

УДК 541.182:537

Т.Ф.КУЗНЕЦОВА, Е.Н.БАРКАТИНА
канд. хим. наук (ИОНХ АН БССР)

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕЛЕЙ TiO_2 В МЕЖЭЛЕКТРОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Гидроксид титана широко используется как полупродукт при получении ряда катализаторов [1], поэтому исследование вопросов формирования его пористой структуры представляет существенный интерес. Цель данной работы — изучить изменение пористой структуры гидроксида титана, полученного гелеобразованием в межэлектродном пространстве при внешней разности потенциалов 50–400 В. Структурирование дисперсных систем под действием электрического поля известно давно и связано, с одной стороны, с появлением поляризационных электрических сил взаимодействия частиц дисперсной фазы, а с другой — с изменением расклинивающего давления двойных слоев вследствие их деформации в электрическом поле [2–4]. Интерес к такого рода исследованиям обусловлен интенсивным развитием электротехнологии дисперсных систем.

Гидроксид титана осаждали аммиаком из 20 %-ных водных растворов $TiCl_4$ при рН 8,2–8,4. Опыты проводили в плоской кювете из оргстекла, снабженной двумя параллельными медными электродами, которые расположены с внешней стороны кюветы на расстоянии 1 см один от другого. Согласно [5–6], применение таких изолированных электродов исключает их поляризацию и деформацию проводящей поверхности вследствие электрохимических

процессов, налипания твердых частиц и т.д. Электрическое поле создавали источником постоянного напряжения в процессе зарождения новой высокодисперсной фазы. Через 3 ч образцы отделяли центрифугированием от маточных растворов, сушили в течение 3 сут на воздухе, а затем 2 ч в сушильном шкафу при 160 °С. Образцы, осажденные в присутствии 1,0 мас. % твина-85 (полиоксиэтилен (20) сорбитантриолеат), после высушивания на воздухе с целью удаления адсорбированного ПАВ многократно промывали дистиллированной водой.

Термический анализ полученного гидроксида титана осуществляли с помощью дериватографа системы Паулик—Паулик—Эрдей. Пористая структура образцов характеризовалась удельной поверхностью $S_{уд}$, рассчитанной методом БЭТ по обратимой части изотерм адсорбции паров CCl_4 при 22 °С; предельным адсорбционным объемом V_s и средним эффективным радиусом пор $\bar{r}_{эф}$.

При осаждении гидроксида титана из его соляно-кислых растворов аммиаком образуется аморфный осадок, кристаллизующийся в анатаз при 380 °С, о чем свидетельствуют экзоэффекты при этих температурах на термограммах [8]. Эндоэффекты при 260 °С соответствуют, видимо, удалению структурной воды [7]. Прокаливание образцов свежеприготовленного гидроксида титана при 160 °С не приводит к появлению признаков кристалличности [8]. Термический анализ исходного образца гидроксида титана и образцов, полученных в межэлектродном пространстве, свидетельствует о достаточном подобии их фазовых превращений в диапазоне температур 20—1000 °С.

Характер наблюдаемых изменений пористой структуры виден из рис. 1 и табл. 1.

Согласно данным [9], гидроксид титана, осажденный аммиаком из растворов $TiCl_4$, так же, как, например, алюмогели, силикагели, имеет глобулярное строение образующихся гелей TiO_2 , особенности адсорбционно-структурных свойств которых определяются размером частиц и плотностью их упаковки. Анализ полученных результатов показывает, что исходный гидроксид титана по характеру пористости относится к четвертому структурному типу классификации А.В.Киселева, в то время как образцы, полученные при наложении электрического поля напряженностью 50—400 В/см, вследствие накопления в их объеме мелких пор приближаются к третьему структурному типу.

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики гелей TiO_2 в зависимости от напряженности электрического поля

Напряженность электрического поля, В/см	Концентрация твина-85, мас. %	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$\bar{r}_{эф}, \text{Å}$
—	—	0,164	61	54
50	—	0,100	63	31
200	—	0,108	86	25
300	—	0,090	106	17
400	—	0,100	124	16
—	1,0	0,300	390	15
400	1,0	0,282	380	15

При этом в зависимости от напряженности электрического поля пористую структуру образцов второго и четвертого структурного типов можно последовательно, через ряд промежуточных структур, изменять до третьего структурного типа, объединяющего однороднотонкопористые адсорбенты с эффективным радиусом пор, меньшим $20-30 \text{ \AA}$.

Обратное утверждение не имеет силы, так как электрическое поле действует лишь в направлении уплотнения упаковки глобул геля и увеличения

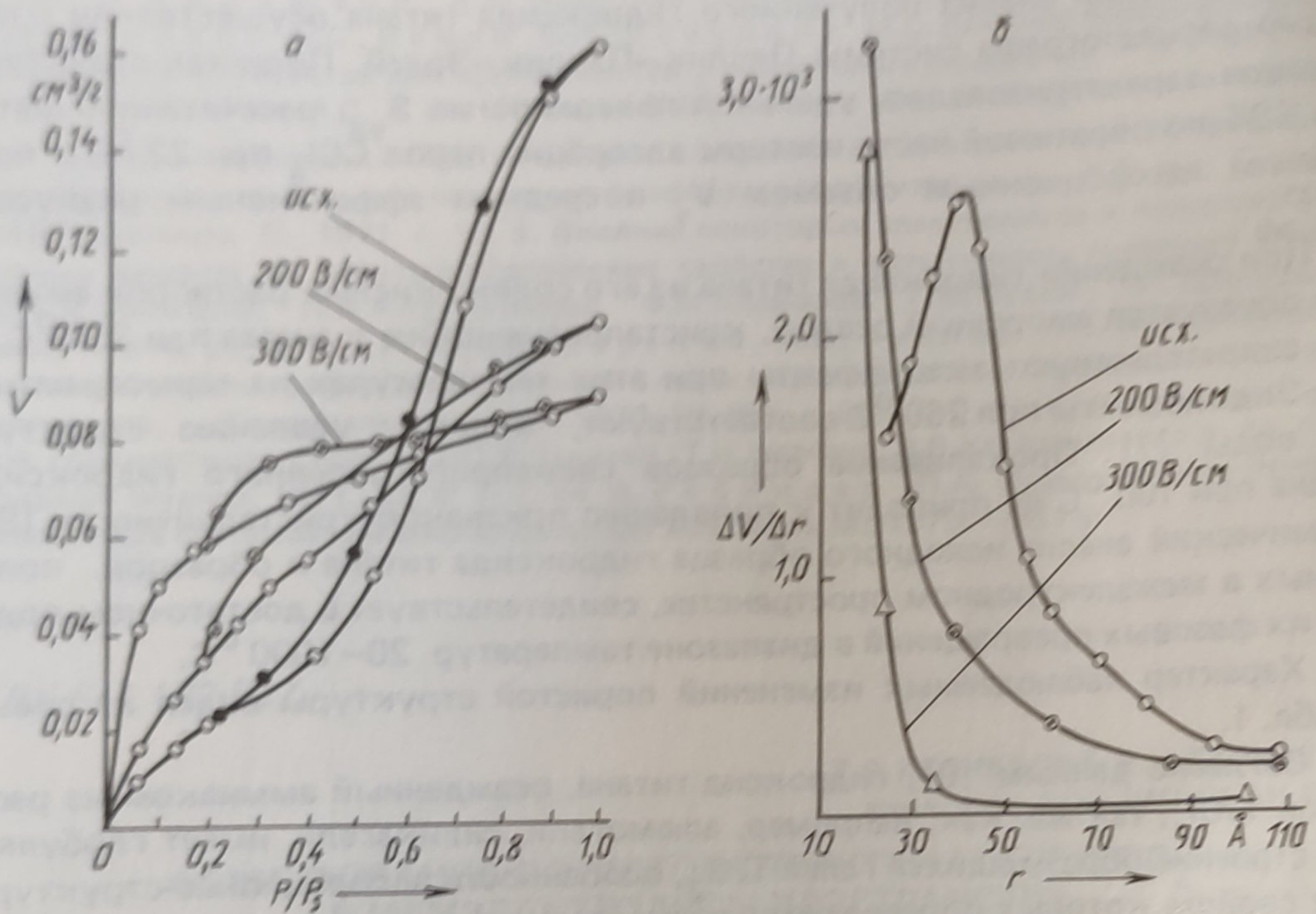


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров CCl_4 (а) и кривые распределения пор по радиусам (б) для образцов гидроксида титана, полученных в электрическом поле различной напряженности.

ее координационного числа, а в итоге — получения мелкопористых адсорбентов, обладающих, как правило, высоким значением удельной поверхности и минимальным объемом пор.

Рассмотрим, что же происходит в изучаемой системе под действием электрического поля. По существующим представлениям [10], устойчивость коллоидной системы, не подвергнутой действию внешних силовых полей, определяется ионно-электростатическим взаимодействием двойных электрических слоев частиц дисперсной фазы, молекулярным притяжением Лондона-Ван-дер-Ваальса, броуновским движением, силами сопротивления жидких слоев, разделяющих частицы, и капиллярными силами.

Под действием внешнего электрического поля нарушается обратимость процессов обмена на границе раздела фаз, т.е. термодинамическое равновесие на поверхности. Поэтому для дисперсной системы во внешнем силовом поле характерны неравновесные факторы устойчивости: деформация двойного электрического слоя, вызванная воздействием внешнего электрического поля,

приводит к образованию электрического поля, радиус действия которого на несколько порядков превосходит радиус недеформированного слоя при тех же условиях [11].

Если в равновесном состоянии поле двойного слоя локализовано в его пределах, т.е. на расстоянии κ^{-1} , то действие поляризованного двойного слоя проявляется на расстояниях порядка размеров частиц. Можно предположить, что под действием электрического поля из коллоидных частиц образуются цепочки, ориентированные вдоль вектора напряженности. Силы электрического поля при этом — дополнительный фактор образования межчастичных связей гидроксида.

Как правило, структуры, полученные в электрическом поле, имеют высокую плотность упаковки, что выражается в изменении формы изотермы (см. рис. 1). Агрегация первичных частиц гидроксида в электрическом поле, по-видимому, обусловлена релаксационными явлениями, имеющими место вследствие поляризации и деформации ионных атмосфер.

Наведенные в поле дипольные моменты частиц направлены в одну сторону, их взаимодействие должно обеспечивать притяжение частиц. Поэтому результирующая величина действующих сил между двумя частицами в электрическом поле, если пренебречь их собственной поляризацией, будет равна

$$R = R_m + R_i + R_{ip} \quad [12],$$

где R_m — сила молекулярного притяжения; R_i — ионная составляющая расклинивающего давления и R_{ip} — сила взаимодействия двух диполей. Таким образом, если добавление электролита к коллоидной системе (в соответствии с теорией ДЛФО) приводит к уменьшению расстояния между частицами, в результате чего заметнее проявляется действие молекулярных сил притяжения, то действие электрического поля обуславливает появление дополнительно действующих сил, также являющихся силами притяжения.

Причина уплотнения структуры под действием поля — образование цепочечных агрегатов вследствие ориентации частиц в электрическом поле. Не исключено, что уплотнение структуры геля связано и с перемещением его отдельных частиц внутри рыхлого осадка. Иными словами, с ростом напряженности поля растет поляризационное притяжение частиц с одновременным заполнением пор в осадке частицами и их агрегатами по аккумулятивному механизму [11], т.е., помимо транспорта частиц, электрическое поле уплотняет структуры так же, как гравитационное поле уплотняет осадки при седиментации. При этом по мере роста напряженности поля число образующихся цепочек увеличивается, и в результате их взаимодействия друг с другом формируются компактные цепочечно-сетчатые структуры, характеризующиеся малыми значениями V_s и $r_{эф}$.

Добавки ПАВ, как следует из данных табл. 1, практически не влияют на изменение пористой структуры в электрическом поле. Это значит, что стабилизация дисперсий гидроксидов металлов путем введения ПАВ резко уменьшает способность частиц образовывать ориентированные структуры в поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталитические свойства веществ. — Киев, 1968, с. 404. 2. Гиндин Л.Г., Вольпян А.Е. Структурирование дисперсных систем в электрическом поле. — Успехи химии,

1968, т. 37, № 1, с. 130—142. 3. У с ь я р о в О.Г., Ка п л а н Ф.С. Исследование коагуляции дисперсных частиц в электрическом поле. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1978, № 10, с. 70—85. 4. М а л к и н Э.С., Д у х и н А.С. Взаимодействие дисперсных частиц в электрическом поле и линейная концентрационная поляризация двойного слоя. — Коллоидный журнал, 1982, т. 54, № 5, с. 907—917. 5. Ж у к о в Ю.П., К у л а к о в М.В. Высокочастотная безэлектродная кондуктометрия. — М., 1968. — 112 с. 6. Б у ц к о З.Л., Стадник П.М. Формирование гелей кремневой кислоты в электрическом поле. Коллоидный журнал, 1973, т. 35, № 2, с. 339—343. 7. Я ц е в с к а я М.И., Е р м о л е н к о Н.Ф. Влияние термообработки на адсорбционные и каталитические свойства гидролизной двуокиси титана. — Весці АН БССР. Серія хімічних навук, 1972, № 4, с. 11—16. 8. J e r e G.V., P a t e l C.C. Thermal and infra-red studies of titanium hydroxide. — J.Sci. Industr. Res., 1961, vol. 208, N 6, p. 292—293. 9. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами/Е.А.Леонтьев, В.М.Лукьянович, И.Е.Неймарк и др. — Изв. АН СССР. ОХН, 1958, № 9, с. 1037—1044. 10. Р е б и н д е р П.А., Таубман А.Б. Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем. — Коллоидный журнал, 1961, т. 23, с. 359—361. 11. Д е й н е г а Ю.Ф., У л ь б е р г З.Р., Э с т р е л а - Л ь о п и с В.Ф. Электрофоретическое осаждение металлополимеров. — Киев, 1976, с. 79. 12. У с ь я р о в О.Г., Л а в р о в И.С., Е ф р е м о в И.Ф. О роли поляризационного взаимодействия в процессе электрофоретического осаждения. — Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 4, с. 596—601.