

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОРАХ КРЕМНЕЗЕМА GASIL 200DF

В.В. Туров¹, В.М. Гунько¹, С.В. Керусь¹, Дж. Блиц²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

²Восточный Иллинойский университет, Чарлестон ИЛ, 61920, США

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР спектроскопии и криопорометрии исследованы структурные и энергетические характеристики воды, адсорбированной на кремнеземе Gasil 200DF при концентрации существенно меньше объема пор, и влияние на эти характеристики слабополярных (хлороформ, метан) и полярных (ацетонитрил, ДМСО) ко-адсорбатов. Ко-адсорбаты могут вытеснять воду в поры как большего, так и меньшего размера, причем эти эффекты являются концентрационно зависимыми.

Введение

Известно [1-8], что свойства воды вблизи поверхности твердых тел существенно отличаются от свойств ее объемной фазы. Так, растворимость веществ в пограничном слое воды значительно ниже, чем в ее объеме. При этом изменяются активность, коллигативные и другие свойства связанной воды и ее смесей с органическими растворителями [6]. Многие эффекты, наблюдаемые как в объемной, так и в связанной воде, могут быть объяснены с использованием моделей кластерного строения воды [4-8]. Определение структурных характеристик кластеров воды в сложных системах представляет собой трудную задачу. Поскольку, как было показано ранее [9-15], структурные и энергетические характеристики связанной воды зависят не только от распределения пор по размерам, но и от химического строения поверхности, ее неоднородности, наличия и концентрации гидрофобных и гидрофильных групп, концентрации воды и ко-адсорбатов и природы последних. В целом можно выделить несколько типов связанной воды, которые различаются либо по среднему числу водородных связей, образуемых с другими молекулами воды (по степени ассоциированности) либо по изменению свободной энергии, обусловленному адсорбционными взаимодействиями: (1) объемная, сильно ассоциированная (химический сдвиг протонов $\delta_H = 3-6$ м.д.), (2) сильно связанная (SBW, изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G < -0,5$ кДж/моль), (3) слабо связанная (WBW, $\Delta G > -0,5$ кДж/моль), (4) связанная, сильно ассоциированная (SAW, $\delta_H = 3-6$ м.д.) и (5) связанная, слабо ассоциированная вода (WAW, $\delta_H = 1-2$ м.д.) [9, 10]. При этом возможны различные варианты парных сочетаний характеристик: SAW-SBW, SAW-WBW, WAW-SBW и WAW-WBW. Вклады этих типов воды могут быть экспериментально определены по величине химического сдвига протонов сигналов воды и понижению температуры замерзания межфазной воды, обусловленному адсорбционными взаимодействиями. В случае медленного (в шкале времени ЯМР) молекулярного обмена воды, входящей в состав разных аква-комплексов (кластеров) в спектрах могут одновременно регистрироваться несколько сигналов воды. Следует отметить, что анализ таких систем несколько упрощается в случае материалов с достаточно узкими порами и при фиксированных количествах ко-адсорбатов. Поэтому целью данной работы было изучение методом низкотемпературной ¹H ЯМР-спектроскопии и криопорометрии структуры воды, адсорбированной на кремнеземе «Gasil 200DF» с достаточно узкими порами при ее концентрации меньше объема пор, и влияния на ее характеристики

слабополярных (метан, дейтерохлороформ) и полярных (ацетонитрил, ДМСО) ко-адсорбатов.

Материалы и методы

В исследованиях использовали кремнезем «Gasil 200 DF» (Crosfield) (удельная поверхность $S_{БЭТ} = 540 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $V_p = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$ [16]), дистиллированную воду, коммерческий метан и дейтерированные растворители хлороформ, ацетонитрил и ДМСО (Merck).

^1H ЯМР спектры снимали с помощью спектрометра «Varian 400 Mercury», используя зондирующие 90° -импульсы продолжительностью 2 мкс. Температуру (200-280 К) контролировали с помощью терморегулятора «Bruker VT-1000». Относительная погрешность измерения интенсивностей ^1H ЯМР сигналов в области их частичного перекрытия не превышала $\pm 10\%$ для и $\pm 1 \text{ К}$ для температуры. Метод, основанный на ^1H ЯМР спектроскопии с послойным вымораживанием объемной и граничной воды, описан подробно ранее [9-15]. Эта методика базируется на сильном влиянии поверхности твердого тела либо полимеров на температуру фазового перехода связанной воды в лед. Свободная энергия льда с понижением температуры изменяется практически по линейному закону в использованном температурном диапазоне. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) и температура фазового перехода связаны соотношением:

$$\Delta G = -0,036(273,15 - T) \quad (1)$$

Температурная зависимость концентрации незамерзающей связанной воды $C_{uw}(T)$ может быть определена путем сравнения интегральных интенсивностей сигнала воды до и после замораживания (размораживания) исследуемого образца или образца сравнения, с известной концентрацией воды. Площадь, ограниченная графиком $\Delta G(C_{uw})$, полученным из сопоставления двух температурных функций $\Delta G(T)$ и $C_{uw}(T)$, определяет величину межфазной энергии (γ_s), которая равна модулю суммарного понижения свободной энергии связанной воды, обусловленному эффектами на границах раздела фаз:

$$\gamma_s = K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (2)$$

где C_{uw}^{\max} – концентрация незамерзающей воды при $T = 273 \text{ К}$.

На зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ обычно могут быть выделены участки, относящиеся к слабосвязанной (WBW) и сильносвязанной (SBW) воде. WBW соответствует той части воды, которая не замерзает при $250 < T < 273 \text{ К}$ и свободная энергия которой лишь незначительно понижена в результате адсорбционных взаимодействий с поверхностью адсорбентов или биополимеров. SBW не замерзает при $T < 250 \text{ К}$ [9,10]. Количественные (C_{uw}^s и C_{uw}^w для SBW и WBW, соответственно) и энергетические (ΔG^s и ΔG^w) характеристики связанной воды могут быть получены экстраполяцией соответствующих линейных участков функции $\Delta G(C_{uw})$ к осям координат.

Расчеты методом ЯМР-криопорометрии выполнены согласно методологии, описанной ранее [9,17], с использованием соотношения Гиббса-Томсона для снижения температуры замерзания (ΔT) связанной воды обратно пропорционально радиусу (R) цилиндрических пор: $\Delta T = k/R$, где k - константа.

Результаты и обсуждение

Вода, адсорбированная на кремнеземе в количестве ($h = 0,005-0,15 \text{ г}$ на грамм сухого кремнезема, табл. 1) существенно меньшем объема пор ($V_p = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$), наблюдается в виде одиночного уширенного сигнала с химическим сдвигом в диапазоне 4-6.5 м.д. (рис. 1). С понижением температуры ширина сигнала увеличивается вследствие уменьшения молекулярной подвижности связанной воды [18, 19]. При $h = 0,005 \text{ г/г}$ (рис. 1, а) уменьшение интенсивности сигнала с понижением температуры, обусловленное

замерзанием адсорбированной воды, регистрируется при 260-230 К. С ростом h этот эффект проявляется при более низких температурах, причем при $T > 230$ К вся вода остается подвижной. В соответствии с классификацией связанной воды [9, 10] можно заключить, что вся вода, адсорбированная на кремнеземе 200DF без добавления органической компоненты, является сильносвязанной (SBW).

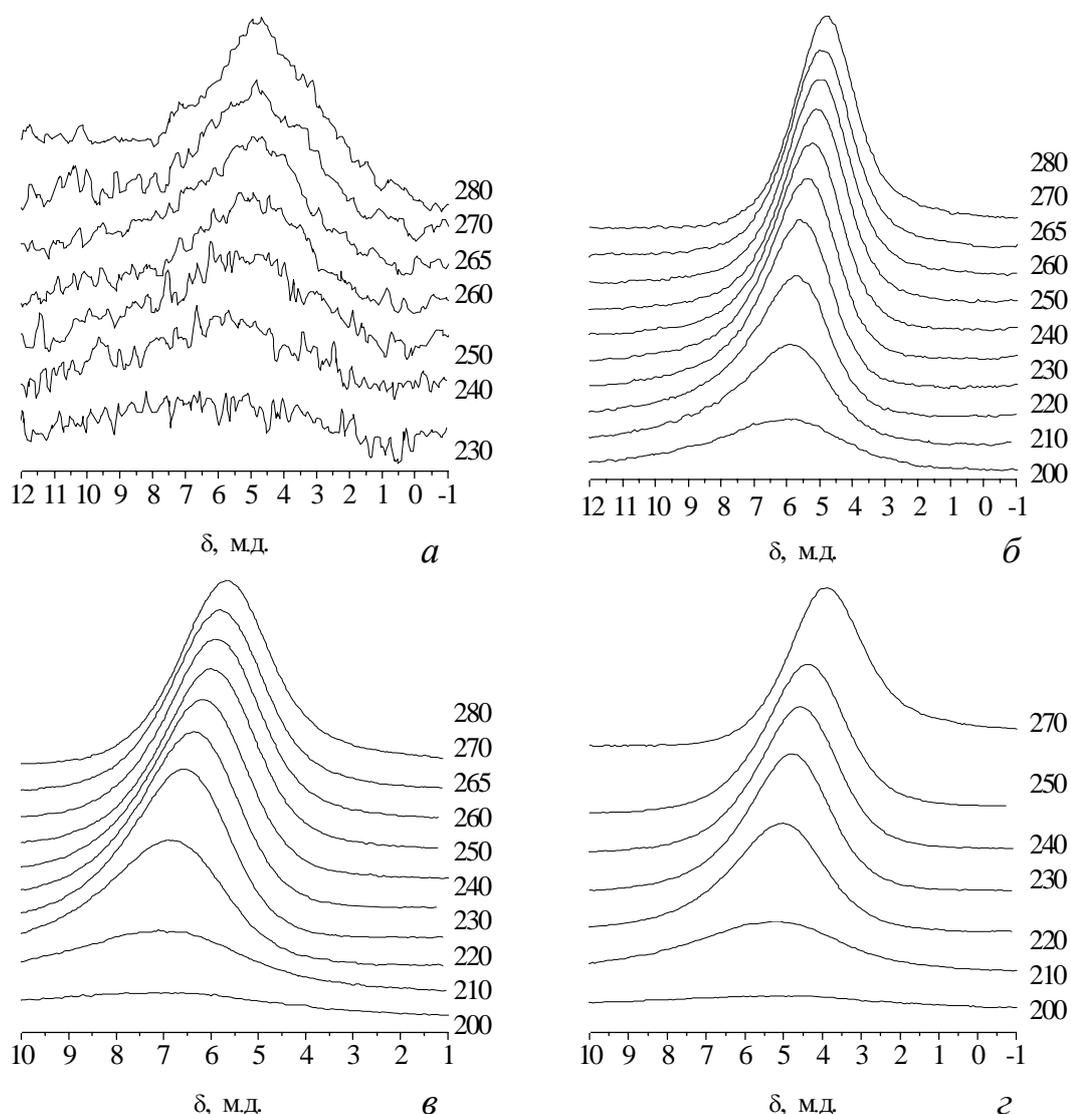


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР воды, адсорбированной на кремнеземе 200DF, снятые при разных температурах в диапазоне 200-280 К для образцов при $h = 0,005$ (а), 0,05 (б), 0,1 (в) и 0,15 (з) г/г.

При минимальной гидратированности кремнезема ($h = 0,005$ г/г) вода образует кластеры, радиус которых меньше 2 нм (рис. 2, в). С ростом h появляются большие нанодомены воды при $2 < R < 4$ нм, однако значительная ее часть остается в виде кластеров с $R < 1,5$ нм. Приведенные на рис. 2, в распределения по размерам пор (РПР) согласуются с РПР, определенным по адсорбции азота (рис. 2, з) [16]. При $h = 0,15$ г/г решение IGT-уравнения дает более детальную картину, чем GT, однако при более низкой гидратации решения IGT не являются достаточно стабильными, поэтому в дальнейшем приведены решения только для GT-уравнения.

Таблица 1. Характеристики воды, связанной в порах кремнезема 200DF без или в присутствии органических ко-адсорбатов.

Ко-адсорбат	h , г/г	$-\Delta G^s$, кДж/моль	γ_s , Дж/г	γ_s/h , Дж/г	S_{uw} , м ² /г
-	0,005	2,0	0,43	84	1,3
-	0,05	2,8	6,3	126	114
2 г/г CD ₃ CN	0,05	2,9	3,1	60	23
0,3 г/г CDCl ₃ +1 г/г DMSO	0,05	2,8	5,7	114	107
0,18 г/г CD ₃ CN+CH ₄	0,05	2,9	5,9	118	111
0,75г/г CDCl ₃ +0,4г/г CD ₃ CN	0,05	2,9	5,4	108	109
-	0,10	2,8	11,6	116	216
-	0,15	2,7	19,3	129	263
4,5 г/г CDCl ₃	0,15	2,7	14,2	95	316
1 г/г DMSO	0,15	2,9	19,9	133	340
1,5 г/г CDCl ₃ +1 г/г DMSO	0,15	3,1	7,2	48	130
3 г/г CDCl ₃ +1 г/г DMSO	0,15	2,9	13,7	91	147
4,5 г/г CDCl ₃ +1 г/г DMSO	0,15	2,9	15,5	103	125

Примечание: ΔG^s - изменение свободной энергии Гиббса в первом слое связанной воды, γ_s - модуль суммарного изменения свободной энергии Гиббса связанной воды, S_{uw} - удельная поверхность кремнезема, которая контактирует с подвижной водой при $T = 272-273$ К.

Кластеры адсорбированной воды относительно слабо взаимодействуют с поверхностью кремнезема при $h = 0,005$ г/г, о чем свидетельствуют малые величины γ_s , γ_s/h и S_{uw} (табл. 1). Эти данные можно объяснить тем, что вода не образует сплошного слоя на поверхности кремнезема и заполняет не только узкие микропоры, но и мезопоры, даже в том случае, когда суммарный объем адсорбированной воды существенно меньше объема микропор. Эти результаты согласуются с данными ИК спектроскопии, в соответствии с которыми полоса свободных силанольных групп пористых и дисперсных кремнезёмов регистрируется при заполнении водой значительной части объема пор [10, 20-22]. С ростом h наблюдается локализация воды как в микропорах ($R < 1$ нм), так и в мезопорах, что приводит к существенному росту величин γ_s , γ_s/h , S_{uw} и $-\Delta G^s$ (табл. 1). Другими словами, вода локализованная в мезопорах сильнее взаимодействует с поверхностью кремнезема, однако изменения характеристик взаимодействия не являются линейными функциями величины h .

При ко-адсорбции воды и органических веществ характеристики связанной воды существенно изменяются (рис. 3-6, табл. 1). Хлороформ несколько уменьшает температуру замерзания связанной воды. Как и при ко-адсорбции на кремнеземах МСМ-41 и SBA-15 [23] происходит некоторое вытеснение воды растворителями в более широкие поры. Эффект перераспределения воды зависит от h и типа ко-адсорбата, что хорошо видно по изменениям распределений по размерам кластеров (РКР) подвижной воды (рис. 6, в и г). Хлороформ, как менее полярный растворитель, сильнее вытесняет воду в более широкие поры.

В среде ДМСО наблюдается сигнал воды, химический сдвиг которого изменяется от 3,5 до 6 м.д. (рис. 4). Это свидетельствует о наличии быстрого молекулярного обмена между водой, растворенной в ДМСО, и кластерами сильноассоциированной воды. При повышении температуры вклад SAW в растворе растет. В случае, когда ДМСО присутствует в виде примеси к хлороформу, вода находится преимущественно в виде кластеров SAW и почти не образует ассоциатов HO-H...OS(CD₃)₂ в среде хлороформа. Значительное количество таких комплексов с химическим сдвигом протонов воды $\delta = 3.5-4$ м.д. образуется в жидкой фазе при сопоставимых количествах ДМСО и CDCl₃.

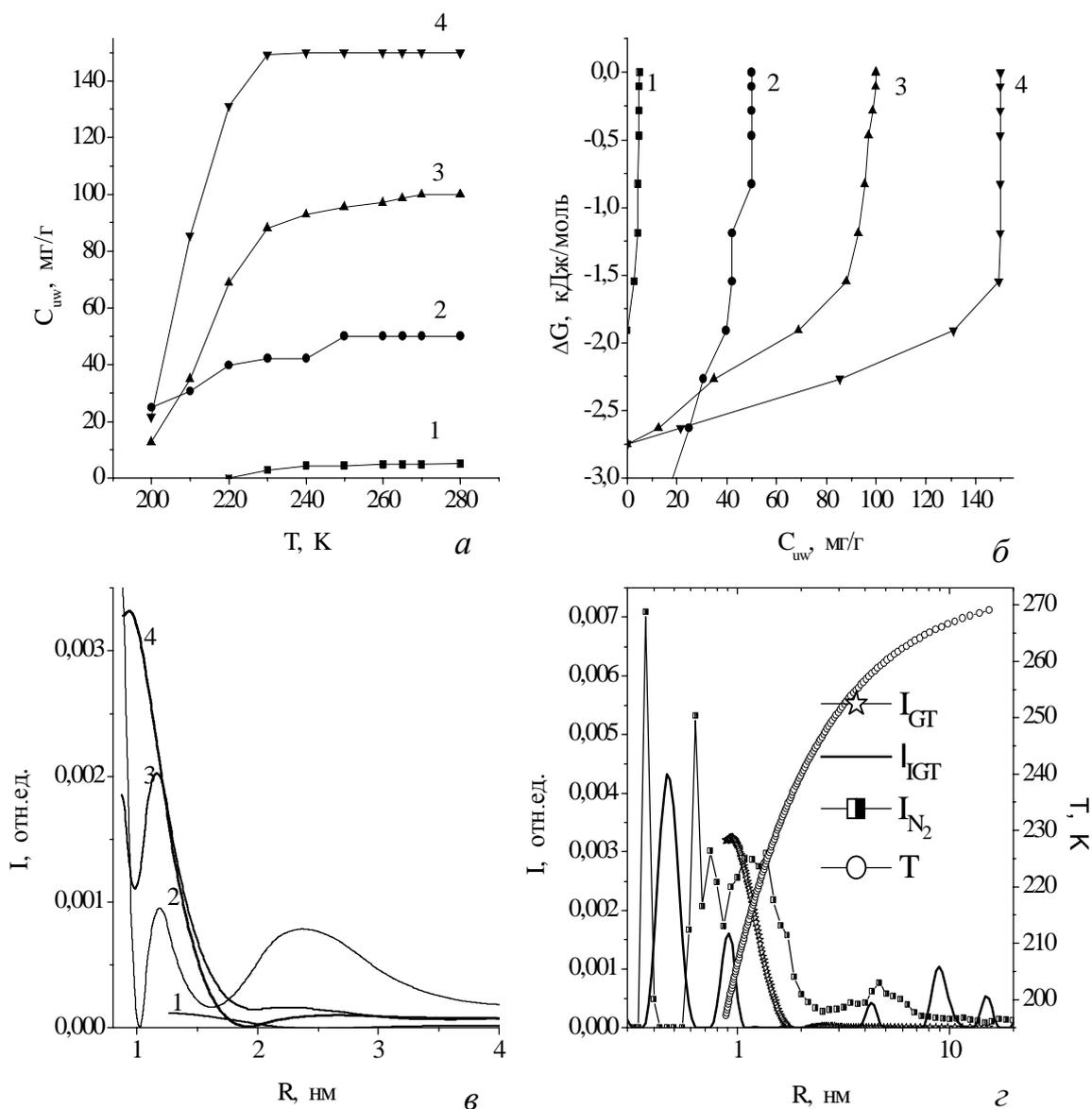


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации (C_{uw}) незамерзающей воды (а) и рассчитанные на ее основе соотношения изменений энергии Гиббса и C_{uw} (б), распределения по размерам кластеров (РКР) подвижной воды при $h = 0,005$ (1), 0,05 (2), 0,1 (3) и 0,15 (4) г/г (в), и сравнение РИР по адсорбции азота с РКР, рассчитанным по GT и IGT уравнениям, и соотношение между радиусом пор и температурой заморозания воды в этих порах (г).

Органические ко-адсорбаты способны как увеличивать, так и уменьшать концентрацию SAW (рис. 5). Относительное уменьшение концентрации SAW наблюдается при $T < 250$ K для всех исследованных образцов при $h = 0,05$ г/г. Сигнал от протонов воды, растворенной в полярном ко-адсорбате и SAW, обычно наблюдается раздельно. На зависимостях $C_{SAW}(T)$ или $(\Delta C/C_{SAW})(T)$ переход SAW в раствор соответствует существенному уменьшению C_{SAW} или $\Delta C/C_{SAW}$ с ростом температуры.

При большей гидратированности, избытке органического ко-адсорбата и при низких температурах наблюдается участок роста величины $\Delta C/C_{SAW}$, который свидетельствует о смешении ко-адсорбатов. В этих структурах внутренняя часть - SAW, а внешняя - ДМСО (или ацетонитрил), что обуславливает рост среднего координационного числа для молекул воды во внешнем слое SAW. Соответственно сигнал SAW смещается в сторону слабых магнитных полей и достигает значения 6 м.д.

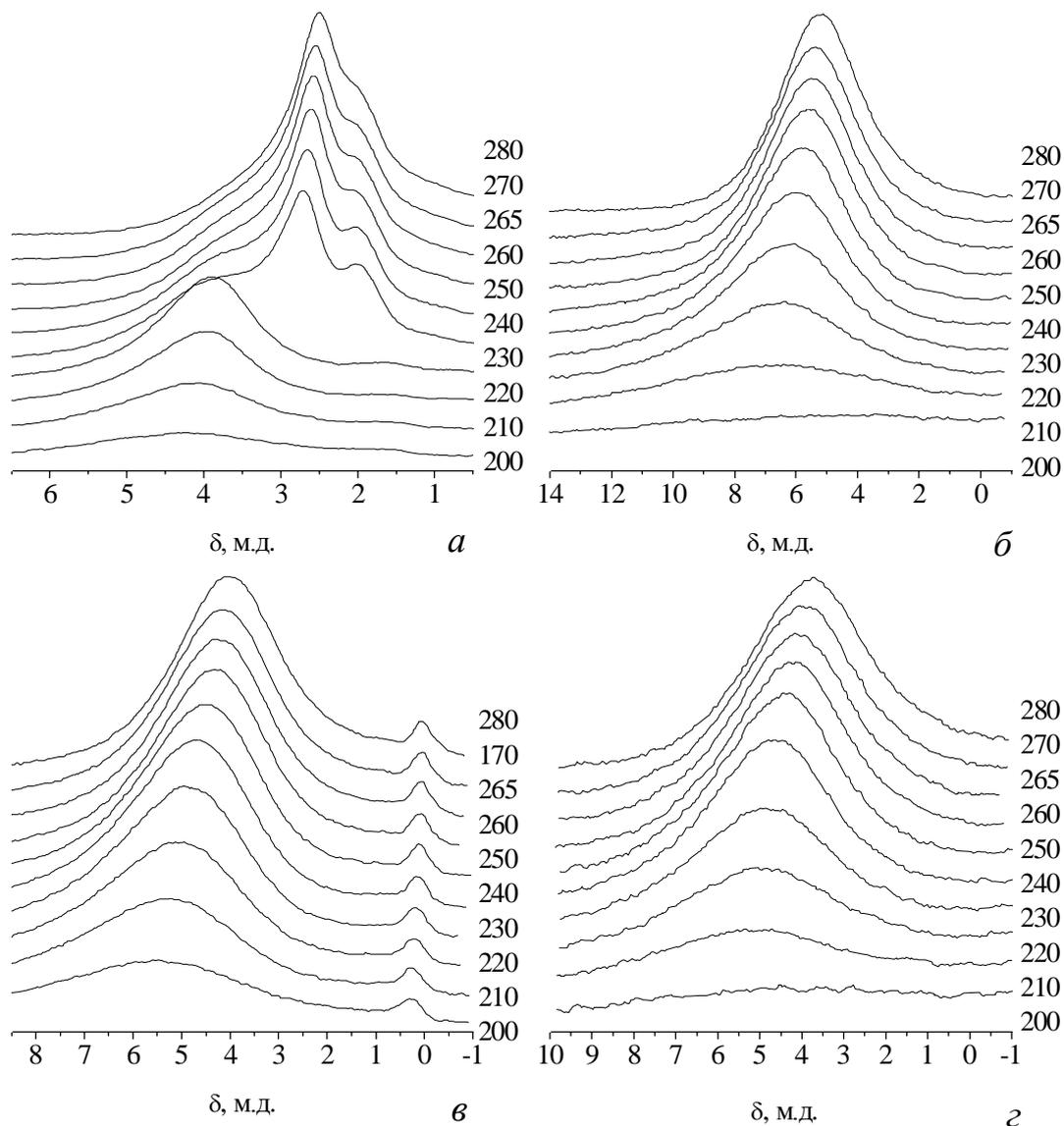


Рис. 3. Ко-адсорбция воды и органических веществ в порах кремнезема 200DF при $h = 0,05$ г/г: в среде CD_3CN (*a*); $0,12$ г/г $\text{DMSO-D}_6 + 0,3$ г/г CDCl_3 (*б*); $0,18$ г/г $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CH}_4$ (*в*); $0,75$ г/г $\text{CDCl}_3 + 0,4$ г/г CD_3CN (*г*).

Изменение концентрации адсорбированной воды и ко-адсорбция органических веществ приводят к изменению величины ΔG^s , которая характеризует изменение свободной энергии Гиббса в ближайшем к поверхности слое воды. Это обусловлено существенным влиянием органической компоненты на распределение по размерам кластеров SAW (рис. 2, *в*, *б*, *в*, *г*) и их контактов с поверхностью кремнезема (табл. 1, S_{uw}). Так, РКР существенно усложняются, поскольку наблюдается несколько тенденций в изменениях структурных характеристик связанной воды: (1) часть воды вытесняется в поры большего, а другая часть - меньшего размера, (2) происходит смешение воды с полярными ко-адсорбатами в мезопорах, (3) органический ко-адсорбат в отличие от воды может легко «смачивать» силоксановые связи, т.е. адсорбционный слой покрывает всю поверхность кремнезема, но поверхность контакта структурированной воды с кремнеземом не превышает 63 % от всей поверхности (табл. 1). В целом хлороформ и ацетонитрил сильнее вытесняют воду из пор, чем ДМСО (рис. б). Следует отметить, что вследствие стерических эффектов молекулы ДМСО не могут проникать в очень узкие микропоры, поэтому они вытесняют в эти поры воду. Наблюдаемые эффекты согласуются

с данными по ко-адсорбции выбранных органических соединений и воды на других адсорбентах [9, 10].

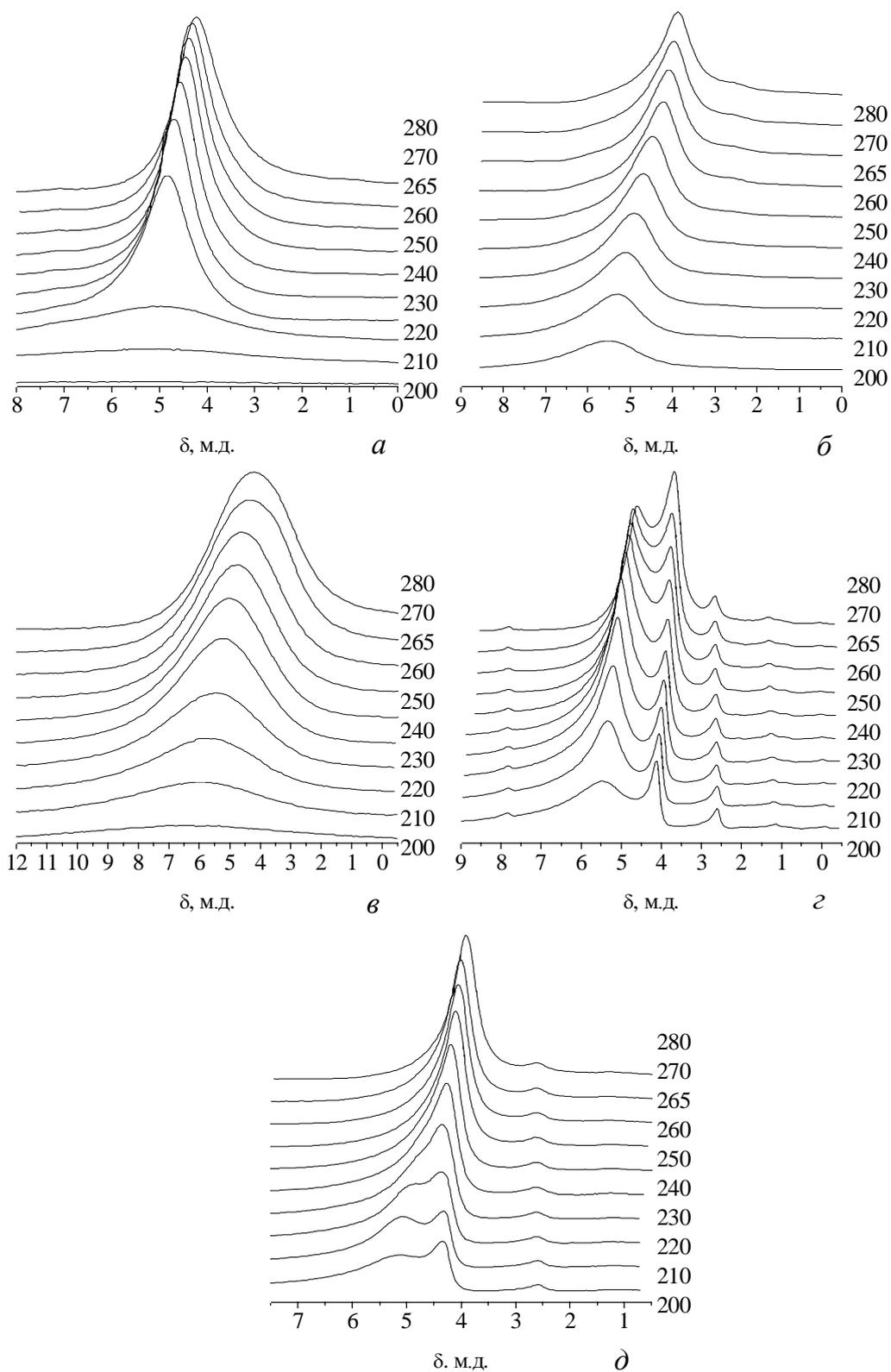


Рис. 4. Ко-адсорбция воды и органических веществ на 200DF при $h = 0,15$ г/г: в среде CDCl_3 (*a*); 1 г/г DMSO-D_6 (*б*); 4,5 г/г CDCl_3 + 0,1 г/г DMSO-D_6 (*в*); 3 г/г CDCl_3 + 1 г/г DMSO-D_6 (*г*); 1,5 г/г CDCl_3 + 1 г/г DMSO-D_6 (*д*).

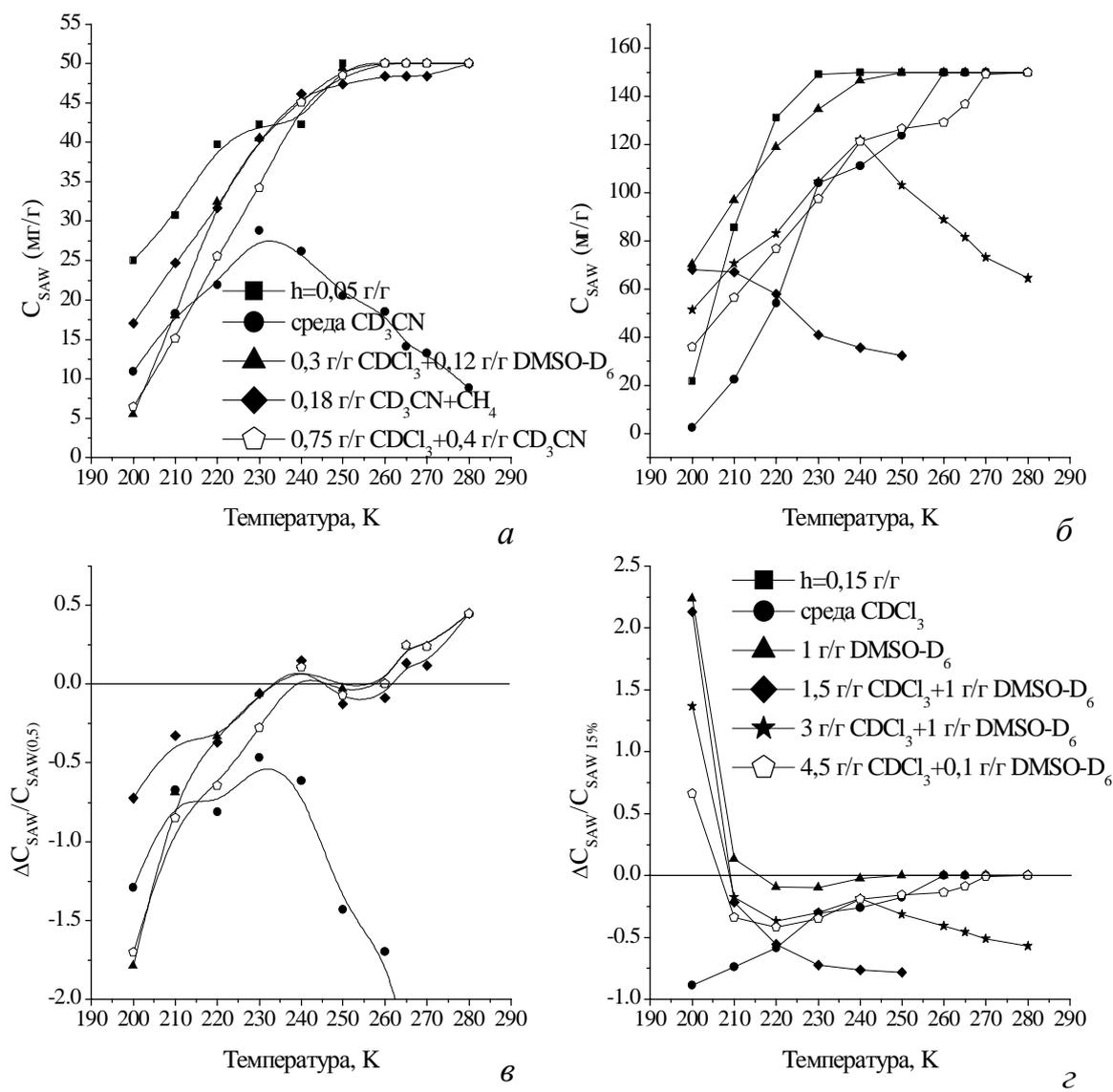


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации сильноассоциированной воды (а, б) и ее изменений по отношению к образцу кремнезема, не содержащему органической компоненты (в, г), при $h = 0,05$ г/г (а, в), $0,15$ г/г (б, г).

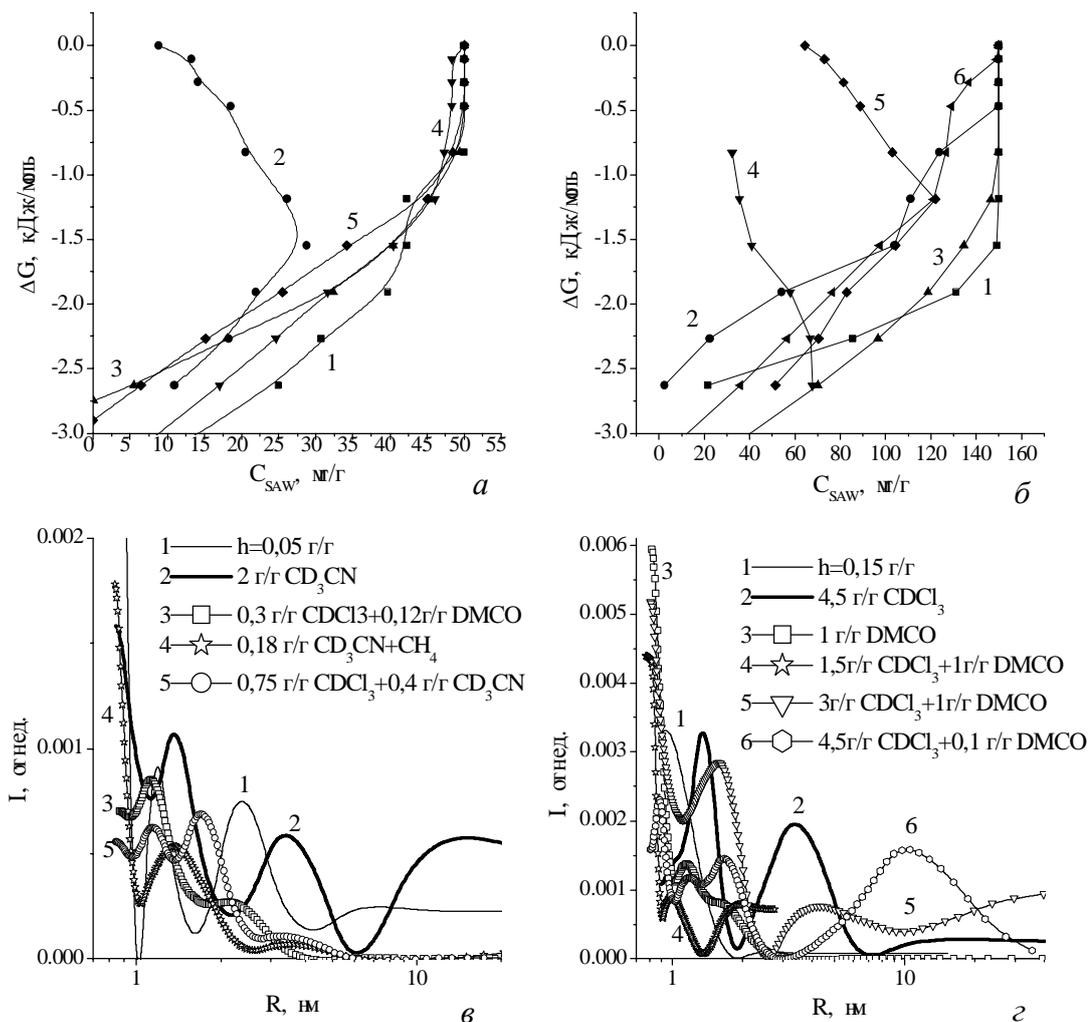


Рис. 6. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации сильноассоциированной воды для кремнезема 200DF, при $h = 0,05$ (а) или $0,15$ г/г (б) адсорбированной воды и влияние органической компоненты на распределение по размерам кластеров SAW (в, з).

Заключение

В отличие от большинства органических веществ, которые адсорбируются в местах максимального адсорбционного потенциала, вода сохраняет в порах кластерную и нанодоменную структуры. Эти структуры стабилизируются ассоциативными взаимодействиями молекул воды, т.е. сильными Н-связями. В условиях частичного заполнения пор водой в мезопористых адсорбентах свободной остается часть пор или часть поверхности, энергетически менее выгодные для образования наиболее стабильных кластеров и нанодоменов воды.

При ко-адсорбции воды и органических веществ размеры и структурные характеристики кластеров связанной воды могут изменяться в широких пределах в зависимости от гидратации, концентрации и состава органической фазы и распределения пор адсорбента по размерам. Слабополярные вещества (например, хлороформ) уменьшают взаимодействие адсорбированной воды с поверхностью, вытесняя ее в поры большего размера, что обуславливает уменьшение поверхности контакта двух адсорбатов и поверхности контакта воды с адсорбентом. Сильно полярные вещества (ДМСО) с большими молекулярными размерами, чем у H_2O , стабилизируют адсорбцию молекул

воды в узких микропорах, в которые молекулы органического соединения проникнуть не могут, или образуют смешанные структуры в широких мезопорах.

Благодарность

Авторы благодарны УНТЦ (грант № 4481) за финансовую поддержку исследований.

Литература

1. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface Forces. – N. Y.: Consult. Bureau. – 1987. – P. 356.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Свойства и кинетика влаги в пористых телах в кн. Вода в дисперсных системах. Ред. Дерягин Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураев Н.В. – Москва: Химия. – 1989. – 286 с.
3. Israelachvili J.N., Wennerstrom H. Hydration or steric forces between amphiphilic surfaces? // Langmuir. – 1990. – V. 6. – P. 873 – 876.
4. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys. – 1933. – V. 1. – № 8. – P. 515 – 517.
5. Wiggins P. M., MacClement B.A.E. Two states of water found in hydrophobic clefts: their possible contribution to mechanisms of cation pumps and other enzymes // Internat. Rev. Cytol. – 1987. – V. 108. – P. 249 – 303.
6. Chaplin M.F. A proposal for structuring of water // Biophys. Chem. – 1999. – V. 83. – P. 211 – 221.
7. Wiggins P.M. Role of water in some biological processes // Microbiol. Rev. – 1990. – V. 54. – P. 432 – 439.
8. Wiggins P.M. High end low density water in gel // Progr. Polim. Sci. – 1995. – V. 20. – P. 1121 – 1163.
9. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces / V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Leboda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko // Adv. Coll. Interf. Sci. – 2005. – V. 118. – P. 125 – 172.
10. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка. – 2009. – 694 с.
11. Influence of structural and chemical modification of silica on its surface hydration / A.A. Turova, V.M. Gun'ko, V.V. Turov, P.P. Gorbik // Adsorption Science and Technology. – 2007. – Vol. 25. – № 1.
12. Weakly and strongly associated nonfreezable water bound in bones / V.V. Turov, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Leboda, Jablonski M., M. Gorzelak, E. Jagiello-Wojtowicz // Coll. and Surf. – 2006. – V. 48. – P. 167 – 175.
13. Characteristics of adsorption phase with water/organic mixtures at a surface of activated carbons possessing intraparticle and textural porosities / V.M. Gun'ko, V.V. Turov, O.P. Kozynchenko, D. Palijczuk, R. Szmigielski, S.V. Kerus, M.V. Borysenko, E.M. Pakhlov, P.P. Gorbik // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. – P. 3220 – 3231.
14. Turov V.V., Leboda R. ^1H NMR Spectroscopy of adsorbed molecules and free surface energy of carbon adsorbents // Phys. and Chem. of Carbons. – 2000. – V. 27. – P. 67 – 124.
15. Turov V.V., Leboda R. ^1H NMR chemical shifts of adsorbed molecules on the carbon surface // Adsorp. Sci. Technol. – 1998. – V. 16. – № 10. – P. 837 – 855.
16. Functionalized silicas: structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II) / I.P. Blitz, J.P. Blitz, V.M. Gun'ko, D.J. Sheeran // Colloids Surf. A. – 2007. – V. 307. – № 1 – 3. – P. 83 – 92.
17. Strange J.H., Rahman M., Smith E.G. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V 71. – P. 3589.
18. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. // New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC. – 1959. – P. 165 – 180.

19. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в гетерогенных системах. – Киев: – Наукова думка. – 1988. – 202 с.
20. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
21. McCool B., Murphy L., Tripp C.P. A simple FTIR technique for estimating the surface area of silica powders and films // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 295. – P. 294 – 298.
22. Morphology and surface properties of fumed silicas / V.M. Gun'ko, I.F. Mironyuk, V.I. Zarko, E.F. Voronin, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, Yu.M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, S.V. Pakhovchishin, N.N. Vlasova, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, A.A. Chuiko, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, A.V. Turov, R. Leboda // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 289. – № 2. – P. 427 – 445.
23. Behaviour of pure water and water mixture with benzene or chloroform adsorbed onto ordered mesoporous silica / V.M. Gun`ko, V.V. Turov, A.V. Turov, V.I. Zarko, V.I. Gerda, V.V. Janishpolski, I.S. Berezovska, V.A. Tertykh // Central Europ. J. Chem. – 2007. – V. 5. – № 2. – P. 420 – 454.

COADSORPTION OF WATER AND ORGANIC SUBSTANCES IN GASIL 200DF SILICA PORES

V.V.Turov¹, V.M.Gun'ko¹, S.V.Kerus¹, J.Blitz²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

²*East Illinois University, Charleston, IL, 61920, USA*

Structural and energetic characteristics of water adsorbed onto silica Gasil 200DF at its amounts much smaller than the pore volume were investigated using low-temperature ¹H NMR spectroscopy and cryoporometry. The effects of such co-adsorbates as weakly polar (chloroform, methane) and polar (acetonitrile and DMSO) on bound water were analyzed. These co-adsorbates can displace water into pores of both larger and smaller sizes, and these effects are concentration-dependent.