

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНЫХ АДсорБЕНТОВ НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

Ю.С. Дзязько^{1,2}, Л.А. Белякова²

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины
пр. Академика Палладина 32/34, 03142 Киев-142

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

В настоящей работе с помощью кондуктометрического метода изучена электропроводность систем макропористый кремнеземный адсорбент – раствор 1,1 зарядного электролита в зависимости от концентрации соляной кислоты. Рассчитано содержание противоионов в твердой фазе. Показано, что подвижность коионов может превышать подвижность противоионов во внутривещном растворе при перекрывании диффузионных слоев. Продемонстрирована зависимость электропроводности функциональных кремнеземных материалов от химического состава и строения их поверхности. Установлена причина изменения электропроводности β -циклодекстринодержавщих кремнеземов.

Введение

Для получения селективных к заданным ионам неорганических адсорбентов наиболее широко используется аппликационный метод, предполагающий введение ионов-формователей в матрицу адсорбента непосредственно в процессе синтеза [1–3]. Химическое же закрепление сорбционно-активных групп на поверхности дисперсных оксидов обеспечивает однородный состав их поверхностного слоя и снижает роль диффузионных факторов, увеличивая тем самым сорбционную способность функциональных материалов [4–6]. Использование циклодекстринов в качестве привитых центров адсорбции способствует повышению сорбционной избирательности функциональных кремнеземов благодаря геометрическому соответствию внутренней полости молекул циклодекстринов и размеров ионов (или молекул), входящих в нее [7, 8].

Известно [9], что природа и концентрация функциональных групп оказывают существенное влияние на электропроводность ионообменных органических полимеров. Это позволяет предположить, что кондуктометрический метод может быть использован также для диагностики поверхности неорганических адсорбентов, характеризующихся наличием внутривещных диффузионных двойных электрических слоев (ДЭС), степень перекрывания которых определяется концентрацией раствора.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности систем макропористый функциональный кремнезем – раствор 1,1 зарядного электролита.

Экспериментальная часть

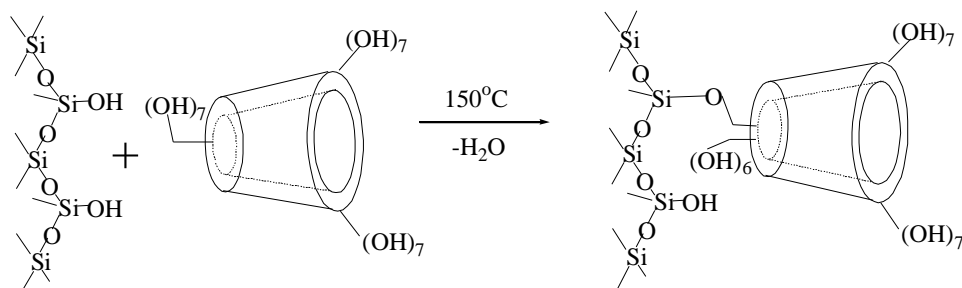
Перед импедансными измерениями навески кремнеземных адсорбентов выдерживали в 0,1–3,0 М растворах HCl в течение 24 ч; соотношение твердая фаза : раствор (г:см³) 1 : 500. Большие количества растворов брали для минимизации изменения их концентрации в результате контакта с адсорбентами. рН равновесных

растворов измеряли на рН метре ЭВ-40, а их электропроводность – с помощью кондуктометра HI 9932. Концентрацию равновесных растворов соляной кислоты определяли методом потенциометрического титрования.

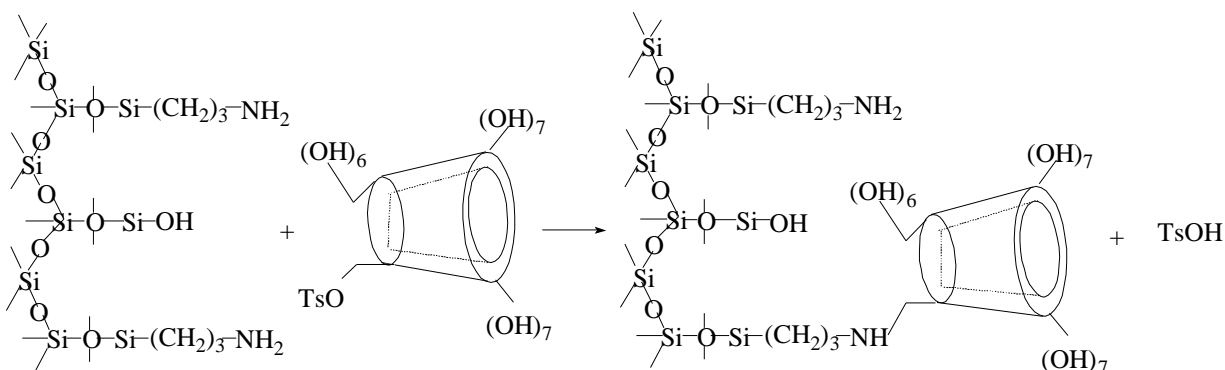
Для измерения проводимости адсорбентов использовали призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов 2 см^2 , расстояние между ними 1 см. Межэлектродное пространство заполняли адсорбентом, в качестве жидкой фазы использовали равновесный раствор, термостатированный при 298 К. Соотношение объемов адсорбента и раствора в ячейке составляло 3:2. Электропроводность измеряли в диапазоне частот $10^{-2} - 10^6$ Гц с помощью импедансной системы *Autolab*.

Результаты и их обсуждение

Макропористый аморфный кремнезем – силохром С-120 использовали как исходный адсорбент (адсорбент 1, табл. 1) и носитель для синтеза β -циклодекстрин-содержащих органокремнезёмов. Кремнезёмы, химически модифицированные β -циклодекстрином (β -CD), получали взаимодействием гидрокселированного кремнезёма с β -CD [10] (реакция этерификации, адсорбент 3)



и взаимодействием аминопропилсилохрома с моно-(толуолсульфонил)- β -циклодекстрином (адсорбент 4) в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения [11]



Ts – *n*-толуолсульфонильная группа.

Аминопропилсилохром (адсорбент 2) получали, как описано в [6].

С помощью ИК спектроскопии, элементного и химического анализа органокремнезёмов, а также адсорбционных измерений установлено строение и химический состав поверхностного модифицирующего слоя синтезированных β -циклодекстрин-содержащих адсорбентов (табл. 1).

Для определения постоянной ячейки k_d (м^{-1}), учитывающей геометрический фактор, измеряли адмиттанс системы в растворе, который образовался при контакте

адсорбента с 0,1 М КСl, и электропроводность этого равновесного раствора κ^0 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Величину k_a находили как $\kappa^0 Y'$, где Y' – реальная составляющая адмиттанса (Ом^{-1}) для системы адсорбент – раствор, которая соответствует проводимости на постоянном токе, определяемой по положению плато на зависимости $Y' - f$ [11]. Для всех исследованных адсорбентов постоянная ячейки составляла $57 \pm 0,7 \text{ м}^{-1}$.

Таблица 1. Физико-химические параметры исследованных кремнеземных адсорбентов

Адсорбент	Содержание функциональных групп, ммоль \cdot г ⁻¹	Удельная поверхность, м ² \cdot г ⁻¹	Суммарный объем пор, см ³ \cdot г ⁻¹	Средний диаметр пор, нм
1 гидроксилированный силохром	0,400 (силанольные группы)	118	1,18	40,0
2 аминопропилсилохром	0,400 (аминопропильные группы)	108	1,01	37,6
3 β -циклодекстрин- содержащий силохром	0,010 (β -цикло- декстриновые группы)	115	1,10	38,3
4 β -циклодекстрин- содержащий силохром	0,035 (иминопропил- β - циклодекстриновые группы)	98	0,90	36,8

На рис. 1 в логарифмических координатах приведена частотная зависимость действительной составляющей адмиттанса для гидроксилированного силохрома (адсорбент 1, табл. 1) в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе НСl. Зависимости для других концентраций НСl, а также для других адсорбентов аналогичны и поэтому не приводятся. Видно, что на кривой $Y' - f$ имеется два участка: область возрастания Y' с частотой, соответствующей поляризации границы электрод – электролит, и плато, отвечающее так называемой “геометрической” проводимости, или проводимости на постоянном токе. Область межзеренных границ на спектрах действительной составляющей адмиттанса не идентифицируется.

Электропроводность системы κ_c ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), рассчитывали как $\kappa_a Y'$, а электропроводность твердой фазы $\bar{\kappa}$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) – по уравнению Бруггермана для двухфазной системы [12]:

$$\frac{\frac{\kappa_c}{\kappa} - 1}{\frac{\kappa_c}{\kappa} + 2} = 0,6 \frac{\frac{\bar{\kappa}}{\kappa} - 1}{\frac{\bar{\kappa}}{\kappa} + 2}, \quad (1)$$

где κ – электропроводность раствора, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а коэффициент 0,6 отражает объемную долю твердой фазы в системе.

Результаты представлены на рис. 2, а. Для гидроксированного силохрома зависимость $\log \bar{\kappa} - \log \kappa$ близка к линейной. Кроме того, для адсорбента 1 наблюдается резкое возрастание электропроводности с увеличением концентрации раствора по сравнению с аминопропилсилохромом (адсорбентом 2). Следует отметить, что наибольшее различие в величинах электропроводности адсорбентов 1 и 2 наблюдается в интервале электропроводности раствора соляной кислоты $0,004-0,04 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что соответствует концентрации $10^{-4}-10^{-3} \text{ М НСІ}$. Поэтому электропроводность всех адсорбентов (табл. 1) была изучена именно в этом интервале концентраций соляной кислоты.

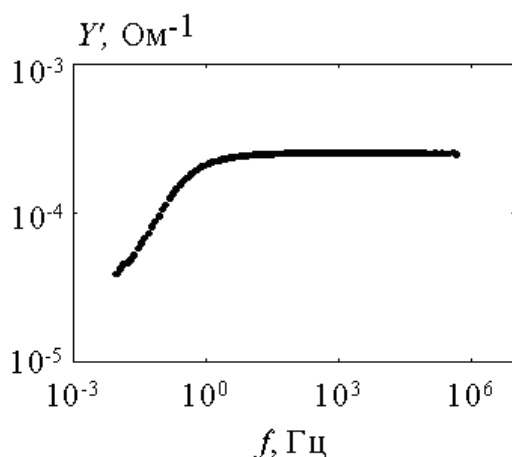


Рис. 1. Спектр действительной составляющей адмиттанса для адсорбента 1.

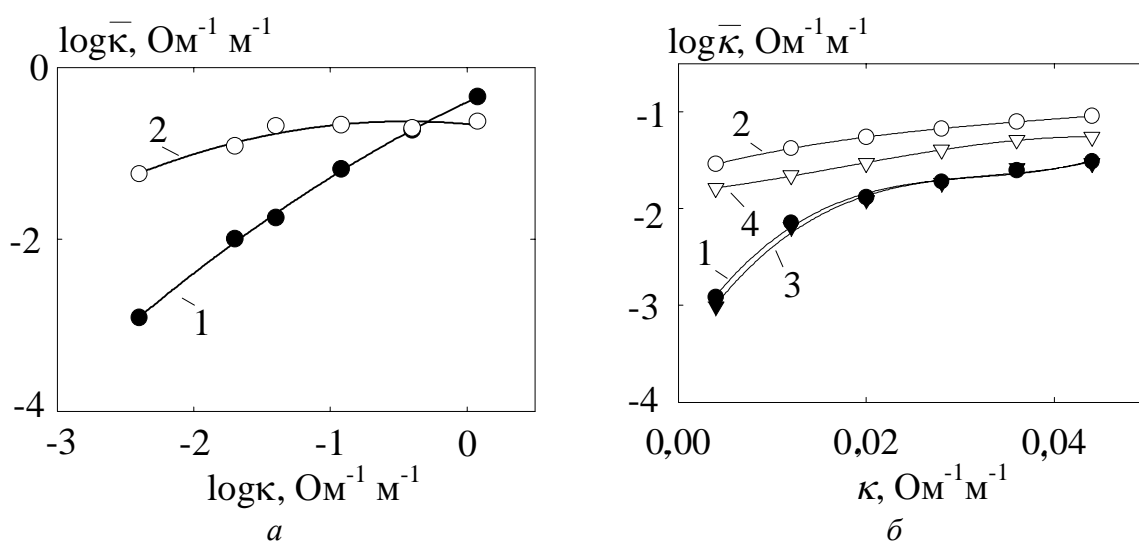


Рис. 2. Зависимость электропроводности адсорбентов 1–4 от электропроводности равновесного раствора соляной кислоты (кривые 1–4 соответственно).

Из результатов, представленных на рис. 2, б, видно, что величины электропроводности силохрома до (адсорбент 1) и после модифицирования β -циклодекстрином (адсорбент 3) весьма близки. В то же время модифицирование аминопропилсилохрома (адсорбент 2) моно-тозил- β -циклодекстрином (адсорбент 4) приводит к снижению его электропроводности.

Для адсорбента 1, обладающего катионообменными свойствами, противоионами являются H^+ , а коионами – Cl^- , для анионообменника (адсорбента 2) – наоборот. Пользуясь методом расчета, разработанным Вольфовичем [13], можно оценить содержание противоионов и коионов в адсорбентах 1 и 2, содержащих только один тип функциональных

групп. Так, электрический потенциал внешней границы плотной части ДЭС на границе раздела твердая фаза – раствор φ (В) для 1,1-зарядного электролита равен:

$$\varphi = \frac{2RT}{zF} \operatorname{arsh} \left(-\frac{\eta}{2AC^{0.5}} \right) = \frac{2RT}{zF} \ln \left[-\frac{\eta}{2AC^{0.5}} + \left(1 + \frac{\eta^2}{4A^2C} \right)^{0.5} \right], \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура, К; F – постоянная Фарадея, равная $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A = (2\varepsilon\varepsilon_0RT)^{0.5}$, равная $1,88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{м}^{-0.5}$ при $T=298 \text{ К}$; ε_0 – абсолютная диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; ε – относительная диэлектрическая проницаемость жидкости в поре ($\varepsilon = 80$ для свободной воды); z – заряд ионов; C – концентрация внешнего раствора, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; η – плотность заряда, $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$.

Плотность заряда рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{FX}{S}, \quad (3)$$

где X – концентрация функциональных групп адсорбента, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$, которую определяли из кривых потенциометрического титрования; S – удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$. Величины X и S определяли с учетом насыпной плотности образцов.

Плотность избыточного заряда в ДЭС $\eta_{изб}$ рассчитывали по уравнению:

$$\eta_{изб} = AC^{0.5} \left(e^{\pm \frac{2F|\varphi|}{RT}} - 1 \right), \quad (4)$$

где знак “+” относится к противоионам, а “–” – к коионам.

Избыточную концентрацию ионов $C_{изб}$ определяли по формуле:

$$C_{изб} = \frac{|\eta_{изб}|S}{F}, \quad (5)$$

В случае перекрывания диффузионных слоев, когда $\frac{r}{\lambda} < 1$ (r – радиус пор, м; λ – толщина внутрипорового диффузионного слоя, м), концентрацию противо- и коионов в твердой фазе ($C_{ДЭС}$) можно рассчитать по формуле:

$$C_{ДЭС} = C \pm C_{изб}. \quad (6)$$

Величину λ определяли, как описано в [11]:

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0kT}{2e^2N_AJ} \right)^{0.5}, \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; e – элементарный заряд, равный $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$; N_A – число Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; J – ионная сила раствора, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Величины, рассчитанные по формулам (2) – (7) для адсорбентов 1 и 2, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчет концентрации противоионов и коионов в диффузном двойном электрическом слое адсорбентов 1 и 2

C, моль · м ⁻³	$\frac{r}{\lambda}$	φ , В	Противоионы			Коионы		
			$\eta_{изб}$, Кл · м ⁻²	$C_{изб}$, моль · м ⁻³	$C_{дэс}$, моль · м ⁻³	$\eta_{изб}$, Кл · м ⁻²	$C_{изб}$, моль · м ⁻³	$C_{дэс}$, моль · м ⁻³
Адсорбент 1								
0,1	0,02	0,340	0,148	181	181	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	0,10
0,5	0,05	0,226	0,037	45	46	$6,46 \cdot 10^{-6}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$	0,49
1,0	0,07	0,180	0,022	27	28	$2,20 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,97
3,0	0,12	0,114	0,011	13	16	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,17	2,83
10,0	0,21	0,027	0,004	4	14	$1,31 \cdot 10^{-3}$	1,59	8,41
30,0	0,37	0,014	0,005	6	36	$2,89 \cdot 10^{-3}$	3,53	26,47
Адсорбент 2								
0,1	0,02	0,379	0,31	361	361	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	0,010
0,5	0,05	0,337	0,31	362	362	$7,65 \cdot 10^{-7}$	$8,80 \cdot 10^{-4}$	0,499
1,0	0,07	0,319	0,31	362	363	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0,998
3,0	0,12	0,290	0,31	363	366	$4,58 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,995
10,0	0,21	0,259	0,32	363	373	$1,52 \cdot 10^{-5}$	0,017	9,982
30,0	0,37	0,231	0,32	364	394	$4,56 \cdot 10^{-5}$	0,052	29,947

В случае гидроксированного силохрома (адсорбент 1) с увеличением концентрации электролита в растворе наблюдается уменьшение содержания противоионов в фазе адсорбента. Это связано со снижением степени ионизации силанольных групп. Одновременно с этим в твердой фазе возрастает содержание коионов (табл. 2). Соотношение противоионов и коионов (H⁺ и Cl⁻, соответственно) в адсорбенте 1 снижается более, чем в 1300 раз. В растворе ионы H⁺ имеют большую подвижность, чем Cl⁻. Тем не менее, для адсорбента 1 наблюдается увеличение электропроводности с возрастанием концентрации электролита во внешнем растворе. Это позволяет сделать вывод о том, что электропроводность гидроксированного силохрома определяется, в основном, коионами Cl⁻, которые имеют большую подвижность во внутрипоровом растворе по сравнению с противоионами, что, по-видимому, обусловлено торможением противоионов при перекрывании диффузионных слоев.

Для аминопропилсилохрома, обладающего анионообменными свойствами, с увеличением концентрации внешнего раствора (табл. 2) растет как содержание противоионов Cl⁻ (поскольку практически все аминогруппы находятся в протонированном состоянии), так и коионов H⁺. Таким образом, возрастание электропроводности адсорбента 2 с концентрацией электролита обусловлено, очевидно, влиянием этих двух факторов.

В случае адсорбентов 3 и 4, поверхность которых содержит, кроме β-циклодекстрина, остаточные силанольные и аминопропильные группы, расчет содержания противоионов и коионов в твердой фазе затруднен. Тем не менее, можно предположить, что снижение электропроводности адсорбента 4 по сравнению с аминопропилсилохромом (адсорбент 2) связано как с уменьшением содержания аминопропильных групп в результате химического модифицирования поверхности β-циклодекстриновыми группами, так и с блокированием тех аминогрупп, которые не приняли участия в химической иммобилизации моно-(толуолсульфонил)-β-циклодекстрина. При достаточно высоких концентрациях раствора в адсорбентах 2 и 4 возрастает содержание более подвижных коионов H⁺.

Идентичность зависимостей $\log \bar{k} - \log k$ для адсорбентов 1 и 3 обусловлена тем, что в кислых растворах происходит гидролиз эфирных связей адсорбента 3, посредством которых осуществлялось химическое закрепление β -циклодекстрина на поверхности силохрома.

Выводы

С помощью химических реакций этерификации (между силанольными группами поверхности кремнезема и первичными спиртовыми группами β -циклодекстрина) и электрофильного замещения (между аминогруппами аминопропилкремнезема и тозил-ными группами моно-(толуолсульфонил)- β -циклодекстрина) синтезированы и охарактеризованы β -циклодекстринсодержащие кремнеземы. Изучена электропроводность систем кремнеземный адсорбент – раствор 1,1-зарядного электролита (HCl). Оценена электропроводность твердой фазы. Установлено, что электропроводность изученных адсорбентов возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты независимо от природы функциональных групп. В случае силохрома, обладающего катионообменными свойствами, это обусловлено, по-видимому, большей подвижностью коионов по сравнению с противоионами во внутривещном растворе при перекрывании диффузионных слоев. Установлен интервал концентраций внешнего раствора, при котором достигаются наибольшие различия в электропроводности адсорбентов. Показано, что кондуктометрический метод чувствителен к строению поверхности модифицированных кремнезёмов и может быть использован для ее диагностики.

Литература

1. Драницина Н.В., Егоров Ю.В., Василенко Л.В. Сорбционно-кинетические характеристики фосфата титана, полученного аппликационным способом // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 9. – С. 1543 – 1547.
2. Сухарев Ю.И. Катионное апплицирование ионообменных фосфатов циркония. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 501 – 505.
3. Синтез катионитов ИСМ-1А и ИСТ-1А с повышенной обменной емкостью / С.А. Онорин, В.В. Вольхин, М.В. Зильберман, Н.Б. Ходяшев // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14, № 1. – С. 150 – 153.
4. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва: Наука, 1984. – 172 с.
5. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 262 с.
6. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 595 p.
7. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Yu. Nanosized centers for mercury (II) ions adsorption on a surface of modified silica // Central European J.Chem. – 2008. – V. 6, № 4. – P. 581 – 591.
8. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю. Комплексообразование бензолкарбоновых кислот с β -циклодекстрином // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 299 – 304.
9. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. – Новосибирск: Наука, 1972. – 200 с.
10. Designing adsorption centres for biological active molecules on a silica surface / L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, D.Yu. Lyashenko, O.V. Khora // Ads. Sci. Techn. – 2005. – V. 23. – P.703 – 719.

11. Особенности взаимодействия кремнезема с тозил- β -циклодекстринами / Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.М. Варварин, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 86 – 92.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1974. – 352 с.
13. Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 665 – 672.

INFLUENCE OF SURFACE STRUCTURE OF SILICA ADSORBENTS ON THEIR CONDUCTING PROPERTIES

Yu.S. Dzyaz'ko^{1,2}, L.A. Belyakova²

¹*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine
Academician Palladin Prosp. 32/34, 03142 Kyiv-142*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

In the present work conductivity-concentration relationships have been studied by conductometric method of systems macroporous silica adsorbent – solution of 1,1 charge electrolyte as dependent on hydrochloric acid concentration. The content of counter- and co-ions in solid phase was estimated. It was shown that co-ionic mobility can exceed counterionic one at overlapping of diffusion layers in intra-cell solution. A dependence of electric conductivity of functional silica materials on chemical composition and their surface structure was demonstrated. The cause of change in electric conductivity for β -cyclodextrin-containing silicas was found.