

МАКАРОВ СЕРГЕЙ АЛЬБЕРТОВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА И УСТОЙЧИВОСТИ ЗОЛЕЙ ОКСИДОВ
АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск 2004

Работа выполнена в лаборатории коллоидно-химического материаловедения Института химии
Коми научного центра УрО РАН

Научный руководитель кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ДУДКИН Борис Николаевич

Официальные оппоненты доктор химических наук,
профессор
СУХАРЕВ Юрий Иванович

кандидат физико-математических наук
ВАНИН Александр Иванович

Ведущая организация Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН

Защита диссертации состоится "19" мая 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: г.Челябинск,
проспект им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного
университета

Автореферат разослан «17» апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.298.04, д.ф.-м.н., проф.



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследования в области наносостояния признаны мировым сообществом приоритетным направлением на ближайшие 10-15 лет. В развитых странах наблюдается непрерывный рост бюджетных и коммерческих инвестиций, направленных на развитие нанотехнологий, которые широко используются в области информатики, в развитии гетерогенного катализа, в получении гибридных композиционных, оптических, медицинских, функциональных, керамических материалов.

Агрегативно- и седиментационно-устойчивые золи являются основой получения нанопорошков и наноструктурных материалов по золь-гель способу. Интерес к золь-гель системам значительно возрос, в связи с перспективностью их использования при получении гибридных органо-неорганических, наноструктурных материалов и темплатов.

Синтез золь-гель способом наночастиц заданного размера осложняется существованием большого количества значимых факторов, влияющих на конечный результат, что может приводить к низкой воспроизводимости основных параметров систем.

В литературе описано большое число экспериментальных работ, практическое использование которых затруднено из-за отсутствия обобщения содержащихся в них результатов и основных закономерностей формирования частиц в ходе химической конденсации продуктов гидролиза прекурсоров различной химической природы. Коллоидно-химическая теория рассматривает общие положения формирования и агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий, но не затрагивает влияния условий проведения реальных химических процессов, протекающих в дисперсионных средах различного состава, вследствие чего прогнозирование конечного результата невозможно. С этой точки зрения изучение влияния состава дисперсионной среды, химической природы прекурсора и других факторов на результаты синтеза золь-гелей оксидов и их агрегативную устойчивость является актуальным и своевременным.

Работа выполнена по тематическому плану Института химии КНЦ УрО РАН: "Характер зависимости изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикроструктурной структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов" (№ г.р. 01.2.00102729), при поддержке гранта УрО РАН для молодых ученых 2003 года и гранта программы ОХНМ РАН.

Цель работы. Синтезировать гидролизом прекурсоров различной химической природы золи оксидов алюминия, кремния и титана и установить закономерности влияния на размер частиц, электрокинетические, электроповерхностные свойства и агрегативную

устойчивость полученных золей двух параметров – концентрации дисперсной фазы и состава дисперсионной среды.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- разработать методику синтеза золей оксидов алюминия, кремния и титана с разной объемной долей дисперсной фазы гидролизом прекурсоров различной химической природы и изучить влияние объемной концентрации дисперсной фазы на размеры формирующихся частиц;
- изучить влияние химической природы прекурсора и состава дисперсионной среды (присутствие индифферентных электролитов и органических соединений) на электрокинетические и электроповерхностные свойства синтезированных золей;
- провести расчет величины фактора замедления коагуляции для синтезированных золей, используя основные положения теории ДЛФО;
- изучить агрегативную устойчивость золей оксидов, синтезированных из прекурсоров различной химической природы, в дисперсионных средах, содержащих электролиты с одно- и двухзарядными противоионами.

Научная новизна. Впервые показано, что размеры частиц дисперсной фазы золей оксидов алюминия, кремния и титана, синтезированных гидролизом прекурсоров различной химической природы, в узком интервале объемной доли дисперсной фазы (0,1 – 2,5%) изменяются антибатно концентрации. Установлено, что данная закономерность обусловлена фрактальной природой роста частиц, формирующихся по способу химической конденсации в жидкой фазе.

Изучена зависимость электрокинетических свойств золей оксидов алюминия, кремния и титана, синтезированных гидролизом неорганического и органического прекурсора, от величины pH и состава дисперсионной среды и установлено принципиальное сходство данных зависимостей, выражающееся в идентичности влияния индифферентных электролитов и положении изоэлектрических точек в случае золей оксидов алюминия и кремния.

Проведен расчет агрегативной устойчивости синтезированных золей без учета структурно-механического фактора стабилизации, результаты которого сопоставлены с экспериментом. Расхождение теоретических и экспериментальных результатов доказывает существование заметного вклада структурно-механического барьера в стабилизацию синтезированных золей.

Установлено, что коагуляция золей оксида алюминия протекает преимущественно по нейтрализационному типу, независимо от природы прекурсора, что доказывает сходство строения поверхностных слоев частиц, полученных гидролизом различных прекурсоров.

В случае золь оксида кремния тип коагуляции одно- и двухзарядными катионами различен – концентрационный и нейтрализационный, соответственно, что указывает на различную адсорбционную активность поверхности частиц оксида кремния к данным катионам, подтверждая, таким образом, сходство их свойств.

Установлена близость величин критической концентрации коагуляции золь оксида алюминия и оксида кремния, полученных из прекурсоров различной химической природы, одно- и двухзарядными противоионами, что подтверждает принципиальное сходство строения поверхностных слоев частиц оксидов в гидро- и органозолях.

Практическая значимость работы. Результаты изучения электрокинетических и электроповерхностных свойств золь оксидов алюминия, кремния и титана, полученных с использованием прекурсоров различной химической природы, представляют интерес, во-первых, для исследователей, работающих с золями и гелями оксидов алюминия, кремния и титана при получении материалов различного назначения, включая наноматериалы; во-вторых, для практического применения технологами производств, основанных на различных видах шликерного литья и при разработке технологических процессов консолидации наночастиц при создании конструкций и изделий.

Знание величин критической концентрации коагуляции и типа коагуляции золь оксидов, изученных в работе, позволяет подбирать условия, обеспечивающие их агрегативную устойчивость в процессе работы с ними.

Аналитическое описание фундаментальных закономерностей взаимосвязи свойств коллоидных систем, полученных методом химической конденсации, с условиями синтеза может быть полезным при синтезе золь оксидов с требуемыми параметрами.

На защиту выносятся:

1. Аналитическое выражение $r = a - b \ln C$, позволяющее аппроксимировать, эмпирически установленную зависимость размера частиц золь оксидов алюминия, кремния и титана, синтезированных гидролизом солей или органических соединений данных элементов, от объемной концентрации дисперсной фазы, и его теоретическое обоснование, базирующееся на представлении о фрактальной природе синтезированных частиц.
2. Результаты изучения зависимости электрокинетического потенциала и изоэлектрической точки золь оксидов алюминия, кремния и титана, полученных гидролизом прекурсоров различной химической природы, от величины рН и состава дисперсионной среды.

3. Результаты изучения плотности поверхностного заряда на частицах оксида алюминия в золях, полученных из различных прекурсоров, от состава дисперсионной среды, в присутствии органических соединений различных классов.

4. Результаты изучения характера коагуляции зольей оксидов алюминия и кремния, полученных из прекурсоров различной химической природы, с использованием одно- и двухзарядных противоионов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы были представлены на X Коми Республиканской научной студенческой конференции “Человек и окружающая среда” (Сыктывкар, 2000); XIV Коми Республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 2000); X Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2000); IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства." (Сыктывкар, 2001); III Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные принципы нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 2001). По теме диссертации опубликовано 9 работ.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (три главы), выводов, списка литературы (126 ссылок) и приложения. Диссертация изложена на 119 страницах, содержит 9 таблиц и 41 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, определены цель и задачи исследования.

В первой главе работы представлен анализ литературных источников, посвященных различным аспектам наносостояния вещества.

В первой части главы описаны общие принципы организации и свойства нанодисперсных систем.

Вторая часть посвящена основным физико-химическим закономерностям формирования ультрадисперсных систем, включая термодинамику и кинетику зарождения и роста наноразмерных частиц, а также основные положения современной теории устойчивости коллоидных систем.

В третьей части представлен обзор работ по золь-гель синтезу наночастиц конкретных оксидов – Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 и обобщены результаты изучения физико-химических

свойств зольей и гелей указанных оксидов, полученных с использованием разных исходных соединений.

Анализ литературы показал, что существующая коллоидно-химическая теория не учитывает важных особенностей отдельных групп ультрадисперсных систем (в частности, аморфную структуру дисперсной фазы зольей оксидов полученных путем гидролиза исходных соединений), что ограничивает область ее применимости для описания процессов протекающих в этих системах.

Показано также, что на современном этапе основное внимание исследователей уделяется методическим и технологическим аспектам получения конкретных нанодисперсных материалов. Работ, посвященных физико-химическим основам золь-гель синтеза, результаты которых могли бы быть распространены на широкий класс коллоидных систем, крайне мало.

Во второй главе описаны методики получения объектов исследования – зольей оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 гидролизом соответствующих органических и неорганических соединений. В табл. 1 перечислены применявшиеся при синтезе исходные соединения, а также использованные в работе условные обозначения гидро- и органозольей оксидов.

Таблица 1

Исходные соединения, использованные для синтеза зольей

Обозначение золя	Исходное соединение
$Al_2O_3 (H)$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
$Al_2O_3 (O)$	$Al(OC_3H_7)_3$
$SiO_2 (O)$	$Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС)
$SiO_2 (H)$	$SiCl_4$ и Na_2SiO_3
$TiO_2 (H)$	$TiCl_4$
$TiO_2 (O)$	$Ti(OC_3H_7)_3$

Представлены методики определения среднего размера частиц дисперсной фазы зольей методом турбидиметрии (корректность полученных результатов подтверждена методом спектроскопии корреляции фотонов); определения электрокинетического потенциала частиц методом микроэлектрофореза; определения плотности поверхностного заряда методом потенциометрического титрования и методика проведения коагуляции зольей электролитами. Приведены расчетные формулы.

В третьей главе обсуждаются результаты изучения основных закономерностей формирования частиц дисперсной фазы в золях оксидов алюминия, кремния и титана.

В качестве основного варьируемого параметра в ходе синтеза была выбрана объемная концентрация (доля) дисперсной фазы как величина, отражающая уровень пересыщения в системе и оказывающая, по-видимому, наибольшее влияние на процессы формирования частиц в золях и на их основные характеристики. Контролируемой характеристикой золей являлся средний размер частиц дисперсной фазы, так как именно этот параметр представляет наибольший интерес с точки зрения дальнейшего использования полученных золей для синтеза нанокристаллических материалов.

Для всех синтезированных золей характерна стабильность размеров частиц дисперсной фазы в течение 2–3 и более месяцев хранения. Исключение составляют гидрозоль оксида титана ($\text{TiO}_{2(\text{H})}$), в которых постоянное значение среднего размера частиц дисперсной фазы устанавливалось по истечении некоторого индукционного периода, длительность которого определялась концентрацией золя.

Анализ зависимости среднего радиуса частиц золей от объемной доли дисперсной фазы (f) показал, что для всех синтезированных систем в интервале значений $f=0,1 - 2,5\%$, независимо от химической природы дисперсной фазы и состава дисперсионной среды характерна зависимость, представленная на рис.1 для гидро- и органозолей оксида алюминия.

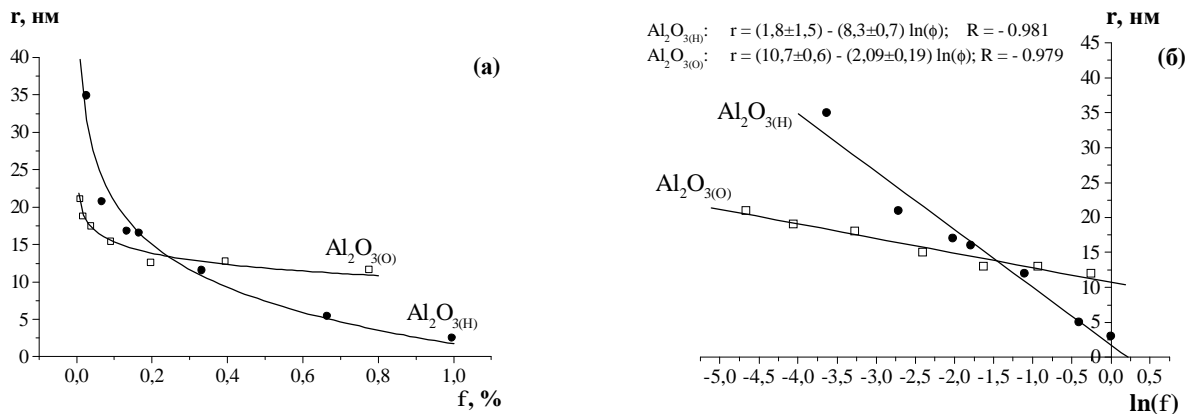


Рис. 1. Зависимости среднего радиуса частиц золей Al_2O_3 от объемной доли дисперсной фазы, построенные в координатах $r - f$ (а) и в координатах $r - \ln(f)$ (б); параметры уравнений рассчитаны по методу наименьших квадратов.

R – коэффициент линейной корреляции.

Методом подбора функций нами установлено, что все зависимости среднего радиуса r частиц дисперсной фазы от объемной доли f оксида в золе удовлетворительно описываются функцией вида

$$r = a - b \ln(f), \quad (1)$$

где a и b – эмпирические параметры.

Численные значения параметров a и b определяли путем построения линейной зависимости в координатах $\gamma - \ln(\phi)$ по методу наименьших квадратов.

В основе получения золей оксидов лежат реакции гидролиза исходных веществ с образованием малорастворимых соединений. При этом механизмы реакций гидролиза органических и неорганических соединений различны. Эти реакции характеризуются также разными скоростями протекания и различным строением и составом промежуточных продуктов.

Однако сходный характер зависимостей среднего радиуса частиц от концентрации дисперсной фазы приводит к выводу о существовании для данных систем некоторых общих закономерностей протекания процессов, не зависящих от природы прекурсора и химического состава систем и, обуславливающих их агрегативную устойчивость, и стабильность размеров частиц в течении длительного времени.

В данной работе предлагается подход к описанию происходящих в полученных золях физико-химических процессов с помощью модели, основные положения которой представлены ниже.

При гидролизе исходного соединения в системе возникает большое число первичных частиц (зародышей), являющихся элементарными структурными единицами частиц дисперсной фазы. По окончании гидролиза дальнейший рост частиц можно представить как протекание двух конкурирующих процессов – осаждение зародышей на растущей поверхности и их отрыв от нее. Оба конкурирующих процесса определяются площадью поверхности, то есть размером частиц, и характеризуются соответствующими энергиями активации.

В рамках данной модели предполагается, что растущие частицы имеют не правильную сферическую форму, а представляют собой рыхлые агрегаты с фрактальной структурой. Тогда объем V и площадь поверхности S частиц можно в общем виде представить формулами:

$$V = Fr^D = Fr^{3l} = f_1 r \cdot S = f_1 r \cdot fr^{2l};$$

$$S = fr^{2l},$$

где $D=3l$ – фрактальная размерность; F, f_1, f и l – некоторые параметры, причем в случае жесткой сферы $f = 4\pi$, а $l = 1$. В случае фрактальной природы частиц последние условия не выполняются.

Скорости процессов осаждения v^+ зародышей на поверхности частиц и отрыва от нее v^- можно описать уравнениями:

$$v^+ = A^+ \cdot \exp\left(-\frac{E - \varepsilon_a S_a}{RT}\right) \cdot C', \quad (2)$$

$$v^- = A^- \cdot \exp\left(-\frac{E + \varepsilon_b S_b}{RT}\right), \quad (3)$$

где A^+ , A^- – коэффициенты пропорциональности в уравнении Аррениуса; $E - \varepsilon_a S_a$ и $E + \varepsilon_b S_b$ – энергии активации процессов осаждения и отрыва зародышей; C' – объемная концентрация “свободных” зародышей вблизи активационного барьера; $S_a = a f r^{2l}$ и $S_b = b f r^{2l}$ – площадь занятой зародышами и свободной от них поверхности коллоидной частицы, соответственно, ($a + b = 1$); величина e имеет смысл удельной энергии связи зародыша с поверхностью частицы.

К определенному моменту времени в системе устанавливается равновесное состояние, характеризующееся равенством скоростей присоединения и отрыва зародышей. Приравняв уравнения (2) и (3), с последующим логарифмированием получаем:

$$r^{2l} = \frac{RT}{f\varepsilon} \ln \frac{A^-}{A^+} - \frac{RT}{f\varepsilon} \ln C'. \quad (4)$$

Принимая во внимание, что зародыши, присутствующие вблизи активационного барьера, находятся в равновесии с зародышами в дисперсионной среде, и составляют незначительную долю от общей концентрации дисперсной фазы, величину C' в уравнении (4) можно заменить общей концентрацией частиц дисперсной фазы C (с соответствующим коэффициентом пропорциональности). В результате чего уравнение (4) можно представить в виде:

$$r^{2l} = a - b \ln C. \quad (5)$$

Рассчитав концентрацию C частиц на основании известных значений объемной доли дисперсной фазы были построены зависимости $r(\ln C)$, которые для всех изученных золь имеют линейную форму (см., например, рис. 2). При сопоставлении экспериментально полученных зависимостей с уравнением (5) видно, что показатель степени радиуса частиц для синтезированных систем равен единице, из чего можно сделать вывод, что величина l для данных систем близка к 0,5, а фрактальная размерность частиц $D = 3l \approx 1,5$.

Таким образом, для каждого вида золь должно существовать определенное постоянное количественное соотношение, связывающее концентрацию дисперсной фазы и размер частиц, соответствующее установлению в системе состояния равновесия.

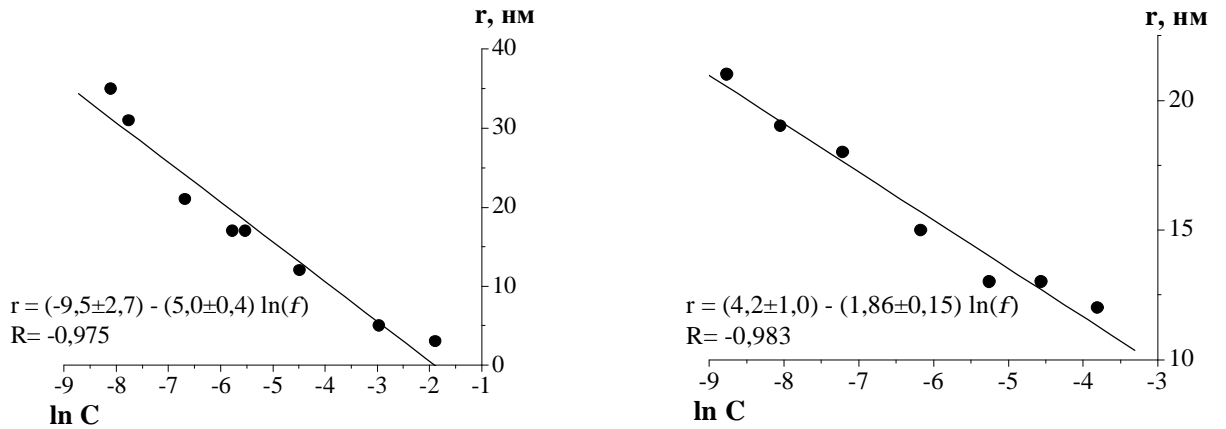


Рис. 2. К оценке фрактальной размерности частиц гидрозолей (а) и органозолей (б) оксида алюминия.

Равномерное распределение зародышей во всем объеме системы также обеспечивает равномерный рост всех частиц и, следовательно, формирование монодисперсного золя.

Четвертая глава посвящена анализу влияния условий синтеза на электрокинетические и электроповерхностные характеристики золей оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 . Для гидро- и органозолей указанных оксидов получены зависимости электрокинетического потенциала (ЭКП) от pH в присутствии различных фоновых электролитов (LiCl, NaCl, KCl). Пример такой зависимости для гидрозолей оксида алюминия в присутствии LiCl в качестве фонового электролита представлен на рис. 3.

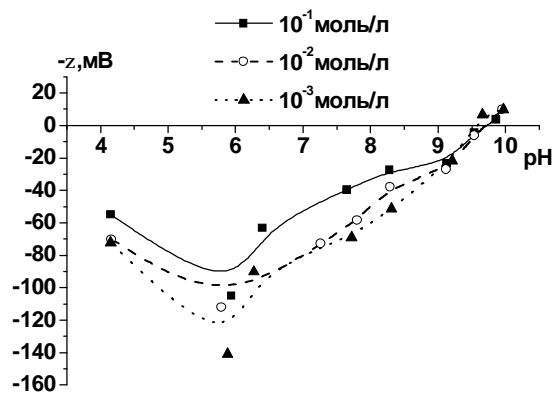


Рис. 3. Зависимости ЭКП (z-потенциала) частиц золей Al_2O_3 , синтезированных гидролизом неорганической соли, в присутствии фонового электролита (LiCl) различной концентрации.

Показано, что для золей всех оксидов концентрация фоновых электролитов оказывает влияние только на абсолютную величину ЭКП, что соответствует классической теории

строения двойного электрического слоя (ДЭС) – рост ионной силы дисперсионной среды вызывает сжатие диффузной части ДЭС.

Положение изоэлектрической точки (ИЭТ) и области максимальных значений ЭКП, то есть области максимальной агрегативной устойчивости золей Al_2O_3 и SiO_2 не зависит ни от природы исходного соединения, ни от природы или концентрации фонового электролита. Область максимальных значений ЭКП для золей Al_2O_3 лежит в интервале $pH=5,5 - 6,5$, а для золей SiO_2 $pH 9,5 - 10,0$. Положение ИЭТ соответствует $pH 9,0 - 9,5$ для золей Al_2O_3 и $pH 2,0 - 2,5$ для золей SiO_2 .

Несмотря на различие механизмов гидролиза исходных соединений алюминия разной химической природы, очевидное сходство поведения зависимостей ЭКП от кислотности дисперсионной среды (одинаковый заряд поверхности, положение экстремума и ИЭТ) позволяет сделать вывод об идентичности поверхностных функциональных групп частиц дисперсной фазы гидро- и органозолей Al_2O_3 . Аналогичный вывод можно сделать и в отношении гидро- и органозолей оксида кремния.

Различие в абсолютных значениях ЭКП гидро- и органозолей, вероятно, обусловлено концентрацией функциональных групп на поверхности частиц дисперсных фаз золей.

Для золей оксида титана влияние фонового электролита на положение области максимальной устойчивости ($pH 2,0 - 3,0$) и ИЭТ аналогично. Отличие заключается в значении ИЭТ для гидро- и органозолей: для золей $TiO_{2(H)}$ $pH_{ИЭТ}=4,7$; для золей $TiO_{2(O)}$ $pH_{ИЭТ}=6,0$. Этот факт указывает на различие в строении продуктов гидролиза $TiCl_4$ и изопропоксида титана.

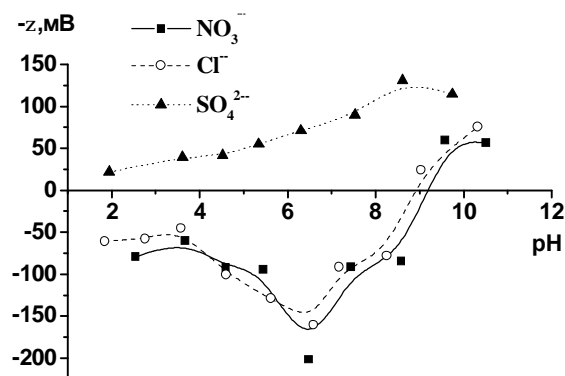


Рис. 4. Зависимости ЭКП частиц золей Al_2O_3 , синтезированных гидролизом неорганической соли, в присутствии различных анионов.

Изучение зависимости ЭКП от pH в присутствии различных анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) показал, что для всех изученных золей присутствие только анионов SO_4^{2-} оказывает заметное влияние на электроповерхностные свойства – для всех типов золей поверхность

частиц заряжается отрицательно и знак заряда поверхности не изменяется во всем изученном интервале рН. Данный факт свидетельствует о протекании в золях процесса специфической адсорбции ионов SO_4^{2-} , что приводит к перезарядке поверхности. На рис. 4 полученные зависимости иллюстрируются на примере гидрозолей оксида алюминия.

На основании полученных экспериментальных результатов измерений ЭКП и среднего радиуса частиц был также рассчитан фактор замедления коагуляции W , который используется в коллоидной химии в качестве показателя агрегативной устойчивости системы и отражает степень взаимодействия частиц. Расчет фактора W проводили по формуле:

$$W = 2r \int_{2r}^{R_{\max}} \exp\left[\frac{V(R)}{kT}\right] \frac{dR}{R^2},$$

где r – радиус частиц; R – расстояние между центрами частиц; R_{\max} – максимальное расстояние между частицами в золе; $V(R)$ – суммарная энергия взаимодействия частиц.

Суммарную энергию взаимодействия частиц рассчитывали согласно теории ДЛФО как сумму энергии электростатического отталкивания V_{el} и энергии межмолекулярного притяжения V_m :

$$V(R) = V_{el}(R) + V_m(R),$$

$$V_{el}(R) = \frac{e \cdot r \cdot \gamma^2}{4} \left[\ln \frac{1 + \exp(-kH)}{1 - \exp(-kH)} + \ln(1 - \exp(-2kH)) \right],$$

$$V_m(R) = -\frac{A}{12} \left(\frac{1}{u^2/4 + u} + \frac{1}{u^2/4 + u + 1} + 2 \ln \frac{u^2/4 + u}{u^2/4 + u + 1} \right),$$

где $u = (R - 2r)/r$; A – константа Гамакера, которая учитывает природу взаимодействующих тел; $H = (R - 2r)$ – расстояние между поверхностями частиц; ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; γ – поверхностный потенциал частиц, который принимали равным ζ -потенциалу, измеренному экспериментально; k – обратная толщина диффузной части ДЭС, определяемая концентрацией электролитов в дисперсионной среде.

Результаты проведенных расчетов (табл. 2) соответствуют теории ДЛФО: с ростом массовой доли дисперсной фазы уменьшается высота потенциального барьера и снижается агрегативная устойчивость зольей, что является следствием сжатия диффузной части ДЭС, как в результате сокращения расстояния между частицами, так и в результате роста концентрации электролитов в дисперсионной среде. Полученные данные позволяют количественно оценить чувствительность зольей к действию электролитов.

Фактор замедления коагуляции W и величины потенциального барьера V_{\max} , рассчитанные для золей $Al_2O_{3(O)}$, $Al_2O_{3(H)}$ и $TiO_{2(H)}$ с различной массовой долей дисперсной фазы

Дисперсная фаза	$\omega(\text{оксида}), \%$	W	$V_{\max}, \text{кТ}$
$Al_2O_{3(O)}$	0,025	71,4	5,6
	0,24	19,2	4,0
	0,52	5,3	2,5
	1,04	2,7	2,5
	2,04	2,5	1,8
$Al_2O_{3(H)}$	0,08	1,12	2,3
	0,10	1,14	2,4
	0,20	1,20	1,3
	0,50	0,71	-
	0,99	0,62	-
	1,97	0,61	-
$TiO_{2(H)}$	0,10	859,0	10,3
	0,16	82,0	8,7
	0,19	0,72	7,9
	0,30	0,67	4,7
	0,87	0,69	-
	2,24	0,59	-

Анализ полученных результатов показал, что в гидрозолях оксидов алюминия и титана ($Al_2O_{3(H)}$, и $TiO_{2(H)}$) с концентрацией дисперсной фазы более 0,5%, согласно теоретическим расчетам, отсутствует потенциальный барьер и преобладают силы притяжения между частицами, поэтому данные системы должны быть агрегативно неустойчивыми, однако на практике золи агрегативно устойчивы. Данный факт доказывает существование структурно-механического барьера на поверхности частиц дисперсной фазы и его заметный вклад в агрегативную устойчивость золей, а также указывает на вероятность протекания коагуляции данных золей по нейтрализационному типу. Структурно-механический барьер на поверхности частиц дисперсной фазы возникает в результате адсорбции гидратированных ионов из раствора по механизму дисперсионного взаимодействия. Таким образом, устойчивость синтезированных нами золей значительно выше прогнозируемой по расчету фактора замедления коагуляции, проведенного с учетом только электростатического фактора.

В качестве важной характеристики электроповерхностных свойств золей, в работе рассматривали плотность поверхностного заряда (ППЗ) частиц дисперсной фазы, которую определяли по результатам потенциометрического титрования золя.

Анализ результатов измерения ППЗ для серии гидро- и органозолей оксида алюминия с различной массовой долей дисперсной фазы в присутствии в дисперсионной среде разных органических компонентов показал следующее.

Величина ППЗ частиц органозолей с одинаковой концентрацией дисперсной фазы уменьшается по мере снижения диэлектрической проницаемости дисперсионной среды (рис. 5а). В гидрозолях с близким составом и диэлектрической проницаемостью дисперсионной среды величина ППЗ сохраняется постоянной и не зависит от массовой доли дисперсной фазы (рис 5б).

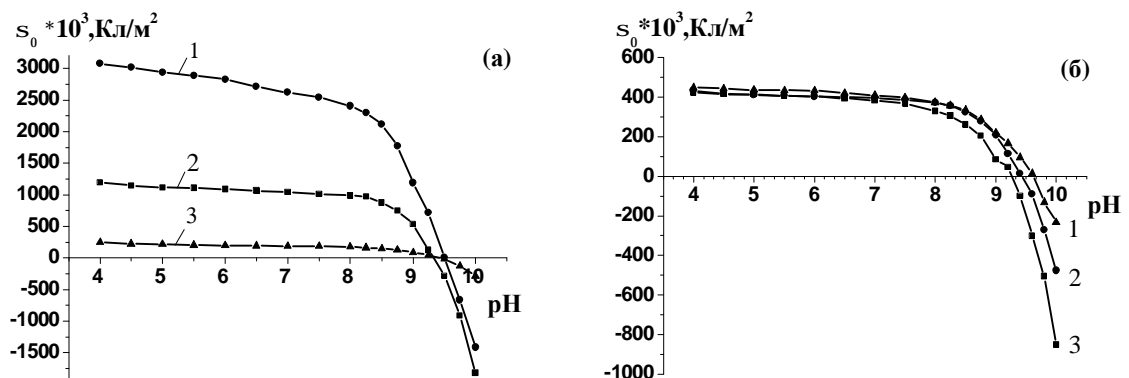


Рис 5. Зависимость плотности поверхностного заряда от рН частиц золей оксида алюминия: а) органозоли Al_2O_3 с различным составом дисперсионной среды (1 – вода; 2 – вода-спирт 1:1; 3 – вода-эфир 1:1) и близкими значениями массовой доли дисперсной фазы (1– $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,056\%$; 2– $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,066\%$; 3– $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,067\%$); б) гидрозоли Al_2O_3 с различной массовой долей дисперсной фазы (1 – $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,055\%$; 2– $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,98\%$; 3– $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,51\%$).

Разница в абсолютных значениях ППЗ для гидрозолей (рис. 5б, кривая 1) и органозолей с водной средой (рис. 5а, кривая 1) при равенстве массовой доли дисперсной фазы, объясняется присутствием в дисперсионной среде гидрозолей электролитов – продуктов гидролиза неорганической соли.

Увеличение массовой доли дисперсной фазы в два раза влечет за собой такое же увеличение доли спирта в системе и, как следствие, двукратное снижение величины ППЗ (рис. б). Полученный результат не может быть обусловлен концентрационным сжатием ДЭС, так как в системе концентрации электролитов малы, и состав дисперсионной среды определяется соотношением воды и изопропилового спирта – продукта гидролиза прекурсора.

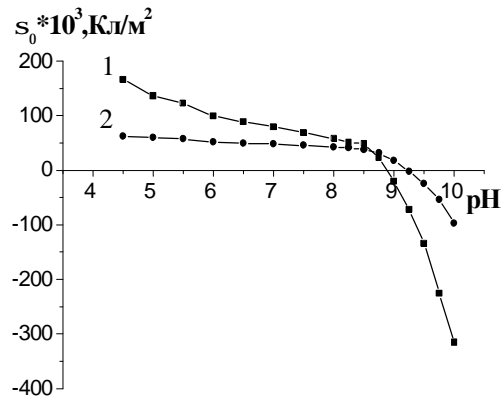


Рис 6. Зависимость ППЗ от рН для органозолей оксида алюминия с различной массовой долей дисперсной фазы: 1 – $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,484\%$; 2 – $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,815\%$.

Для всех изученных золей точка нулевого заряда (ТНЗ) лежит в узком интервале $\text{pH}=9,2\text{--}9,6$, что хорошо согласуется с результатами определения ИЭТ и ЭКП с помощью электрокинетических исследований, которые были изложены выше.

В пятой главе обсуждаются результаты сравнительного исследования устойчивости золей оксидов алюминия и кремния, синтезированных из прекурсоров различной химической природы. Устойчивость золей оценивалась по их реакции на коагулирующее действие электролитов.

Для гидро- и органозолей Al_2O_3 и SiO_2 были изучены зависимости критической концентрации коагуляции (ККК) от массовой доли дисперсной фазы в присутствии различных электролитов (NaCl и Na_2SO_4 в случае золей Al_2O_3 ; NaCl и MgCl_2 в случае золей SiO_2). Полученные зависимости (рис. 7) позволяют установить вид коагуляции золей в каждом конкретном случае. Линейный характер зависимости "ККК – массовая доля дисперсной фазы" указывает на наличие процесса адсорбции коагулирующих ионов на поверхности частиц, сопровождающегося плавным снижением поверхностного заряда (коагуляция по нейтрализационному типу). В случае концентрационной коагуляции за счет сжатия диффузной части ДЭС рост массовой доли дисперсной фазы сопровождается более резким уменьшением величины ККК, так как концентрированные золи более чувствительны к присутствию электролитов.

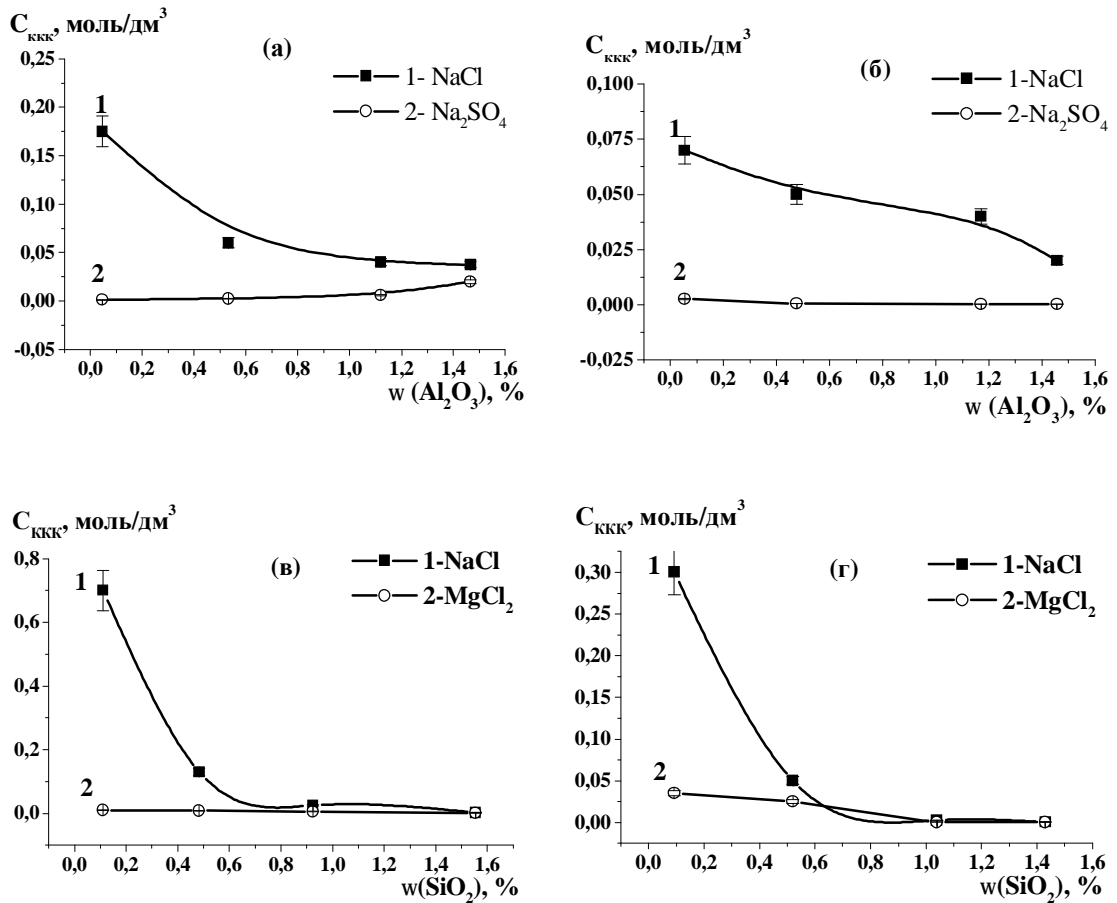


Рис. 7. Зависимости критической концентрации коагуляции электролитов от массовой доли дисперсной фазы для зольей $\text{Al}_2\text{O}_3^{(H)}$ (а), $\text{Al}_2\text{O}_3^{(O)}$ (б), $\text{SiO}_2^{(H)}$ (в) и $\text{SiO}_2^{(O)}$ (г).

Результаты изучения коагуляции зольей представлены в табл. 3. Следует отметить, что коагуляция гидрозолей оксида алюминия в присутствии ионов Cl^- имеет сложный характер: в области малых концентраций дисперсной фазы преобладает коагуляция по концентрационному типу, а в области высоких – по нейтрализационному.

Таблица 3

Механизмы коагуляции в гидро- и органозолях оксидов алюминия и кремния в присутствии различных электролитов

Золь	Коагулирующий ион	Тип коагуляции
$\text{Al}_2\text{O}_3^{(H)}$	Cl^-	концентрационно–нейтрализационный
	SO_4^{2-}	нейтрализационный
$\text{Al}_2\text{O}_3^{(O)}$	Cl^-	нейтрализационный
	SO_4^{2-}	нейтрализационный
$\text{SiO}_2^{(H)}$	Na^+	концентрационный
	Mg^{2+}	нейтрализационный
$\text{SiO}_2^{(O)}$	Na^+	концентрационный

	Mg ²⁺	нейтрализационный
--	------------------	-------------------

Для сравнительной оценки устойчивости золей к коагулирующему действию различных ионов в данной работе предложен параметр, равный величине концентрации электролита в системе, соответствующей предельной адсорбции противоионов на поверхности частиц, которая приводит к полному подавлению ДЭС, либо к разрушению сольватного барьера на поверхности частиц и, как следствие, к потере системой агрегативной устойчивости. Эту величину мы обозначили как параметр A и рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{n_{эл}}{S_{д.ф.}}$$

где $n_{эл}$ - количество электролита в системе в точке коагуляции золя, $S_{д.ф.}$ – общая величина поверхности частиц дисперсной фазы в золе.

Обнаружено, что для золей с близкими значениями массовой доли дисперсной фазы, полученных из исходных реагентов различной химической природы, значения параметра A , при действии одинаковых коагулирующих ионов, являются величинами одного порядка, а вид зависимости параметра A от концентрации дисперсной фазы носит принципиально сходный характер, что можно рассматривать как еще один признак подобия строения поверхностных слоев частиц дисперсной фазы.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано существование в золях оксидов алюминия, титана и кремния зависимости размера частиц, формирующихся химической конденсацией продуктов гидролиза неорганических и органических прекурсоров, от объемной или массовой доли дисперсной фазы золя. Зависимость описывается аналитическим выражением $r = a - blnf$, где a и b – эмпирические параметры.

2. Используя основные понятия фрактальной геометрии, предложена простая теоретическая модель, в рамках которой линейная зависимость размера частиц от объемной доли дисперсной фазы золей является отражением фрактальной структуры формирующихся частиц, оценка фрактальной размерности частиц, во всех синтезированных золях, приводит к величине 1,5.

3. Установлено, что агрегативную устойчивость золей оксидов определяет не только ионная сила дисперсионной среды, но, и ее состав; присутствие в системе крупных неорганических ионов или органических молекул, которые, адсорбируются в межфазном слое вследствие стремления к выравниванию полярности, приводит к уменьшению

плотности поверхностного заряда частиц, в первом случае, по механизму нейтрализации, во втором, за счет снижения величины диэлектрической проницаемости в пределах слоя; адсорбированные молекулы и ионы, формируя структурно-механический барьер, способствуют стабилизации системы.

4. Показано, что теоретический расчет факторов замедления коагуляции синтезированных зольей, проведенный с использованием классической теории ДЛФО без учета структурно-механического фактора стабилизации, приводит к заметному расхождению теоретической оценки и экспериментально полученных результатов по агрегативной устойчивости систем.

5. Установлено, что изменение величин электрокинетических потенциалов всех синтезированных зольей с ростом концентрации индифферентного электролита отвечает основным положениям теории ДЛФО; неизменность величин рН дисперсионной среды, отвечающих положениям изоэлектрических точек зольей оксидов алюминия, кремния и титана, и однотипность кривых зависимости ζ -потенциала от рН, позволяют говорить о подобии строения и свойств поверхности частиц дисперсной фазы зольей оксидов, полученных из различных прекурсоров.

6. Проведено изучение агрегативной устойчивости зольей оксидов алюминия и кремния, полученных гидролизом неорганических и органических прекурсоров, и показано, что коагуляция зольей оксида алюминия протекает преимущественно по нейтрализационному типу, независимо от заряда коагулирующего иона; коагуляция зольей оксида кремния в случае однозарядных, коагулирующих ионов имеет концентрационный характер, а в случае двухзарядных ионов – нейтрализационный.

7. Подтверждена способность сульфат иона к специфической адсорбции на частицах дисперсной фазы зольей оксидов алюминия, кремния и титана, что приводит к отсутствию изоэлектрической точки на кривой зависимости величины ζ -потенциала от величины рН дисперсионной среды.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Макаров С.А. Факторы, определяющие размеры частиц и устойчивость зольей оксида алюминия // Тезисы X Коми Республиканской научной студенческой конференции “Человек и окружающая среда”. – Сыктывкар. – 2000. – С.52.
2. Макаров С.А. Факторы, определяющие размеры частиц и устойчивость зольей оксида алюминия // Тезисы докладов XIV Коми Республиканской молодежной научной конференции (том I). – Сыктывкар: КНЦ УрО РАН. – 2000. – С. 52.

3. Макаров С.А., Андреев А.В. Факторы, определяющие размеры частиц и устойчивость золей оксида алюминия // Тезисы докладов X Всероссийской студенческой научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург: УрГУ. – 2000. – С. 4.
4. Макаров С.А., Дудкин Б.Н., Сталюгин В.В. Основные закономерности формирования наночастиц в золях оксидов алюминия, кремния и титана // Тезисы IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства.". – Сыктывкар. – 2001. - С. 120.
5. Дудкин Б.Н., Сталюгин В.В., Макаров С.А. Синтез наночастиц оксидов в заданном диапазоне размеров // Сб. автореф. докл. 3-ей Международной конференции "Научные основы нанотехнологии". – С. – Петербург. – 2001. – С. 232 – 233.
6. Дудкин Б.Н., Макаров С.А., Сталюгин В.В. Основные закономерности формирования наночастиц в золях оксидов алюминия, кремния и титана // Доклады IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства.". – Сыктывкар. – 2002. – С. 153 – 159.
7. Дудкин Б.Н., Зайнуллин Г.Г., Севбо О.А., Бугаева А.Ю., Мельничук Д.Г., Мельничук С.В., Макаров С.А., Истомина Е.И. Коллоидно-химические свойства дисперсных систем – фундаментальная основа нанотехнологий при использовании золь-гель процесса // Доклады IV Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства.". – Сыктывкар. – 2002. – С. 144 – 153.
8. Дудкин Б.Н., Макаров С.А., Мельничук Д.Г., Истомина Е.И. Коллоидно-химические характеристики золей оксида алюминия. Влияние природы прекурсора и условий синтеза // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2003. – 206. – С. 2419 – 2428
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/206.pdf>
9. Рязанов М.А., Макаров С.А., Дудкин Б.Н., Асхабов А.М. О фрактальной природе коллоидных частиц // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2004. – 19. – С. 198 – 202
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/019.pdf>

