

1. *Miraya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439.
2. *Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A. et al.* // Optics Lett. -2006. -**31**. -P. 235.
3. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. - P. 431.
4. *Мирная Т.А., Судавацова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557.
5. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // Phys. Chem. Glasses. -1975. -**16**. -P. 119.
6. *Ancora B., Magini M., Sedda A.F.* // J. Chem. Phys. -1988. -**88**. -P. 2015.
7. *Paul A., Douglas R.W.* // Phys. Chem. Glasses. -1968. -**9**. -P. 21.
8. *Duffy J.A., Glasser F.P., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1968. -P. 551.
9. *Ingram M.D., Lewis G.G., Duffy J.A.* // J. Phys. Chem. -1972. -**76**. -P. 1035.
10. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -P. 2398.
11. *Wong J , Angell C.A.* // Glass: Structure by Spectroscopy. -New York: Marcel Dekker, 1976. -P. 281.
12. *Schreiber H.D., Medlin M.W.* // Ceram. Trans. -1995. -**61**. -P. 151.
13. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // J. Non-Cryst. Sol. -1997. -**217**. -P. 189.
14. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // Ibid. -1998. -**239**. -P. 192.
15. *Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 40.
16. *Corkey R.W.* PhD Thesis. -Australian National University, 1998.
17. *Richard A. Taylor, Henry A. Ellis* // Spectrochim. Acta A. -2007. -**68**. -P. 99.
18. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
19. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proc. of the Forth Int. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -**84/2**. -P. 359.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2009

УДК 544.723.54:544.6

Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Представлены результаты исследования методом импедансной спектроскопии электропроводящих свойств систем, включающих нанопористые кремнеземы со средним диаметром пор 37—40 нм и раствор 1,1-зарядного электролита (соляную кислоту). Установлена зависимость электропроводности функциональных кремнеземных материалов от химического состава и структуры их поверхностного слоя. Увеличение электропроводности аминопропилкремнеземов с ростом поверхностной концентрации аминопропильных групп, а также резкое ее уменьшение после химической иммобилизации β -циклодекстрина является доказательством того, что электропроводящие свойства кремнеземной матрицы обусловлены присутствием аминопропильных групп в поверхностном слое и их доступностью для ионов раствора.

ВВЕДЕНИЕ. На основе циклодекстринов (ЦД) могут быть созданы наноразмерные системы разного уровня иерархии — от простых комплексов типа хозяин—гость до нанотрубок, представляющих собой связанные между собой десятки молекул циклоолигосахаридов [1—5]. Системы, содержащие ЦД, могут быть использованы при создании сорбентов, катализаторов, люминесцентных и фосфоресцентных материалов, чувствительных элементов сенсоров, а также для капсулирования биологически активных и лекарственных соеди-

нений [3—7]. Одним из перспективных методов получения циклодекстринсодержащих материалов является химическая иммобилизация циклоолигосахаридов и их функциональных производных на поверхности неорганических носителей, например кремнеземных [8—10]. Химическое закрепление незамещенных ЦД на поверхности функциональных кремнеземов представляет интерес как с точки зрения расширения синтетических возможностей получения гидролитически устойчивых материалов, так и в плане удобства ра-

© Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько, 2010

боты с ЦД в гетерогенизированном состоянии. Известно, что природа и концентрация функциональных групп поверхности адсорбентов определяют их электропроводность [11]. Цель данной работы — исследование с помощью импедансной спектроскопии возможности диагностики поверхности высокодисперсного нанопористого кремнезема в процессе его химического модифицирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования были синтезированы (на основе гидроксированного силохрома С-120, табл. 1, кремнезем 1) химически модифицированные кремнеземы с изменяющейся от 30 до 100 % степенью замещения силанольных групп аминопропильными (кремнеземы 2–4) взаимодействием вакуумированного силохрома с 3-аминопропилтриэтоксисиланом [12]. Полученные аминопропилкремнеземы использовали для синтеза β -циклодекстринсодержащих адсорбентов с помощью химической реакции между аминопропильными группами (АПГ) поверхности функциональных силохромов и моно-толуолсульфонил- β -циклодекстрином [10]. Было установлено, что количество привитых к поверхности силохрома АПГ не влияет на содержание химически закрепленного β -ЦД и во всех случаях равно $0.035 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Поэтому нами был исследован только один из β -циклодекстринсодержащих кремнеземов, полученный взаимодействием аминопропилсилохрома с полным замещением силанольных групп АПГ (табл. 1, кремнезем 4) и моно-толуолсульфонил- β -циклодекстрина (табл. 1, кремнезем 5).

Перед импедансными измерениями навески кремнеземов выдерживали 24 ч в растворах, содержащих $0.1\text{—}1.1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ HCl}$ при соотношении твердая фаза (г) : раствор (см^3) 1:500 (большие количества растворов брали для минимизации изменения их концентрации в результате контакта с кремнеземами). Выбор раствора был обусловлен тем, что в кислой среде величины электропроводности модифицированного и немодифицированного кремнеземов существенно различаются [13]. В наибольшей степени эти различия проявляются в слабоконцентрированных кислых растворах [14].

pH равновесных растворов измеряли на pH-метре ЭВ-40. Концентрацию равновесных растворов соляной кислоты определяли методом потенциометрического титрования.

Для измерения проводимости кремнеземов применяли призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов составляла 2 см^2 , расстояние между ними 1 см. Межеlectродное пространство заполняли кремнеземом. В качестве жидкой фазы использовали равновесный раствор, термостатированный при 298 К. Соотношение объемов кремнезема и раствора в ячейке составляло 3:2. Электропроводность измеряли в диапазоне частот $10^{-2}\text{—}10^6 \text{ Гц}$ с помощью импедансной системы Autolab. Постоянная ячейки, с учетом геометрического фактора твердой фазы, составляла $57.0 \pm 0.7 \text{ м}^{-1}$. Данную ячейку использовали также и для измерения электропроводности растворов, при этом постоянную ячейки рассчитывали только с учетом геометрических параметров последней.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические параметры исследованных функциональных кремнеземов

№	Кремнезем	Функция, рК	Функциональные группы и их содержание, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
1	Силохром С-120	Катионообменная, 6.9	–ОН, 0.40	118	1.18	40.0
2	Частично аминированный силохром	Катионообменная, 6.9 Анионообменная, 3.8	–ОН, 0.25 –NH ₂ , 0.15	116	1.18	40.0
3	Частично аминированный силохром	Катионообменная, 7.0 Анионообменная, 4.0	–ОН, 0.05 –NH ₂	112 0.35	1.05	38.5
4	Аминопропил-силохром	Анионообменная, 4.1	–NH ₂ , 0.40	108	1.01	37.6
5	β -ЦД-содержащий силохром	Комплексообразующая	β -CD, 0.035; –NH ₂ , 0.36; –NH, 0.035	98	0.90	36.8

На рис. 1 в логарифмических координатах приведена частотная зависимость действительной (Y') и мнимой (Y'') составляющих адмиттанса для кремнезема 1 в $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе HCl. Зависимости для других концентраций HCl, а также для кремнезёмов 2–5 аналогичны и поэтому не приводятся. На кривой $Y'—f$ видны два участка: область возрастания Y' с частотой, соответствующей поляризации границы электрод—электролит, и широкое плато, отвечающее так называемой “геометрической” проводимости, или проводимости на постоянном токе. Область межзеренных границ на спектрах действительной составляющей адмиттанса не идентифицируется, тем не менее минимум на зависимости $Y''—f$ и перегиб на кривой $Y'—f$ свидетельствуют о том, что частотный диапазон, где проявляется влияние межзеренных границ, соответствует $1—10^3$ Гц.

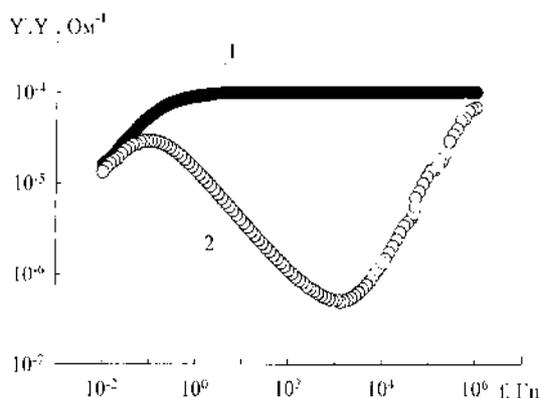


Рис. 1. Типичные спектры действительной (1) и мнимой (2) составляющих адмиттанса для системы гидроксилированный силохром—раствор.

Электропроводность твердой фазы $\bar{\kappa}$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) рассчитывали по уравнению Бруггермана для двухфазной системы [11]:

$$\frac{\kappa_c / \kappa - 1}{\kappa_c / \kappa + 2} = 0.6 \cdot \frac{\bar{\kappa} / \kappa - 1}{\bar{\kappa} / \kappa + 2}, \quad (1)$$

где κ — электропроводность раствора; κ_c — электропроводность системы адсорбент—раствор, а коэффициент 0.6 отражает объемную долю твердой фазы в системе.

Зависимость логарифма электропроводности твердой фазы от логарифма электропроводности раствора для изученных кремнезёмов имеет линейный характер (рис. 2) и может быть выражена

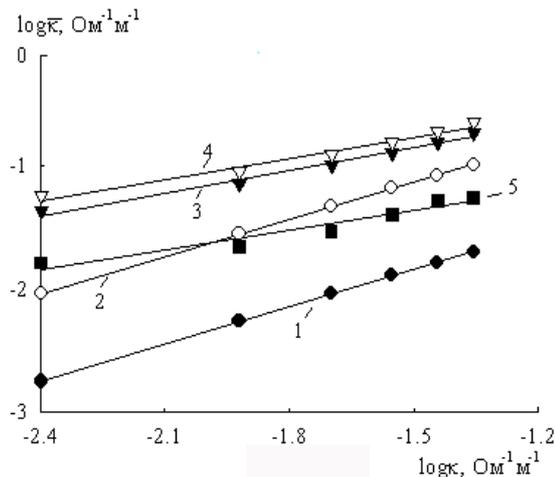


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности функциональных кремнезёмов от логарифма электропроводности равновесного раствора (нумерация соответствует табл. 1).

следующим эмпирическим уравнением:

$$\bar{\kappa} = \kappa^b / \kappa_M^{1/a}, \quad (2)$$

где κ_M — электропроводность матрицы (исходный гидроксилированный силохром) при $\kappa = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (постоянная величина для каждой матрицы), a и b — безразмерные эмпирические коэффициенты. Коэффициент a отражает влияние АПГ (фактически противоионов Cl^-) на электропроводность кремнезёмов, а параметр b — влияние внутрипорового раствора, концентрация которого равна концентрации внешнего раствора. Величина $\kappa_M^{1/a}$ характеризует экранирующий эффект кремнезёмной матрицы.

Как видно из табл. 2, для кремнезема 2 с содержанием АПГ $0.15 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ параметр b не изменяется по сравнению с исходным кремнезёмом 1, а экранирующий эффект матрицы становится значительно менее выраженным из-за протонирования АПГ в кислой среде; при этом возрастает коэффициент a , а следовательно, и электропроводность. Увеличение количества привитых АПГ приводит к еще большему усилению их влияния на электропроводность (кремнезёмы 3 и 4), что вызвано ростом концентрации противоионов в твердой фазе. Некоторое усиление экранирующего эффекта матрицы связано, вероятно, с уменьшением размера пор гидроксилированного кремнезема (табл. 1) в результате химического модифицирования его поверхности, а также взаимным влиянием бли-

Т а б л и ц а 2

Эмпирические коэффициенты уравнения Бруггермана для исследованных функциональных кремнезёмов

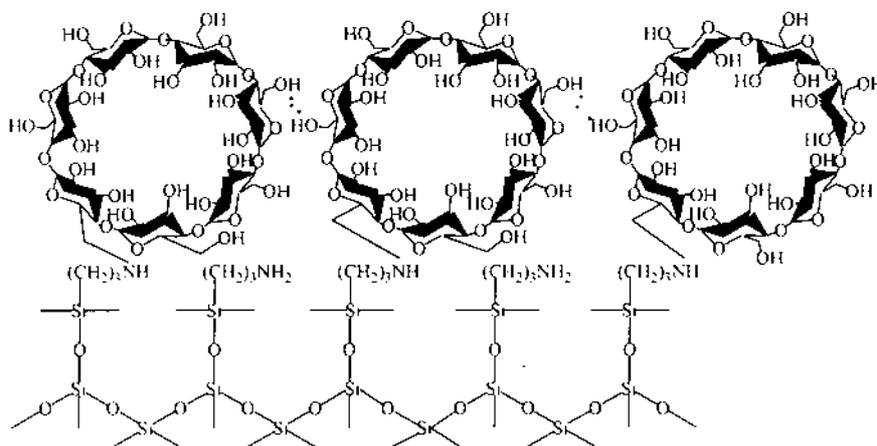
Кремнезём*	<i>a</i>	<i>b</i>	$K_M^{1/a}$ **
1	-1.00	1.00	2.17
2	0.86	1.00	0.29
3	2.71	0.64	0.75
4	3.02	0.59	0.77
5	-0.40	0.55	6.96

* Нумерация кремнезёмов соответствует табл. 1; ** размерность величины определяется коэффициентами *a* и *b*.

зко расположенных АПГ. Параметр *b* для кремнезёмов 3–5 имеет меньшую, чем для адсорбентов 1 и 2, но практически одинаковую величину, что свидетельствует об отсутствии влияния состава внутрипорового раствора на электропроводность нанопористых кремнезёмов.

Химическое модифицирование аминопропилкремнезёма 4 моно-толуолсульфонил-β-циклодекстрином приводит к существенному уменьшению его электропроводности. Кроме того, эффект экранирования матрицы резко возрастает и превышает в 3 раза его величину для исходного гидроксильного кремнезёма (табл. 2, кремнезём 1). Это может свидетельствовать о существенном уменьшении доступности непрореагировавших АПГ поверхности кремнезёмной матрицы после химической иммобилизации объёмных молекул β-CD.

Можно с уверенностью говорить о том, что химическая иммобилизация β-ЦД для всех синтезированных аминопропилкремнезёмов приводит



к образованию на их поверхности монослоя из водородно-связанных между собой молекул цикло-олигосахарида (см. схему).

Доказательством этому служат данные химического анализа β-циклодекстринодержущих кремнезёмов (концентрация привитого β-ЦД во всех случаях одинакова и равна 0.035 моль·кг⁻¹). Эти результаты согласуются с рассчитанной емкостью монослоя β-ЦД для кремнезёмных матриц и данными ИК-спектроскопии о наличии водородных связей между спиртовыми группами соседних молекул β-ЦД, привитого к поверхности аминопропилкремнезёмов [15]. Кроме того, непрореагировавшие АПГ β-циклодекстринодержущих кремнезёмов утрачивают способность к комплексообразованию с ионами Cu(II). Следовательно, монослой привитых к поверхности аминопропилкремнезёмов молекул β-ЦД тормозит проникновение раствора соляной кислоты к непрореагировавшим АПГ, резко повышая тем самым эффект экранирования кремнезёмной матрицы и существенно снижая электропроводность β-циклодекстринодержущих адсорбентов.

ВЫВОДЫ. Таким образом, с применением импедансной спектроскопии исследована зависимость электропроводности систем, включающих нанопористые кремнезёмы и 1,1-зарядный электролит (соляная кислота), от химического состава и строения модифицирующего слоя. Показано, что замена силанольных групп на АПГ, а также увеличение поверхностной концентрации последних приводит к возрастанию электропроводности нанопористого кремнезёма. Установлено, что химическое модифицирование аминопропилкремнезёмов β-циклодекстрином в 3 раза увеличивает экранирующий эффект кремнезёмной нанопористой матрицы, что связано с блокированием непрореагировавших АПГ химически иммобилизованным β-ЦД, молекулы которого образуют на поверхности монослой.

трицы, что связано с блокированием непрореагировавших АПГ химически иммобилизованным β-ЦД, молекулы которого образуют на поверхности монослой.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати дослідження методом імпедансної спектроскопії електропровідних властивостей систем, які включають нанопористі кремнезёми із середнім діаметром пор 37–40 нм і розчин 1,1-зарядного електроліту (хлороводнева кисло-

та). Встановлено залежність електропровідності функціональних кремнеземних матеріалів від хімічного складу і структури їх поверхневого шару. Збільшення електропровідності амінопропілкремнеземів зі зростанням поверхневої концентрації амінопропільних груп, а також різке її зменшення після хімічної іммобілізації β -циклодекстрину є доказом того, що електропровідні властивості кремнеземної матриці обумовлені присутністю амінопропільних груп у поверхневому шарі та їх доступністю для йонів розчину.

SUMMARY. In the present work the conductivity—concentration relationship of systems, which involve nanoporous silicas with average pore diameter of 37–40 nm and 1,1-electrolyte solution (hydrochloric acid), was studied using impedance spectroscopy. Dependence of the electric conductivity of functional silica materials from chemical composition and structure of its surface layer was demonstrated. Increase in electric conductivity for aminopropylsilicas with increasing surface concentration of aminopropyl groups and its drastic decrease as a result of chemical immobilization of β -cyclodextrin are due to presence of aminopropyl groups in a surface layer and their availability for ions of a solution.

1. *Szejtli J.* // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. *Hedges A.R.* // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.

3. *Panda S.K., Schrader W., Andersson J.T.* // J. Chromatogr. -2006. -**A1122**. -P. 88—98.
4. *Stancanelli R., Mazzaglia A., Tommasini S. et al.* // J. Pharm. Biomed. Anal. -2007. -**44**. -P. 980—987.
5. *Лившиц В.А., Максимова О.В., Рудяк В.Ю. и др.* // Российские нанотехнологии. -2007. -С. 29—39.
6. *Abe I., Fukuhara T., Kawasaki N. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**229**. -P. 615—621.
7. *Prousoontorn M.H., Pantatan S.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2007. -**57**. -P. 39—46.
8. *Akiyama T., Hishiya T., Asanuma H. et al.* // Molecular Recognit. -2001. -**41**. -P. 149—155.
9. *Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M.* // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—123.
10. *Belyakova L.A., Kazdoba K.A., Belyakov V.N. et al.* // J. Colloid. Interface Sci. -2005. -**283**, № 1–2. -P. 488—494.
11. *Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В.* Электрoхимия ионитов. -Новосибирск: Наука, 1972.
12. *Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**294**, № 1. -P. 11—20.
13. *Дзязько Ю.С., Беякова Л.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 77—83.
14. *Дзязько Ю.С., Беякова Л.А.* // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -№ 14. -С. 230—237.
15. *Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**285**, № 1. -P. 18—26.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2009

УДК 544.47:544.344

Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак

СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛЕНА НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных термическим разложением этилена на наночастицах никеля при атмосферном давлении с использованием различных катализаторов. Показано, что путем изменения состава катализатора можно варьировать как диаметр нанотрубок, так и их распределение по размерам.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес для многих технологий [1]. Их способность проявлять металлическую и полупроводниковую проводимость в зависимости от угла сворачивания (хиральности) позволяет применять их в качестве эмиссионных дисплеев и других электронных устройств. Кроме

того, УНТ имеют значительную эластичность, твердость и упругость, что позволяет использовать их в составе различных нанокомпозитов, в том числе и полимерных. Углеродные нанотрубки, покрытые частицами металлов, применяют в качестве носителей катализаторов.

Уникальные свойства УНТ зависят от их струк-

© Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак, 2010