

УДК 544.018.2:544.472.3

ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ БЕНТОНІТ–ВОДА

К. Журавльова, Є. Коханенко, К. Першина

*Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського,
пр. Вернадського, 4, 95007 Сімферополь, Україна,
e-mail: katezhuravlyova@gmail.com*

Виявлено роль поверхні алюмосилікатів у збільшенні рухливості протона щодо води. Експериментально виявлено ефект збільшення провідності води в суспензіях природних і модифікованих бентонітів. Зафіксовано можливість впливу суспензій на електродні реакції.

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

Сучасні уявлення про механізм провідності ґрунтуються на розгляді процесів, що відбуваються в об'ємі, призводять до жорсткого просторового розподілу зарядів та усувають ефекти, пов'язані з формуванням і руйнуванням дебаєвської атмосфери іонів. Останнім часом особливу увагу приділяють вивченню ефектів утворення додаткової фази алюмосилікатів у воді [1], які значно впливають на формування високої провідності в електрохімічних системах. Механізм цього явища досі є предметом дискусій про природу протонної провідності, хоча тверді електроліти, у тому числі й алюмосилікати, які належать до класу протонних провідників, досить докладно вивчені.

У таких електролітах протони рухаються по сітці водневих зв'язків [2]. Вони є псевдотвердими електролітами. Тому незалежно від того, чи відбувається процес дифузії по зернах (межах поділу), чи за їхніми межами, параметри процесу та швидкість дифузії протона повинні бути подібні до відповідних показників у водних розчинах [3]. Суттєво і те, що протонні провідники мають змішану іонно-електронну (електронно-діркову) провідність. Взаємодія води з іонообмінниками шаруватої структури прискорює процес утворення поверхневого заряду на частинках іонообмінника. По-перше, цьому сприяє межа поділу фаз, на якій є дисоційовані носії заряду, по-друге, іоніти вбирають у себе продукти відновно-окисних реакцій, що відбуваються у воді, шляхом іонного обміну. Доцільне дослідження цих процесів для їхньої інтенсифікації. Вивчення чинників, що впливають на механізм іонного транспортування, і накопичення нових експериментальних даних є актуальними і затребуваними дослідженнями.

Наша мета – вивчення умов, що впливають на рухливість іонів водню та гідроксил-іона у водних суспензіях природного і модифікованого фосфат-іонами бентоніту.

Як основний компонент дослідження використовували матеріал Дашуківського родовища (Україна): глина бентонітова C_4T_2K , ГОСТ 28177-89, розмір часток – до 100 мкм. Модифікацію бентоніту проводили фосфорною кислотою до досягнення рН ≈ 3 . З бентоніту готували водні суспензії з ваговим вмістом дисперсної фази 0,5 %.

Числа перенесення визначали модифікованим методом Гітторфа на комірці, в якій як мембрану і центральний відсік використовували досліджуваний бентоніт для збереження сталої концентрації йонів. Устаткування складалося з термостатованої U-подібної трубки діаметром 1 см, у яку було поміщено 2 г бентоніту. У дослідях використано платинові електроди. Площа видимої поверхні платинових електродів становила 0,812 см². Вимірювання проводили із застосуванням потенціостата ПИ-50-1.1 у гальваностатичному режимі. Потенціал задавали за допомогою програматора ПР-8. Потенціал катода був не більшим 0,4 В щодо нормального водневого електрода. Для контролю кількості електрики в ланцюг послідовно до електродів підключали міліамперметр. Досліди проведено за температури 20±2 °С.

Вміст розчиненого кисню визначали титриметричним методом Вінклера з використанням мікробюретки. Похибка методу – не більше ±1 %. Відбір проб проводили кожні 2 хв.

Швидкість утворення кисню визначали за формулою

$$V = ([O_2]_{\text{поч.}} - [O_2]_t) / \Delta t,$$

де Δt – час від початку електролізу.

Значення рН католіту і аноліту вимірювали на іонометрі И-160.1 МП, оснащеному стандартними скляним та хлоросрібним електродами.

Розмір елементарних структурних одиниць дисперсної фази розраховували з використанням седиментаційного аналізу на торсійних вагах. Розрахунок розміру часток виконували за рівнянням

$$r = \sqrt{KH/\tau},$$

де $K = 9\eta/2g(\rho - \rho_0)$ – стала, що залежить від властивостей частки і дисперсійного середовища; r – радіус частки; H – висота стовпа суспензії; τ – час; η – в'язкість дисперсійного середовища; ρ та ρ_0 – густина води і часток бентоніту ($\rho_{\text{вихідний}} = 0,789$ г/см³; $\rho_{\text{фосфатований}} = 0,978$ г/см³).

Експериментально виявлено значну відмінність у рухливості протонів і гідроксил-іонів у ланцюзі з платиновими електродами. Порівняльний аналіз кінетичних і концентраційних залежностей (рис. 1–3) підтверджує, що протони і гідроксил-іони мають різний механізм руху в суспензіях різних бентонітів. На платинових електродах у суспензії модифікованого фосфат-іонами зразка простежується дифузія протона і трансляція гідроксил-іона (див. рис. 1, а, б). У природному бентоніті рух протона та гідроксил-іона лімітований дифузією (рис. 2, а, б). Значення рН модифікованого зразка – 3, тому в ньому є значна кількість вільних протонів, що і зменшує швидкість руху та ефективне число його перенесення завдяки катодфоретичним ефектам за участю поверхневих зарядів елементарних частинок суспензії.

Збільшення кількості однойменно заряджених часток можливе в разі зменшення їхніх розмірів, що й спостерігають у розчинах модифікованого бентоніту (див. рис. 3). У природному зразку частки крупніші, тому й вплив поверхневого заряду менший (див. рис. 3). Підвищення концентрації протонів у приелектродному шарі може стати результатом формування складних подвійних електричних шарів з участю води, унаслідок чого можлива поява окиснювачів у катодному просторі [4, 5]. У цьому випадку можливе підвищення концентрації кисню щодо початкової. Більша густина суспензій сприятиме цьому. Додаткове розчинення кисню з повітря неможливе завдяки термодинамічним умовам (максимальна концентрація кисню у дистильованій воді – 2,25 мг/л при 20 °С). З підвищенням густини вона знижується за експоненціальним законом.

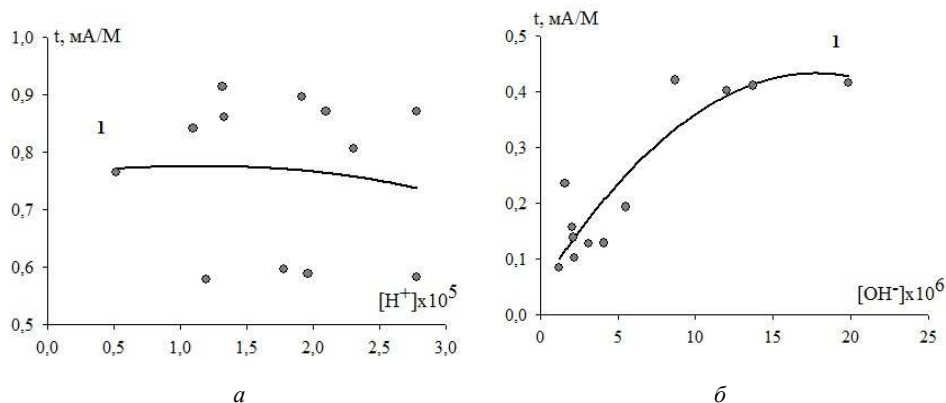


Рис. 1. Залежність чисел перенесення протона від концентрації протона в суспензії природного бентоніту (а) та суспензії модифікованого фосфат-іонами (б) на платинових електродах

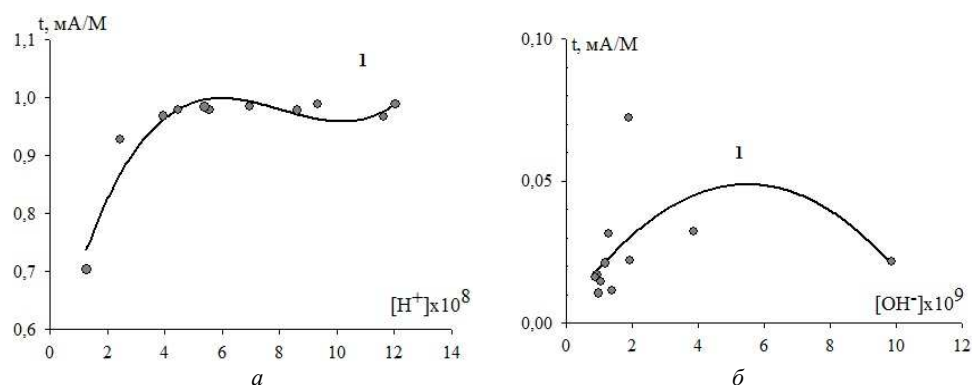


Рис. 2. Залежність чисел перенесення гідроксил-іона від концентрації гідроксил-іона в суспензії природного бентоніту (а) та суспензії модифікованого фосфат-іонами (б) на платинових електродах

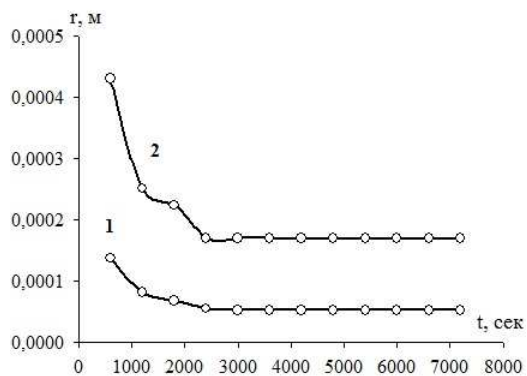


Рис. 3. Залежність радіусів часток природного і модифікованого фосфат-іонами бентонітів від часу їхнього осідання: 1 – частки природного бентоніту; 2 – частки модифікованого фосфат-іонами бентоніту

Виконаний хімічний контроль розчиненого в системі кисню підтвердив це припущення. Накопичення кисню в катодному й анодному просторі засвідчило наявність каталітичної дії платинових електродів на катодний і анодний процес, причому в разі природного бентоніту (у лужному середовищі) він виявлявся сильніше. У зразку після фосфатування каталітичні ефекти виражені менше. Значна каталітична дія бентоніту в лужному середовищі підтверджує наявність у системі компонента, який дуже швидко утворює кисень. Така поведінка притаманна пероксиду водню, розпад якого каталізують ОН⁻-іони. У кислому середовищі пероксид водню стабілізується, що знижує й концентрацію кисню. Визначення концентрацій кисню після електролізу в катодному і анодному просторі підтверджує це припущення (див. таблицю).

Концентрація кисню після електролізу в суспензіях бентонітів

Зразок	Початкова [O ₂], мг/л у воді	[O ₂] _к , мг/л	Δ[O ₂] _к , мг/л	Ступінь збільшення [O ₂] на катоді, %	[O ₂] _а , мг/л	Δ[O ₂] _а , мг/л	Ступінь збільшення [O ₂] на аноді, %
Природний бентоніт	2, 23	4,2	1,95	87,4	3,5	1,09	48,4
Модифікований бентоніт	2,25	3,5	1,35	55,6	3,21	0,95	42,7

Отже, експериментально виявлено ефект збільшення провідності в суспензіях природних і модифікованих бентонітів щодо води. Зафіксовано можливість впливу суспензій на електродні реакції. Протонування поверхні бентоніту призводить до зменшення розмірів часток і створює перешкоду в трансляції протона. Унаслідок формування складного подвійного електричного шару на платиновому електроді за участю води стає можливою каталітична генерація кисню на катоді.

1. Kumar B., Rodrigues S.J., Scanlon L.G. Ionic Conductivity of Polymer-Ceramic Composites // J. Electrochem. 2001. Vol. 148. N 10. P. A1191–A1195.
2. 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. Vol. 13. N 1. P. 81–85.
3. Гуссейнов Р.М., Кукоз Ф.И. Электронные процессы в твердых электролитах. Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1986.
4. Skúlason E., Karlberg G.S., Rossmesl J. et al. Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 3241–3250.
5. Pershina K.D., Karpushin N.A., Kazdubin K.A. Aluminosilicate Conductivity at the Presence of Water // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 46. N 4. P. 339–347.

FACTORS AFFECTING THE CONDUCTIVITY IN THE CLAY–WATER SYSTEM

K. Zhuravlyova, E. Kokhanenko, K. Pershina

*Taurida National V.I. Vernadsky University,
Acad. Vernadsky Ave., 4, 95007 Simferopol, Ukraine,
e-mail: katezhuravlyova@gmail.com*

The role of aluminosilicate in the increased mobility of the proton against water was determined. The effect of increasing of the conductivity of water in suspensions of natural and modified bentonites was experimentally observed. The formation of a suspension electrode was detected.

Key words: aluminum silicate, suspension, proton conductivity, red-ox processes.

ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ БЕНТОНІТ–ВОДА

К. Журавльова, Є. Коханенко, К. Першина

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, 95007 Симферополь, Украина,
e-mail: katezhuravlyova@gmail.com*

Установлено роль поверхности алюмосиликатов в увеличении подвижности протона относительно воды. Экспериментально обнаружено эффект увеличения проводимости воды в суспензиях природных и модифицированных бентонитов. Зафиксировано возможность влияния суспензий на электродные реакции.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011

Прийнята до друку 21.12.2011