

Е.Д. Першина*, Н.А. Карпушин**, К.А. Каздобин**

ПРОВОДИМОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

**Таврический национальный университет им. В. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина,*

*** Институт общей и неорганической химии им. В. Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина, 32/34, г. Киев, Украина, Kazdobin@ionc.kiev.ua*

Высокая каталитическая активность природных алюмосиликатов в различных химических процессах хорошо известна [1]. Они применяются в качестве адсорбентов [2], компонентов мембран [3, 4], сенсоров [5, 6]. Алюмосиликаты широко применяются в очистке сточных вод [7]. Особенно велика их роль в самоочищении природных водоемов [8].

Однако до сих пор не существует детальных представлений о механизме активности этих материалов в окислительных реакциях. Формирование активных окислителей происходит за счет хемосорбции растворенного в электролите кислорода на поверхности электрода. Основной вклад в формирование окислителей вносит не только поверхность электродных материалов, но и природа аниона электролита [9], который принимает участие в электродных процессах и формирует приэлектродное пространство.

Алюмосиликаты традиционно относят к классу протонных проводников. Последние являются квазитвердыми электролитами [10], в которых протоны движутся по сетке водородных связей. Поэтому вне зависимости от того, идет ли процесс диффузии по зернам (слоям) или по межзерненным границам, скорости диффузии протона должны быть аналогичны параметрам в водных растворах. Существенно и то, что протонные проводники обладают смешанной ионно-электронной (электронно-дырочной) проводимостью [11–14]. В таких соединениях, как полисурьмяная кислота, гидратированный оксид ванадия и кислый фосфат циркония, электронная проводимость колеблется в пределах 10^{-3} - 2×10^{-6} См/м и зависит от способа синтеза [13].

В настоящее время накоплен достаточный теоретический и экспериментальный базис в исследованиях твердых электролитов, имеющих жесткую координацию, и окислительно-восстановительных процессов в концентрированных растворах электролитов [10–14]. Трактровка экспериментальных данных, полученных в водных растворах, содержащих кислород, затруднена в силу неоднозначности теоретического обоснования [6–10].

При погружении алюмосиликата в воду или в среду других полярных растворителей происходит диссоциация (ион – противоион), вследствие чего противоион приобретает возможность движения под действием градиента потенциала. Вместе с растворителем к минералу поступают ионы того же знака заряда, что и фиксированные катионы, однако их вклад в токовую составляющую незначителен. Проводимость ионитов значительно возрастает при диссоциации локализованных на поверхности ионогенных групп. В этом случае в межслойном пространстве образуется высокоподвижный «раствор», содержащий молекулы воды и ионы минерала. Присутствие в растворе протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) обуславливает достаточно высокую протонную проводимость гидратированных соединений, величина которой может достигать 10^{-1} См · см⁻¹ при комнатной температуре. В пространстве между слоями различных ионообменных веществ локализуются молекулы воды, количество колеблется от 7 до 12 на формульную единицу. Если же это вещество со слоистой структурой, то количество молекул воды, содержащихся в структуре, возрастает на порядки. Молекулы воды удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей, и поэтому весьма подвижны. В межслойном пространстве таких соединений находится раствор соединения $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10]. Этот раствор является аналогом заряженного дефектного слоя вблизи поверхности оксидной фазы.

Спектроскопия импеданса является одним из наиболее информативных методов исследования электрических и поверхностных свойств минералов [15], которые определяют и их каталитическую активность в редокс-процессах [3–9] и позволяют детализировать механизмы такой активности в окислительных реакциях с участием анионов минерала и воды [8].

Цель настоящей работы – исследование электродных реакций в системе платина-электролит – алюмосиликат – вода и их взаимное влияние при формировании проводимости материала.

Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовали дистиллированную воду (ГОСТ 2874-82), прошедшую дегазацию кипячением в течение 1,5 – 2 ч в тefлоновой посуде с обратным холодильником. Воду (80–85⁰С) помещали в герметичную измерительную ячейку и охлаждали до 20±2⁰С.

Концентрация ионов водорода определялась на иономере И-160.1МП с точностью измерений ± 0,001%.

Проанализированы спектры импеданса прокаленного, обезвоженного и увлажненного (80 об.%) бентонита. Исследованы глина формовочная бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89 Дашуковского месторождения (Украина) [16] и «классический» протонный проводник – гидрофосфат титана [10], производимый Опытным производством ИОНХ НАН Украины.

Рентгенографическое определение минерального состава изученных материалов проводилось в порошке и в ориентированных препаратах на стеклянных подложках во фракции менее 0,01 мм, которая является наиболее представительной по содержанию основных породообразующих минералов. Ориентированный препарат получали нанесением суспензии глинистого вещества на три стеклянные подложки, где ее доводили до воздушно-сухого состояния. Вторую подложку насыщали глицерином, а третью прокаливали при 800⁰С в течение двух часов. Препараты анализировали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Со_к-отфильтрованного излучения. Скорость вращения счетчика составляла 40° /мин. Интерпретацию полученных дифрактограмм проводили с использованием справочных материалов [16].

ИК-спектральный анализ проводили на спектрометре ALPHA FT-IR Spectrometer “Bruker” с автоматической регистрацией спектров в среде KBr по стандартной методике.

Для электрохимических измерений образцы алюмосиликатов загружали в ячейку в воздушно-сухом состоянии, а затем увлажняли на протяжении двух часов дистиллированной водой до получения 80 об.%. Для сравнения использовали прокаленный при 800⁰С образец алюмосиликата С4Т₂К.

Проводимость растворов и образцов материалов и механизмов электродных реакций исследовали на основании анализа спектров импеданса путем построения эквивалентных схем. Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см² на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV (Нидерланды), оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10⁻³ – 10⁶ Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5мВ с последующей обработкой в пакете Zview 3.0.

Все опыты проведены при 20±2⁰С.

Обсуждение результатов

При изучении влияния воды на электрохимическое поведение образцов бентонитов зафиксировано снижение концентрации ионов водорода (смещение показаний рН в щелочную область) при смачивании образца дистиллированной водой (рис. 1). Напротив, при смачивании водой гидрофосфата титана наблюдалось сильное подкисление образца. Данный факт продиктовал расширенное исследование зависимости электропроводящих свойств материала от количества содержащейся в нем воды. Минимальное количество воды (единичные молекулы) содержится в образцах после термической обработки при 800⁰С, промежуточный вариант – природный воздушно-сухой образец, насыщенный водой – 80% водная суспензия алюмосиликата – конечный объект.

Спектр импеданса прокаленного бентонита (рис. 2) представляет собой классический полукруг; он характерен для диэлектриков с малой проводимостью [15] и не является таковым для ионообменных материалов [10].

Малую проводимость можно объяснить тем, что прокаливание образцов при 800⁰С приводит к сокращению размеров решетки минерала до 0,98 нм за счет удаления воды. Из примесей в ориентированных препаратах по результатам рентгенографии диагностируется гидрослюда, которая при прокаливании до 800⁰С принимает форму новой ангидридной ее модификации, что дает увеличение высоты элементарной ячейки на 1–2%. Соответственно увеличиваются интенсивности второго (0,98–0,99 нм) и четвертого порядков (0,496–0,498 нм) в ряду базальных отражений [16]. Таким

образом, отжиг дает новый материал с измененными параметрами. По данным ИК-спектроскопии, происходит изменение структурных ОН-групп Al - ОН и Si - ОН минерала (рис. 3). В интервале 3600–1670 нм наблюдаются полосы поглощения изолированных молекул H₂O, дитригональных лунок и внутренних Al - ОН и Si - ОН – групп пакета, что резко снижает возможность образования водородных связей на поверхности образца и приводит к изменению электрических свойств минерала. Ионная проводимость находится в зависимости от количества нескомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться в результате адсорбции из растворов протонов H⁺, ОН⁻, а также других ионов и молекул воды [11, 13].

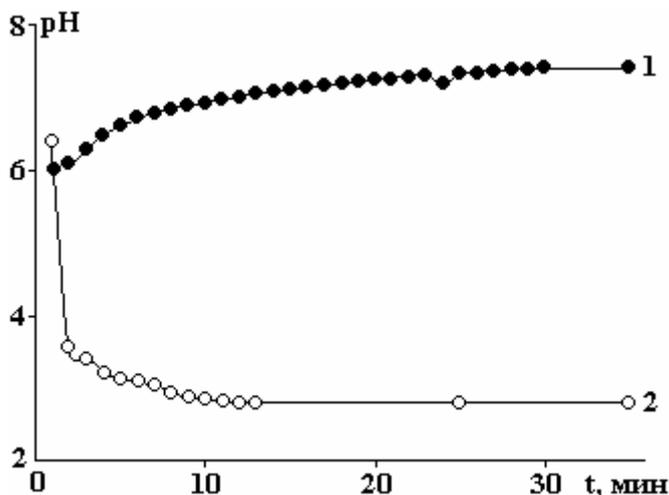
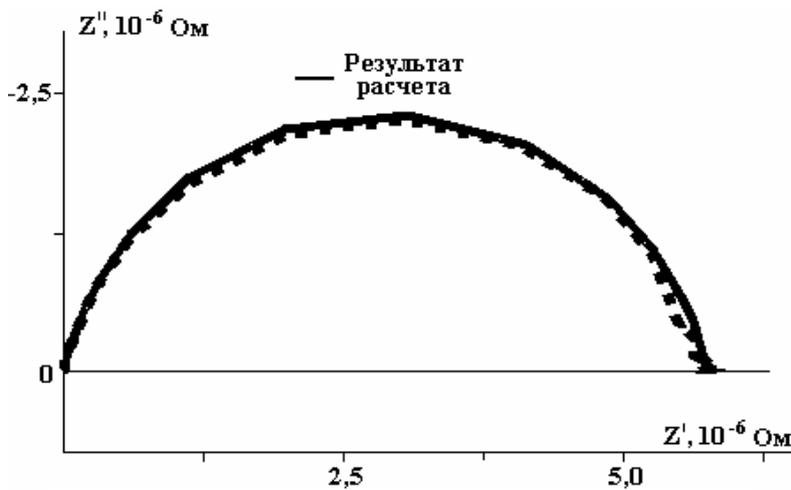


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации ионов водорода при добавлении воды к бентониту С4Т₂К(1) и гидрофосфату титана (2). Соотношение твердая/жидкая фаза =1/3



Элемент	Значение	Ошибка, %
R_s	869 Ом	18,01
CPE-T	$1,4 \cdot 10^{-10}$	3,17
CPE-P	0,87	0,3
R_1	$5,75 \cdot 10^6$ Ом	0,5

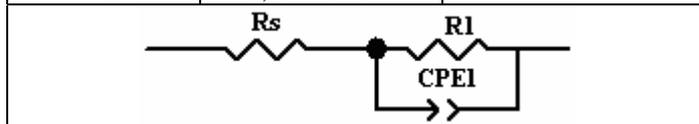


Рис. 2. Спектр импеданса прокаленного при 800⁰С бентонита

Моделирование эквивалентной цепи на базе измеренного спектра импеданса отожженного образца позволило получить эквивалентную цепь, включающую последовательные сопротивления электрода (R_s) и бентонита (R_1), с параллельным постоянным фазовым элементом CPE (рис. 2). CPE1-T и CPE1-P являются элементами частотно-зависимой емкости. Они введены в модель вместо конденсатора для компенсации неоднородности системы. Очень низкие значения емкости указывают

на то, что формирование двойного слоя происходит на электроде только при участии полярных групп поверхности минерала, количество которых весьма незначительно, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и дифрактометрии. Высокое значение сопротивления образца, равное $5,75 \cdot 10^6$ Ом, соответствует параметрам классических диэлектриков [15]. Следовательно, в результате высокотемпературной обработки материал полностью теряет проводящие свойства в результате изоляции молекул воды в структуре минерала и снижения количества структурных ОН-групп. В результате поверхность приобретает гидрофобные свойства (рис. 4).



Рис. 3. ИК-спектры воздушно-сухого (1) и термообработанного бентонита (2)

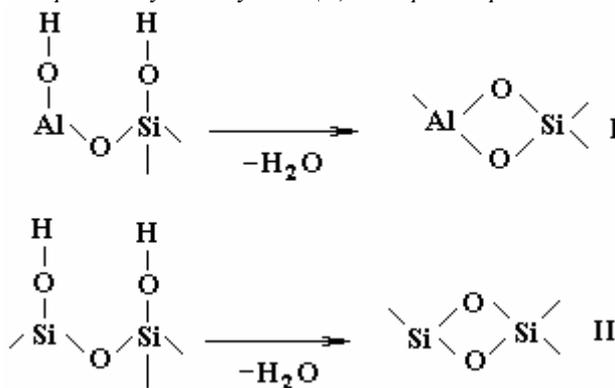


Рис. 4. Схема структурных изменений поверхности алюмосиликата при обжиге. I – алюмосиликат, II – силикат

В спектре импеданса природного воздушно-сухого бентонита обнаружены структурные изменения, которые отразились как на самом спектре, так и на соответствующей ему эквивалентной схеме (рис. 5).

По данным ИК-спектрометрии (рис. 3), в воздушно-сухом образце имеется адсорбированная вода. В области $3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения ν (ОН) адсорбированной воды, которая инициирует деформационные колебания ОН-групп молекул воды и свободных гидроксильных групп минерала (полосы поглощения при $1600\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$), что значительно увеличивает количество полярных групп на поверхности минерала.

Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса для природного воздушно-сухого бентонита представляет собой полукруг с максимумом на частоте $4,3 \cdot 10^4$ Гц. При этом полный импеданс системы остается неизменным в широком диапазоне частот ($0,01\text{--}10000$ Гц), на частоте 10^4 Гц он начинает снижаться и достигает минимума на частоте $8 \cdot 10^5$ Гц (рис. 5). Это соответствует высокочастотному диапазону длин волн, при котором происходит разрыв водородных связей. В этом случае наблюдается снижение фарадеевского сопротивления на порядок, что связано с появлением фарадеевского тока за счет протекания редокс-реакции с образованием электроактивных газов и формированием двойного электрического слоя (дэс) с участием воды, оксидов металлов, содержащихся в алюмосиликате и образующихся в результате редокс-реакций кислорода (рис. 6). Снижение сопротивления самого образца указывает на повышение количества носителей заряда (ОН-групп и

воды). Увеличение значений постоянного фазового элемента CPE и появление двух емкостных элементов возможно только в случае формирования сложного двойного электрического слоя, вызванного присутствием воды, гидролизованых OH-групп минерала и присутствием газовой компоненты в каналах структуры минерала [9, 17]. Параллельно соединенные RC-элементы отвечают за сопротивление между зернами бентонита на границе раздела электрод-материал.

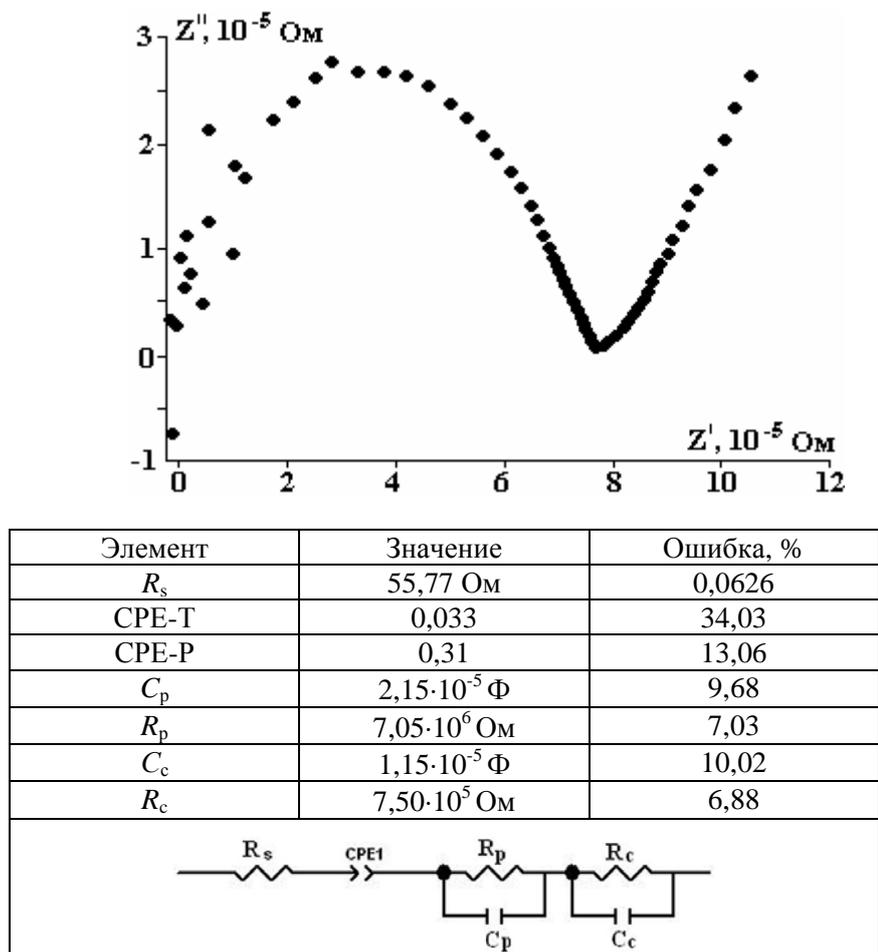


Рис 5. Зависимость составляющих импеданса и эквивалентная схема природного воздушно-сухого бентонита

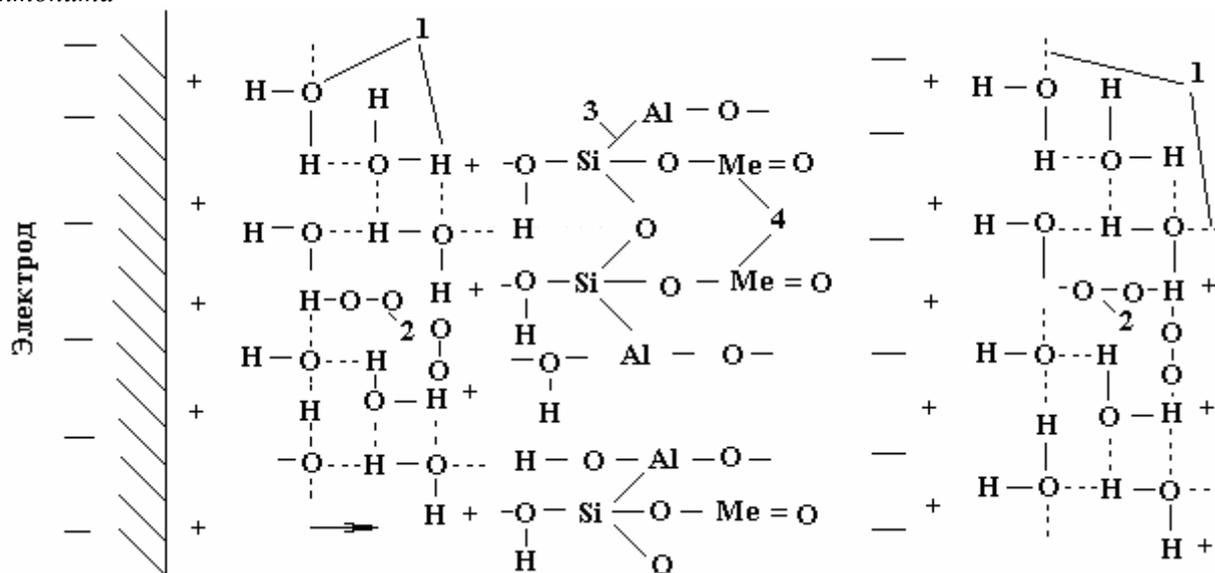
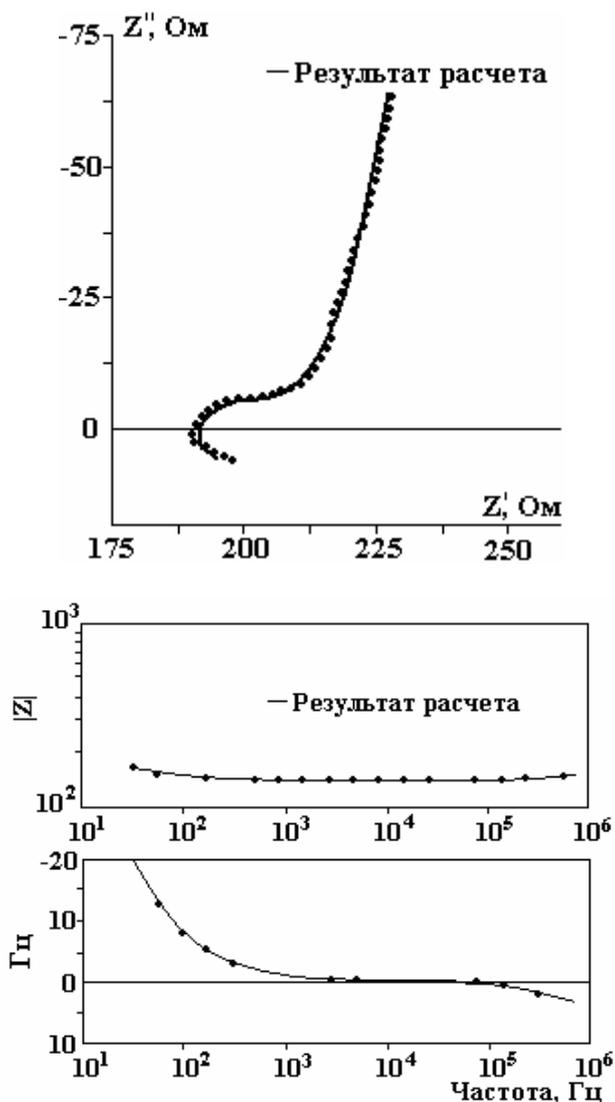


Рис. 6. Схема формирования сложного двойного электрического слоя в алюмосиликате (1 – кластеры воды, 2 – молекулы кислорода, 3 – алюмосиликат, 4 – оксид металла)

Увеличение массовой концентрации воды в образце (увлажнение) полностью изменяет вид спектра импеданса и соответствующую ему эквивалентную схему (рис. 7). В ней исчезает сопротивление образца, что соответствует схеме материалов с высокими проводящими свойствами [18], в 2 раза снижается сопротивление на электроде относительно воздушно-сухого образца, появляется индуктивность, связанная с наличием парамагнитных частиц. При этом низкие значения величин СРЕ указывают на отсутствие лимитирования стадии разряда-ионизации на электроде диффузионными процессами. Такое поведение исследуемого материала позволило предположить в нем наличие высокоподвижных зарядов, образование которых возможно в случае формирования проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды (рис. 8), и образование высокой плотности зарядов на частицах минерала при малой (средней по объёму) их концентрации [20]. Это является причиной исчезновения сопротивления фарадеевского тока.



Элемент	Значение	Ошибка, %
R_s	22,07 Ом	9,8
L	$4,04 \cdot 10^{-6}$ Гн	8,5
СРЕ-Т	$4,12 \cdot 10^{-3}$	2,6
СРЕ-Р	$1,7 \cdot 10^{-2}$	4,9

Рис. 7. Спектр импеданса и эквивалентная схема природного бентонита С4Т₂К, увлажненного водой

Появление индуктивности в спектре импеданса (переход через нулевое значение) можно связать с присутствием в составе образца достаточно высокого количества Fe_2O_3 (6,95 мас.%), который в условиях избытка гидроксид-ионов в присутствии воды и FeO может образовывать магнетит (Fe_3O_4) [19]. По данным химического анализа, в исследуемом образце содержится 0,7 мас. % FeO [21].

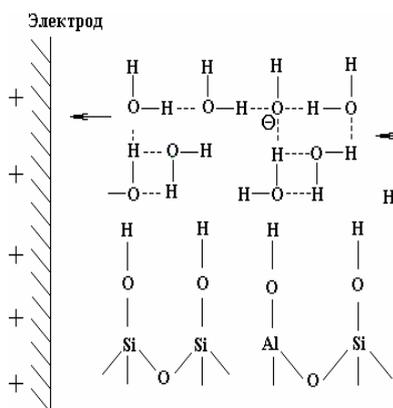


Рис. 8. Схема формирования проводимости алюмосиликатов в присутствии воды

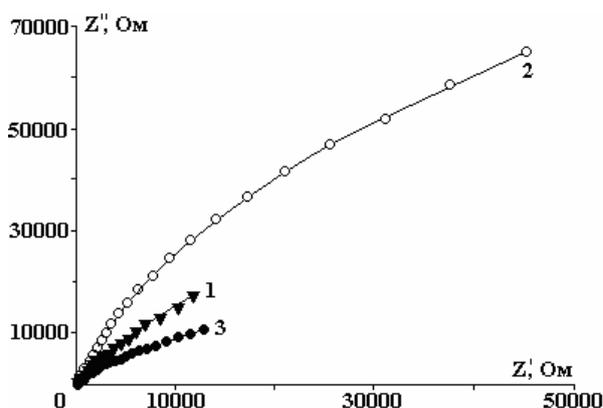


Рис. 9. Зависимость составляющих импеданса увлажненных водой материалов и разбавленного электролита. 1 – 0,01 М Na_2SO_4 , 2 – бентонит $\text{C4T}_2\text{K}$, 3 – гидрофосфат титана

Сравнительный анализ составляющих импеданса для классических разбавленных электролитов и увлажненных бентонитов показал, что при появлении воды в результате гидролитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств в исследуемом образце. Происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих (рис. 2, 5, 7). Для оценки возможных носителей заряда проведено сравнение составляющих спектра импеданса в различных материалах (рис. 9), которое подтвердило вероятность формирования электронной проводимости, вызванной присутствием воды и наличием большого количества OH^- групп в слоистом каркасе минерала. Поскольку в щелочной среде (рис. 1) в присутствии воды рН минерала смещается в щелочную область, трансляция заряда будет осуществляться с участием воды и OH^- групп минерала [22]. В этом случае основным переносимым зарядом является электрон.

Выводы

Экспериментально установлено участие воды в образовании многокомпонентного двойного электрического слоя на электроде в присутствии дисперсии алюмосиликатов. Предложена схема формирования двойного электрического слоя в насыщенных водой каркасных структурах, содержащих гидроксильные группы и оксиды поливалентных металлов в каналах подобных структур.

Обнаружено, что при появлении воды в результате гидролитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств: происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих.

Исследование спектров импеданса образца бентонита, содержащего 20 мас.% воды, позволило предположить наличие в нем высокоподвижных зарядов в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды.

В присутствии воды рН минерала смещается в щелочную область, поэтому трансляция заряда будет осуществляться с участием воды и OH^- групп минерала. В этом случае основным переносимым зарядом будет электрон.

Полученные результаты позволяют дать практическое обоснование редокс-процессов, протекающих в природной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. 6. № 9. С. 59–66.
2. Bhattacharyya K.G., Sen Gupta S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. V. 140. P. 114–131.
3. B'ebin P., Caravanier M., Galiano H. Nafion®/clay- SO_3H membrane for proton exchange membrane fuel cell application // J. Membrane Science. 2006. V. 278. P. 35–42.

4. *Nomura H., Parekh S., Selman J.R., Al-Hallaj S.* Fabrication of YSZ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *J. Applied Electrochemistry*. 2005. V. 35. P. 1121–1126.
5. *Pi-Guey Su, Ching-Yin Chen.* Humidity sensing and electrical properties of Na- and K-montmorillonite // *Sensors and Actuators*. V. 129. 2008. P. 380–385.
6. *Charradi K., Gondran C., Ben Haj Amara A., Prüvot V., Mousty C.* H₂O₂ determination at iron-rich clay modified electrodes // *Electrochimica Acta*, 2009. V. 54. P. 4237–4244.
7. *Lin-S.H., Cheng-M.J.* Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration // *Waste Management* 2002. V. 22. № 6. P. 595–603.
8. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings*, Ed. Gh. Duca, 792 p. Cishinau. 2006.
9. *Першина Е.Д., Каздобин К.А.* Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса // *Химия и технология воды*. 2008. 30. № 6. С. 627–642.
10. *Alberti G., Casciola M.*, in: Ph. Colomban (Ed.), *Proton Conductors*, Cambridge University Press, Cambridge. 1992, P. 238, 253.
11. *Barboux P., Baffier N. et al.*, Diffusion protonique dans les xerogels de pentoxyde de vanadium // *Solid State Ionics*. 1983, V. 9-10, N 2, P. 1073–1080.
12. *Du C.Y., Shi P.F., Cheng X.Q., Yin G.P.* Effective protonic and electronic conductivity of the catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells // *Electrochemistry Communications*. 2004. V. 6. P. 435–440.
13. *Yde-Anderssen S., Lundsgaard J.S. et al.*, Investigation of DC conductivity of the proton conductors: hydrated antimonite oxide and α - zirconium hydrogenphosphate // *Solid State Ionics*, 1984. V. 13. N1, P. 81–85.
14. *Гуссейнов Р.М., Кукоз Ф.И.* Электронные процессы в твердых электролитах // Изд. Ростовского ун-та, 1986. 128 С.
15. *Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons: New York, 1987.
16. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография / Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н.: Учебн. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 262 с.
17. *Trasatti S., Kurzweil P.* Electrochemical Supercapacitors as Versatile Energy Stores // *Platinum Metals Rev.* 1994. V. 38(2). P. 46–56.
18. *Kitagawa K., Katayama N., Gotou H., Yagi T., Ohgushi K., Matsumoto T., Uwatoko Y., Takigawa M.* Spontaneous formation of a superconducting and antiferromagnetic hybrid state in SrFe₂As₂ under high pressure // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103, P. 257002–257010.
19. *Рогачев А.А.* Экситонные молекулы и экситонные жидкости в полупроводниках // *Физика твердого тела*. 1998. V. 40. № 5. С. 929–931.
20. *Алексаикин И.В., Бержанский В.Н., Першина Е.Д., Полулях С.Н., Турищев М.В.* Ядерное спиновое эхо в магнитных жидкостях // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т.27. Вып. 2. С. 90–93.
21. www.dashbent.com
22. *Russel J.D., Fraser A.R.* The IR – spectroscopic evidence for interaction between Hydronium ions and lattice OH groups in Montmorillonite // *Clays and Clay Minerals*, 1971. V. 19. 55 –59.

Поступила 02.03.10

Summary

Participation of water in the formation of multicomponent double electric layer (DEL) on the electrode is experimentally fixed at the presence of the dispersion of aluminosilicate. The equivalent circuit of DEL formation in the frame structures saturated with water containing hydroxyl groups and oxides of polyvalent metals in channels of similar structures is offered. At the presence of water the quantity of charge carriers rises resulting from hydrolytic processes; it affects the change of electrophysical properties, namely the extinction of dielectric properties and emersion of conducting ones. The assumption of presence in wet bentonite highly mobile electrons is put forward as the result of the distortion of own structure of the mineral at the presence of water. Water shifts the pH of mineral to the alkaline area, therefore the charge transfer is carried out with the participation of water and OH- of groups of the mineral. In this case the basic transported charge is the electron.