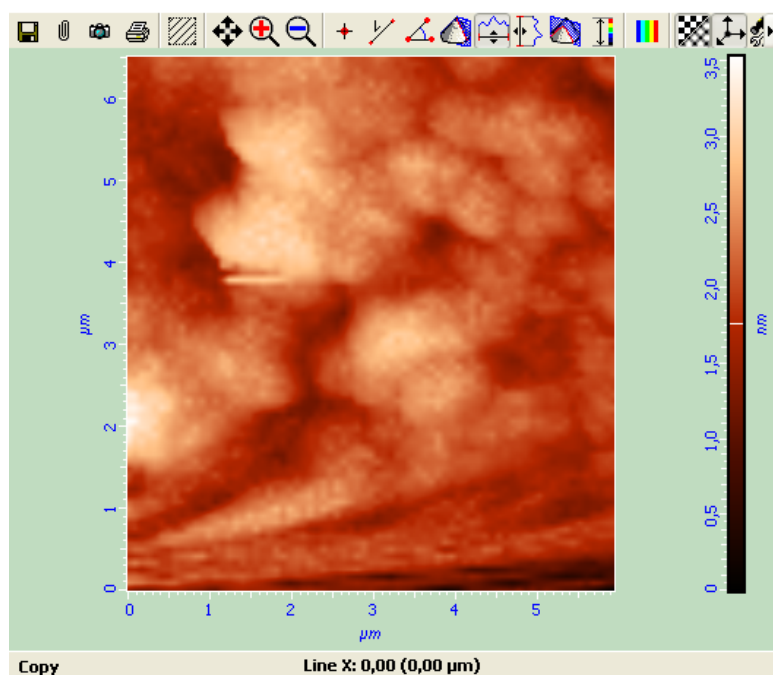
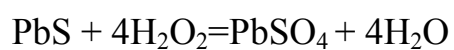


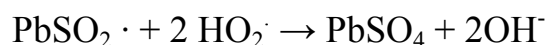
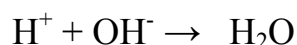
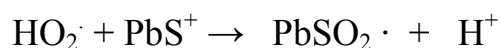
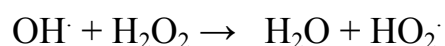
Рис.14. Средний профиль вдоль оси X и Y для фрейма поверхности сульфида свинца, окисленного раствором 2,3 М азотной кислоты

Различия в рельефе поверхностей сульфида свинца, подвергнувшегося действию перекиси водорода и азотной кислоты видимо следует искать в различном механизме действия этих окислителей.

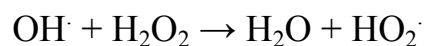
Суммарное окисление перекисью водорода сульфида свинца имеет вид:



Механизм действия перекиси водорода, вероятно, имеет радикальный характер, при этом радикалы образуются на поверхности сульфида свинца вследствие переноса электрона от серы на молекулу H_2O_2 с образованием очень неустойчивого анион-радикала H_2O_2^- который сразу же распадается на анион OH^- и радикал $\text{OH}\cdot$ - чрезвычайно активную частицу, которая продолжает цепь по схеме:



Возможно цепное разложение H_2O_2 , упрощенный механизм которого можно представить схемой



Образующийся в результате обрыва цепи сульфат свинца препятствует дальнейшему окислению сульфида, возможно поэтому разрушения поверхности сульфида под действием перекиси водорода имеют неглубокий характер.

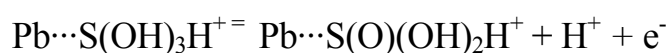
Реакция окисления сульфида свинца под действием азотной кислоты также происходит с образованием конечного продукта – сульфата свинца:



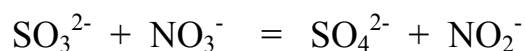
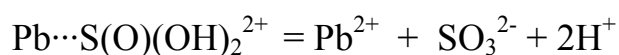
Механизм гидрохимического растворения сульфида в азотной кислоте рассматривался в работе [1]. По утверждению авторов, имеет место постепенная передача электрона от гидратировавшей поверхности свинцового сульфида:



Далее, последовательное дополнение молекул воды приносит новые группы OH к атому серы. Этот процесс сопровождается формированием $\text{Pb}\cdots\text{S}(\text{OH})_n\text{H}^+$ частицы (где $n = 1 \dots 3$) и освобождение электрона и водородного иона H^+ на каждой стадии. Во время дальнейшего окисления эти частицы разлагаются с последующим устранением H^+ ионов:

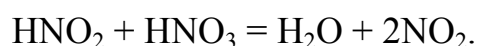


Из-за пространственных ограничений, атом серы не может присоединять еще молекулы воды. Так что связь $\text{Pb}\cdots\text{S}$ становится менее прочной и, как результат происходит процесс:



Ионы свинца (II) переводятся в раствор, и сульфит-ионы легко окисляются в сульфат-ионы.

Процесс автокаталитически ускоряют молекулы NO_2



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена литература по нанотехнологии, сканирующей зондовой микроскопии как основном методе изучения нанообъектов.

Получены сканы поверхностей сульфида свинца до и после действия растворов окислителей различной концентрации.

На основании качественного и количественного анализа поверхностей сульфида свинца предпринята попытка объяснения механизма действия различных окислителей на сульфид свинца.

Сканирование микрообъектов на поверхности кристаллического вещества очень хороший вспомогательный метод исследования механизма взаимодействия с растворителем, он позволяет сравнивать количественно разрушения поверхности под действием окислителей, на основании чего можно предполагать механизм изучаемого процесса.

Автор признателен декану факультета автоматизированных систем ТГТУ Е.А. Панкратову, так же д.х.н. В.И. Луцику и к.х.н. А.Е. Соболеву (кафедра химии ТГТУ) за помощь в организации исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lutsik V.I., Sobolev A.E. The kinetic models of dissolution processes of oxide and sulphide minerals // 10th Conference on Environment and Mineral Processing (VŠB-TU Ostrava, Czech Republic; 22-24 June 2006): Proceedings / Ed. By Prof. Ing. Peter Fečko. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2006. Part II. Pp. 137-143.
2. «Нанотехнологии. Азбука для всех». Сборник статей под редакцией Ю. Третьякова, М., Физматлит, 2007.
3. Кобаяси Н., Введение в Нанотехнологию, изд-во Бином, 2005.
4. Г.Г.Еленин. Нанотехнологии, наноматериалы, наноустройства
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. «Нанотехнологии», М., Техносфера, 2006.
6. «Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника». Сборник статей под редакцией П.П. Мальцева, М., Техносфера, 2006.
7. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. «Наноструктурные материалы», М., Академия, 2005.
8. Богданов К.Ю. «Что могут нанотехнологии». Газета«Физика», (Изд. дом«1 сентября»), №22 (2007), №№2,6 (2008) .
9. Богданов К.Ю. «Нанотехнологии: когда размер имеет значение». Журнал «Квант», №3 (2008).