

УДК 541.183:539.192

Механизмы ионного обмена на поверхности кремнезема: квантовохимическое рассмотрение

А. Г. Гребенюк, Ю. И. Горлов, А. А. Чуйко

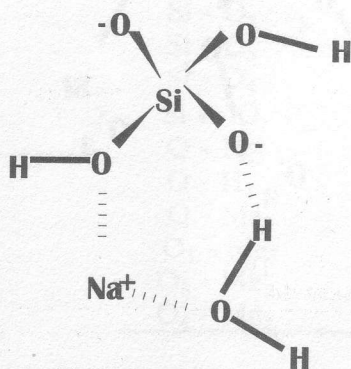
Институт химии поверхности НАН Украины
Украина, 259039, Киев, проспект Науки, 31

С целью проверки существующих представлений о механизме ионного обмена на поверхности кремнезема изучены квантовомеханические (в рамках неэмпирического (ОСТ-3Г) и полуэмпирического (МПДП) подходов) модели активных центров. При адсорбции ионов щелочных металлов (в качестве примера взяты ионы Li и Na) предполагался преимущественный обмен протонов молекул воды, координированных к атомам кремния, несущим группы SiOH. Полученные результаты позволяют корректно объяснить ряды сродства ионов щелочных металлов к поверхности кремнезема и влияние сорбированных ионов на его кислотно-основные свойства.

Растущие потребности науки и технологии в высокоселективных ионообменных материалах, обладающих высокой термической и радиационно-химической стойкостью, стимулировали обширные исследования сорбции ионов щелочных металлов дисперсными кремнеземами [1]. Накоплены также многочисленные данные о каталитической активности кремнезема, модифицированного ионами Li^+ , Na^+ и K^+ [2–7], а также об отравлении кислотно-основных катализаторов ионами щелочных металлов [8, 9]. Несмотря на это, следует отметить противоречивый характер интерпретации экспериментальной информации и отсутствие общепринятых представлений о механизме взаимодействия ионов щелочных металлов с поверхностью дисперсного кремнезема. Большинство исследователей считает, что адсорбция катионов осуществляется путем замещения протонов силанольных групп; этой точки зрения придерживаются и авторы ряда теоретических работ, посвященных квантовохимическому моделированию силикатов натрия [10–14]. Однако имеется ряд экспериментальных результатов, заставляющих сомневаться в корректности такого утверждения. В частности, известно [15], что адсорбция

ионов натрия на силикагеле из 0, 2 М раствора NaOH не изменяет интенсивности полосы поглощения ($\nu = 3750 \text{ см}^{-1}$), соответствующей колебаниям поверхностных силанольных групп. Опираясь на этот факт, авторы пришли к заключению, что протон силанольной группы не является обменным. Результаты изучения отравления алюмосиликатного (5 % Al_2O_3) и цирконо-силикатного (7,5 % ZrO_2) катализаторов с антимолярным раствором NaOH или LiOH [9] привели к аналогичному выводу. ИК-спектры отравленных и исходных образцов совпадали и характеризовались узкой интенсивной полосой при 3740 см^{-1} . Изменения в спектрах, вызванные адсорбцией пиридина, были одинаковыми (характерными для образования водородной связи с молекулой пиридина) в обоих случаях; этот факт указывает на сохранение в общих чертах свойств гидроксильного покрова после адсорбции ионов щелочных металлов на поверхности дисперсного кремнезема [9]. Поэтому можно считать, что на поверхности кремнезема имеются ионообменные центры, более активные, чем силанольные группы; их происхождение естественно связать с прочно сорбированной водой. В пользу этого предположения свиде-

тельствует также кристаллохимическое строение гидратированных силикатов натрия [16], в которых имеются контакты ионов натрия с атомами кислорода групп SiOH, в то время как с группами SiO⁻ ионы Na⁺ связаны посредством молекул воды:



Принимая во внимание негидроксильную природу первичных центров адсорбции малых полярных молекул на поверхности кремнезема [17], участие протонов молекул воды, которые координационно связаны с атомами кремния, несущими силанольные группы, и характеризуются аномально высокой протонодонорной способностью, кажется наиболее вероятным. Так, изоэлектрическая точка поверхности дегидратированного кремнезема соответствует $pH = 2,4$, тогда как для гидратированного кремнезема соответствующая величина равна $pH = 1,8$ [18].

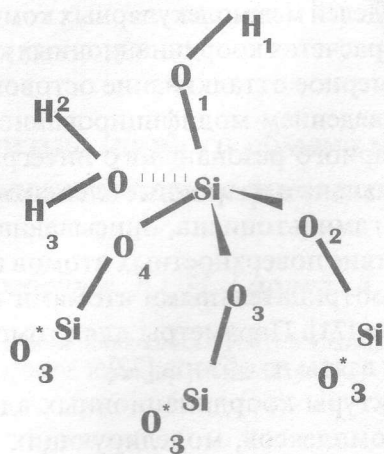
С целью проверки предложенной модели взаимодействия ионов щелочных металлов с поверхностью дисперсного кремнезема мы выполнили квантовохимическое исследование электронной структуры кластеров, моделирующих фрагменты поверхностного слоя SiO₂ с координационно связанными молекулами воды. Расчеты выполнялись в рамках полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО [19], специально параметризованного для надежного воспроизведения геометрии и энергии образования молекул (с полной оптимизацией геометрии). При этом асимметрия зарядового распределения при выделении кластера из кристаллической решетки устранялась путем изменения геометрического положения граничных псевдоатомов кислорода [20].

Метод МПДП в варианте [19] существенно переоценивает взаимное отталкивание атомных остовов, что приводит к дестабили-

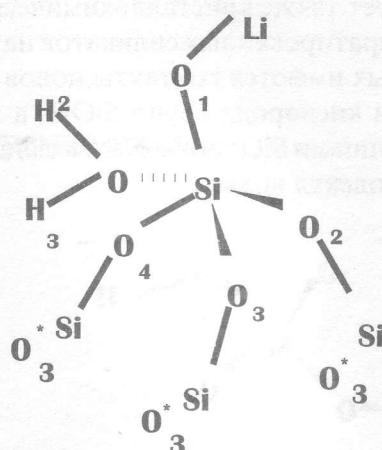
зации моделей межмолекулярных комплексов. В наших расчетах координационных комплексов чрезмерное отталкивание остовов подавлялось введением модифицированного межмолекулярного резонансного интеграла β_{rs} в недиагональные матричные элементы эффективного гамильтониана, описывающего взаимодействие поверхностных атомов кремния с электроотрицательными атомами молекул адсорбата [21]. Параметры для атомов лития и натрия взяты из обзора [22].

Структуры координационных адсорбционных комплексов, моделирующих взаимодействие ионов щелочных металлов с поверхностью дисперсного кремнезема и рассчитанных с полной оптимизацией геометрических параметров, и нумерация атомов изучаемых моделей представлены на рисунке. В рамках неэмпирического метода (с использованием базиса ОСТ-3Г) были исследованы также более простые модели, отвечающие взаимодействию молекул Si(OH)₄ с молекулами LiOH и NaOH.

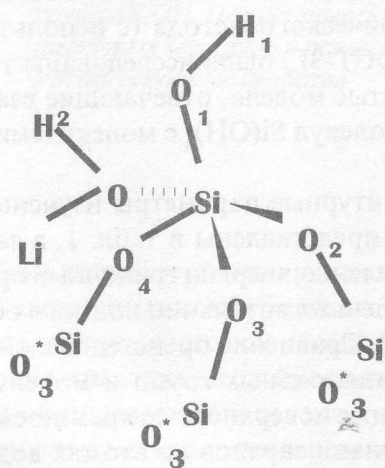
Структурные параметры изученных комплексов представлены в табл. 1, а зарядовое распределение, энергии граничных орбиталей и вычисленные энтальпии ионного обмена — в табл. 2. Сравнение бренстедовской кислотности силанольных групп и молекул воды, связанных с поверхностью кремнезема, на основе величин зарядов на атомах водорода и относительных изменений порядков связей OH при взаимодействии с молекулой-зондом (H₂O) подтверждает предположение о большей подвижности протона координированной молекулы воды: заряд на атоме H₂ ($q_H = +0,224$ а.е., см. табл. 2) превосходит соответствующее значение для атома водорода силанольной группы ($q_H = +0,189$ а.е.). Анализ энергетики взаимодействия молекулы воды с обсуждаемыми протонодонорными центрами также свидетельствует о большей кислотности атома H₂ по сравнению с атомом H₁. Так, присоединение молекулы воды к атому H₂ ($\Delta H = 33,9$ кДж/моль) более экзотермично, чем аналогичный процесс с участием атома H₁ ($\Delta H = -8,4$ кДж/моль). На большую кислотность атома H₂ по сравнению с атомом H₁ указывает также более значительное уменьшение величины индекса Вайберга, характеризующего ковалентную часть связи O—H, при взаимодействии с молекулой воды (для связи O—H₂



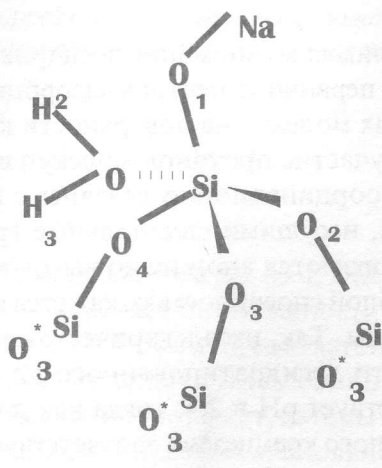
I



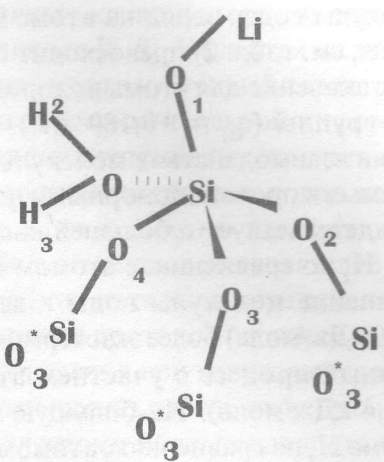
IV



II



V



III

оно изменяется от 0,937 до 0,877, тогда как для связи O_1-H_1 — от 0,946 до 0,907).

Следует отметить, что полная диссоциация связи $O-H$ и образование иона гидроксония не наблюдаются в обоих случаях — это следует из относительно малых значений величин точечных зарядов на протонированном фрагменте (+0,29 а.е. для H_2 и +0,25 а.е. для H_1). Этот факт позволяет считать, что молекулы воды, координационно связанные с поверхностью дисперсного кремнезема, играют главную роль в процессе взаимодействия с ионами щелочных металлов.

Опираясь на анализ величин энтальпии (ΔH) для процессов ионного обмена типа I и типа II

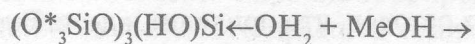


Таблица 1

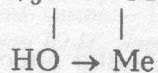
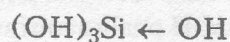
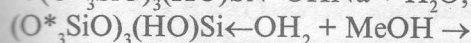
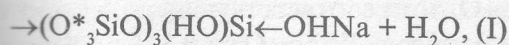
Длины связей l_{AB} (пм) в моделях поверхности SiO_2 , модифицированной LiOH и NaOH (см. рисунок)

A - B	Модель				
	I	II	III	IV	V
$\text{O}_1 - \text{H}_1$	93	93	-	94	-
$\text{O}_1 - \text{Me}_1$	-	-	184	-	218
$\text{Si} - \text{O}_1$	174	181	169	181	167
$\text{Si} - \text{O}_2$	168	168	178	168	175
$\text{Si} - \text{O}_3$	167	177	168	177	169
$\text{Si} - \text{O}_4$	167	176	168	176	168
$\text{Si} \leftarrow \text{O}$	207	185	205	185	206
$\text{O} - \text{H}_2$	95	93	95	93	95
$\text{O} - \text{H}_3$	95	-	94	-	94
$\text{O} - \text{Me}_3$	-	399	-	256	-
$\text{O}_1 - \text{Me}_3$	-	403	-	266	-
$\text{O}_3 - \text{Me}_3$	-	210	-	266	-
$\text{O}_4 - \text{Me}_3$	-	194	-	257	-

Таблица 2

Распределение заряда (q , а.е.), энергии граничных орбиталей кластеров (E , эВ) и энтальпии ионного обмена ($\Delta H_{\text{и.о.}}$, кДж/моль)

Свойство	Модель				
	I	II	III	IV	V
$E_{\text{ВЗМО}}$	-9,67	-9,36	-8,54	-9,26	-7,57
$E_{\text{НСМО}}$	0,93	0,87	1,24	0,59	0,98
$\Delta H_{\text{и.о.}}$	-	-42,5	+36,1	-493,1	-224,2
$q(\text{Si})$	+1,54	+1,42	+1,43	+1,48	+1,39
$q(\text{O}_1)$	-0,61	-0,60	-0,75	-0,57	-0,89
$q(\text{H}_1)$	+0,19	+0,19	-	+0,17	-
$q(\text{Me})$	-	+0,45	+0,40	+0,72	+0,74
$Q(\text{O})$	-0,24	-0,56	-0,24	-0,58	-0,23
$q(\text{H}_2, \text{H}_3)$	+0,21	+0,16	+0,22	+0,16	+0,22



можно заключить, что замещение более активного атома водорода молекулы воды, координированной к атому кремния (I), энергетически предпочтительнее, чем аналогичный процесс с участием атома водорода силанольной группы (II). Действительно, тепловой эффект реакции типа I больше теплового эффекта реакции типа II в случае адсорбции катиона Li^+ на 78,5 кДж/моль (отметим, что замещение протона силанольной группы в данной системе термодинамически невыгодно, $\Delta H = +36,1$ кДж/моль), и разность тепловых эффектов для адсорбции ионов натрия составляет 268,8 кДж/моль. Выполненные нами неэмпирические расчеты подтверждают этот вывод: так, структура

термодинамически выгоднее структуры $(\text{HO})_3\text{SiOMe} \leftarrow \text{OH}_2$ на 62,3 кДж/моль в случае $\text{Me} = \text{Li}$ и на 7,3 кДж/моль в случае $\text{Me} = \text{Na}$. Рост экзотермичности ионного обмена с увеличением атомного номера металла соответствует экспериментально установленному ряду сродства ионов к поверхности кремнезема: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ [23]. Авторы [23] объяснили наблюдаемое явление изменения сорбционной активности ростом отрицательного заряда на атомах кислорода групп $\equiv\text{SiO-Me}^+$ и, как следствие, усилением взаимодействия ($p \rightarrow d$)_π в системе силоксановых связей по мере уменьшения потенциала ионизации атома щелочного металла. Авторы этой ра-

боты сделали попытку подтвердить это феноменологическое объяснение на электронном уровне с использованием результатов квантовохимических расчетов методом ППДП/2 [24]. Однако такие выводы нельзя признать достаточно надежными из-за традиционных недостатков метода ППДП/2 и некоторых методологических просчетов (отсутствие оптимизации геометрии, все расстояния O–Me приняты равными 250 пм). Более того, нет необходимости принимать во внимание 3d- атомные орбитали кремния при объяснении особенностей химической связи, структуры и свойств кремнезема, а дискуссию по проблеме ($p \rightarrow d$)_π сопряжения следует считать отражением интуитивных представлений, основанных на концепции гибридизации локализованных связей.

Равновесные структуры комплексов, полученные в наших расчетах, указывают на различия в адсорбционном поведении катионов лития и натрия при взаимодействии с поверхностью дисперсного кремнезема, а также на различное влияние их на кремнийкислородную матрицу. Так, наблюдается диссоциативная сорбция гидроксида лития, образовавшегося в результате ионного обмена; помимо этого, ионы лития диффундируют в приповерхностный слой кремнезема, теряя при этом связь с гидроксид-анионами (модель II), причем расстояние O–Li увеличивается до 399 пм, а соответствующий индекс Вайберга (W) уменьшается до 0,001 (аналогичные значения для свободной молекулы LiOH равны соответственно 163 пм и 0,960).

Результаты моделирования адсорбции ионов щелочных металлов на поверхности кремнезема методом молекулярной динамики [25] показали, что обсуждаемые катионы проявляют тенденцию к увеличению энергии взаимодействия за счет связывания с максимальным возможным числом атомов кислорода кремнийкислородной решетки. Наши расчеты свидетельствуют о том, что атом лития образует с атомами O₃ и O₄ дополнительные связи, имеющие значительную долю ковалентности (Li–O₃: W = 0,392, расстояние 210 пм; Li–O₄: W = 0,504, расстояние 194 пм). Более того, происходит значительная деформация кремнийкислородной решетки, вызванная внедрением катиона лития в приповерхностный слой кремнезема. Значительный поло-

жительный заряд ($q_{Li} = 0,452$ а.е.) и преимущественная локализация низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) рассмотренного модельного фрагмента модифицированной щелочью поверхности на атоме лития показывают, что именно этот атом выступает как возможный льюисовский кислотный центр [25]. По-видимому, более корректным будет моделирование адсорбции Li расширенными кластерами, соответствующими структурным гексагональным полостям на грани (111) β-кristобалита и придающими исследуемому фрагменту необходимую жесткость [17]; такая задача представляется достаточно актуальной, поскольку установлено, что размеры кремнийкислородного каркаса существенно влияют на его электроотрицательность [26] и кислотно-основные свойства [27] поверхности частиц кремнезема. Модель III демонстрирует качественно отличное адсорбционное поведение ионов натрия. В этом случае происходит недиссоциативная сорбция гидроксида натрия, образовавшегося в результате ионного обмена. Интересно, что молекула NaOH располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости силанольной группировки. Дополнительное связывание с максимальным числом доступных атомов кислорода кремнеземистой матрицы наблюдается и в этой модельной системе: W(Na–O₁) = 0,128, W(Na–O₃) = 0,076, W(Na–O₄) = 0,080. При этом, однако, сохраняется ковалентная составляющая связи Na–O, хотя соответствующее значение индекса Вайберга W(Na–O) = 0,136 почти в три раза меньше аналогичной величины для свободной молекулы щелочи (W(Na–O) = 0,437). При переходе от фрагмента, моделирующего адсорбцию катиона лития, к фрагменту, воспроизводящему ионообменное поглощение Na⁺, уровень НВМО опускается по шкале энергий с 0,867 до 0,592 эВ, что, вообще говоря, соответствует увеличению его электроноакцепторной способности. Следует отметить, что сходное поведение катионов щелочных металлов наблюдается и в метасиликатах лития и натрия, где ионы Li⁺ и Na⁺ сильно искажают гексагональную решетку: у атома лития координационное число 4, а атом Na увеличивает координационное число до 5, вовлекая в свое непосредственное окружение добавочный атом O из нижележащего слоя [28].

Полученные нами результаты позволяют

объяснить экспериментально установленное присутствие на поверхности кремнезема, модифицированного ионами щелочных металлов, как основных, так и кислотных центров [6, 7, 29]. Так, результаты потенциометрического титрования образцов силикагеля, предварительно обработанных растворами NaOH [6], хлорной кислотой свидетельствуют о тесной связи брэнстедовской основности полученных катализаторов с присутствием иона щелочного металла на поверхности. Действительно, группу $O-H_2$ можно рассматривать как свободный гидроксид-анион, несущий существенный отрицательный заряд ($q_{OH} = -0,40$ а.е. для фрагмента LiOH и $q_{OH} = -0,42$ а.е. для фрагмента NaOH). По нашему мнению, именно эти основные центры катализируют газофазные процессы альдольной конденсации [2, 3]. Кремнезем, модифицированный ионами Na, может сорбировать основания (аммиак [7] или пиридин [7, 9]); этот факт указывает на сохранение поверхностных кислотных центров после сорбции ионов щелочных металлов.

Предложенная квантовохимическая модель ионообменной сорбции щелочных металлов на поверхности дисперсного кремнезема позволяет корректно интерпретировать многочисленные экспериментальные данные без привлечения концепции $(p \rightarrow d)_\pi$ взаимодействия. Координационно связанные молекулы воды имеют большую протонную кислотность по сравнению с силанольными группами, что приводит к возможности их взаимодействия с ионами лития и натрия. Анализ энергетики ионного обмена также подтверждает предположения о замещении атомов водорода координированной молекулы воды, приводящем к образованию молекулы гидроксида щелочного металла; происходит диссоциативная адсорбция молекулы LiOH, тогда как в молекуле NaOH ион натрия сохраняет связь с ионом гидроксида. Ионы щелочных металлов можно рассматривать в качестве льюисовских кислотных центров в обоих случаях. Полученные результаты позволяют объяснить влияние катионов лития и натрия на кислотно-основные свойства поверхности дисперсного кремнезема.

Авторы благодарят Н. Н. Ильченко (ИКХХВ им. А. В. Думанского НАН Украины) за помощь в проведении неэмпирических квантовохимических расчетов.

Литература

1. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под ред. Б.Н. Ласкорина. — М.: Атомиздат. — 1977. — 304 с.
2. Malinowski S., Basinski S. // J. Catalysis. — 1963. — 2, N 3. — P. 203—207.
3. Malinowski S., Basinski S., Szczepanska S., Kiewlicz W. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. — 1964. — 12, N 3. — P. 149—153.
4. Malinowski S., Kehl J. // Ibid. — 1970. — 18, N 11—12. — P. 719—721.
5. Grabowski W., Malinowski S. // Ibid. — 1971. — 19, N 3. — P. 163—166.
6. Malinowski S., Basinski S. // Ibid. — 1963. — 11, N 2. — P. 63—68.
7. Szczepanska S., Malinowski S. // J. Catalysis. — 1969. — 15, N 1. — P. 68—82.
8. Sato M., Kaubayashi T., Shima J. // Ibid. — 1967. — 7, N 4. — P. 342—351.
9. Игнатъева Л.А. // Докл. АН СССР. — 1965. — 163, № 2. — С. 398—401.
10. Uchino T., Iwasaki M., Sakka T., Ogata Y. // J. Phys. Chem. — 1991. — 95, N14. — P. 5455—5462.
11. Uchino T., Sakka T., Ogata Y., Iwasaki M. // Ibid. — 1992. — 96, N 6. — P. 2455—2468.
12. Uchino T., Sakka T., Ogata Y., Iwasaki M. // Ibid. — 1992. — 96, N 18. — P. 7308—7315.
13. Uchino T., Sakka T., Ogata Y., Iwasaki M. // Ibid. — 1993. — 97, N 38. — P. 9642—9649.
14. Sosa C., Ferris K.F., Noga J. // J. Mol. Struct. — 1992. — 265, N 1—2. — P. 163—167.
15. Чукин Г.Д., Малевич В.И. // Журн. структур. химии. — 1977. — 18, № 1. — С. 97—106.
16. Williams P.P., Glasser L.S.D. // Acta cryst. — 1971. — B27, N 11. — P. 2269—2275.
17. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. — Киев: Наук. думка, 1992. — 248 с.
18. Parks G.A. // Chem. Rev. — 1965. — 65, N 2. — P. 177—198.
19. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — 99, N 15. — P. 4899—4907.
20. Горлов Ю.И., Заец В.А., Чуйко А.А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 5. — С. 533—545.
21. Горлов Ю.И., Заец В.А., Чуйко А.А. // Там же. — 1988. — 24, № 5. — С. 532—545.
22. Войтюк А.А. // Журн. структур. химии. — 1988. — 29, № 1. — С. 138—162.
23. Стрелко В.В., Беляков В.Н., Стражеско Д.Н., Рубаник С.К. // Адсорбция и адсорбенты. — 1975. — Вып. 3. — С. 64—69.
24. Лавриненко-Омечинская Е.Д., Стрелко В.В., Волков В.Б. // Там же. — 1977. — Вып. 5. — С. 21—27.
25. Zirl D.M., Garofalini S.H. // J. Non Cryst. Solids. — 1990. — 122, N 2. — P. 111—120.
26. Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P. // J. Chem. Phys. — 1987. — 86, N 9. — P. 5063—5071.
27. Чуйко А.А., Белецкий И.П., Горлов Ю.И. // Докл. АН СССР. — 1988. — 303, № 5. — С. 1192—1196.
28. Максимов Б.А., Харитонов Ю.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. — 1968. — 178, № 6. — С. 1309—1313.
29. Grabowski W., Malinowski S. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. — 1976. — 24, N 11. — P. 843—848.

Получено 05.03.96.

Механізми іонного обміну на поверхні кремнезему: квантовохімічний розгляд

А. Г. Гребенюк, Ю. І. Горлов, О. О. Чуйко

З метою перевірки існуючих уявлень про механізм іонного обміну на поверхні кремнезему вивчено квантовомеханічні (в рамках неемпіричного (ОСТ-3Г) та напівемпіричного (МНДП) підходів) моделі активних центрів. При адсорбції іонів лужних металів (як приклад було взято іони Li та Na) малося на увазі припущення про переважний обмін протонів молекул води, координованих до атомів кремнію, що несуть групи SiOH. Одержані результати дозволяють коректно пояснити ряди спорідненості іонів лужних металів до поверхні кремнезему та вплив сорбованих іонів на його кислотно-основні властивості.

Ion exchange mechanisms on the silica surface: a quantum chemical examination

A. G. Grebenyuk, Yu. I. Gorlov, A. A. Chuiko

In order to verify existing notions on the mechanism of ion exchange on silica surface quantum mechanical models for active sites have been examined within the framework of both non-empirical (STO-3G) and semiempirical (MNDO) approximations. For adsorption of alkali metal ions (those of Li and Na being taken as an example) we suggested the preferential exchange capacity of protons of the water molecules coordinated to silicon atoms bearing SiOH groups. The results obtained allow us to explain correctly the rows of alkali metal ion affinity to silica surface and the effect of sorbed ions on the acid-base properties of silica.