

Т. Ф. Кузнецова, Е. Н. Баркатина, П. Я. Мисаков

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ
АДСОРБЕНТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

При создании высокодисперсных пористых тел принципиальной является задача получения адсорбентов с заданными структурными свойствами. Решать такую задачу целесообразно на стадиях получения адсорбентов в коллоидной форме. В данной работе обсуждаются результаты изучения пористой структуры гелеобразных адсорбентов, полученных под действием электрического поля в процессе зарождения новой высокодисперсной фазы.

Гидроксиды алюминия и титана осаждали из водных растворов $AlCl_3$ (рН 7,2) и $TiCl_4$ (рН 8,3) гидратом аммиака в кювете с параллельными электродами [1]. Электрическое поле создавали с помощью приборов УИП-1 и ВС-22. После снятия поля образцы отделяли от маточных растворов, сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу: гидроксид алюминия — при 378 К, гидроксид титана — при 433 К. Кроме того, часть контрольного образца гидроксида титана после отделения от маточного раствора промывали в течение 3 сут дистиллированной водой до полного исчезновения в промывных водах иона хлорида, отфильтровывали, помещали влажный образец в электрическое поле, а затем экструдировали и высушивали. Образцы гидроксида алюминия дополнительно подвергали термической обработке при 923 К в течение 1 ч.

Адсорбционно-структурные характеристики образцов (предельно адсорбционный объем V_s , удельная поверхность $S_{уд}$ и средний эффективный радиус пор $\bar{r}_{эф}$) определяли исходя из данных адсорбции на них паров CCl_4 при относительных давлениях p/p_s , равных 0—1,0, и 295 К (рис. 1, 2, таблица).

Анализ полученных результатов показывает, что электрическое поле способствует уплотнению структуры гидроксидов металлов, росту координационного числа упаковки глобул геля, т. е. получению адсорбентов, кривые распределения объема пор которых по радиусам смещены в сторону микропор (см. рис. 1, 2). При этом в зависимости от напряженности поля можно получить

ряд типов промежуточных структур адсорбентов: от второго и четвертого, свойственных исходным гидроксидам алюминия и титана, до третьего типа, объединяющего, согласно классификации А. В. Киселева, однороднотонкопористые адсорбенты с эффективным радиусом пор, меньшим 0,2—0,3 нм.

Как известно, полная электрическая проводимость электролита Y складывается из активной G и реактивной B проводимостей: $Y=G+B$. Активное слагаемое G возникает за счет таких электрохимических свойств раствора, которые обуславливают перемещение ионов от одного электрода к другому под действием поля, т. е. основной фактор, определяющий G ,—миграция ионов, вызванная градиентом потенциала в растворе [2]. Отметим, что в водном солевом растворе алюминий находится в виде либо октаэдрических комплексов

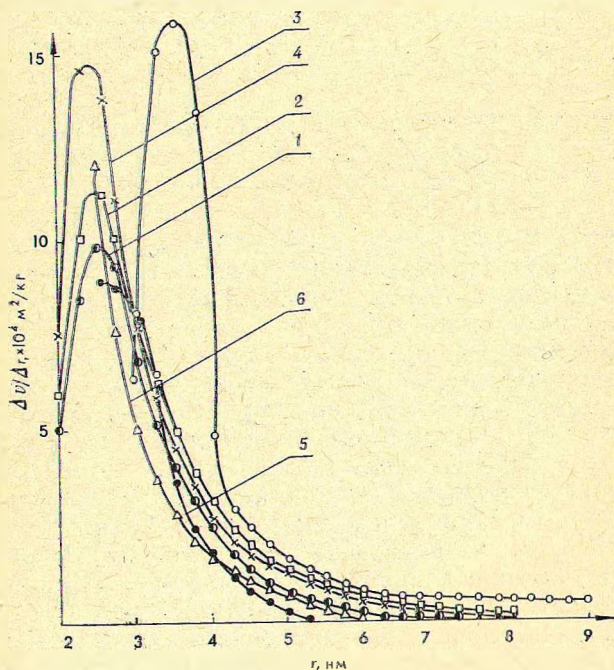


Рис. 1. Распределение объема пор по радиусам для алюмогелей, полученных в электрическом поле различной напряженности:

1— $5 \cdot 10^3$ В/м; 2— 10^4 В/м; 3—в отсутствие поля; 4— $2 \cdot 10^4$ В/м;
5— 10^5 В/м; 6— $3 \cdot 10^5$ В/м

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, либо смешанных гидроксоаквакомплексов $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ и $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$ [3]. Эти ионы и являются потенциалопределяющими на частицах образующегося при осаждении аммиаком гидроксида, а OH — противоионом. Поскольку титан в своих соединениях имеет координационное число, отличающееся от валентности [4], в водных растворах $TiCl_4$ существуют полидимерные гидроксокомплексы [5], усилению поли-

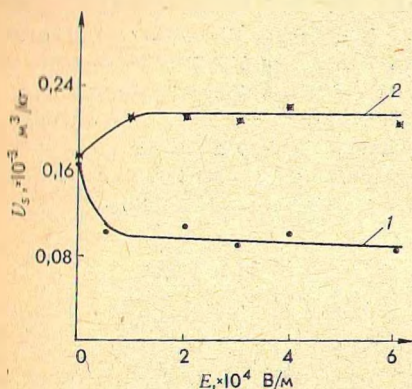


Рис. 2. Изменение предельного адсорбционного объема образцов гидроксида титана, полученных при наложении электрического поля:

1—осаждение гидрогеля диоксида титана из растворов солей; 2—отмытый гидрогель диоксида титана

меризации которых способствует прибавление щелочей. В работе [6] показано, что гидроксиду титана, осажденному гидратом аммиака из растворов $TiCl_4$, как и получаемому гидроксиду алюминия, свойственно глобулярное строение.

Возникновение реактивной проводимости обусловлено не мгновенным, а релаксационным смещением электрических зарядов, которые по устранении поля возвращаются в исходное положение. Реактивное слагаемое определяется поляризацией ионной атмосферы, нарушением ее симметрии, следствие чего — эффект релаксации. При этом возникновение ориентированных агрегатов в структурированных под действием электрического поля дисперсных системах объясняется появлением в электрическом поле поляризационных электрических сил взаимодействия частиц и изменением расклинивающего давления двойных слоев в результате их деформации [7]. Если в равновесном состоянии поле двойного слоя локализовано на расстоянии χ^{-1} , то действие поляризованного двойного слоя проявляется на расстояниях

порядка размеров частицы. Можно предположить, что под действием электрического поля в изучаемых системах образуются цепочки из соприкасающихся частиц гидроксидов металлов, ориентированные вдоль вектора напряженности. По мере роста напряженности поля число таких цепочек растет и в результате их взаимодействия друг с другом формируются компактные цепочечно-сетчатые структуры.

С увеличением напряженности поля удельная поверхность алюмогелей резко возрастает и по достижении $E=10^4$ В/м проходит через максимум, а затем уменьшается. Такой экстремальный ход зависимости удельной поверхности от напряженности объясняется агрегацией частиц в электрическом поле. При критическом значении напряженности адсорбционный объем алюмогелей, как и удельная поверхность, уменьшается, а затем стремится к постоянным значениям. Можно предположить, что это обусловлено электрокоагуляционным эффектом поля, приводящим к укрупнению частиц либо к увеличению площади их контакта.

Наложение электрического поля напряженностью $(5 \div 40) \cdot 10^3$ В/м на отмытый гидрогель диоксида титана приводит к некоторому увеличению его предельного адсорбционного объема и среднего эффективного радиуса пор (см. рис. 2). Это связано, по-видимому, с особенностями структуры исходного образца, представляющего

Таблица

Адсорбционно-структурные свойства гидроксидов алюминия, полученных гелеобразованием в межэлектродном пространстве

Напряженность электрического поля, $\times 10^3$ В/м	$V_s, \times 10^{-3}$ м ³ /кг	$S_{уд}, \times 10^3$ м ² /кг	$\bar{r}_{эф},$ нм
—	0,300	142	4,1
5	0,236	170	2,8
10	0,260	190	2,7
20	0,260	160	3,2
30	0,265	130	4,1
40	0,260	101	5,1
100	0,230	80	5,8
200	0,240	85	5,6
300	0,240	95	5,1

собой микропористый гель, значительную долю объема которого составляют пустоты [8]. Характерным для него является наличие цепочек из частиц, образующих кольца со свободным внутренним пространством, а также агрегатов из рыхло упакованных частиц. При наложении электрического поля происходит, вероятно, фиксация этих агрегатов, скоплений частиц сравнительно малого и одинакового размера с одновременным заполнением пор в осадке первичными коллоидными частицами по аккумулятивному механизму [9]. В результате такого перемещения вещества титаногеля объем и радиус пор несколько увеличиваются. При наложении электрического поля данного диапазона напряженностей на маточный раствор гидроксида титана подобного взаимодействия частиц не происходит, видимо, из-за того, что в щелочной среде на поверхности частиц геля сильно развит двойной слой, препятствующий их сближению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буцко З. Л., Стадник П. М. Формирование гелей кремниевой кислоты в электрическом поле // Коллоид. журн.— 1973.— Т. 35, № 2.— С. 339—343.
2. Жуков Ю. П., Кулаков М. В. Высокочастотная безэлектродная кондуктометрия.— М., 1968.— 112 с.
3. Иониты в химической технологии.— Л., 1982.— С. 416.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия.— М., 1969.— Ч. 3.— 212 с.
5. Макарова Е. Д., Белинская Ф. А. К вопросу о строении и понообменных свойствах гидрооксида титана // Ионный обмен и ионометрия.— Л., 1976.— Вып. 1.— С. 3—21.
6. Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Неймарк И. Е. и др. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1958.— № 9.— С. 1037—1044.
7. Усъяров О. Г., Каплан Ф. С. Исследование коагуляции дисперсных частиц в электрическом поле // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем.— Киев.— 1978.— № 10.— С. 70—85.
8. Берестнева З. Я., Корецкая Г. А., Каргин В. А. Электронно-микроскопическое исследование TiO_2 -золей и механизма образования коллоидных частиц // Коллоид. журн.— 1950.— Т. 12, № 5.— С. 338—341.
9. Дейнега Ю. С., Ульберг З. Р., Эстрела-Льопис В. Р. Электрофоретическое осаждение металлополимеров.— Киев, 1976.— 255 с.