

УДК 543.42+544.726+546.287

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.С. Дзязько¹, Л.А. Белякова^{2*}, Д.Ю. Ляшенко²

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина 32/34, Киев 03142, Украина*

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

С использованием импедансного метода исследованы системы, включающие органокремнеземы с различным содержанием аминопропильных радикалов и раствор 1,1-зарядного электролита, ответственного за протонирование поверхностных функциональных групп. Найдены условия, при которых электропроводность органокремнеземов пропорциональна концентрации привитых аминопропильных групп, а электропроводящие свойства органокремнеземов определяются избыточной концентрацией противоионов в диффузной составляющей внутрипорового двойного электрического слоя и содержанием электролита во внешнем растворе. Обоснована возможность применения импедансного метода для экспресс-диагностики органокремнеземов.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высоким кинетическим и селективным характеристикам, а также гидролитической, термической, бактериальной и радиационной устойчивости функциональные органокремнеземы широко используют в сорбционной практике для выделения, разделения, концентрирования, экспресс-анализа ионов и молекул [1–5]. Свободный доступ адсорбтива к активным центрам поверхности (отсутствие диффузионных ограничений) является одним из главных преимуществ функциональных органокремнеземов, получаемых химическим модифицированием поверхности высокодисперсных гидроксильрованных непористых или широкопористых кремнеземов [6, 7]. Селективность органокремнеземов напрямую связана с однородностью строения их поверхности: отсутствие функциональных групп различной химической природы, а также остаточных (непрореагировавших) групп повышает сорбционную специфичность [2, 6]. Поэтому для получения органокремнеземных материалов предпочтительно использовать химические реакции, протекающие с высоким выходом конечного продукта. Так, например, широкое распространение аминоалкилкремнеземов связано как раз с тем, что методики их синтеза достаточно просты, а силанольные группы поверхности кремнеземов уже в мягких условиях энергично

взаимодействуют с аminosиланами [3]. Из активированных кремнеземных матриц для последующих (многостадийных) химических реакций в поверхностном слое также наиболее часто используют аминоалкилкремнеземы благодаря их высокой реакционной способности в разнообразных реакциях замещения и разработанным воспроизводимым методам синтеза, в том числе позволяющим регулировать степень замещения силанольных групп. В связи с этим большое внимание уделяется диагностике аминоалкилкремнеземов для получения всесторонней информации о составе и строении их поверхности. Предпочтение отдается методам, позволяющим получать количественную информацию о составе поверхности функциональных органокремнеземов, а среди этих методов – простым и надежным, использование которых не сопровождается разрушением структуры анализируемых материалов.

Известно, что электропроводность ионообменных смол зависит от их химического состава, в частности, от природы и объемной концентрации функциональных групп [8]. Следовательно, на основании измерений электропроводности насыпного слоя можно определить концентрацию функциональных групп в исследуемом материале. В данной работе изучена возможность диагностики поверхности функциональных органокремнеземов с различным содержанием аминопропильных групп с использованием импедансного метода.

* контактный автор mila.belyakova@gmail.com

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный нанопористый аморфный кремнезём (силохром С-120) предварительно вакуумировали при 400°C в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды и примесей органических соединений. Концентрация свободных силанольных групп в термopодготовленном силохроме составляла $0,40 \pm 0,02$ ммоль/г.

3-Аминопропилтриэтоксисилан (Merck, чистота $\geq 99\%$), а также соляную кислоту, хлорид и гидроксид натрия (все реактивы Реахим, "хч") использовали без дополнительной очистки. Толуол и ацетон (Реахим, "чда") сушили в течение 3 суток над активированными молекулярными ситами NaA.

pH растворов измеряли с помощью иономера И-120.1.

Содержание изолированных силанольных групп на поверхности кремнезёма определяли потенциометрическим титрованием отдельных навесок 0,1 М раствором гидроксида натрия при постоянной ионной силе раствора 0,1, которую создавали с помощью хлорида натрия. Для равновесных растворов с $\text{pH} \geq 8$ учитывали растворение кремнезёма [1, 9, 10]. Количество привитых аминопропильных групп рассчитывали, используя данные потенциометрического титрования аминопропилкремнезёма 0,1 М соляной кислотой [7]. Кажущиеся константы ионизации вычисляли по уравнению Гендерсона-Гассельбаха $\text{pK} = \text{pH} + \lg [(1 - \alpha) / \alpha]$ для $\alpha \rightarrow 0$ [10, 11].

Образцы аминопропилкремнезёмов были синтезированы жидкофазным методом. Предварительно термовакуумированный кремнезём помещали в раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана в сухом толуоле. Суспензию нагревали до 100°C и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 6 ч. Затем охлаждали, отфильтровывали твёрдую фазу, промывали толуолом, ацетоном, водой (для гидролиза эфирных групп), снова ацетоном и выдерживали на воздухе при 300°C в течение 2 ч для конденсации вторичных силанольных групп. Степень замещения силанольных групп аминопропильными достигали изменением количества реагента в растворе.

Удельную поверхность и эффективный диаметр пор кремнезёмов рассчитывали из изотерм адсорбции-десорбции азота.

Перед импедансными измерениями навески кремнезёмов выдерживали в течение суток в 0,1–1,1 М растворах соляной кислоты при

соотношении твёрдая фаза : раствор ($\text{г} : \text{см}^3$) 1:500. Ранее нами было установлено [12], что наибольшее различие между величинами электропроводности гидроксильированного (исходного) и аминопропилкремнезёмов проявляется в слабокислой среде. В сильнокислой области основной вклад в электропроводность твёрдой фазы вносит соляная кислота, заполняющая нанопоры. Потенциометрическим титрованием равновесных растворов соляной кислоты было установлено, что при указанном соотношении твёрдая фаза : раствор 1,1-электролита изменение концентрации последнего в результате контакта с кремнезёмами незначительно.

Электропроводность насыпного слоя органокремнезёмов (промежутки между частицами заполнял равновесный раствор) измеряли в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц с помощью импедансной системы *Autolab* по методике, описанной в [13]. Измерения проводили при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены диаграммы распределения ионизированных и нейтральных форм синтезированных аминопропилкремнезёмов с различным содержанием аминопропильных групп (таблица), а также исходного гидроксильированного кремнезёма. В слабокислой среде наблюдается протонирование аминопропильных групп, а заметная ионизация слабокислотных силанольных групп происходит при pH 6.

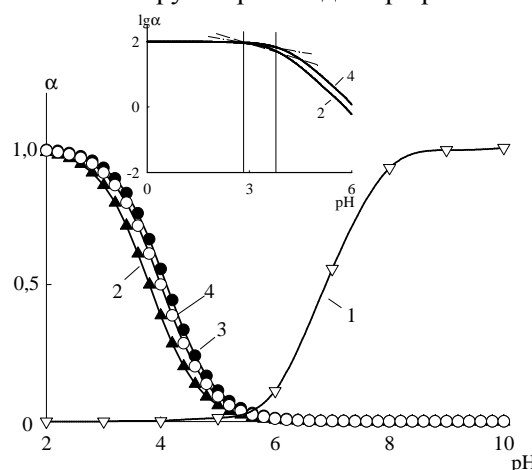


Рис. 1. Зависимость степени ионизации силанольных групп исходного кремнезёма 1 и степени протонирования аминопропильных групп органокремнезёмов 2–4 от pH равновесного раствора. На врезке вертикальными линиями ограничена область pH, в которой измеряли электропроводность. Нумерация кривых соответствует нумерации органокремнезёмов в таблице

Таблица. Физико-химические параметры изученных органокремнезёмов

Органо-кремнезём	Удельная поверхность $10^{-8}, \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$	Эффективный диаметр пор, нм	Содержание функциональных групп, моль $\cdot \text{м}^{-3}$		Константа протонирования рК
			силанольные	аминопропильные	
1*	2,60	40	240	0	6,9**
2	2,46	38	150	90	3,8
3	2,31	32	30	210	4,0
4	2,20	30	0	240	4,1

* исходный кремнезём

** константа ионизации силанольных групп

В результате химического модифицирования поверхности гидроксированного кремнезёма 1 (таблица) аминопропильными группами наблюдается тем более существенное уменьшение удельной поверхности, чем больше содержание привитых аминопропильных групп в органо-кремнезёмах. При этом в область меньших значений сдвигаются максимумы на кривых распределения мезопор по размерам (рис. 2). Кроме того, в этом же ряду увеличивается константа протонирования аминопропильных групп поверхности органокремнезёмов.

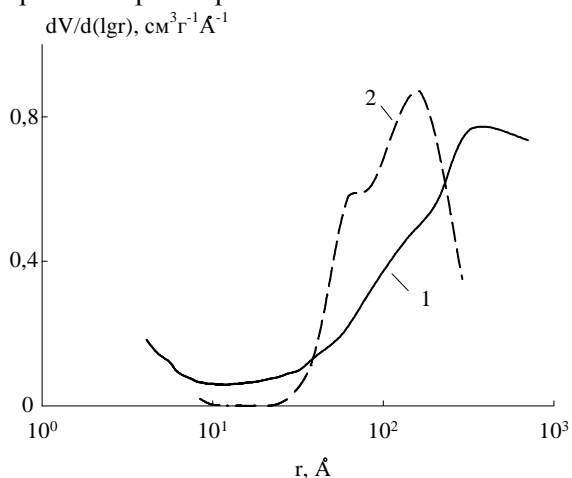


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам для кремнезёмов 1 (1) и 4 (2)

Безусловно, замена силанольных групп аминопропильными оказывает влияние на электропроводность органокремнезёмов. В качестве примера на рис. 3 для исходного кремнезёма представлены зависимости действительной составляющей адмиттанса Y' от частоты (f) в логарифмических координатах. Спектры адмиттанса для органо-кремнезёмов имеют аналогичный вид и поэтому не приведены. Видно, что в широком диапазоне значений f электропроводность мало зависит от

частоты: на кривой $Y'-f$ наблюдается плато, соответствующее электропроводности на постоянном токе. По мере увеличения концентрации электролита плато несколько сдвигается в высокочастотный диапазон. Область межзеренных границ на спектрах действительной составляющей адмиттанса не идентифицируется, тем не менее, она заметна на спектре мнимой составляющей (Y''), о чем свидетельствует максимум функции $Y''-f$ в низкочастотном диапазоне. Область возрастания Y' с частотой соответствует поляризации границы электрод – электролит.

Измеренные значения соответствуют электропроводности системы кремнезём – раствор. Для расчета электропроводности твердой фазы использовали уравнение, полученное Гнусиным, Гребенюком и Певницкой для насыпного слоя ионита, находящегося в контакте с равновесным раствором [8]

$$K_d = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AD}}{2A} \quad (1)$$

где $K_d = \bar{\kappa} / \kappa$ (κ – электропроводность раствора, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\bar{\kappa}$ – электропроводность твердой фазы, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$); $A = \beta(0,83 - 0,58\beta)$ (β – доля твердой фазы); $B = 1 - 1,36\beta + 1,17\beta^2 - K_m + 0,71\beta K_m$ ($K_m = \kappa_c / \kappa$); где κ_c – электропроводность системы твердая фаза – раствор, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$); $D = \beta(0,58 - 0,71K_m - 0,58\beta)$.

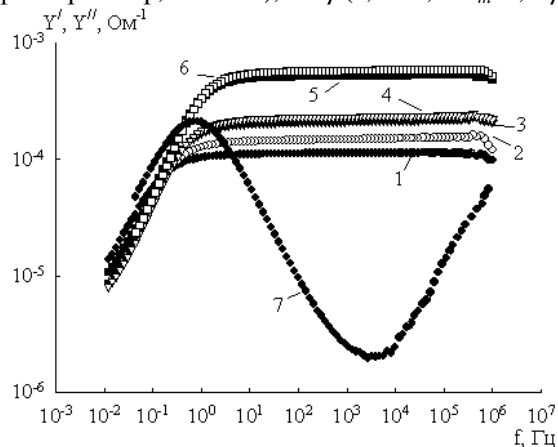


Рис. 3. Спектры действительной (1–6) и мнимой (7) составляющих адмиттанса для исходного кремнезёма. Концентрация электролита: 0,1 (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 0,9 (5), 1,1 моль $\cdot \text{м}^{-3}$ (6, 7)

Значения электропроводности органокремнезёмов, которые получены на разных частотах, соответствующих плато на кривой $Y'-f$ (рис. 3), и при различных концентрациях равновесного раствора электролита, представлены на рис. 4 и 5 соответственно как функции концентрации

привитых аминпропильных групп. Эти зависимости носят линейный характер. Таким образом, наличие широкого плато на спектрах действительной составляющей адмиттанса и прямая пропорциональная зависимость электропроводности органокремнезёмов от содержания привитых аминпропильных групп обеспечивают возможность измерений на одной частоте.

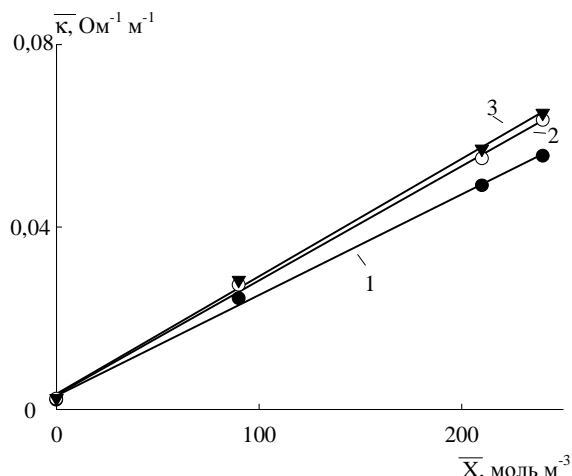


Рис. 4. Зависимость электропроводности органокремнезёмов от содержания аминпропильных групп \bar{X} при частотах 1000 (1), 10^4 (2) и 10^6 Гц (3). Концентрация соляной кислоты $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$

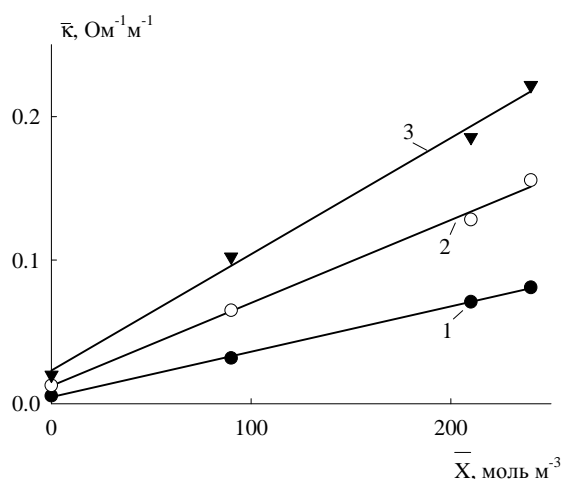


Рис. 5. Зависимость электропроводности органокремнезёмов от содержания аминпропильных групп \bar{X} при концентрации соляной кислоты $0,3$ (1), $0,7$ (2), $1,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ (3)

Для интерпретации полученных результатов сделаем некоторые количественные оценки. Электропроводность кремнезёмов определяется противоионами (H^+ для гидроксированного кремнезёма и Cl^- для аминпропилкремнезёмов), локализованными в диффузной состав-

ляющей внутрипоровых двойных электрических слоев (ДЭС). Концентрация противоионов определяется плотностью заряда (η , Кл $\cdot\text{м}^{-2}$), с одной стороны, и концентрацией внешнего раствора (C , моль $\cdot\text{м}^{-3}$), с другой. В исследованном диапазоне концентраций толщина диффузной составляющей ДЭС равна 9–30 нм. Следовательно, в большинстве пор перекрытие не происходит. Для нанопористых кремнезёмов, в которых диффузные составляющие внутрипоровых ДЭС не перекрываются, некоторый вклад в электропроводность твердой фазы ($\bar{\kappa}$, Ом $^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) вносит и неионообменно сорбированный электролит.

Для 1,1-зарядного электролита плотность избыточного заряда противоионов ($\eta_{изб}$) в ДЭС рассчитывают из скачка потенциала (φ , В) на границе раздела плотной и диффузной составляющих ДЭС. Поверхность аминпропилкремнезёмов заряжена положительно вследствие протонирования $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ групп. В области высокой плотности заряда (η_n , Кл $\cdot\text{м}^{-2}$, где индекс n отвечает противоионам) и в случае положительно заряженной поверхности, несущей аминпропильные группы, выражение для скачка потенциала имеет вид [14, 15]:

$$\varphi \approx \frac{RT}{F} (2 \ln \eta_n - 2 \ln A - \ln C_n), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; F – постоянная Фарадея, $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A = (2\epsilon\epsilon_0 RT)^{0,5} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot (\text{моль} \cdot \text{м})^{-0,5}$ при $T = 298 \text{ К}$; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-2}$; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; C_n – концентрация противоионов во внешнем растворе, моль $\cdot\text{м}^{-3}$. Следует отметить, что выражение (2) справедливо именно для 1,1-зарядного электролита.

Избыточная плотность заряда противоионов ($\eta_{изб,n}$) дается выражением

$$\eta_{изб,n} = AC_n^{0,5} \left(e^{\frac{0,5F\varphi}{RT}} - 1 \right). \quad (3)$$

Подставляя (2) в формулу (3), получаем

$$\eta_{изб,n} = AC_n^{0,5} \left(e^{0,5 \ln \frac{\eta_n^2}{A^2 C_n}} - 1 \right). \quad (4)$$

Учитывая, что $e^{0,5 \ln (\eta_n^2 / A^2 C_n)} = \frac{\eta_n}{AC_n^{0,5}}$,

$$\eta_{изб,n} = \eta_n - AC_n^{0,5}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что при $\eta_n \gg AC_n^{0,5}$ $\eta_{изб,n} \approx \eta_n$. Таким образом, плотность избыточного заряда соответствует величине η_n , определяемой формулой

$$\eta_n = \frac{F\alpha\bar{X}}{S}, \quad (6)$$

где S – удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$; \bar{X} – концентрация фиксированных групп в единице объема органокремнезема, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$; α – степень ионизации или протонирования.

Избыточная концентрация противоионов $C_{изб,n}$ [15] равна

$$C_{изб,n} = \frac{\eta_{изб,n}S}{PF} = \frac{\eta_n S}{PF}, \quad (7)$$

где P – пористость (отношение разности истинной и кажущейся плотностей к истинной плотности твердой фазы).

Электропроводность твердой фазы определяется электропроводностью диффузной составляющей внутрипорового ДЭС, а также внутрипоровым раствором, находящимся вне ДЭС [15], концентрация которого отвечает содержанию электролита во внешнем растворе. Для 1,1-зарядного электролита электропроводность сорбента выражается следующим образом:

$$\bar{\kappa} = F \left[\left(\frac{\alpha\bar{X}}{P} + C_n \right) \mu_{n,ДЭС} + C_n \mu_{n,p} + C_{\kappa} \mu_{\kappa,p} \right], \quad (8)$$

где μ – подвижность ионов, $\text{м}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$; индекс κ соответствует коионам (Cl^- – для образца 1 и H^+ – для образцов 2–4), а p – раствору; коэффициент γ определяет вклад противоионов диффузной составляющей ДЭС в общую электропроводность твердой фазы (сумма вкладов противоионов ДЭС и ионов внутрипорового раствора равна 1).

Поскольку скачок потенциала на границе раздела плотной и диффузной составляющих ДЭС достигает 0,01–0,1 В, коионы в ДЭС отсутствуют. На это указывает отрицательная величина избыточной плотности заряда коионов, рассчитываемая как

$$\eta_{изб} = AC_n^{0,5} \left(e^{\frac{F\phi}{2RT}} - 1 \right). \quad (9)$$

Из (8) следует, что при постоянной концентрации раствора электролита электропроводность твердой фазы возрастает с увеличением концентрации функциональных групп (рис. 5) в том случае, если степени их ионизации (протонирования) примерно одинаковы. Как показывают

экспериментальные результаты, степени протонирования органокремнеземов при одном и том же значении рН практически не отличаются (рис. 1), а зависимости $\bar{\kappa} - \alpha\bar{X}$ имеют прямолинейный характер (рис. 6).

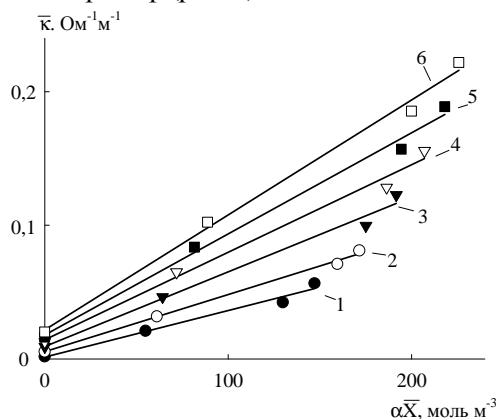


Рис. 6. Зависимость электропроводности органокремнеземов от параметра $\alpha\bar{X}$. Концентрация соляной кислоты 0,1 (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 0,9 (5) и 1,1 $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ (6)

Электропроводность исходного кремнезема, соответствующая отрезку, отсекаемому на оси ординат, обусловлена, в основном, раствором, находящимся в порах (степень ионизации силанольных групп равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$). Об этом свидетельствует некоторое смещение зависимостей $\bar{\kappa} - \bar{X}$ ($\bar{\kappa} - \alpha\bar{X}$) в область более высоких значений $\bar{\kappa}$ с возрастанием концентрации (электропроводности) равновесного раствора. Угол наклона прямых $\bar{\kappa} - \bar{X}$ ($\bar{\kappa} - \alpha\bar{X}$) увеличивается с ростом концентрации раствора, что, несомненно, связано с увеличением содержания аминопропильных групп в единице объема органокремнезема. Так, например, для органокремнезема 4 при увеличении концентрации раствора соляной кислоты от 0,1 до 1,1 $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ степень протонирования аминопропильных групп возрастает на 37%. Логично предположить, что подвижность противоионов Cl^- в диффузных составляющих ДЭС не зависит от концентрации аминопропильных групп. Действительно, в области изученных концентраций толщина ДЭС значительно превышает толщину слоя связанной воды ($\sim 1,5$ нм [16]), локализованной на поверхности. Известно, что подвижность ионов в такой воде значительно ниже, чем в свободном растворе. Следует также отметить, что при одинаковых условиях измерений вклады ионов ДЭС и раствора вне ДЭС в общую электропроводность не изменяются (параметры уравнения (8) γ и $1-\gamma$

соответственно), что и обуславливает прямую пропорциональную зависимость электропроводности от концентрации функциональных групп.

Линейность зависимостей $\bar{\kappa} - \bar{X}$ позволяет использовать их в качестве "калибровочных кривых" для определения (путем интерполяции) содержания функциональных групп, иммобилизованных на поверхности кремнезема. При концентрации электролита $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ отклонения от линейности стоит ожидать при $\eta_n < 10 \text{ АС}_n^{0,5}$, то есть при $\eta_n \approx 0,006 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$. Тем не менее, протяженность участка отклонения от линейности незначительна, что, очевидно, и определяет удовлетворительную аппроксимацию зависимости $\bar{\kappa} - \bar{X}$ линейным полиномом. Для органокремнезёмов с удельной поверхностью $10^8 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$ минимальная концентрация аминопропильных групп, которую можно определить, составляет $\sim 6 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Использование растворов соляной кислоты более низкой концентрации, чем $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, нежелательно, поскольку при этом снижается степень протонирования аминогрупп, а, следовательно, уменьшается плотность заряда, и реализуется возможность нахождения коионов в диффузной составляющей ДЭС. При этом следует ожидать отклонения зависимости $\bar{\kappa} - \bar{X}$ от линейности.

Из (8) следует также, что при условии $\alpha \bar{X} / P \gg C_n$, которое выполняется для органокремнезёмов в исследованном интервале концентраций, электропроводность твердой фазы определяется содержанием иммобилизованных протонированных аминопропильных групп. Поэтому при определении содержания функциональных групп исследуемого органокремнезема по электропроводности основным требованием является сопоставимость его пористости с пористостью материала-эталона. Концентрация раствора, обеспечивающего ионизацию (протонирование) функциональных групп, должна быть, по крайней мере, на порядок ниже их ориентировочного содержания в органокремнеземе. Поскольку логарифм степени ионизации практически пропорционален рН в исследуемом диапазоне концентраций (рис. 1), где активность H^+ в первом приближении соответствует концентрации электролита (иными словами, величина $\alpha \bar{X}$ пропорциональна концентрации электролита), следует ожидать линейность зависимости $\lg \bar{\kappa} - \lg C$, что и наблюдается реально (рис. 7).

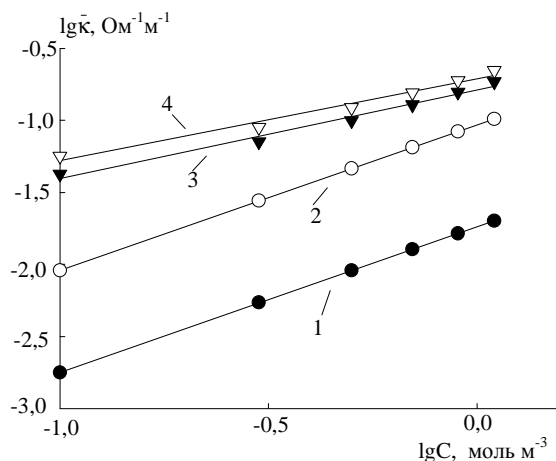


Рис. 7. Логарифмическая зависимость электропроводности органокремнезёмов 1–4 от концентрации равновесного раствора электролита

Так как зависимости $\alpha - \text{pH}$ (рис. 1) для изученных органокремнезёмов идентичны, возрастание угла наклона прямых к оси абсцисс связано, по-видимому, с увеличением общего содержания аминопропильных групп. Наименьший угол наклона найден для исходного кремнезема, электропроводность которого определяется внутривещным раствором, находящимся вне ДЭС. Смещение прямых в область больших значений $\bar{\kappa}$ связано, вероятно, с уменьшением размера пор при химическом модифицировании поверхности кремнезема аминопропильными группами (таблица).

ВЫВОДЫ

Аминопропилкремнезёмы с заданным химическим составом поверхностного слоя синтезированы и исследованы методом импедансной спектроскопии.

Обнаружено, что зависимость электропроводности органокремнезёмов от поверхностной концентрации аминопропильных групп имеет линейный характер.

Продемонстрировано, что электропроводность аминопропилкремнезёмов обусловлена противоионами диффузной составляющей двойного электрического слоя, а также противоионами и коионами, находящимися вне его.

Найдены условия, при которых метод импедансной спектроскопии может быть применен для диагностики поверхности аминопропилкремнезёмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 1, 2. – 1127 с.
2. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification on the silica surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – Москва: Высшая школа, 1986. – 360 с.
4. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 261 с.
5. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // Talanta. – 2004. – V. 62. – P. 1005–1028.
6. Belyakova L.A. Chemical aspects of the formation of high-hydrophobic organosilicas // Ads. Sci. Technol. – 1996. – V. 14, N 5. – P. 287–294.
7. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 294. – P. 11–20.
8. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. – Новосибирск: Наука, 1972. – 200 с.
9. Schindler P., Kamber H.R. Die acidität von silanolgruppen. Vorläufige mitteilung // Helv. Chim. Acta. – 1968. – V. 51. – P. 1781–1786.
10. Белякова Л.А., Ильин В.Г. Ионнообменные свойства кристаллических поликремневых кислот // Теорет. эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, №3. – С. 337–341.
11. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. – Москва-Ленинград: Химия, 1964. – 179 с.
12. Дзязько Ю.С., Белякова Л.А. Влияние строения поверхности кремнеземных адсорбентов на их электропроводящие свойства // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 230–237.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – Москва: Высшая школа, 1983. – 400 с.
14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1974. – 352 с.
15. 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.
16. Королев В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 79–85.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Діагностика поверхні функціональних органокремнеземів методом імпедансної спектроскопії

Ю.С. Дзязько, Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна*

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна*

З використанням імпедансного методу досліджено системи, що включають органокремнеземи з різним вмістом амінопропільних радикалів та розчин 1,1-зарядного електроліту, який зумовлює протонування поверхневих функціональних груп. Знайдено умови, за яких електропровідність органокремнеземів пропорційна концентрації іммобілізованих амінопропільних груп, а електропровідні властивості органокремнеземів зумовлені надлишковою концентрацією протіонів у дифузійній складовій внутрішньопорового подвійного електричного шару та вмістом електроліту у зовнішньому розчині. Обґрунтовано можливість застосування імпедансного методу для експрес-діагностики органокремнеземів.

Diagnostics of Functional Organosilicas Surface by Impedance Spectroscopy

Yu.S. Dzyazko, L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine*

The systems including organosilicas with various content of aminopropyl groups and also 1,1-electrolyte, which is responsible for protonation of surface functional groups, were investigated by impedance spectroscopy. The conditions, at which electrical conductivity of the organosilicas is proportional to concentration of immobilized functional groups, have been found. Conductive properties of the organosilicas are determined by excess of counter-ions concentration in the diffusion constituent of intraporous double electric layer and by the electrolyte content in outer solution. A practical implementation of impedance spectroscopy for express-diagnostics of organosilicas has been proved.