

УДК 544.541.148

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ВОДА–БЕНТОНИТ–ФОСФАТ-ИОН

Коханенко Е.В.<sup>1</sup>, Першина Е.Д.<sup>1</sup>, Коханенко В.В.<sup>2</sup>, Каздобин К.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Таврический национальный университет имени В.И.Вернадского, Симферополь, Украина

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: katherinepersh@gmail.com

Продемонстрировано влияние воды на увеличение количества носителей заряда в разбавленных суспензиях модифицированного фосфат-ионами бентонита. Экспериментально установлено наличие высокого редокс потенциала в подобных системах. Показано различие в окислительно-восстановительных свойствах суспензий природного и модифицированного бентонита. Кинетическими исследованиями установлено стабилизирующее влияние протона на активные формы кислорода в условиях наличия гидратированных межфазных границ.

**Ключевые слова:** вода, бентонит, фосфат-ион, проводимость, протон, активные кислород, окисление.

### ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликаты относятся к классу слоистых или канальных ионообменных материалов, характеризующихся заметным уменьшением энергии активации проводимости с повышением температуры. Плотность поверхностного заряд таких соединений в пересчете на массу может достигать 200 Кл/г [1]. В присутствии воды они формируют “глобулярные гидраты”, которые стабилизируются протонами  $H^+$  и  $OH^-$  группами, что также повышает вероятность образования протонных дефектов ( $H_3O^+$  или  $OH^-$ ) в слоистой структуре, и обуславливает достаточно высокую протонную проводимость, величина которой может достигать  $10^{-1} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре [2]. Особый интерес представляют фосфат-ионные модификаты слоистых алюмосиликатов, содержащих ионы металлов переменной валентности в межпакетном пространстве, в котором локализуются молекулы воды, количество которых достигает от 7 до 12 на формульную единицу [2]. Молекулы воды удерживаются на поверхности за счет координационных и водородных связей, что резко повышает их лабильность и способствует формированию раствора состава  $yH^+ \cdot nH_2O$  [1, 2]. Создающийся раствор обуславливает высокую протонную проводимость и является аналогом заряженного дефектного слоя вблизи поверхности оксидной фазы. В связи с этим представляет интерес более детализированное рассмотрение особенностей физико-химических и каталитических свойств модифицированных фосфат-ионами природных алюмосиликатов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния фосфат-ионов на формирование основных физико-химических свойств (проводимости, фотохимической и каталитической активности) алюмосиликатов в водных средах, влияющих на окислительно-восстановительную активность образующихся суспензионных систем.

#### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Объектами исследования служили: природные бентониты Дашуковского месторождения состава  $Al_2O_3/CaO/MgO/FeO/Fe_2O_3(OH)_2$  и анионзамещенные композиты на их основе состава:  $Al_2O_3/CaO/MgO/FeO/Fe_2O_3(PO)_4$ .

Изучение фотохимической окислительной активности природных минералов и композитов на их основе осуществлялось следующими методами: – газовольметрическим [3], фотоколориметрическим на фотоколориметре КФК-4 в кювете с длиной 5 мм с использованием зеленого светофильтра для 0,5% и 1% водных суспензиях природного и фосфатированного алюмосиликатов в 3% водном растворе перекиси водорода при УФ-облучении (длина волны 390 нм) и в режиме полного отсутствия света. Суммарное время экспозиции при УФ-облучении варьировалось от 3 до 35 мин. Отбор проб для кинетического контроля осуществлялся через каждые 5 мин. Индикатором реакции окисления служил 1% раствор красителя малахитового зеленого в 0,5% и 1% водные суспензии исходных и модифицированных образцов. В качестве эталонных систем использовались водные растворы красителя малахитового зеленого и суспензии материалов, не содержащие перекиси водорода, в режиме отсутствия света.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160.1МП, с использованием стеклянного и платинового рабочего электрода с хлорсеребряным электродом сравнения. Ошибка измерения фотоколориметрического анализа составила  $\pm 0,5\%$ , потенциометрии:  $\pm 0,02\%$ .

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Ранее нами было показано [4–6], что при появлении воды в составе материала (увлажнении) увеличивается количество носителей заряда в результате гидролитических процессов. Введение в состав минерала фосфат-ионов, подтвердило возможность объемного распределения заряда с участием воды на межфазных границах.

Для доказательства участия воды в проводимости сняты политермы спектров импеданса устойчивых суспензий (1% и 0,5%), в условиях отсутствия электрокинетического потенциала. С повышением температуры наблюдается снижение значений сопротивления (рис. 1, 2). Подобное поведение наблюдалось и в условиях разбавления. В образцах с высоким содержанием  $H_2O$  (рис. 2) в широком температурном интервале (18–35 $^{\circ}C$ ) значение сопротивления оставалось неизменным, что указывает на высокую вероятность реализации проводимости металлического типа. В условиях отсутствия в системе классических электролитов носителем подобного рода проводимости может выступать протон.

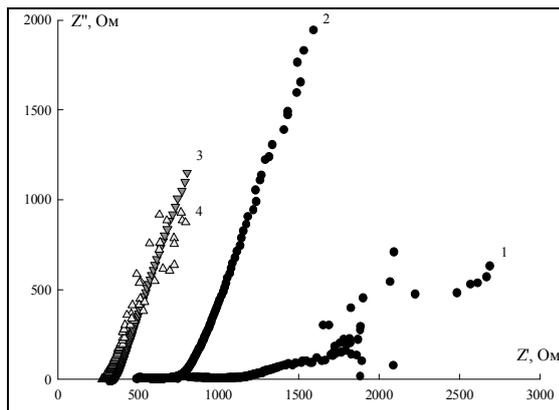


Рис.1. Комплексное сопротивление 1% суспензии бентонита, модифицированного фосфат –ионами в присутствии кислорода при температурах: 1 –2°C; 2 –8°C; 3 –18 °C; 4 – 35°C.

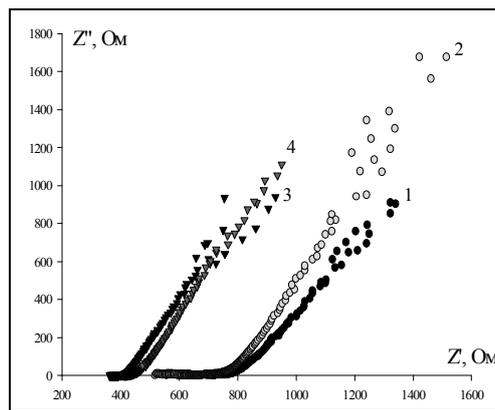


Рис. 2. Комплексное сопротивление 0,5% суспензии бентонита, модифицированного фосфат –ионами в присутствии кислорода при температурах: 1 –2°C; 2 –8°C; 3 –18 °C; 4 – 35°C.

Результаты измерения кинетики окислительно- восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (pH) в водных суспензиях природного и фосфатированного бентонита подтвердили факт влияния протона на окислительно-восстановительные свойства суспензий (рис. 3, 4). С повышением концентрации протонов окислительные свойства суспензий возрастают (окислительно-восстановительный потенциал снижается от 350 мВ до 90 мВ). Модифицированный фосфат- ионами бентонит обладает более высоким окислительным потенциалом относительно природного бентонита (рис. 4). Повышение концентрации воды в суспензиях природного бентонита не приводит к изменению значений Eh потенциала, но снижает значение pH на 0,5 единиц без изменения времени наступления динамического равновесия, что подтверждает образование протонов на льюисовских (силикатных) центрах бентонита в избытке воды. Разбавление суспензии модифицированного образца в 2 раза изменяет редокс-потенциал на 50 мВ, и увеличивает время наступления динамического равновесия в 5 раз (с 2 мин. до 10 мин.) не изменяя значений pH, следовательно, в этом случае основным источником окислителей будет являться вода.

Полученные результаты совпадают с данными кинетики распада водных растворов пероксида водорода в присутствии природного и фосфатированного бентонита при УФ-облучении и в темновой фазе (рис. 5). Экспериментально обнаружено значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии фосфатированного алюмосиликата, что связано в первую очередь с избыточной концентрации протонов (pH раствора 2,4), которые могут участвовать в стабилизации активных форм молекулярного адсорбированного и растворенного кислорода. Их образование обусловлено стабилизацией молекул O<sub>2</sub> на координационно-ненасыщенных катионах в

степенях окисления более низких, чем основное их значение на поверхности или в объеме раствора. Процесс стабилизации сопровождается в этом случае переносом электрона от центра с избыточной электронной плотностью на молекулу кислорода. Эти формы неустойчивы и легко разрушаются, окисляя поверхность минерала, а в присутствии воды генерируют собственные окислители, что и вызывает некоторую задержку распада пероксида водорода.

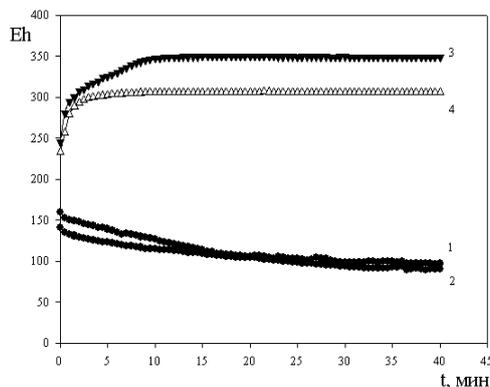


Рис. 3. Кинетика изменения Eh потенциала во времени для: 1 - 0,5% суспензии природного бентонита; 2 - 1% суспензии природного бентонита; 3 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 4 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита.

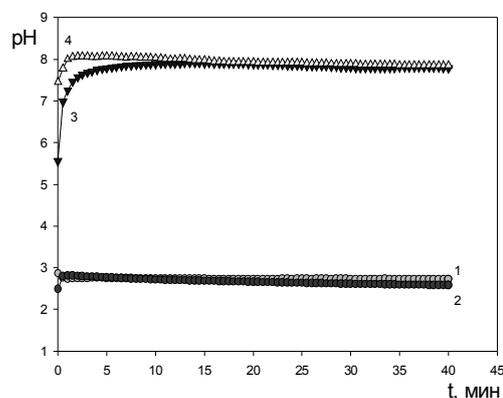


Рис. 4. Кинетика изменения pH потенциала во времени: 1 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 2 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита; 3 - 0,5% суспензии природного бентонита; 4 - 1% суспензии природного бентонита.

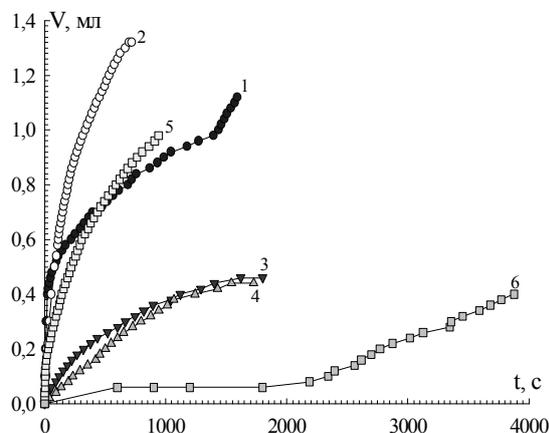


Рис. 5. Разложение 3% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под действием УФ лучей: 1 – природный алюмосиликат C=0,5%; 2 – природный алюмосиликат C = 1%; 3 – фосфатированный алюмосиликат C=0,5%; 4 – фосфатированный алюмосиликат C=1%; 5 – разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> под действием УФ лучей; 6- разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> без доступа УФ лучей.

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита была испытана на обесцвечивании модельных растворов красителя малахитового зеленого (рис. 6) – синтетического диаминотрифенилметанового красителя.

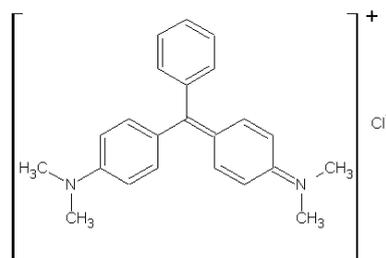


Рис.6. Структурная формула диаминотрифенилметанового красителя

Эксперимент показал, что несмотря на низкий окислительный потенциал (95 мВ), наиболее эффективно обесцвечивали краситель суспензии природного бентонита. Между УФ фазой и темновой, значения отличаются в пределах ошибки эксперимента (рис. 7). А в суспензиях модифицированного бентонита в присутствии пероксида водорода интенсивность окраски увеличивалась. Такое поведение связано с собственным редокс-потенциалом малахитового зеленого, который составляет 0,68 мВ [7]. Увеличение разности редокс-потенциалов суспензии и красителя, увеличивает степень обесцвечивания. На 10 минуте происходит полный распад пероксида водорода в этой системе, что соответствует времени возрастанию оптической плотности красителя. Малая чувствительность к УФ излучению связана с образованием гидроксоформ, образующих водородные связи, интенсивно поглощающие УФ – излучение.

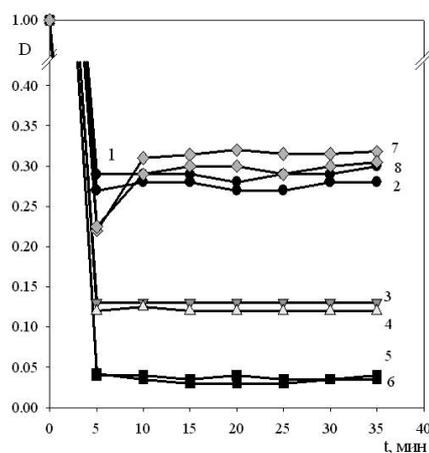


Рис. 7. Кинетика фотокаталитического разложения малахитового зеленого. Где: 1 – фосфатированный бентонит (УФ), 2 – фосфатированный бентонит (темновая фаза), 3 – фосфатированный бентонит (УФ с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 4 – фосфатированный бентонит (темновая фаза с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 5 – бентонит (УФ), 6 – бентонит (темновая фаза), 7 – бентонит (УФ с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 8 – бентонит (темновая фаза с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## **ВЫВОДЫ**

1. Подтверждено влияние воды на увеличение количества носителей заряда в разбавленных суспензиях модифицированного фосфат-ионами бентонита.
2. Экспериментально установлено наличие высокого редокс потенциала в подобных системах.
3. Показано различие в окислительно-восстановительных свойствах суспензий природного и модифицированного бентонита.
4. Кинетическими исследованиями установлено стабилизирующее влияние протона на активные формы кислорода в условиях наличия гидратированных межфазных границ.

## **Список литературы**

1. Investigation of activated Al – pillared clay efficiency in vegetable oil purification / G.A. Lomić, E.E. Kiš, E.B. Dimić [et al] // APTEFF – 2004. – № 35. – P. 31–36.
2. Shakir R.R. Behavior of compacted clay – concrete interface / R.R. Shakir, J.Zhu // Front. Archit. Civ. – 2009. – Vol. 1, № 3. – P. 85–92.
3. Патент на винахід № 39623 Україна, МКИ G01F 22/00. Установка для виміру обсягу газу, що виділився. / Костик С.В., Алексахкін І.В., Першина К.Д., Ярошенко М.А.; заявитель и патентообладатель Таврический нац. ун. им. В. И. Вернадского. – № 2000116399; заявл. 13.11.2000; опубл. 15.06.2001, Бюл. № 5.
4. Kazdubin K.A. Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects / K.A. Kazdubin, K.D. Pershina, E.V. Kokhanenko, V.Yu. Duma // J. Water Chem. & Tech. – 2009. – № 3 – P. 337–349.
5. Коханенко Е.В. Окислительно – восстановительные и электропроводящие свойства природного алумосиликата, модифицированного фосфат – ионами / Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко, Е.Д. Першина, Н.А. Карпушин, К.А. Каздобин // Ученые записки ТНУ – 2010 – Т. 23(62), № 1, – С. 177–187.
6. Pershina K.D. Aluminosilicate Conductivity at the Presence of Water / K.D. Pershina, N.A. Karpushin, K.A. Kazdubin. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2010. – Vol. 46, No. 4, P. 339–347.
7. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио // – М.: Мир, 1988. – 888 с.

**Коханенко Е.В. Фізико-хімічні і каталітичні властивості систем вода - бентоніт - фосфат - іон / Е.В. Коханенко, К.Д. Першина, В.В. Коханенко, К.А. Каздобін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 11-16.**

Продемонстровано вплив води на збільшення кількості носіїв заряду в розбавлених суспензіях модифікованого фосфат-іонами бентоніту. Експериментально встановлено наявність високого редокс потенціалу в подібних системах. Показано відмінність в окислювально-відновних властивостях суспензій природного і модифікованого бентоніту. Кінетичними дослідженнями встановлено стабілізуючий вплив протона на активні форми кисню в умовах наявності гідратованих міжфазних кордонів.

**Ключові слова:** вода, бентоніт, фосфат-іон, провідність, протон, активні кисень, окислення.

**Kokhanenko E.V. Physico-chemical and catalytic properties of the systems water - bentonite - phosphate - an ion / E.V. Kokhanenko, E.D. Pershin, V.V. Kokhanenko, K.A. Kazdubin // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 11-16.**

Demonstrate the influence of water to increase the number of charge carriers in dilute suspensions of modified phosphate ions of bentonite. Experimentally established the existence of a high redox potential in such systems. Shows the difference in the redox properties of suspensions of natural and modified bentonite. Kinetic studies have established the stabilizing effect of the proton at the active forms of oxygen in the presence of hydrated interfaces.

**Keywords:** water, bentonite, phosphate ion, conductivity, proton, active oxygen, oxidation.

*Поступила в редакцію 11.09.2011 г.*