

УДК 544.2.:544.72.05

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФАТ-ИОНАМИ

Коханенко Е.В.¹, Коханенко В.В.¹, Першина Е.Д.¹, Карпушин Н.А.², Каздобин К.А.²

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

²Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев, Украина

E-mail: koxanenko.ev@mail.ru

Экспериментально установлено участие воды в образовании многокомпонентного двойного электрического слоя на электроде в присутствии дисперсии алюмосиликатов. 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 влажного бентонита позволило предположить наличие в нем высокоподвижных электронов. Такое явление возможно в случае формирования экситонных каналов проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды. Обоснованы условия возникновения протонной проводимости в суспензиях алюмосиликатов, модифицированных фосфат-ионами с непосредственным участием воды. Полученные результаты позволяют дать практическое обоснование редокс-процессов, протекающих в природной среде.

Ключевые слова: алюмосиликат, вода, слоистая структура, суспензия, протонная проводимость, редокс-процессы.

ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликаты относятся к классу слоистых или канальных ионообменных материалов, характеризующихся заметным уменьшением энергии активации проводимости с повышением температуры. Плотность поверхностного заряда таких соединений в пересчете на массу может достигать 200 Кл/г. Достоинством слоистых соединений является высокая концентрация поверхностных обменных групп и поверхностной плотности заряда. Однако в природных материалах количественные показатели плотности заряда значительно уступают кислым фосфатам и арсенатам поливалентных металлов с подобной слоевой кристаллической структурой состава $Mn_x(ZrO_4)_2 \cdot nH_2O$, а также гидратированным оксифосфатам пентавалентных металлов состава $H_2XO_2PO_4 \cdot nH_2O$ ($X=V, Nb, Mo$) и гидратированному уранилфосфату $H_3OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$. Плотность поверхностного заряда таких соединений в пересчете на массу может достигать 500-700 Кл/г [1]. Для усиления этих параметров наиболее часто используется модификация природных образцов ионами аммония, щелочного или одновалентного металла. Данный прием направлен на модификацию неорганических протонопроводящих соединений, характеризующихся высокими

показателями механической прочности и термической стабильности, а также создание гидрофильных свойств [2-6].

Присутствие воды формирует “глобулярные гидраты”, которые стабилизируются протонами H^+ и OH^- группами, а также повышает вероятность образования протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) в слоистой структуре, что обуславливает достаточно высокую протонную проводимость, величина которой может достигать 10^{-1} См·см⁻¹ при комнатной температуре. Особый интерес представляют фосфатированные материалы, в частности вольфрамфосфаты щелочных металлов и таллия. В межпакетном пространстве этих материалов локализируются молекулы воды, количество которых достигает от 7 до 12 на формульную единицу. Молекулы воды удерживаются на поверхности за счет координационных и водородных связей, что резко повышает их лабильность и способствует формированию раствора состава $yH^+ \cdot nH_2O$ [7, 8], который и обуславливает высокую протонную проводимость. Этот раствор является аналогом заряженного дефектного слоя вблизи поверхности оксидной фазы. В связи с этим представляет интерес более детализированное рассмотрение особенностей проводящих свойств модифицированных фосфат-ионами природных алюмосиликатов.

Спектроскопия импеданса является одним из наиболее информативных методов исследования электрических и поверхностных свойств минералов [9], которые определяют и их каталитическую активность в редокс процессах [10-14], и позволяют детализировать механизмы такой активности в окислительных реакциях с участием анионов минерала и воды [15].

Цель настоящей работы – исследование электродных реакций в системе платина – алюмосиликат – вода и влияние фосфат-ионов на формирование проводимости материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Проанализированы спектры импеданса воздушно-сухих образцов. Исследована глина формовочная бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89 Дашуковского месторождения (Украина), модифицированный фосфат-ионами образец этой глины [16] и «классический» протонный проводник – гидрофосфат титана [8], производимый Опытным производством ИОНХ НАН Украины. Для приготовления образцов использовали дистиллированную воду (ГОСТ 2874-82).

Концентрации ионов водорода определялась на иономере И-160.1МП с точностью измерений $\pm 0,001$ %.

Для электрохимических измерений образцы алюмосиликатов загружали в ячейку в воздушно-сухом состоянии, а затем увлажняли на протяжении 2 час дистиллированной водой до получения 80, 1 и 0,5 об.% суспензии. Для сравнения использовали воздушно-сухой и увлажненный образцы алюмосиликата С4Т₂К.

Исследования проводимости растворов и образцов материалов и механизмов электродных реакций проводили 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±2 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении влияния воды на электрохимическое поведение образцов бентонитов зафиксировано снижение концентрации ионов водорода (смещение показаний рН в щелочную область) при смачивании дистиллированной водой (рис.1). Напротив, при смачивании водой модифицированного бентонита и гидрофосфата титана наблюдалось сильное подкисление образца. Данный факт продиктовал расширенное исследование зависимости электропроводящих свойств материала от количества содержащейся в нем воды.

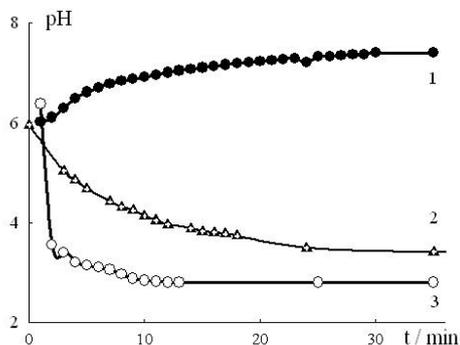
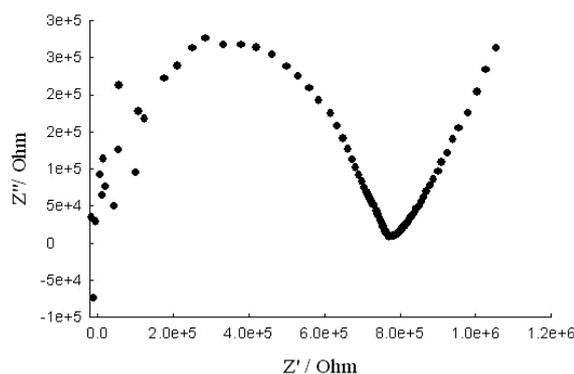


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации ионов водорода при добавлении воды к бентониту С4Т₂К(1), модифицированному бентониту (2) и гидрофосфату титана (3). Т:Ж=1:3.

Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса для природного воздушно-сухого бентонита представляет собой полукруг с максимумом на частоте 4.3×10⁴ Гц. При этом полный импеданс системы остается неизменным в широком диапазоне частот (0.01-10000 Гц), на частоте 10⁴ Гц он начинает снижаться и достигает минимума на частоте 10⁶ Гц (рис. 2). Значение активного сопротивления 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. Параметры постоянного фазового элемента СРЕ и появление двух емкостных элементов возможно только в случае формирования сложного двойного электрического слоя, вызванного присутствием воды, гидролизованных ОН – групп минерала и присутствием газовой компоненты в каналах структуры минерала [15, 17]. Параллельно соединенные RC- элементы отвечают за сопротивление между зернами бентонита на границе раздела фаз электрод-минерал.



Элемент	Значение	Ошибка, %
R_s	55,77	0,0626
CPE-T	0,033	34,03
CPE-P	0,31	13,06
C_p	$2,15 \cdot 10^{-5}$	9,68
R_p	$7,05 \cdot 10^6$	7,03
C_c	$1,15 \cdot 10^{-5}$	10,02
R_c	$7,50 \cdot 10^5$	6,88

Рис. 2. Зависимость составляющих импеданса и эквивалентная схема природного воздушно-сухого бентонита.

Увеличение массовой концентрации воды в образце (80% суспензия) полностью изменило вид спектра импеданса и соответствующую ему эквивалентную схему (рис. 3). В эквивалентной схеме 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 постоянного фазового элемента CPE указывают на отсутствие лимитирования стадии разряда-ионизации на электроде диффузионными процессами. Такое поведение исследуемого материала позволило предположить в нем наличие высокоподвижных заряженных частиц, образование которых возможно в случае формирования экситонных каналов проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды с последующим образованием электронно-дырочных капель. Для них характерна высокая плотность электронов и дырок при малой (средней по объёму) концентрации и большая подвижность в неоднородных полях [19], что и приводит к исчезновению сопротивления фарадеевского тока.

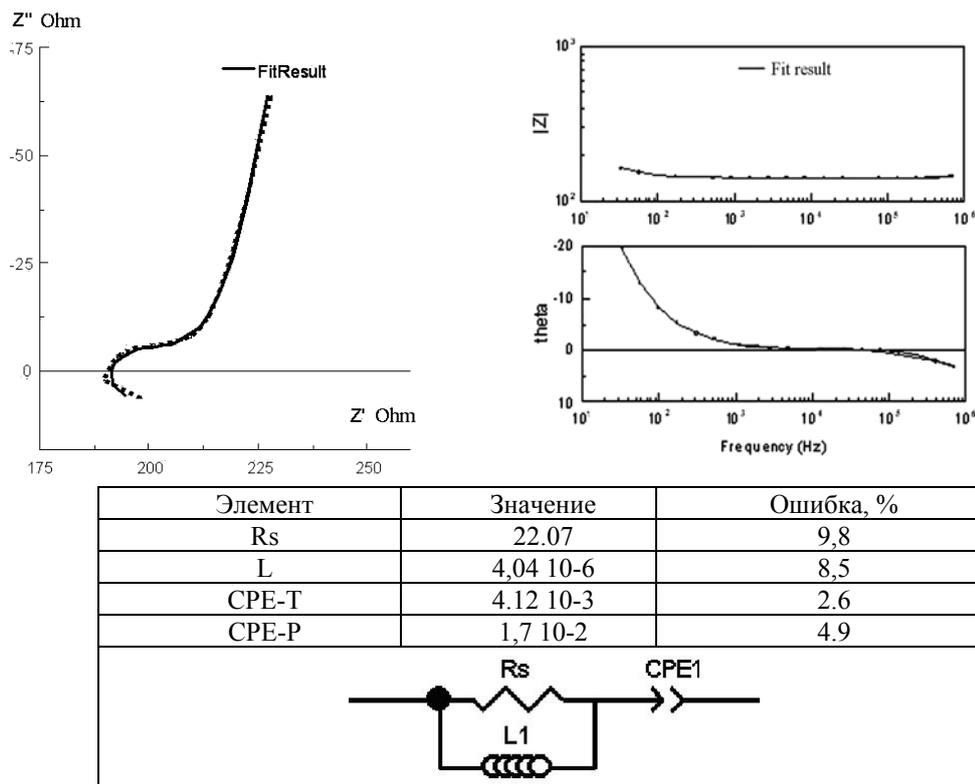
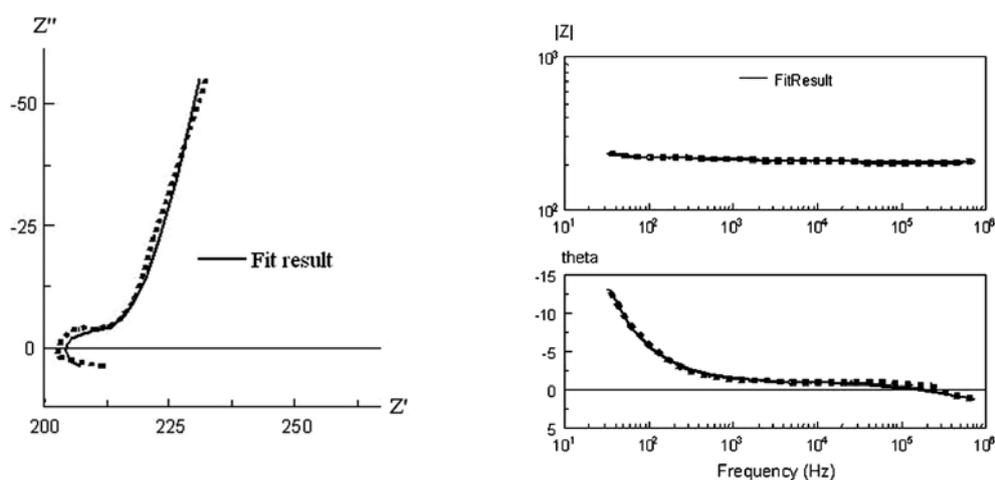


Рис. 3. Спектр импеданса и эквивалентная схема природного бентонита C4T₂K, увлажненного водой.

Появление индуктивности в спектре импеданса (переход через нулевое значение) можно связать с присутствием в составе образца достаточно высокого количества Fe₂O₃ (6,95 мас.%), который в условиях избытка гидроксид - ионов в присутствии воды и FeO может образовывать магнетит (Fe₃O₄) [20]. По данным химического анализа в исследуемом образце содержится 0,7 мас. % FeO [21].

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 исследуемом образце. Происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих. Для оценки возможных носителей заряда проведено сравнение составляющих спектра импеданса в различных материалах (рис. 4), которое подтвердило вероятность формирования электронной проводимости, вызванную присутствием воды и наличием большого количества OH⁻ групп в слоистом каркасе минерала. Поскольку в нейтральной среде (рис. 1) в присутствии воды pH минерала смещается в щелочную область, трансляция заряда будет осуществляться с участием воды и OH⁻ групп минерала [22]. В этом случае основным переносимым зарядом является

бы говорить о каких-либо диффузионных ограничениях, если бы значения активного сопротивления были бы положительными. В рассматриваемом случае перенос заряда связан только с реактивной составляющей импеданса, т.е. с формированием и разрушением двойных электрических слоев и с процессами специфической адсорбции на поверхности минерала. В эквивалентную схему не вошло сопротивление электрода. Это указывает на полную блокировку его поверхности частицами минерала, который выполняет функцию электрода. Подтверждением служит очень низкое значения CPE 1, указывающее на лимитирующее действие стадии разряда – ионизации в электродных редокс реакциях. Смещение показателя pH суспензии модифицированного образца в кислую область и отличия комплексного сопротивления, позволяет предположить, что основным носителем заряда в этом материале будет протон, образовавшийся в результате непосредственного участия воды, координированной у поверхности минерала [25]. Подтверждением этому предположению служит и частотно зависимый спектр суспензии, который практически повторяет этот же спектр воды в области низких частот (рис. 8).



Элемент	Значение	Ошибка, %
CPE1-T	0,0042634	0,90719
CPE1-P	0,010122	8,1172
L1	2.9442E-6	17,943
R1	13,69	17,08
CPE2-T	0,00016433	11,376
CPE2-P	0,89165	2,4144

Рис. 5. Спектр импеданса и эквивалентная схема проводимости модифицированного фосфат - ионами бентонита С4Т₂К.

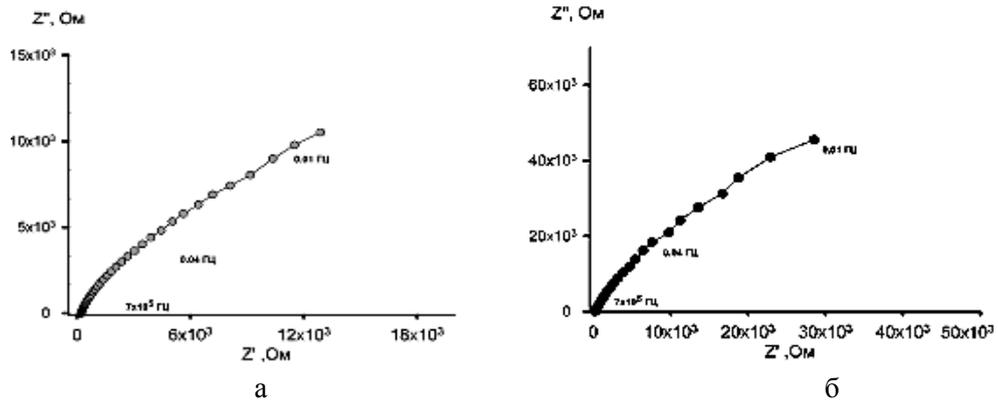


Рис. 6. Сравнительные характеристики сопротивлений диффузионной области а) – модифицированного бентонита, б) – природного минерала.

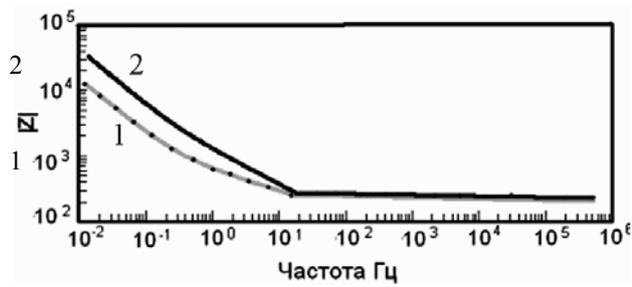


Рис. 7. Частотная зависимость сопротивления бентонита 1 – модифицированный бентонит, 2 – природный минерал.

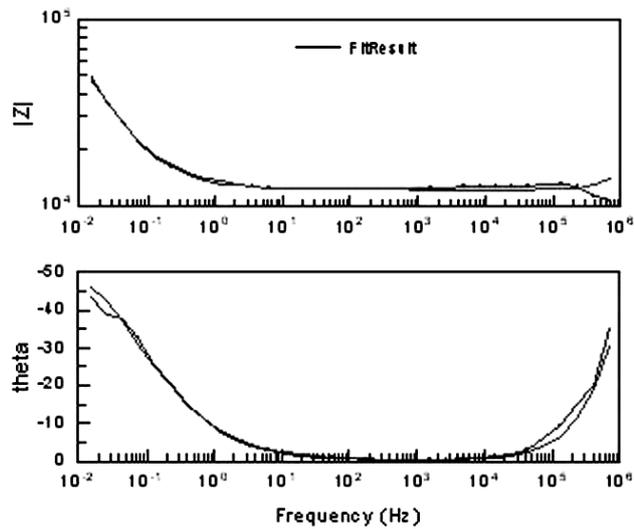


Рис. 8. Частотная зависимость сопротивления воды.

Для доказательства участия воды в создании протонной проводимости, были сняты политермы спектров импеданса устойчивых суспензий (1% и 0,5%), в которых практически отсутствуют седиментационные и коагуляционные процессы, способные внести дополнительную электрическую компоненту за счет возникновения электрокинетического потенциала. С повышением температуры, наблюдается снижение значений сопротивления (рис. 9, 10) (в отличие от твердого тела). Это свидетельствует о появлении носителей заряда, которые образуются в процессе диссоциации воды, т.к. с увеличением ее концентрации в области температур, удаленных от фазового перехода, с повышением температуры начинает проявляться металлический тип проводимости (рис. 10), но в отсутствие свободных электронов, такую проводимость способны создать протоны. То есть в этих условиях и в присутствии модифицированного бентонита вода становится протонным проводником.

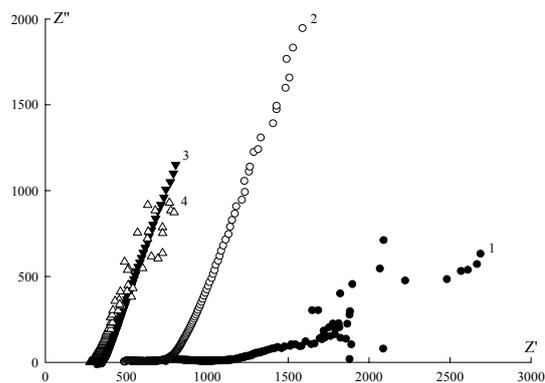


Рис. 9 Комплексное сопротивление 1% суспензии бентонита, модифицированного фосфат-ионами. 1 – при температуре 2°C; 2 – при температуре 8°C; 3 – при температуре 18°C; 4 – при температуре 35°C.

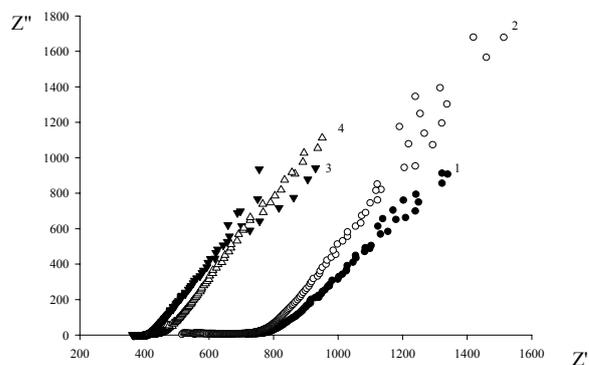


Рис. 10. Комплексное сопротивление 0,5% суспензии бентонита, модифицированного фосфат-ионами. 1 – при температуре 2°C; 2 – при температуре 8°C; 3 – при температуре 18°C; 4 – при температуре 35°C.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено участие воды в образовании многокомпонентного двойного электрического слоя на электроде в присутствии дисперсии алюмосиликатов.
2. Обнаружено, что при появлении воды в результате гидrolитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств: происходит исчезновение диэлектрических свойств и появление проводящих.
3. Исследование спектров импеданса образца бентонита, содержащего 20 мас.% воды позволило предположить наличие в нем высокоподвижных электронов. Такое явление возможно в случае формирования экситонных каналов проводимости в результате искажения собственной структуры минерала в присутствии воды.
4. Обоснованы условия возникновения протонной проводимости в суспензиях модифицированных фосфат-ионами алюмосиликатов с непосредственным участием воды.
5. Полученные результаты позволяют дать практическое обоснование редокс-процессов, протекающих в природной среде.

Список литературы

1. Structural aspects of the dehydration of α -Zr(HPO₄)₂ H₂O / G. Schuck, R. Melzer, R. Sonntag [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1995. – № 77: 55. – P. 55–62.
2. Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 C / P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2002. – № 47. – P. 1023–1033.
3. Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan [et al.] // *J. Power Sources*. – 2001. – № 103. – P. 1–9.
4. Proton conductivity of mesoporous zirconium phosphate pyrophosphate / G. Alberti, M. Casciola, S. Cavalaglio [et al.] // *Solid State Ionic*. – 1999. – № 125. – P. 91–97.
5. Rosborg Bo. An electrochemical impedance spectroscopy study of copper in a bentonite / salinegroundwater environment / Bo. Rosborg, J. Pan // *Electrochimica Acta*. – 2008. – № 53. – P. 7556–7564.
6. Macdonald J.R. Discrimination between series and parallel fitting models for nearly constant loss effects in dispersive ionic conductors / J.R. Macdonald // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2002. – № 307. – P. 913–920.
7. Investigation of activated Al – pillared clay efficiency in vegetable oil purification / A. Gizela Lomić, Erne E. Kiš, Etelka B. Dimić [et al.] // *APTEFF* – 2004. – № 35. – P. 31–36.
8. Shakir R.R. Behavior of compacted clay – concrete interface / R.R. Shakir, J. Zhu // *Front. Archit. Civ.* – 2009. – Vol. 1. – № 3. – P. 85–92.
9. Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy* / J.R. Macdonald – New York. John Wiley and Sons. – 1987. – 489 p.
10. B'ebin P. Nafion®/clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application, / P. B'ebin, M. Caravanier, H. Galiano // *J. Membrane Science*. – 2006. – № 278. – P. 35–42.
11. Fabrication of YSZ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell / H. Nomura, S. Parekh, J.R. Selman [et al.] // *J. Applied Electrochemistry*. – 2005. – № 35. – P. 1121–1126.
12. Pi-Guey Su. Humidity sensing and electrical properties of Na- and K-montmorillonite. / Pi-Guey Su, Ching-Yin Chen. // *Sensors and Actuators*. – 2008. – № B 129. – P. 380–385.
13. H₂O₂ determination at iron-rich clay modified electrodes / K. Charradi, C. Gondran, A. Ben Haj Amara [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – № 54. – P. 4237–4244.
14. Duca E.G. *Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings* / Ed. Gh. Duca. – Cishinau. – 2006. – 792 p.
15. Lin-SH. Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration / Lin-SH Cheng-MJ // *Waste Management*. – 2002. – Vol. 6. – № 22. – P. 595–603.

16. Першина Е.Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. – №6. – С. 627–642.
17. Патент на винахід № 84334 Україна, МПК C12H 1/02. Спосіб обробки харчових. Матеріалів / Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карлушин М.О. № заявки а 2006 11982 Заявл. 14.11.2006, Опубл. 10.10.2008. Бюл. №19.
18. Trasatti. Electrochemical Supercapacitors as Versatile Energy Stores / Trasatti, P. Kurzweil. // Platinum Metals Rev. – 1994. – Vol. 2. – № 38. – P. 46–53.
19. Spontaneous formation of a superconducting and antiferromagnetic hybrid state in SrFe₂As₂ under high pressure / K. Kitagawa, N. Katayama, H. Gotou [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – № 103. – P. 257–262.
20. Рогачев А.А. Экситонные молекулы и экситонные жидкости в полупроводниках / А.А. Рогачев // Физика твердого тела. – 1998. – Т 40. – № 5. – С.929–931.
21. Ядерное спиновое эхо в магнитных жидкостях / И.В. Алексашкин, В.Н. Бержанский, Е.Д. Першина [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т.27. – № 2. – С. 90–93.
22. Характеристики используемых в работе образцов. Режим доступа: <http://www.dashbent.com/ru/gost>
23. Russel J.D. The IR – spectroscopic evidence for interaction between Hydronium ions and lattice OH groups in Montmorillonite / J.D. Russel, A.R. Fraser // Clays and Clay Minerals. – 1971. – № 19. – P. 55–59.
24. Fractional calculus applied to the analysis of spectral electrical conductivity of clay–water system / D. Korojak, V. Cvikl, J. Kramer [et al] // Journal of Contaminant Hydrology. – 2007. – № 92. – P. 1–9.
25. Байков Ю.М. Твердогидроксидные протонные проводники: суперионная проводимость, фазовые переходы, изотопный эффект, самоорганизующаяся микрогетерогенность / Ю.М. Байков, В.М. Егоров // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 33–42.
26. Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой / Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, В.М. Демидович [и др] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – № 11. – С. 1–6.

Коханенко Є.В. Окислювально- відновні та електропровідні властивості природного алюмосилікату, модифікованого фосфат-іонами / Є.В. Коханенко, В.В. Коханенко, К.Д. Першина [и др] // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 177-187.

Експериментально встановлена участь води в утворенні багатокомпонентного подвійного електричного шару на електроді в присутності дисперсії алюмосилікатів. З появою води в результаті гідролітичних процесів збільшується кількість носіїв заряду, що позначається на зміні електричних властивостей: відбувається зникнення діелектричних властивостей і поява провідних. Дослідження вологого бентоніту дозволило припустити наявність у ньому високо рухливих електронів. Таке явище можливе у випадку формування екситонних каналів провідності в результаті викривлення власної структури мінералу в присутності води. Обґрунтовано умови виникнення протонної провідності в суспензіях алюмосилікатів, модифікованих фосфат-іонами з особистою участю води. Отримані результати дозволяють дати практичне обґрунтування редокс - процесів, що протікають у природному середовищі.

Ключові слова: алюмосилікат, вода, шарувата структура, суспензія, протонна провідність, редокс- процеси.

Kohanenko E.V. The red-ox and conducting properties of the natural aluminosilicate, treated by phosphate-ions / E.V. Kohanenko, V.V. Kohanenko, K.D. Pershina [et al] // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 1. – P. 177-187.

The participation of water in the formation of multicomponent double electric layer on the electrode is experimentally fixed at the presence of the dispersion of aluminosilicate. At the presence of water the quantity of charge carriers rises resulting from hydrolytic processes, that affects the change of electric properties, namely the extinction of dielectric properties and emersion conductive ones. Studies of wet bentonite have allowed assuming the presence of highly mobile electrons in it. Such phenomenon is possible at the formation of exciton channels of conductivity as a result of distortion of own structure of a mineral at the presence of water. Conditions of origination of proton conductivity in suspensions of aluminosilicate, treated by phosphate ions with immediate participation of water are proved. Obtained results allow the practical substantiation of the red-ox processes proceeding in a natural media.

Keywords: aluminosilicate, water, layered structure, suspension, proton conductivity, redoks – processes

Поступила в редакцію 18.03.2010 г.