

А.А. Кравченко, Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

## СТРУКТУРА МЕЖІ ПОДІЛУ «ПОВЕРХНЯ КРЕМНЕЗЕМУ – РОЗЧИН ЕЛЕКТРОЛІТУ»: ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: kravchenkoandrew7@gmail.com

Попри велику кількість відомих в літературі експериментальних та теоретичних робіт, присвячених будові та властивостям поверхні кремнезему, а також широко досліджене питання щодо структури гідратованих іонних пар, механізм адсорбції гідратованих іонів електролітів на поверхні кремнезему вивчено недостатньо. В роботі представлено огляд експериментальних робіт, присвячених цій проблемі, а також їхній аналіз на атомно-молекулярному рівні. Для дослідження межі поділу «поверхня кремнезему – розчин електроліту» авторами в ряді робіт застосовано метод теорії функціоналу густини (ТФГ) з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31++G(d,p). Моделювання впливу середовища виконано в рамках супермолекулярного підходу з використанням континуальної моделі впливу розчинника (PCM). Розглянуто будову подвійного електричного шару та механізм протонного обміну в приповерхневому шарі поверхні кремнезему, а також розраховано значення енергії Гіббса реакції депротонування силанольної групи, з якого, в свою чергу, одержано значення  $pK_{a2}$ . Результати розрахунків показали, що зі збільшенням розмірів молекул олігомерів силікатної кислоти підвищується ступінь локалізації зарядів на атомах водню та кисню силанольної групи, збільшення довжини O–H зв'язку та зменшення значення  $pK_{a2}$ .

Показано, що адсорбовані на поверхні кремнезему катіони лужних металів при контакті з силанольними групами здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхневих груп, що є наслідком перерозподілу електронної густини, підвищуючи тим самим їхню кислотність.

Розглянуто процеси іонного обміну на поверхні кремнезему та залежність величини  $pK_{Me}$  від розміру іонів та pH. В сильнокислому середовищі на поверхні кремнезему ймовірне утворення катіонної форми силанольної групи за рахунок перенесення протона від іона гідроксонію до атома кисню силанольної групи. Показник депротонування  $pK_{a1}$  катіонної форми силанольної групи залежить від природи аніона та збільшується за абсолютною величиною при збільшенні радіуса аніона. Розглянуті моделі дають змогу знайти теоретичне значення точки нульового заряду поверхні кремнезему, яке відповідає експериментальним даним.

Розрахунки з використанням побудованих моделей адсорбційних комплексів гідроксидів лужних металів для молекулярного стану та стану з розділеними зарядами за участю молекул води та силанольних груп поверхні кремнезему свідчать про можливість іонізації силанольної групи. Обчислені зміни вільної енергії Гіббса використано для визначення значень  $pK_{Me}$ , які збільшуються в ряду  $Li < Na < K$ , що корелює з експериментально встановленими величинами адсорбції.

**Ключові слова:** кремнезем, розчин електроліту, теорія функціоналу густини

### ВСТУП

Високодисперсний кремнезем завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, зокрема, добре розвиненій поверхні, хімічній інертності та значній адсорбційній ємності, використовується як сорбент і носій лікарських препаратів у медицині, біотехнологіях тощо. Залежно від способу застосування в медичній практиці, він взаємодіє з різними фізіологічними розчинами, наприклад, плазмою крові, якщо використовувати суспензії на основі

кремнезему для промивання запальних ран, або шлунковим соком при пероральному вживанні кремнезему як сорбента.

На даний час є загальноприйнятим, що взаємодія кремнезему з біологічними рідинами здійснюється двома шляхами. Перший – це утворення адсорбційних комплексів за рахунок водневих зв'язків силанольних груп поверхні кремнезему та функціональних груп молекул низькомолекулярних та високомолекулярних органічних сполук. Інший тип взаємодії, який

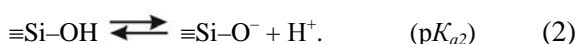
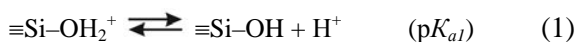
характерний за участі електролітів, передбачає хімічні перетворення поверхні кремнезему, що полягають у протонуванні – депротонуванні силанольної групи, іонному обміні та утворенні поверхневих сполук.

Механізми елементарних актів хімічних реакцій можуть бути детально вивчені теоретичними методами, зокрема, із застосуванням квантовохімічних підходів. Коректний розгляд цих процесів передбачає можливості утворення іонних пар на межі поділу фаз «поверхня кремнезему – розчин електроліту» (подвійний електричний шар), а також урахування впливу середовища розчинника на перебіг хімічних процесів; при цьому сольватні оболонки реагентів та реактантів мають бути включені до моделі реакційного комплексу (супермолекулярне наближення).

Попри те, що методичні аспекти моделювання поверхні оксидних систем, полярних розчинників та процесів, які відбуваються в їхньому середовищі, на сьогодні є достатньо розвинутими, процеси на межі поділу фаз «поверхня кремнезему – біологічні рідини», досі вивчено недостатньо. Тому актуальним є систематичне дослідження елементарних актів процесів, які мають місце при взаємодії поверхні кремнезему із складовими біологічних рідин – розчинами електролітів.

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Відомо [1], що із зміною рН водного середовища поверхня частинок  $\text{SiO}_2$  може набувати позитивного або негативного заряду, внаслідок приєднання чи втрати протона силанольними групами згідно реакцій:



Значення константи дисоціації поверхневих гідроксильних груп (згідно рівняння (2)) при переході від ортосилікатної кислоти до її олігомерів знаходиться в інтервалі від  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  [2]. Залежність  $pK_{a2}$  полісилікатних кислот від ступеня їх полімеризації [3], одержана кріоскопічним методом з визначенням середньої

молекулярної маси олігомерів, свідчить, що найбільше її значення має дисилікатна кислота, а при збільшенні кількості силіцій-кисневих тетраедрів вона поступово зменшується, тобто кислотність олігомерів зростає. Авторами [2] припущено, що при полімеризації молекул полісилікатних кислот і збільшенні довжини ланцюга  $\text{Si}-\text{O}$  зв'язків зростає делокалізація  $2p$ -електронів атома кисню гідроксильних груп, тобто ступінь участі неподілених електронних пар атомів кисню в утворенні зв'язків  $\text{O}-\text{H}$  підвищується. Зрозуміло, що зменшення абсолютного значення від'ємного заряду на атомі кисню кінцевої гідроксильної групи із збільшенням ступеня полімеризації буде полегшувати відщеплення протона від цієї групи. Можливе і більш просте пояснення зростання  $pK_a$ : чим більше негативно заряджені групи на поверхні, тим важче відщеплення протонів, що залишились. Автором [1], у зв'язку зі складністю одержання та зберігання дисилікатної кислоти, висловлено сумнів, що кислотність дисилікатної кислоти відрізняється від інших неорганічних кислот, димери яких мають підвищену кислотність порівняно з мономером (прикладом можуть слугувати ортофосфорна  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та фосфорнувата  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  кислоти,  $pK_a$  яких складають 2.12 та 1.0 відповідно [4]). При дослідженні протолітичних властивостей кремнезему в залежності від ступеня нейтралізації силанольних груп в [5] з'ясовано, що значення  $pK_{a2}$  силанольних груп змінюється від 6.5 до 9.5. Виникає питання: від чого залежать кислотні властивості поверхневих силанольних груп кремнезему? Відповідь на це питання можна отримати методом квантовохімічного моделювання, дослідивши зміну термодинамічних параметрів від складу, будови та розмірів моделей частинок кремнезему.

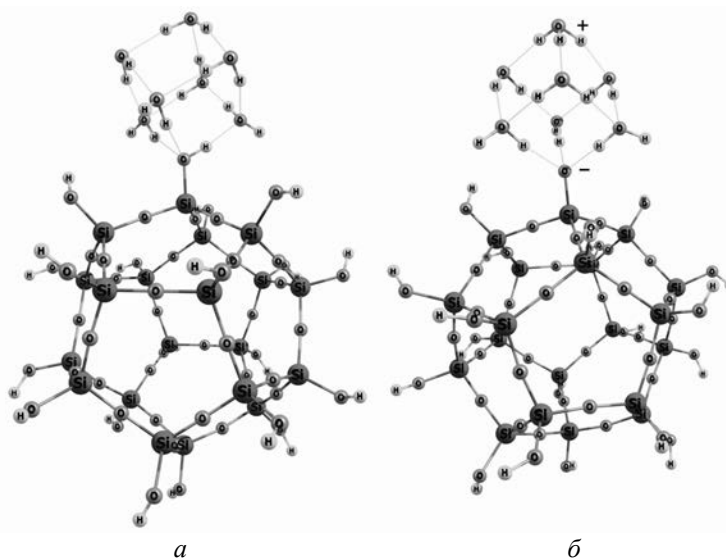
Для дослідження протолітичних властивостей кремнезему в залежності від складу та будови його частинок або олігомерів було виконано квантовохімічне моделювання реакції депротонування силанольної групи олігомерів силікатної кислоти, а також фулереноподібних молекул з різною кількістю силіцій-кисневих тетраедрів [6–9]. Так, у роботі [6] методами Гартрі – Фока – Рутана і ТФГ з

функціоналами B3LYP та M06-2x, і в рамках теорії збурень (MP2) з базисним набором 6-311++G(d,p) досліджено дисоціацію молекули ортосилікатної кислоти у водних розчинах. Розраховано термодинамічні і кінетичні характеристики реакції перенесення протона від молекули ортосилікатної кислоти до молекули води гідратної оболонки та константу рівноваги цього процесу. Показано, що найближче до експериментального значення  $pK_{a2}$  дисоціації ортосилікатної кислоти (9.46) у воді дають розрахунки методом ТФГ з врахуванням впливу розчинника, яке складає 9.5. Тому для моделювання протолітичної рівноваги олігомерів використано запропонований в роботі [6] підхід, а саме розрахунок  $\Delta G$  реакції, в якій за початковий стан приймається певна конфігурація гідратного комплексу навколо силанольної групи, а за кінцевий – стан, в якому в межах комплексу, який розглядається, відбувається розділення заряду з утворенням групи  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  та іона гідроксонію  $[\text{OH}_3]^+$ . Цей метод дає можливість розрахувати константи депротонування силікатної кислоти із збільшенням ступеня поліконденсації.

Моделювання протолітичної рівноваги силанольних груп олігомерів силікатної кислоти, що містили від одного до восьми силіцій-кисневих тетраедри, було виконано в роботі [7]. Розрахунки показали наявність

двох типів силанольних груп, які різняться своїми протолітичними властивостями та положенням відносно центрального атома силіцію всієї молекули. Так, в олігомерах  $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_8$  та  $\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{H}_{10}$  силанольні групи, які зв'язані з центральним атомом силіцію (внутрішні), мають менші значення  $pK_{a2}$  (відповідно 8.9 та 8.3), ніж ті, що знаходяться далі від центрального атома (зовнішні), які складають 10.2. Загалом значення  $pK_{a2}$  зменшується із збільшенням кількості силіцій-кисневих тетраедрів від 9.3 до 7.2 при переході від ортосилікатної кислоти до молекули  $\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{H}_8$ . Останнє значення добре погоджується з даними роботи [8]. Так розраховане методом ТФГ з функціоналом B3LYP та базисним набором 6-311++G(d,p) значення  $pK_{a2}$  комплексу з молекули  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  та трьох молекул води складає 7.22.

Для дослідження протолітичних властивостей наночастинок кремнезему в [9] були вибрані фулереноподібні моделі, які містили 10, 20, 24 та 60 силіцій-кисневих тетраедрів. Як і в роботах [6, 7], були розглянуті системи тотожного складу, які різняться тим, що в першій із них силанольна група оточувалася кластером із молекул води (рис. 1 а), а в другій протон силанольної групи був віддалений від її атома кисню на відстань близько 4 Å (рис. 1 б).



**Рис. 1.** Рівноважні структури молекули  $\text{Si}_{20}\text{O}_{30}(\text{OH})_{20}$ , що взаємодіє з сімома молекулами води в молекулярному стані (а) та стані з розділеними зарядами (б)

Залежність зарядів на атомах водню, кисню та силіцію силанольної групи, а також довжини зв'язків Si–O та O–H від кількості атомів в молекулі досить складна, але в цілому має аналогічний характер. Із зростанням кількості силіцій-кисневих тетраедрів в молекулах збільшуються заряди на атомах водню, кисню та силіцію. При цьому зростає довжина зв'язку Si–O та зменшується довжина зв'язку O–H. Залежність розрахованих значень  $pK_{a2}$  також має складний характер і в цілому спостерігається тенденція до їх зменшення із збільшенням розміру молекули.

Результати квантовохімічних досліджень поверхні кремнезему в кислому середовищі мають важливе значення для пояснення властивостей селективної адсорбції та природи іонного обміну. При  $pH < 2$  поверхня кремнезему набуває позитивного заряду, що обумовлює необхідність розгляду механізму приєднання протона до групи  $\equiv Si-OH$  на атомному рівні. Про наявність катіонної форми силанольних груп поверхні кремнезему свідчить поява в рентгенівському фотоелектронному спектрі (РФЕС) кремнезему в розчині NaCl піків  $Cl\ 2p$  та  $Cl\ 2s$  при  $pH < 2$  [10]. Ці піки з'являються внаслідок адсорбції позитивно зарядженою поверхнею кремнезему іонів  $Cl^-$ . Однак, структурна інформація щодо можливого розміщення хлорид-іонів та механізму їх взаємодії з силанольними групами поверхні відсутня.

Величина  $pK_{a1}$  дисоціації катіонної форми силанольної групи (згідно рівняння (1)) в кислому середовищі хлороводневої кислоти наведена в роботах [11] і [12] та складає відповідно 0.0 та  $-0.95$ . Останнє значення узгоджується з даними роботи [13], в якій методом РФЕС доведено присутність на поверхні кремнезему позитивно, нейтрально та негативно заряджених силанольних груп. За даними РФЕС були розраховані значення  $pK_1$  та  $pK_2$ , які становлять відповідно  $-1$  та  $4$ .

Аналіз структурних та термодинамічних параметрів поверхні кремнезему при її контакті з кислим середовищем на молекулярному рівні здійснено в роботі [14]. При встановленні рівноважної просторової структури катіонної форми силанольної групи як модель були використані іонні пари  $[3Cl^-, H_3O^+]$ ,  $[3HSO_4^-, 3H_3O^+]$ ,  $[3NO_3^-, 3H_3O^+]$ ,

які взаємодіють з молекулою ортосилікатної кислоти. Для комплексу, що моделює розчин хлороводневої кислоти, величина  $pK_{a1}$  катіонної форми силанольної групи складає  $-0.10$ , що є досить близьким до експериментального значення ( $-0.95$ ). Для комплексів з аніонами сірчаної та азотної кислот значення константи депротонування катіонної форми силанольної групи становлять  $1.23$  та  $0.99$  відповідно.

Збільшення розміру моделі поверхні кремнезему (олігомер  $Si_8O_{12}(OH)_8$  (рис. 2)) не приводить до значної зміни значення  $pK_{a1}$  [15]. Для комплексу, який містить дві молекули хлороводневої кислоти (рис. 2 а, б), значення  $pK_{a1}$  становить  $-0.3$ , а для комплексу з двома молекулами  $HBr$  (рис. 2 в, г)  $-0.9$ .

Розрахована величина коефіцієнта дисоціації катіонної форми силанольної групи разом з коефіцієнтом депротонування нейтральної форми силанольної групи дає можливість обчислити значення  $THZ$  ортосилікатної кислоти, яке становить близько  $2$ , що добре узгоджується з експериментальними даними роботи [16]. На основі результатів [15] можна стверджувати, що при взаємодії гідратованих іонних пар сильних кислот ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$  та  $HNO_3$ ) з молекулою ортосилікатної кислоти протон переноситься від іона гідроксонію через молекулу  $H_2O$  до атома кисню силанольної групи з утворенням її катіонної форми. Константа депротонування  $pK_{a1}$  катіонної форми силанольної групи залежить від природи аніона і зростає за абсолютною величиною при збільшенні радіуса аніона.

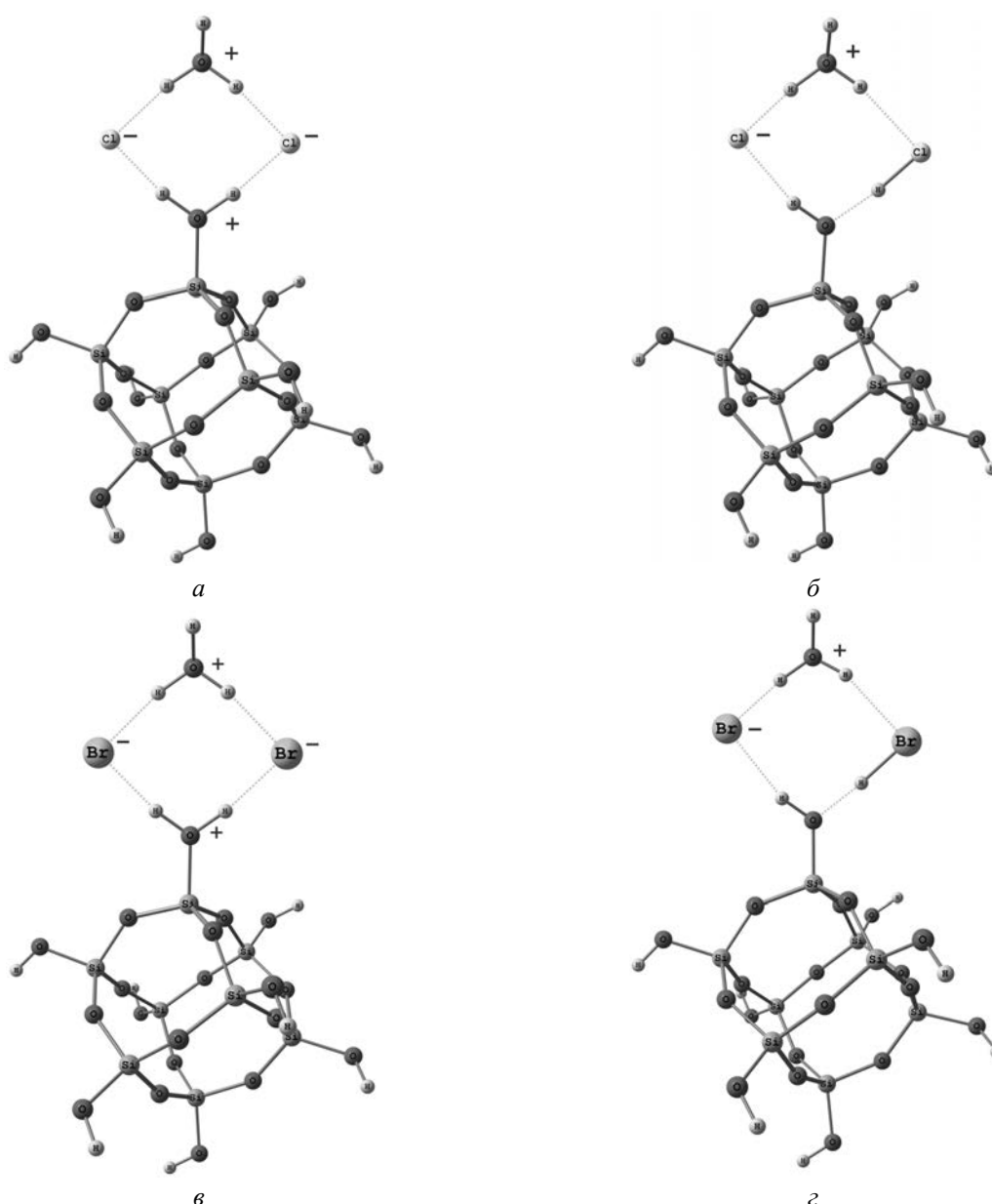
#### ДОСЛІДЖЕННЯ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ «КРЕМНЕЗЕМ-РОЗЧИН ЕЛЕКТРОЛІТУ»

Оскільки за рахунок конкуренції за адсорбційні центри вплив на величину адсорбції можуть мати присутні в розчині іони електролітів, необхідно мати чітку уяву відносно механізму протолітичної рівноваги на поверхні кремнезему в присутності цих іонів.

Методом потенціометричного титрування в [17] розглянуто протолітичну рівновагу взаємодії поверхні кремнезему з розчинами  $LiCl$ ,  $NaCl$  та  $KCl$  при різних значеннях  $pH$  та іонній силі електроліту. Виявлено, що заряд на поверхні кремнезему збільшується із

зростанням іонної сили розчину електроліту, що свідчить про перебіг іонообмінної реакції між іонами  $H^+$  та  $Me^+$ . Розраховані в рамках структурної моделі подвійного електричного шару Гуї–Чепмена–Штерна–Грема величини  $pK_{a2}$  дисоціації гідроксильної групи поверхні кремнезему в розчинах електролітів LiCl, NaCl та KCl складають відповідно 6.94, 6.85

та 6.73. Оскільки із згаданих електролітів при адсорбції їх на кремнеземі найнижчу поверхневу густину заряду має шар катіонів літію, то за величиною впливу катіонів лужних металів на протолітичні властивості поверхні їх можна розмістити в ряд  $Li^+ < Na^+ < K^+$ .



**Рис. 2.** Рівноважна структура комплексів  $[(OH)_7Si_8O_{12}OH_2^+, 2HCl$  (а, б),  $2HBr$  (в, г),  $H_3O^+$ ]: катіонна форма силанольної групи (а, в); молекулярна форма силанольної групи (б, г)

В роботі [18] наведено дані елементового розподілу в частинках силікагелю після «травлення» поверхні низькоенергетичними іонами  $Ag^+$ , які свідчать, що величина

атомного співвідношення O/Si на поверхні зразка дорівнює 2.4. При збільшенні часу травлення (тобто по мірі проникнення вглиб частинки) величина відношення O/Si прямує

до 2 (рис. 3 а). Зміна концентрації іонів натрію по глибині зразка симбатна зміні концентрації атомів кисню (рис. 3 б). Для відмитого від іонів натрію зразка відношення Na/Si зменшується за перші 30 хв «травлення» з 0.047 до 0.034, а при збільшенні часу «травлення» до 60 хв дане відношення спадає до 0.017 і залишається постійним. Для невідмитих зразків з адсорбованими катіонами  $\text{Na}^+$  для поверхневого шару частинки відношення Na/Si становить близько 0.15. Останнє

значення корелює з даними роботи [10] з урахуванням того, що кількість гідроксильних груп становить 5 на  $1 \text{ nm}^2$ . Це свідчить, що лише 15–20 % поверхневих  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  груп (тобто одна з п'яти) вступають у взаємодію з катіоном  $\text{Na}^+$ , утворюючи комплекс  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{Na}^+$ , здатні до іонообміну та відповідають за підвищення кислотності при контакті поверхні кремнезему з іонами електролітів.

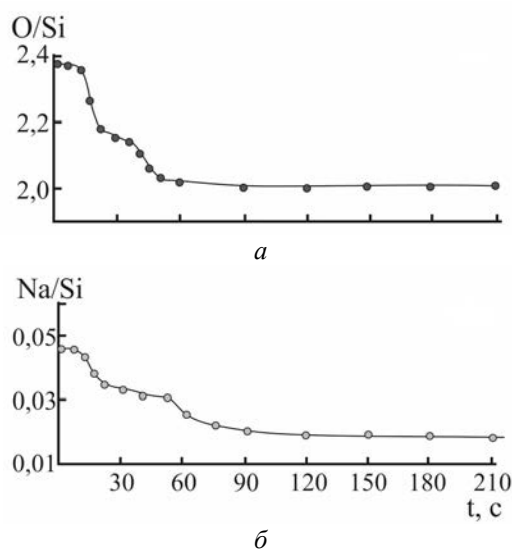
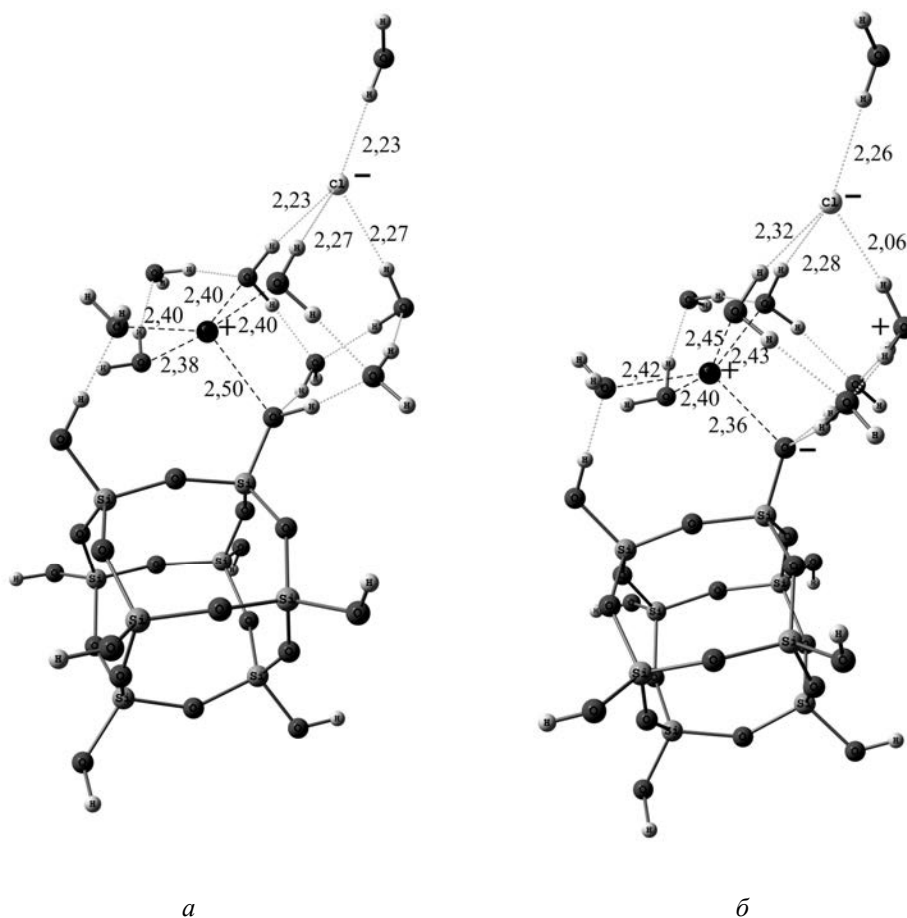


Рис. 3. Залежність атомних відношень O/Si (а) та Na/Si (б) від часу травлення іонами  $\text{Ar}^+$  [18]

Згідно даних [18] просліджуються три різні області концентрацій кисню та натрію, які умовно можна зв'язати з трьома різними типами упаковки  $\text{SiO}_2$ . Відношенню концентрацій O/Si 2.4 відповідають ланцюгові структури ди- та трисилікатної кислот.

Для дослідження зміни структурних та термодинамічних властивостей силанольної групи від розміру присутніх в розчині катіонів електроліту проведено квантовохімічні розрахунки рівноважної просторової будови гідратованих дев'ятьма молекулами води іонних пар солей LiCl, NaCl, KCl та енергетичних параметрів їх взаємодії з кубічною моделлю кремнезему [19]. Визначені константи дисоціації ( $pK_{a2}$ ) силанольної групи в присутності гідратованих іонних пар цих солей. Розрахунки показали, що адсорбція хлориду натрію поверхнею кремнезему з розчину здійснюється через взаємодію іона натрію з

атомом кисню силанольної групи безпосередньо, або за участю молекули води, а іон хлору при цьому утворює водневий зв'язок з атомом водню молекули  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4). Відстань між катіоном натрію та атомом кисню неіонізованої та іонізованої силанольних груп складає 2.5 та 2.36 Å відповідно. В комплексах, які замість катіону натрію містять катіон калію, відстань між катіоном калію та атомом кисню неіонізованої силанольної групи дещо вища (2.96 Å). Однак, враховуючи більші розміри катіона калію, можна стверджувати про входження атома кисню силанольної групи до першої координаційної сфери даного катіона. Відстань від катіона калію до атома кисню депротонованої силанольної групи є меншою за таку для протонованої і становить 2.81 Å, що підтверджує можливість адсорбції катіонів хлоридів лужних металів за механізмом іонного обміну.



**Рис. 4.** Рівноважна просторова структура комплексу  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{Cl}^-$ : *а* – стан з неіонізованою силанольною групою; *б* – стан з іонізованою силанольною групою [19]. Довжини зв'язків представлено в Å

В аналогічному комплексі, що містить іонну пару хлориду літію, відстань між катіоном літію та атомом кисню силанольної групи сягає 4.46 Å, тоді як ця відстань в комплексі з депротонованою силанольною групою – 4.43 Å. Отже, атом кисню силанольної групи не входить до координаційної сфери катіона літію, що можна пояснити значною поляризаційною здатністю катіона літію щодо молекул води, які, в свою чергу, стерично перешкоджають утворенню безпосереднього зв'язку  $\text{Li}^+ \cdots \text{O}(\text{H})-\text{Si}\equiv$ . Результати розрахунків погоджуються з даними роботи [20], в якій методами неемпіричної молекулярної динаміки з розрахунками потенціальної енергії методами ТФГ (DFT-MD) досліджено вплив лужних ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) та галогенідних ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) іонів на властивості поверхні повністю гідроксильованого (0001)-кварцу. Виявлено,

що катіони натрію та калію адсорбуються у внутрішньосферній конфігурації, тоді як хлорид- та йодид перебувають у стані, проміжному між внутрішньо- та зовнішньосферним.

Розраховані константи дисоціації силанольної групи молекули  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$  у присутності гідратованих дев'ятьма молекулами води іонних пар хлоридів лужних металів представлено в табл. 1 і зменшуються в ряду  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  [19]. Останнє твердження узгоджується з результатами моделювання, представленими в роботах [20–23].

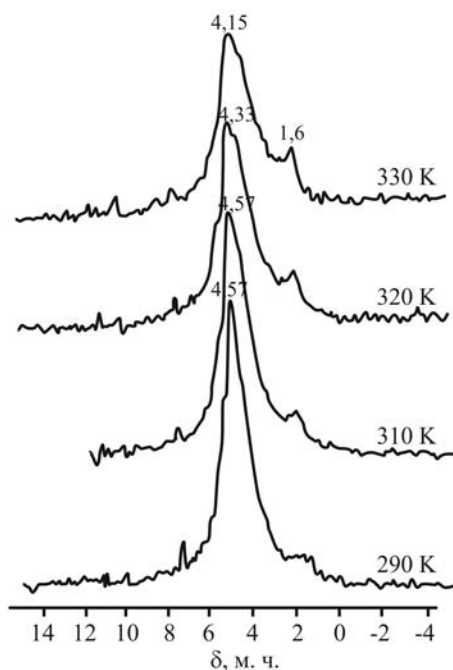
У водному розчині катіони електролітів здійснюють як структуроутворюючий (космотропний), так і структуроруйнуючий (хаотропний) вплив на сітку водневих зв'язків. У першому випадку величина хімічного зсуву із збільшенням концентрації солі зміщується в бік менших напруженостей

магнітного поля, в другому, навпаки, стає від'ємною.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр водної суспензії кремнезему з концентрацією  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 275$  мг/г, що містить 16 мг солі  $\text{KCl}$  на 1 г  $\text{SiO}_2$  в середовищі  $\text{CDCl}_3$  та в температурному діапазоні  $210 < T < 320$  К, окрім сигналу сильно асоційованої води, містить сигнал з хімічним зсувом  $\delta_{\text{H}} = 1.6$  м. ч., обумовлений присутністю слабкоасоційованої води (рис. 5) [24]. Такий сигнал не спостерігається у спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР об'ємної фази води, що містить розчинену сіль, тому його поява обумовлена наявністю поверхні кремнезему і властивостями міжфазної води. Пов'язати структурні властивості з даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії можна, виконавши розрахунок згаданих спектрів квантовохімічними методами. В роботі [25] для комплексів, які містять

кластер  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$  та гідратовані іонні пари хлоридів лужних металів, проведено розрахунок  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрів. Із спектрів, представлених на рис. 6, видно, що для комплексу  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8, 9\text{H}_2\text{O}]$  (порівняно з безводним кластером  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ ), окрім піку в області 3.8–3.9 м. ч., який відповідає протонам ізолюваних силанольних груп, з'являються піки зі зсувом у бік менших магнітних полів, що відносяться до протонів силанольних груп та молекул води, які беруть участь в утворенні водневого зв'язку. Слід звернути увагу на появу сигналу в області 10–11 м. ч., який, згідно розрахованим  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрам, породжується протонами силанольних груп, що утворюють водневий зв'язок з атомом кисню молекули  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Таблиця 1.** Зміни повної енергії ( $\Delta E_{\text{реакц}}$ ), вільної енергії Гіббса ( $\Delta G_{\text{реакц}}$ ) реакції депротонування силанольної групи та значення  $pK_{a2}$  молекули  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$  при взаємодії з гідратованими комплексами солей  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$  (ТФГ/В3LYP/6-31++G(d,p)) [19]

Комплекси	$\Delta E_{\text{реакц}}$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{реакц}}$ , кДж/моль	$pK_{a2}$
$\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8 + 9\text{H}_2\text{O}$	25.03	23.41	4.10
$\text{LiCl} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$	35.48	39.76	6.97
$\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$	28.29	35.65	6.25
$\text{KCl} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$	29.90	32.61	5.71



**Рис. 5.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр водної суспензії кремнезему при  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 440$  мг/г та  $C_{\text{KCl}} = 16$  мг/г в середовищі дейтерохлороформу [24]



Протонам молекул води, що взаємодіють з силанольними групами і утворюють першу гідратну оболонку на поверхні кремнезему, належать сигнали в області 7.5–8.5 м.ч. У свою чергу, структуровані під впливом поверхні кремнезему молекули води утворюють міцні водневі зв'язки з молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  другої гідратної оболонки, протонам яких належить сигнал в області

5.0–5.8 м.ч., що відповідає сигналу сильно асоційованої води першого типу в експериментальному спектрі. Сигнали в області 4.5–5.0 м.ч. відносяться до протонів молекул води, які утворюють слабкі водневі зв'язки та яким можна поставити у відповідність сигнал сильноасоційованої води другого типу.

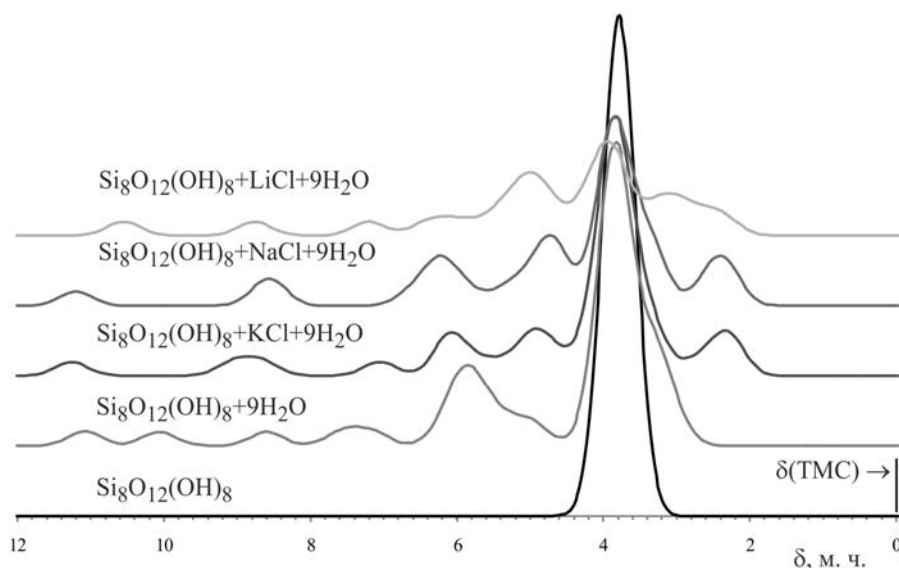
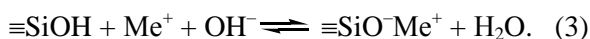


Рис. 6. Розраховані  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри комплексу  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8, 9\text{H}_2\text{O}, \text{K}^+, \text{A}^-]$  [25]

## ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОГО ОБМІНУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Відомо [1], що із зростанням рівня рН розчину поверхня частинок  $\text{SiO}_2$  може набувати від'ємного заряду, величина якого визначається ступенем іонізації поверхневих гідроксильних груп, які, в свою чергу, можуть взаємодіяти з катіонами лужних металів згідно рівняння:



На рис. 7 показано експериментально отримані криві сорбції силікагелем катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  із 0.1 н розчинів відповідних перхлоратів [26]. Вони свідчать, що при відсутності розчинення кремнезему має місце оберненість ряду сорбції катіонів в сильно-лужних середовищах. Якщо при рН, що дорівнює 7–8, сорбція лужних катіонів збільшується в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  то при зростанні рН розчину до 10.5 цей ряд має обернений вигляд  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ . Цей факт потребує аналізу на молекулярному рівні.

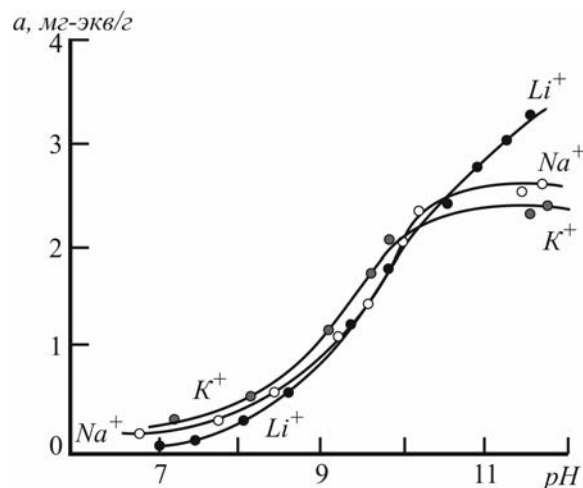


Рис. 7. Адсорбція катіонів лужних металів в області високих значень рН при титруванні силікагеля розчинами  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  [26]

Авторами [27] проведено дослідження взаємодії поверхні силікагелю з більш ніж з двадцятьма іонами різних металів і розраховано основні термодинамічні характеристики реакції іонного обміну цих іонів з силанольними групами силікагелю згідно схеми (3). Значення  $pK_{Me}$  для катіонів  $Li^+$ ,  $Na^+$  та  $K^+$  при кімнатній температурі (рН рівноваги 3.0–4.4) становить 7.4, 7.0 та 6.9 відповідно.

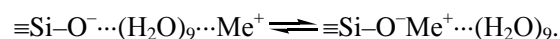
Однак послідовність елементарних стадій реакції іонного обміну на поверхні кремнезему на молекулярному рівні залишається невизначеною.

Оскільки при нейтральних рН на поверхні кремнезема присутні олігомери полісилікатної кислоти, які першими розчиняються із збільшенням рН, в роботі [28] досліджено взаємодію ортосилікатної кислоти з водними розчинами гідроксидів літію, натрію та калію. При моделюванні взаємодії водних розчинів лугів з поверхнею кремнезему припускалося, що протон силанольної групи нейтралізується гідроксильною групою лугу з утворенням молекули води. У зв'язку з цим розглянуто електронейтральні комплекси (внутрішньосферні комплекси), що складаються з катіонів  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  (гідратованих дев'ятьма молекулами  $H_2O$ ) та аніона ортосилікатної кислоти. При цьому в гідратну оболонку катіонів натрію та калію входять як від'ємно заряджений атом кисню депротонованої

силанольної групи, так і сусідня з нею неіонізована силанольна група.

Для дослідження взаємодії згаданих гідроксидів з поверхнею кремнезему при  $pH > 7$  в роботі [15] розглянуто електронейтральні внутрішньосферні та зовнішньосферні комплекси, що складаються з гідратованих дев'ятьма молекулами води катіонів  $Li^+$ ,  $Na^+$  та  $K^+$  і молекули  $Si_8O_{12}(OH)_8$  з депротонованою силанольною групою (рис. 8).

Енергії взаємодії катіонів лужних металів з молекулою  $Si_8O_{12}(OH)_8$  розраховували як різниці між величинами повних енергій зовнішньосферних та внутрішньосферних комплексів, утворення яких описується схемою:



Так, при взаємодії гідратованих катіонів  $Li^+$ ,  $Na^+$  та  $K^+$  з депротонованою силанольною групою молекули ортосилікатної кислоти [28] різниця повних енергій має від'ємне значення і свідчить про більшу ймовірність утворення внутрішньосферних комплексів порівняно з зовнішньосферними (табл. 2). Для аналогічних комплексів, в яких як модель частинки кремнезему використано олігомер  $Si_8O_{12}(OH)_8$  [15], різниця повних енергій має більш складний характер і у випадку взаємодії з катіоном  $Li^+$  має додатне значення, тобто більшу ймовірність утворення зовнішньосферного комплексу.

**Таблиця 2.** Зміни повної енергії ( $\Delta E_{\text{вз}}$ ), вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) та  $pK_{Me}$  комплексів гідратованих катіонів лужних металів з негативно зарядженою поверхнею кремнезему [15, 28]

Схема реакції	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$pK_{Me}$
$Si(OH)_3O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Li^+ \rightleftharpoons Si(OH)_3O^- Li^+ \cdots (H_2O)_9$	-5.9	-14.2	-2.5
$Si(OH)_3O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Na^+ \rightleftharpoons Si(OH)_3O^- Na^+ \cdots (H_2O)_9$	-8.9	-19.2	-3.4
$Si(OH)_3O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots K^+ \rightleftharpoons Si(OH)_3O^- K^+ \cdots (H_2O)_9$	-6.8	-27.2	-4.8
$Si_8O_{12}(OH)_7O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Li^+ \rightleftharpoons Si_8O_{12}(OH)_7O^- Li^+ \cdots (H_2O)_9$	16.9	36.8	6.5
$Si_8O_{12}(OH)_7O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Na^+ \rightleftharpoons Si_8O_{12}(OH)_7O^- Na^+ \cdots (H_2O)_9$	-26.4	-13.5	-2.4
$Si_8O_{12}(OH)_7O^- \cdots (H_2O)_9 \cdots K^+ \rightleftharpoons Si_8O_{12}(OH)_7O^- K^+ \cdots (H_2O)_9$	-19.1	-2.2	-0.4

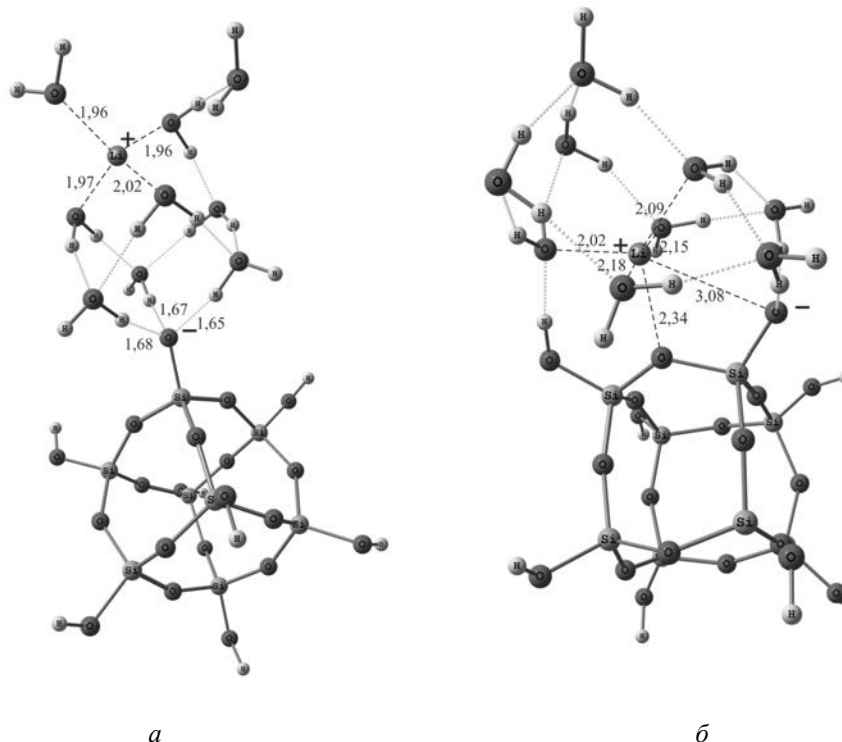
Слід відмітити, що врахування впливу розчинника при моделюванні взаємодії іонів електролітів має важливе значення і здатне істотно впливати на константу іонного обміну. Так, моделювання взаємодії катіонів

$Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  та  $Mg^{2+}$  з кластером кремнезему в газовому середовищі методом ТФГ здійснено в роботі [29]. Моделі поверхні кремнезему склалися з кілець, що містили від 4 до 8 силіцій-кисневих тетраедрів. Розраховані

значення енергії адсорбції згаданих катіонів з моделлю, що містила 4 силіцій-кисневих тетраедри, зростають в ряду  $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

Виходячи із результатів аналізу розрахованих рівноважних значень структурних та енергетичних характеристик адсорбційних комплексів, можна стверджувати, що збільшення величини адсорбції катіонів лужних металів із зменшенням радіуса катіона (яке спостерігається в експерименті при  $\text{pH} > 9.5$ ) відбувається внаслідок утворення внутрішньосферних комплексів і

визначається поляризаційною здатністю катіонів. Менші значення величини вільної енергії Гіббса взаємодії в комплексах, що містять катіон літію, порівняно з комплексами з катіонами натрію та калію, можна пояснити тим, що присутність катіона літію призводить до зменшення електронної густини на атомі кисню депротонованої силанольної групи і, відповідно, до зменшення енергії іонного зв'язку  $\equiv \text{Si} \text{O}^- \cdots \text{Me}^+$  [15].



**Рис. 8.** Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ , дев'ять молекул води та катіон літію в стані з розділеними зарядами (а) та стані, що відповідає безпосередньому контакту катіона з депротонованою силанольною групою (б) [14]

## ВИСНОВКИ

На основі розрахованих структурних та термодинамічних даних можна стверджувати, що зі збільшенням розмірів молекул олігомерів силікатної кислоти підвищується ступінь локалізації зарядів на атомах водню та кисню силанольної групи. Це, в свою чергу, приводить до зменшення кількості іонів гідроксонію, які беруть участь у процесі поліконденсації силікатної кислоти, і, відповідно, до підвищення  $pK_{a2}$ .

У водному розчині гідратні комплекси хлоридів лужних металів існують у вигляді

стійких асоціативних комплексів, які не руйнуються навіть при врахуванні наявності значної кількості молекул води. Адсорбція катіонів натрію та калію поверхнею кремнезему з розчину здійснюється через взаємодію іона  $\text{Na}^+$  з атомом кисню депротонованої силанольної групи, а аніон хлору може утворювати водневий зв'язок з атомом водню силанольної групи. Катіон  $\text{Li}^+$ , маючи більший ефективний заряд, сильніше поляризує молекули води своєї гідратної оболонки, що, в свою чергу, виключає можливість безпосереднього контакту катіона

з атомом кисню силанольної групи. Адсорбовані на поверхні кремнезему катіони лужних металів при контакті з силанольними групами здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхневих груп, що є наслідком перерозподілу електронної густини, підвищуючи тим самим їх кислотність.

В сильно кислому середовищі на поверхні кремнезему ймовірно утворення катіонної форми силанольної групи за рахунок перенесення протона від іона гідроксонію до атома кисню силанольної групи. Показник депротонування  $pK_{a1}$  катіонної форми силанольної групи залежить від природи аніона та збільшується за абсолютною величиною при збільшенні радіуса аніона.

Розглянуті моделі дають змогу знайти теоретичне значення точки нульового заряду поверхні кремнезему, яке відповідає експериментальним даним.

Розрахунки з використанням побудованих моделей адсорбційних комплексів гідроксидів лужних металів для молекулярного стану та стану з розділеними зарядами за участю молекул води та силанольних груп поверхні кремнезему свідчать про можливість іонізації силанольної групи. Обчислені зміни вільної енергії Гіббса використано для визначення значень  $pK_{Me}$ , які збільшуються в ряду  $Li < Na < K$ , що корелює з експериментально встановленими величинами адсорбції.

## Структура границы раздела «поверхность кремнезема – раствор электролита»: теоретическое моделирование

А.А. Кравченко, Е.М. Демьяненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [kravchenkoandrew7@gmail.com](mailto:kravchenkoandrew7@gmail.com)

Несмотря на большое количество известных в литературе экспериментальных и теоретических работ, посвященных строению и свойствам поверхности кремнезема, а также широко исследованный вопрос о структуре гидратированных ионных пар, механизм адсорбции гидратированных ионов электролитов на поверхности кремнезема изучен недостаточно. В работе представлен обзор экспериментальных работ, посвященных этой проблеме, а также их анализ на атомно-молекулярном уровне. Для исследования границы раздела «поверхность кремнезема – раствор электролита» авторами в ряде работ применен метод теории функционала плотности (ТФП) с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора 6-31 ++ G (d, p). Моделирование влияния среды учитывалось в рамках супермолекулярного подхода с использованием континуальной модели влияния растворителя (PCM). Рассмотрены строение двойного электрического слоя и механизм протонного обмена в приповерхностном слое поверхности кремнезема, а также рассчитано значение энергии Гиббса реакции депротонирования силанольной группы, из которого, в свою очередь, получено значение  $pK_{a2}$ . Результаты расчетов показали, что с увеличением размеров молекул олигомеров кремниевой кислоты повышается степень локализации зарядов на атомах водорода и кислорода силанольной группы, увеличение длины O-H связи и уменьшения значения  $pK_{a2}$ .

Показано, что адсорбированные на поверхности кремнезема катионы щелочных металлов при контакте с силанольными группами способны изменять протолитическое равновесие поверхностных групп, что является следствием перераспределения электронной плотности, повышая тем самым их кислотность.

Рассмотрены процессы ионного обмена на поверхности кремнезема и зависимость величины  $pK_{Me}$  от размера ионов и pH. В сильнокислой среде на поверхности кремнезема вероятно образование катіонної форми силанольної групи за счет переноса протона от иона гидроксония к атому кислорода силанольной группы. Показатель депротонирования  $pK_{a1}$  катіонної форми силанольної групи зависит от природы аниона и увеличивается по абсолютной величине при увеличении радиуса аниона. Рассмотренные модели

позволяют найти теоретическое значение точки нулевого заряда поверхности кремнезема, которое соответствует экспериментальным данным.

Расчеты с использованием построенных моделей адсорбционных комплексов гидроксидов щелочных металлов для молекулярного состояния и состояния с разделенными зарядами с участием молекул воды и силанольных групп поверхности кремнезема свидетельствуют о возможности ионизации силанольной группы. Вычисленные изменения свободной энергии Гиббса использованы для определения значений  $pK_{Me}$ , которые увеличиваются в ряду  $Li < Na < K$ , что коррелирует с экспериментально установленными величинами адсорбции.

**Ключевые слова:** кремнезем, раствор электролита, теория функционала плотности

## Structure of the interface «silica surface – electrolyte solution»: theoretical simulation

A.A. Kravchenko, E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kravchenkoandrew7@gmail.com

Despite the large number of experimental and theoretical works devoted to the structure and properties of silica surface known in the literature, as well as the extensive research on the structure of hydrated ionic pairs, the mechanism of adsorption of hydrated ions of electrolytes on silica surface has not yet been studied sufficiently. The paper presents a review of experimental works devoted to this problem, as well as their analysis at the atomic-molecular level. In order to study the interface "the silica surface - a solution of electrolyte", a number of papers used a method of density functional theory (DFT) using the exchange-correlation functional B3LYP and the basis set 6-31++G(d,p). The environmental impact modeling was taken into account within the framework of the supermolecular approach using a continuum solvent exposure model (PCM). The structure of the double electric layer and the mechanism of proton exchange in the near-surface layer of the silica surface are considered, as well as the value of the Gibbs energy of the silanol group deprotonation reaction, from which, in turn, the value of  $pK_{a2}$  was obtained. The results of calculations have shown that, with increasing size of oligomer molecules of silicic acid, the degree of localization of charges on hydrogen atoms and oxygen of the silanol group increases, the length of the O-H bond increases and the  $pK_{a2}$  decreases.

It is shown that when adsorbed on a silica surface, alkali metal cations, in contact with silanol groups, can change the protolytic equilibrium of surface groups, due to redistribution of electron density, thereby increasing their acidity.

The processes of ion exchange on silica surface and the dependence of the  $pK_{Me}$  value on the size of ions and pH are considered. In a strongly acidic medium on silica surface, the formation of a cationic form of the silanol group is probable due to the proton transfer from the ion of hydroxonium to the oxygen atom of the silanol group. The deprotonation constant  $pK_{a1}$  of the cationic form of the silanol group depends on the nature of the anion and increases as an absolute value with anion radius increase. The models considered allow us to find the theoretical value of the point of zero charge of silica surface, which corresponds to the experimental data.

Calculations using the constructed models of adsorption complexes of alkali hydroxides for the molecular state and for the state with separated charges with the participation of water molecules and silanol groups of silica surface indicate a possibility of ionization of the silanol group. The calculated Gibbs free energy changes are used to determine the values of  $pK_{Me}$ , which increase in the series  $Li < Na < K$ , which correlates with the experimentally found adsorption values.

**Keywords:** silica, solution of an electrolyte, density functional theory

# ЛІТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
2. Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. – Москва: Атомиздат, 1977. – 304 с.
3. Беляков В.Н. Сравнительное изучение механизмов ионного обмена на дисперсных двуокисях элементов IV группы: автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук: 02.00.04. – Киев, 1976. – 27 с.
4. Никольский Б.П. Справочник химика. – Москва: Химия, 1965. – 1008 с.
5. Strazhesko D.N., Strelko V.B., Belyakov V.N. *et al.* Mechanism of cation exchange on silica gels // J. Chromatogr. A. – 1974. – V. 102, N 1. – P. 191–195.
6. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A. *et al.* A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 515, N 4–6. – P. 274–277.
7. Кравченко А.А., Демяненко Є.М., Гребенюк А.Г. *та ін.* Квантовохімічне моделювання протолітичної рівноваги поверхні кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 16–22.
8. Онижук Н.О., Иванов В.В., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Свободные энергии гидратации силанольных групп кремнезёмов в теории функционала плотности // Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія». – 2017. – Вип. 28(51). – С. 24–29.
9. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Filonenko O.V. *et al.* A quantum chemical analysis of dependence of the protolytic properties of silica primary particles on their composition and spatial structure // Surface. – 2017. – 9(24). – P. 28–35.
10. Щукарев А.В. Исследование межфазной границы SiO<sub>2</sub>–водный раствор электролита (NaCl, CsCl) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 4. – С. 550–562.
11. Sabia R., Ukrainczyk L. Surface chemistry of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> glasses as determined by titration of soot particles // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 277, N 1. – P. 1–9.
12. Tiffreau C., Lützenkirchen J., Behra P. Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides: I. Amorphous iron oxide and α-quartz // J. Colloid Interface Sci. – 1995. – V. 172, N 1. – P. 82–93.
13. Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S. *et al.* Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0–10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, N 11. – P. 2937–2945.
14. Кравченко А.А., Демяненко Є.М., Гребенюк А.Г. *та ін.* Квантовохімічне моделювання катіонної форми силанольної групи кремнезему // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 4. – С. 810–814.
15. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Tsendra O.M. *et al.* Simulation of the interaction between silica surface and acid or alkaline aqueous media // Поверхность. – 2015. – Вип. 7(22). – С. 36–41.
16. Bourikas K., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. The mechanism of the protonation of metal (hydr)oxides in aqueous solutions studied for various interfacial/surface ionization models and physicochemical parameters: A critical review and a novel approach // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 121, N 1–3. – P. 111–130.
17. Zuyi T., Hongxia Z. Acidity and alkali metal adsorption on the SiO<sub>2</sub>–aqueous solution interface // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 252, N 1. – P. 15–20.
18. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – Москва: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
19. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. *та ін.* Вплив електролітичного середовища на протолітичні властивості поверхні кремнезему // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, № 1. – С. 21–26.
20. Pfeiffer-Laplaud M., Gageot M.-P. Adsorption of singly charged ions at the hydroxylated (0001) α-quartz/water interface // J. Phys. Chem. C. – 2016. – V. 120, N 9. – P. 4866–4880.
21. Pfeiffer-Laplaud M., Gageot M.-P., Sulpizi M. pK<sub>a</sub> at quartz/electrolyte interfaces // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – V. 7, N 16. – P. 3229–3234.
22. DelloStritto M.J., Kubicki J.D., Sofo J.O. Effect of ions on h-bond structure and dynamics at the quartz(101)-water interface // Langmuir. – 2016. – V. 32, N 44. – P. 11353–11365.
23. Pfeiffer-Laplaud M., Gageot M.-P. Electrolytes at the hydroxylated (0001) quartz/water interface: location and structural effects on interfacial silanols by DFT-based MD // J. Phys. Chem. C. – 2016. – V. 120, N 26. – P. 14034–14047.
24. Гунько В.М. *et al.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
25. Кравченко А.А., Куц В.С., Цапко М.Д. *и др.* Механизмы гидратации аэросила А-300 с адсорбированными хлоридами щелочных металлов в органической среде // Журнал физ. химии. – 2015. – Т. 89, № 5. – С. 779–787.

26. Стрелко В.В., Беляков В.Н., Рубаник С.К. и др. О причинах обращения рядов сорбируемости ионов щелочных и щелочноземельных металлов на различных катионообменных формах силикагеля // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – Вып. 3. – С. 64–69.
27. Dugger D.L., Stanton J.H., Nerby B.N. et al. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, N 4. – P. 757–760.
28. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. та ін. Квантовохімічне дослідження взаємодії ортосилікатної кислоти з лугами у водному середовищі // Поверхность. – 2013. – Вып. 5(20). – С. 63–68.
29. Schlexer Ph., Giordano L., Pacchioni G. Adsorption of Li, Na, K and Mg atoms on amorphous and crystalline silica bilayers on Ru(0001): A DFT study // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118, N 29. – P. 15884–15891.

## REFERENCES

1. Iler R. *Chemistry of silica: solubility, polymerization, colloidal and surface properties*. (Moscow: Mir, 1982). [in Russian].
2. Lascorin B.N. *Sorbents based on silica gel in radiochemistry*. (Moscow: Atomizdat, 1977). [in Russian].
3. Belyakov V.N. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1976). [in Russian].
4. Nikolsky B.P. *Handbook of the chemist*. (Moscow: Chemistry, 1965). [in Russian].
5. Strazhesko D.N., Strelko V.B., Belyakov V.N., Rubanik S.C. mechanism of cation exchange on silica gels. *J. Chromatogr. A*. 1974. **102**(1): 191.
6. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chem. Phys. Lett.* 2011. **515**(4–6): 274.
7. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of the protolytic equilibrium of silica surface. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2014. **5**(1): 16. [in Ukrainian].
8. Onizhuk M.O., Ivanov V.V., Panteleimonov A.V., Kholin Yu.V. Hydration free energies of the silica silanol groups in the density functional theory. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. 2017. **28**(51): 24. [in Russian].
9. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Terets M.I. A quantum chemical analysis of dependence of the protolytic properties of silica primary particles on their composition and spatial structure. *Surface*. 2017. **24**(1): 28.
10. Shchukarev A.V. Investigation of the interphase boundary SiO<sub>2</sub>-aqueous solution of electrolyte (NaCl, CsCl) by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloid Journal*. 2007. **69**(4): 550. [in Russian].
11. Sabia R., Ukrainczyk L. Surface chemistry of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> glasses as determined by titration of soot particles. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. **277**(1): 1.
12. Tiffreau C., Lützenkirchen J., Behra P. Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides: I. Amorphous iron oxide and  $\alpha$ -quartz. *J. Colloid Interface Sci.* 1995. **172**(1): 82.
13. Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., Ehrhardt J.J. Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *J. Phys. Chem. B*. 2002. **106**(11): 2937.
14. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of cationic form of silanol group of silica. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2013. **14**(4): 810. [in Ukrainian].
15. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Tsendra O.M., Lobanov V.V., Grebenyuk A.G., Terets M.I. Simulation of the interaction between silica surface and acid or alkaline aqueous media. *Surface*. 2015. **22**(1): 36.
16. Bourikas K., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. The mechanism of the protonation of metal (hydr)oxides in aqueous solutions studied for various interfacial/surface ionization models and physicochemical parameters: A critical review and a novel approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **121**(1–3): 111.
17. Zuyi T., Hongxia Z. Acidity and alkali metal adsorption on the SiO<sub>2</sub>-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. **252**(1): 15.
18. Chukin G.D. *Chemistry of the surface and structure of disperse silica*. (Moscow: Paladin, 2008). [in Russian].
19. Kravchenko A.A., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Demianenko E.M., Tsendra O.M. Influence of the electrolytic medium on the protolytic properties of the surface of silica. *Ukrainian Chemical Journal*. 2014. **80**(1): 21. [in Ukrainian].
20. Pfeiffer-Laplaud M., Gageot M.-P. Adsorption of singly charged ions at the hydroxylated (0001)  $\alpha$ -quartz/water interface. *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**(9): 4866.
21. Pfeiffer-Laplaud M., Gageot M.-P., Sulpizi M. pK<sub>a</sub> at quartz/electrolyte interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. **7**(16): 3229.

22. DelloStritto M.J. Kubicki J.D., Sofo J.O. Effect of ions on h-bond structure and dynamics at the quartz(101)-water interface. *Langmuir*. 2016. **32**(44): 11353.
23. Pfeiffer-Laplaud M., Gaigeot M.-P. Electrolytes at the hydroxylated (0001) quartz/water interface: location and structural effects on interfacial silanols by DFT-based MD. *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**(26): 14034.
24. Gunko V.M., Turov V.V., Gorbyk P.P. *Water at the interphase boundary*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2009). [in Russian].
25. Kravchenko A.A., Kuts V.S., Tsapko M.D., Krupskaya T.V., Turov V.V. Mechanisms of hydration of aerosil A-300 with adsorbed alkali metal chlorides in an organic medium. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. **89**(5): 779. [in Russian].
26. Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.K., Strazhesko D.N. On the causes of the rotation of sorbability series of alkali and alkaline earth metal ions on various cation exchange forms of silica gel. *Adsorption and adsorbents*. 1975. **1**(3): 64. [in Russian].
27. Dugger D.L., Stanton J.H., Irby B.N., McConnell B.L., Cummings W.W., Maatman R.W. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* 1964. **68**(4): 757.
28. Kravchenko A.A., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Demianenko E.M., Tsendra O.M. Quantum chemical study of the interaction of orthosilic acid with alkalis in an aqueous medium. *Surface*. 2013. **20**(1): 63. [in Ukrainian].
29. Schlexer Ph., Giordano L., Pacchioni G. Adsorption of Li, Na, K and Mg atoms on amorphous and crystalline silica bilayers on Ru(0001): A DFT study. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118**(29): 15884.

Надійшла 29.03.2018, прийнята 14.08.2018