

Е.Д. ПЕРШИНА, канд. хим. наук, *Е.В. КОХАНЕНКО*,
В.В. КОХАНЕНКО, *О.С. КЛЯШТОРНАЯ*, Таврический Нац. Ун-т
им. В.И. Вернадского МОН Украины
К.А. КАЗДОБИН, докт. хим. наук,
А.И. ГЕРАСИМЧУК, канд. хим. наук,
Л.Н. МАСЛЮК, ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины

РЕДОКС-РЕАКЦИИ НА ГИДРАТИРОВАННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Виходячи з гетерогенної будови води та хемосорбції кисню на поверхні природних та модифікованих алюмосилікатів, показана можливість перебігу реакцій окислення органічних сполук у воді за рахунок фото- та механохімічних чинників.

Coming from heterogeneous water structure and oxygen chemisorption on the surface of natural and modified aluminosilicates the possibility of reactions aimed on the oxidation of organic pollutants and caused by photo- and mechanochemical forces is shown.

Вода, насыщенная кислородом, в контакте с минералами служит реакционной средой для редокс-превращений в природных условиях. Поэтому механизм проводимости и переноса заряда в гидратированных слоях поверхностных наноструктур с размерами полостей от 20 до 100 нм, содержащих кислород, являются предметом научного и практического интереса. Цель настоящего исследования – изучение механизмов редокс-процессов образования активных окислителей и разработка научных подходов к интенсификации самоочищения природных водоемов [1].

Методом спектроскопии импеданса изучено электрохимическое поведение системы вода – природный и модифицированный алюмосиликат – кислород. Исследованы глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89 (Дашуковка, Украина) и модифицированный фосфат-ионами образец этой глины [2].

Для приготовления систем использовали дистиллированную воду. 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 программой Autolab 4.7 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с обра-

боткой в пакете Zview 2.0. Проводимость растворов и образцов материалов и механизмов электродных реакций определяли по спектрам импеданса путем построения модельных эквивалентных схем. Расчет квантово-механических параметров проводился с помощью программ MM+, AMBER, PM3 и ZINDO1 с интерфейсом интегрированного пакета HyperChem 8.0 в сети Grid НАН Украины. Все опыты проведены при 20 ± 2 °С. Рассмотрена электропроводность и кислотно-основные свойства жидкой воды на основании данных о ее кластерном строении. Экспериментально исследована проводимость дистиллированной воды и разбавленного электролита в присутствии и отсутствии растворенного кислорода (рис. 1, таблица 1).

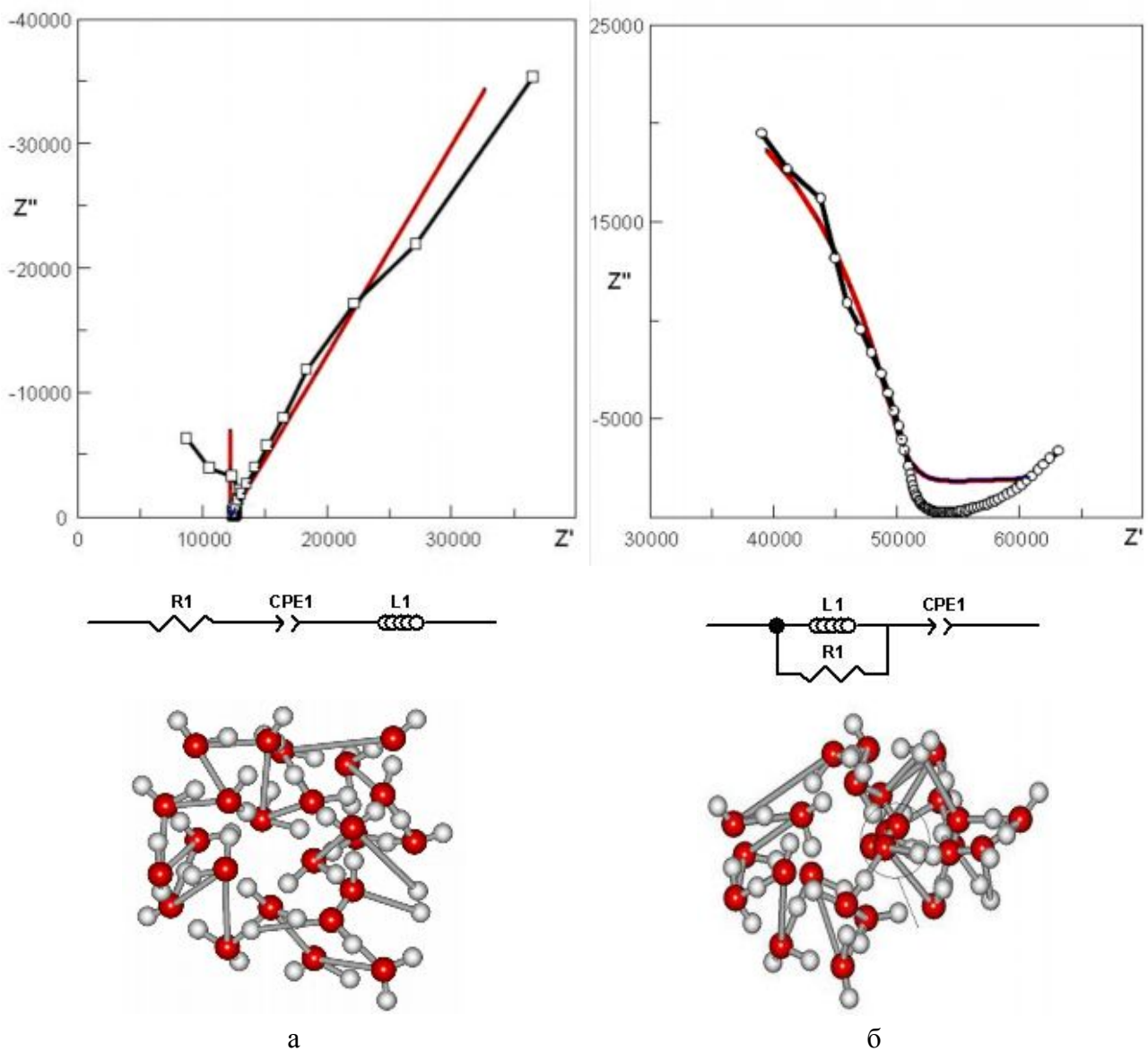


Рис. 1. Спектры импеданса, эквивалентные схемы и предполагаемое строение кластеров воды (24 структурных единицы) для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (а) и насыщенной кислородом (б)

Таблица 1

Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислорода (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр	1	2
L, Hn	-15.6E-4	-1.13E6
R, Ohm	122.0E2	-7.2E4
CPE-T, F	116E-6	115E-7
CPE-P, F	64.6E-2	3.0E-3

Предложено объяснение различий в проводимости воды и концентрированных растворов электролитов, основанное на супрамолекулярной модели структуры воды. В воде она реализуется в результате движения протонов в молекулярных кластерах H_2O , а условия изменения этой структуры возникают при воздействии электромагнитного поля и наличии границы раздела фаз (вода – кислород и вода – наноккомпозит), вызывающих асимметрию водородных связей за счет формирования дефектов супрамолекулярной структуры. Наличие таких дефектов определяет соотношение распределенных емкости и индуктивности системы от длины молекулярных цепочек (элементарных звеньев структуры), и способствует формированию активных форм кислорода непосредственно в кластерах. Экспериментально показано, что насыщение воды кислородом увеличивает проводимость в 3 раза, изменяет вид спектра импеданса и связано с изменением структуры ДЭС на границе электрод – вода [3].

Расчет конфигураций кластеров воды показал, что возможно образование фуллереноподобных структур, содержащих от 2 до 59 формульных единиц [4], а наиболее вероятной является структура 24 (H_2O), рис. 1 а, что по размерам совпадает с определенным экспериментально ≈ 40 нм [5, 6].

Согласно [5, 6], доля связанной в кластеры воды при 20 °С составляет до 30 %, поэтому их вклад в проводимость является значительным. При моделировании кластера, содержащего молекулу кислорода (рис. 1 б) установлено, что его структура уплощается, общий дипольный момент уменьшается с 11.823 ($24H_2O$) до 8.827 Д ($24H_2O+O_2$), а в центре кластера наблюдается зарождение молекулы пероксида водорода. Суммарный дипольный момент уменьшается на 2,996 Д, что несколько превышает дипольный момент молекулы пероксида водорода, и говорит о достаточно сильной поляризации противоположной направленности. При этом молекула кислорода имеет нулевой дипольный момент. Такие значения дипольного момента указывают на то,

что каждый атом кислорода, попадая внутрь кластера, в среднем поляризуется на 1,5 Д. Согласно [4], такое образование при механическом воздействии должно генерировать H_2O_2 , что было доказано последующими потенциометрическими и вольтамперными измерениями [4, 8]. Получены экспериментальные доказательства возможности механохимической активации окислителей в природных водах в чистой воде [4] и высокоэнергетических потоках [7], и в присутствии минералов [8].

Для выяснения природы редокс – процессов, а также фотохимической и каталитической активности суспензий модифицированных алюмосиликатов, имеющих наноканальное слоистое строение, сняты спектры импеданса природных и модифицированных минералов, а также их суспензий в воде (рис. 2, 3, табл. 2, 3).

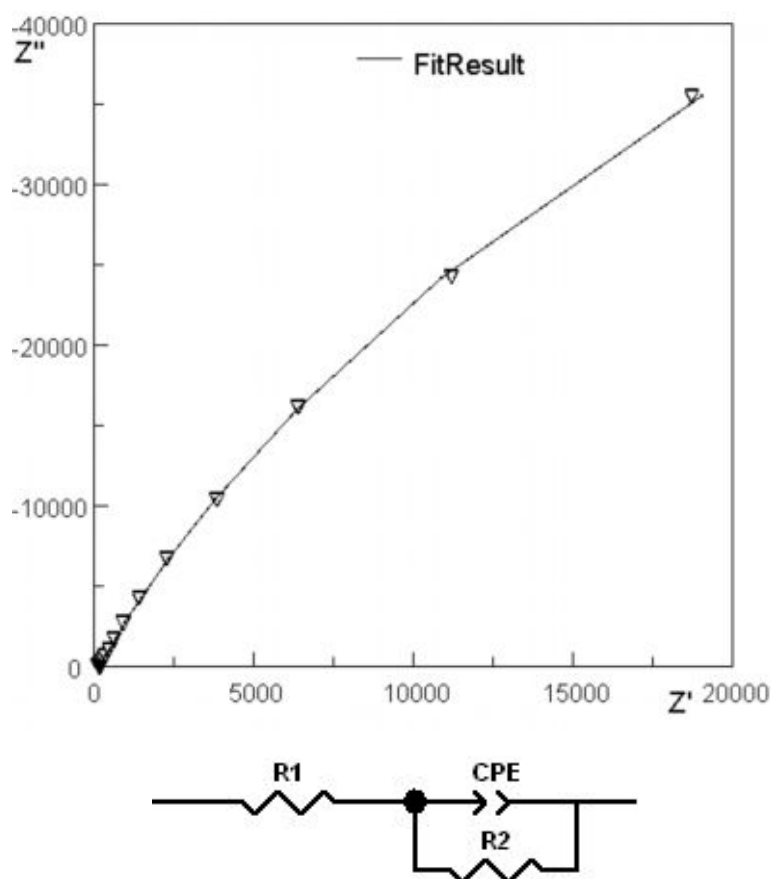


Рис. 2. Спектр импеданса (а) и эквивалентная схема (б) для суспензии природного бентонита

Показано, что при модифицировании природных алюмосиликатов значительно увеличивается их протонная проводимость. Вода и кислород, со-

держатся в слоистых каналах материала, являются основным источником протонов в исследуемых объектах.

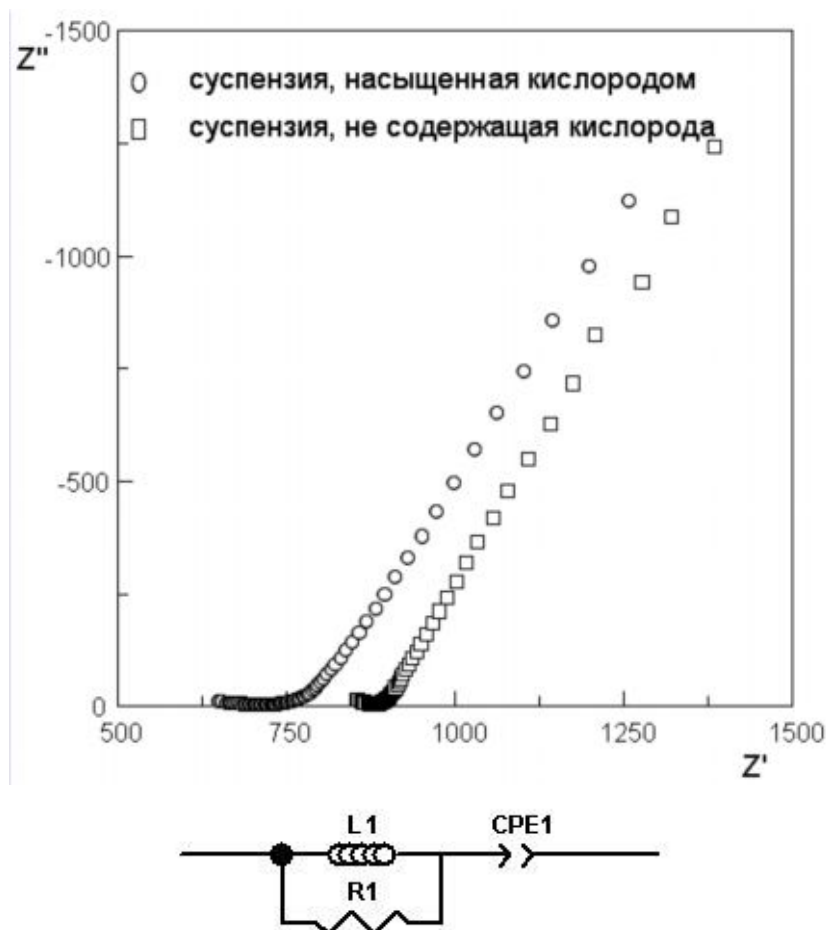


Рис. 3. Спектры импеданса и эквивалентная схема для суспензии фосфатированного бентонита

Таблица 2

Параметры эквивалентной схемы для суспензии природного бентонита

Параметр	Значение
R1, Ohm	1.89E+02
R2, Ohm	1.87E+05
CPE-T, F	1.64E-04
CPE-P, F	8.21E-01

Моделирование эквивалентных электрических схем исследуемых систем, позволило предсказывать их активность в редокс – процессах. Обнаружено, что характерным элементом для них в приложении к природным объектам является наличие элемента индуктивности.

Таблица 3

Параметры эквивалентных схем для суспензии фосфатированного бентонита, не содержащего кислорода (1) и насыщенного кислородом (2)

Параметр	1	2
L, Hn	-1170	-1100
R, Ohm	-34.7E2	-31.5E2
CPE-T	223E-6	244E-6
CPE-P	28.9E-4	56.5E-4

Она максимальна для чистой воды. В системах суспензия минерала – вода она тем больше, чем выше окисляющая способность систем.

На основании исследований предлагается обобщенная схема вкладов механо- электро- и фотоэлектрохимических процессов в конкретных условиях самоочищения водоема. Поскольку природные, и в большей мере – модифицированные, алюмосиликаты являются катализаторами электрохимических процессов самоочищения воды в присутствии кислорода, разработаны полупромышленные методы модификации материалов, позволяющие значительно повысить эффективность их действия.

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита испытана на примере очистки модельных растворов ряда органических загрязнителей воды: красителя малахитового зеленого – (редокс красителя), мочевины, фенолов [8].

Пример очистки воды от мочевины приведен на рис. 4.

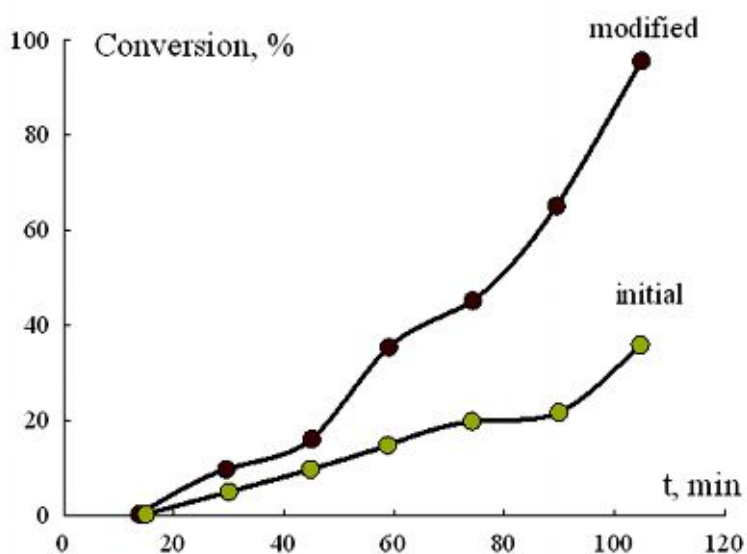


Рис. 4. Степень деградации мочевины в природной воде на исходном и модифицированном минерале: С = 40 мг/л.

Видно, что модифицирование материала, сводящееся к формированию ионного канала с высокой протонной проводимостью, позволяет резко повысить его активность в редокс-реакциях.

Получены положительные результаты по очистке малых природных бассейнов.

Список литературы: 1. *Gh. Dusa Ed. Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings / Ed. Gh. Dusa.* – Cishinau. – 2006. – 792 p. 2. Пат. 84334 Україна, МПК С12Н 1/02. Спосіб обробки харчових матеріалів / *Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карпушин М.*; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 3. Першина Е.Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / *Е.Д. Першина, К.А. Каздобин* // *Химия и технология воды.* – 2008. – № 6. – С. 627 – 642. 4. *Домрачев Г.А.* Роль нейтральных дефектов в структуре жидкой воды / [*Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.А. Домрачева и др.*] // *Ж. Структ. Хим.,* 2004. – № 4. – С. 670 – 677. 5. Сыроешкин А.В. Вода как гетерогенная структура / [*А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук и др.*] // *Исследовано в России.* – 2006. – С. 843 – 854. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>. 6. *Goncharuk V.V.* Clusters and gigantic heterophase water clusters / [*V.V. Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Syroyeshkin, V.V. Malyarenko*] // *JWCT.* – 2007. – № 29. – Р. 3 – 17. 7. *Волков В.И.* Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках / [*В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков и др.*] // *Известия АлтГУ.* – 2007. – № 3 (55). – С. 63 – 71. 8. *Kazdobin K.A.* Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects / [*К.А. Kazdobin, К.Д. Pershina, Е.В. Kokhanenko, V.Yu. Duma*] // *JWCT.* – 2009. – № 3. – Р. 337 – 349. 8. *Першина Е.Д.* Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / *Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин* // *Укр. Хим. Ж.* – 2006. – № 7. – С. 33 – 37.

Поступила в редколлегию 20.07.10

УДК 621.35

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОЛАМИНАТОВ: ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наведено підходи до наноструктурування систем шляхом об'єднання принципів "зверху – вниз" і "знизу – вверх" із застосуванням електрохімічних методів. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок селективного розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено параметри апроксимації.