

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Л.М. Шарыгин

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОМАТЕРИАЛОВ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2011

Шарыгин Л.М. **Золь-гель технология получения наноматериалов.** Екатеринбург: УрО РАН, 2011.

Обобщены результаты исследований по разработке золь-гель технологии получения гранулированных неорганических сорбентов, ионообменников, катализаторов и других новых материалов на основе оксидов титана, циркония и олова. Рассмотрены химические процессы, протекающие на стадиях получения золя, гелирования и сушки гель-сфер. Описана технология получения золь-гелей гидратированных оксидов титана, циркония и олова электролизом их хлористых солей, а также технология получения гранулированных сорбентов на основе оксидов и фосфатов металлов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников атомной, химической, пищевой промышленности, может быть также широко использована в материаловедении, медицине, космической и лазерной технике и других областях.

Ответственный редактор

д.х.н. **Е.В. Поляков**

Рецензенты:

д.х.н. **В.Ю. Егоров**

д.х.н. **Т.А. Денисова**

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные пористые материалы на основе *гидратированных оксидов титана, олова, циркония* находят все большее применение в технике в качестве адсорбентов, ионообменников, катализаторов и носителей для хроматографии. В виде порошков микронных размеров их используют также для получения ионных проводников, керамики, огнеупоров, стекла и других изделий и плазменного напыления. Рассматриваемые материалы построены из частиц размером 1–10 нм, что позволяет считать их типичными представителями наноматериалов. Получают их в гранулированном виде с помощью преимущественно гелевого или золь-гель методов. Первый основан на осаждении гидроксидов металлов из растворов их солей с последующими отмывкой и обезвоживанием гелеобразного осадка. Золь-гель процесс состоит из следующих основных стадий: получения водного золя гидратированного оксида соответствующего металла, гелирования капель золя с образованием гель-сфер, отмывки и сушки гель-сфер [1, 2].

Основные принципы золь-гель процесса разработаны в связи с крупномасштабным производством силикагеля и алюмосиликатных катализаторов, что позволяет считать эти производства классическими золь-гель процессами. Как наиболее отвечающий требованиям современной технологии золь-гель процесс получил интенсивное развитие в связи с его широким использованием в производстве керамического ядерного топлива [4–7]. Возможности и перспективы применения данного процесса для выработки гранулированных неорганических сорбентов и катализаторов рассмотрены в работах [1, 2, 8, 9].

В золь-гель процессе стадии получения золя и геля разделены во времени, в результате чего гель-сферы образуются из сформированных первичных частиц, обладают механической прочностью и эластичным скелетом, позволяющим сохранить форму гранул на дальнейших стадиях отмывки и сушки. На стадии создания золя можно контролировать состав и структуру

коллоидных частиц. Все это обеспечивает получение сорбционных материалов в виде сферических механически прочных гранул с воспроизводимыми свойствами. Следует отметить, что золи гидратированных оксидов металлов, являющихся промежуточными продуктами в золь-гель технологии, могут быть использованы самостоятельно для приготовления красок, керамики, огнеупоров, а также в парфюмерной, текстильной промышленности и других областях.

В настоящее время сформировались два независимых направления золь-гель процессов получения рассматриваемых неорганических материалов, различающихся прежде всего сырьевой базой. В золь-гель процессах первого направления в качестве исходного сырья применяют алкохолянты и другие органические соединения многовалентных металлов. Химические процессы золь-гель метода данного направления рассмотрены в многочисленных обзорах, например [2, 3].

Золь-гель методы второго направления основаны на применении растворов хлоридов или других неорганических солей указанных металлов. В литературе описаны самые разнообразные золь-гель методы этого направления. Попытки классификации таких способов предприняты в работах [5, 9]. Методы получения золь-гелей гидратированных оксидов могут быть разделены на две большие группы: прямые и осадительно-пептизационные. Известно, что водные растворы солей металлов – титана, циркония и олова – имеют кислую реакцию в результате интенсивно протекающего гидролиза. Удаление кислоты из этих растворов приводит к углублению гидролиза, полимеризации и образованию гидратированных оксидов металлов.

К прямым методам следует отнести синтез золь-гелей путем удаления из растворов кислот, возникающих в результате гидролиза. Образование и формирование коллоидных частиц золя в данном случае происходит при дефиците анионов в растворе. В работе [5] описан метод получения анионодефицитных растворов путем упаривания азотнокислых растворов урана, плутония, тория. Этот же метод был использован для получения анионодефицитных хлоридных растворов циркония [10, 11]. При многократном упаривании водного раствора хлороксида циркония получены золи гидратированного диоксида циркония с атомным отношением Cl/Zr, равным 0,35 [11]. Для удаления анионов из раствора и получения золь-гелей гидратированных оксидов металлов с успехом применяются ионный обмен [12], диа-

лиз [10, 13–15], электродиализ [16] и экстракция [5]. К прямым следует отнести методы, связанные с частичной нейтрализацией кислотных растворов металлов раствором аммиака, газообразным аммиаком, гидроксидом металла или сочетание частичной нейтрализации и термического гидролиза с одним из методов удаления анионов из раствора. Эти способы были успешно использованы для синтеза золь-гелей гидратированных диоксидов циркония [10] и титана [17].

Осадительно-пептизационные методы основаны на осаждении геля соответствующего гидратированного оксида металла с последующим переводом отмытого от электролитов геля в золь [5, 7, 9, 18]. Этим способом получены золи гидратированных оксидов: циркония с использованием в качестве пептизирующих агентов растворов соляной кислоты, хлороксида циркония и органических кислот [10]; титана с применением в качестве пептизатора разбавленной HCl [17]; олова путем пептизации геля растворами кислот и щелочей [15, 18–20].

Второй основной стадией золь-гель процесса является гелирование, т. е. перевод капель золя в гель-сферы. Основываясь на характере взаимодействия золя с гелирующей средой, разные технологические приемы необходимо разделить также на две группы: внешнее гелирование и внутреннее. Сущность первого состоит в том, что диффузия осадителя (в большинстве случаев аммиака) в объем капли золя происходит из внешней гелирующей среды. К этой группе следует отнести прямое гелирование в растворах осадителей [21–26], гель-поддерживающее осаждение [5], аммиачно-органический метод [27, 28], гелирование в аммиаке с добавками поверхностно-активных веществ [29], а также метод экстракционной дегидратации капель золя с последующей обработкой гидросфер аммиаком [9]. Метод внутреннего гелирования, разработанный в основном для получения гранулированного керамического ядерного горючего, заключается в предварительном введении в золь или концентрированный раствор соли металлов – доноров аммиака, термическом разрушении доноров при капельном диспергировании полученной смеси в нагретое до 90...95 °С масло или другие органические соединения (хлорированные углеводороды, кремнеорганические жидкости) [5]. Гелирование в данном случае осуществляется за счет внутренней диффузии аммиака в объеме капли золя. Метод внутреннего гелирования использован и для получения неорганических сорбентов [5–7, 18].

1. ХИМИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

Таким образом, в зависимости от способов приготовления золь и условий гелирования для получения неорганических сорбентов могут быть использованы следующие золь-гель методы.

1. Метод, сочетающий прямые способы получения золь с процессом внешнего гелирования.

2. Метод с применением прямых способов получения золь и внутреннего гелирования.

3. Метод, включающий осадительно-пептизационные процессы синтеза золь и приемы внешнего гелирования.

4. Метод, состоящий из осадительно-пептизационных способов и внутреннего гелирования.

Для синтеза сорбентов наиболее перспективны первые два метода, так как они отличаются прежде всего простотой получения золь гидратированных оксидов металлов, а также имеют широкие возможности для создания автоматических технологических линий производств сорбционных неорганических материалов.

Среди способов получения золь гидратированных оксидов металлов наибольшее внимание привлекает электрохимический [1, 30]. Его сущность состоит в удалении из водных растворов хлоридов металлов соляной кислоты, возникающей в результате гидролиза соли, путем разложения ее на электродах на хлор и водород при пропускании через раствор электрического тока. При удалении кислоты углубляются гидролиз, полимеризация и оксоляция ионов металлов и образуется золь гидратированного оксида металла.

В данном разделе рассмотрены химические процессы, протекающие на основных стадиях золь-гель процесса: приготовления водного раствора хлорида металла; электролиза раствора; гелирования капель золь; отмывки и сушки гель-сфер. Основные химические процессы при растворении солей $TiCl_4$, $SnCl_4$ и $ZrOCl_2$ в воде и последующем электролизе растворов хлоридов металлов можно свести к следующим: гидролиз солей, полимеризация гидроксокомплексов и оксоляция гидроксокомплексов. Для каждой из рассмотренных систем указанные процессы имеют свои особенности.

1.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ТИТАНА (IV) В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследованию состояния титана (IV) в солянокислых растворах посвящено значительное количество работ, основные результаты которых обсуждены в [31]. Большие возможности для определения ближнего окружения титана и структуры продуктов гидролиза дает ИК- и КР-спектроскопия. В работах [32, 33] на основании ИК- и КР-спектров сделан вывод о шестерной координации титана и присутствии октаэдрических группировок TiO_6 в серно- и солянокислых растворах титана. Спектры КР водных растворов $TiCl_4$ приведены в работах [34–36].

В работах [37, 38] рассмотрены спектры КР солянокислых растворов $TiCl_4$ в широкой области концентраций титана и соляной кислоты. Растворы для исследования готовили двумя методами. По первому в определенный объем $TiCl_4$ вводили небольшое количество воды. По второму $TiCl_4$ вливали в воду или раствор соляной кислоты при интенсивном перемешивании и охлаждении. При введении в $TiCl_4$ небольшого количества воды, не достаточного для полного разложения четыреххлористого титана, образуется светло-желтый осадок, не растворяющийся в

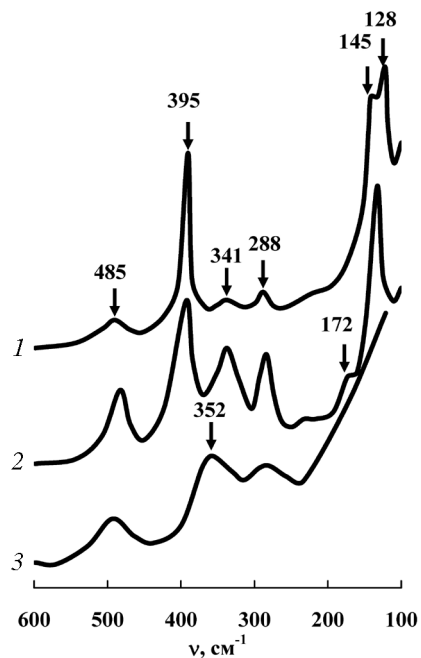
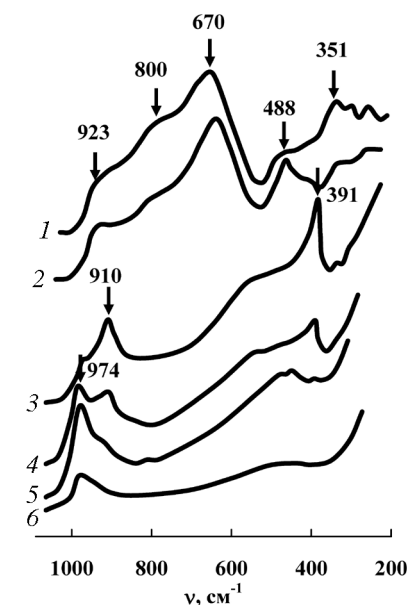


Рис. 1. Спектры КР системы $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$:
 1 – 0,12 моль $\text{H}_2\text{O}/1,0$ моль TiCl_4 ; 2 – 0,9 моль $\text{H}_2\text{O}/1,0$ моль TiCl_4 ; 3 – 9,8 моль $\text{H}_2\text{O}/1,0$ моль TiCl_4

жидком TiCl_4 . Разделение фаз не проводили, а снимали спектр двухфазной системы (рис. 1, кривые 1, 2). При введении избытка воды осадок полностью растворялся. При этом получали вязкий концентрированный раствор, спектр которого представлен на рис. 1, кривая 3. Спектр КР двухфазной системы имеет характерные для молекулы TiCl_4 частоты 395, 145 и 128 cm^{-1} [39]. С увеличением количества добавленной воды интенсивность линий TiCl_4 уменьшается и в спектре КР раствора, содержащего 9,8 молей H_2O на 1 моль TiCl_4 , указанные линии отсутствуют. Кроме того, в спектрах на рис. 1 присутствуют четыре широкие линии при 485, 341, 288 и 172 cm^{-1} .

Единогласного мнения в литературе о принадлежности этих линий к определенным соединениям не существует. Авторы [36] относят линии при 341, 289 и 172 cm^{-1} к колебаниям ионов гексахлортитаната $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. По другому мнению [35], указанные линии вызваны колебаниями ионов типа $[\text{TiOCl}_3]^{3-}$ и $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$, однако надежного доказательства существования оксигалогенидных анионов в концентрированных растворах нет. В соответствии с симметрией октаэдрического иона $[\text{TiCl}_6]$ в спектре КР должны присутствовать три активные линии. В ряде случаев [36] в спектре раствора TiCl_4 с концентрированной HCl наблюдали три линии. При замене в комплексе $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ хлор-ионов на лиганды другой химической природы количество линий в спектре КР возрастает. Исследуя систему $\text{TiCl}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ методом растворимости, авторы [40, 41] нашли, что из раствора TiCl_4 при содержании HCl от 36 до 44% кристаллизуются гидроксиды состава $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Учитывая высокие concentra-

Рис. 2. Спектры КР водных растворов TiCl_4 .
 Концентрация TiCl_4 , моль/л: 1 – 5; 2 – 3; 3 – 2; 4 – 1; 5 – 0,5; 6 – 0,2



ции TiCl_4 и HCl в растворах, спектры которых изображены на рис. 1, рассматриваемые четыре линии можно отнести к колебаниям ионов $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, где $n = 0, 1, 2$ и 3. Широкие линии в спектре указывают на образование твердой аморфной хлоргидроксититановой кислоты или наличие полимеризации титана в растворе согласно [42], что существенно меняет характер связи Ti-Cl и уменьшает интенсивность соответствующих линий.

На рис. 2 представлены спектры КР водных растворов TiCl_4 разной концентрации, полученных растворением TiCl_4 в воде. Вид спектра существенно зависит от содержания TiCl_4 в растворе. Качественное изменение спектров наблюдается в области концентраций TiCl_4 от 3 до 2 моль/л. При дальнейшем разбавлении характер спектра значительно не изменяется, в основном меняется интенсивность линий. Спектры растворов 5 и 3 моль/л TiCl_4 помимо низкочастотных линий хлоргидроксититанатов имеют широкие перекрывающиеся полосы при 923, 800, 488 cm^{-1} . В спектре раствора TiCl_4 с концентрацией 2 моль/л линии хлоргидроксититанатов и полоса при 800 cm^{-1} практически отсутствуют, отмечаются существенное уменьшение интенсивности линии 670 cm^{-1} , ее уширение и сдвиг в сторону более низких частот. Кроме того, появилась высокочастотная линия около 975 cm^{-1} и узкая достаточно интенсивная линия около 391 cm^{-1} .

На рис. 3 и 4 представлены спектры растворов 3 и 1 моль/л TiCl_4 в соляной кислоте разной концентрации. Из рисунков следует, что характер спектров существенно не изменяется при постоянной концентрации титана в растворе и увеличении содер-

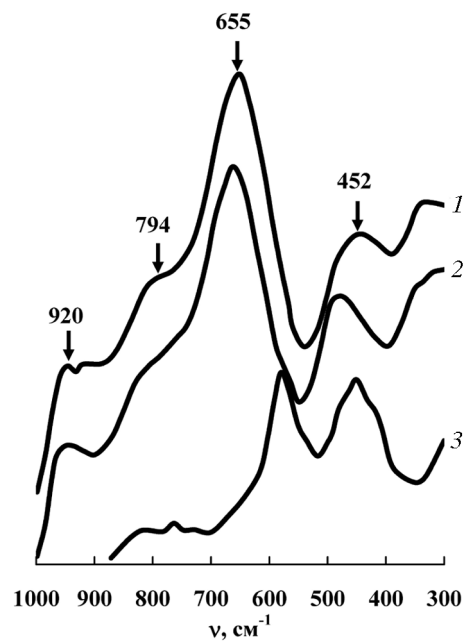


Рис. 3. Спектры КР солянокислых растворов титана и циркония:

1 – 3 моль/л TiCl_4 в 5 моль/л HCl , 2 – 3 моль/л TiCl_4 , 3 – 1 моль/л ZrOCl_2

жания HCl , т. е. при возрастании атомного отношения Cl/Ti в растворе. Это указывает на то, что, во-первых, большое влияние на гидролиз и состояние титана в растворе оказывает его концентрация, во-вторых, гидролиз в растворе носит необратимый характер.

Для определения принадлежности полос в области $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ полученные спектры (см. рис. 1–3) были сопоставлены со

спектрами КР кристаллических титанатов и титаносиликатов [43, 44], а также титансодержащих стекол [43, 45]. В спектре КР титанатов K , Na и ряда других обнаружены линии в области $875\text{--}950\text{ см}^{-1}$. Известно, что в титанатах титанкислородные полиэдры строят каркас анионного типа, отрицательный заряд которого компенсируется катионами. В спектре КР титаносиликатов также имеются линии в указанной области частот. Аналогичные линии в этой области зафиксированы в спектрах КР титансодержащих стекол, где титан в кристаллохимическом отношении выполняет анионную функцию [43]. Из анализа спектров титанкислородных соединений следует, что линии в области $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ являются диагностическим признаком присутствия в рассматриваемой системе титанкислородных анионных комплексов. Наличие в спектре КР раствора TiCl_4 линий в области $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ указывает на то, что одним из продуктов гидролиза титана (IV) в солянокислых растворах является анионный комплекс состава $[\text{TiO}_p]^{z-}$. Широкие полосы в спектрах свидетельствуют о полимерном характере комплекса $[\text{Ti}_n\text{O}_{np}]^{nz-}$. Отрицательный заряд титанат-иона нейтра-

Рис. 4. Спектры КР 1 моль/л TiCl_4 раствора в соляной кислоте.

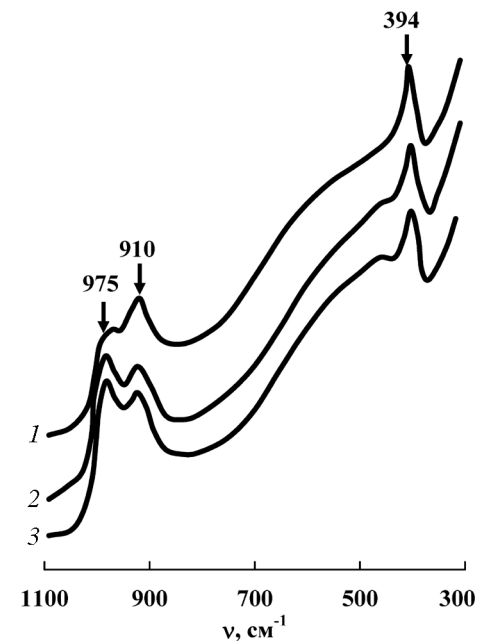
Концентрация соляной кислоты, моль/л: 1 – 5,0; 2 – 1,0; 3 – 0,5

лизуется ионами водорода с образованием титановых кислот.

В соответствии с литературными данными [39] по спектрам КР хлористых соединений титана, линию около 391 см^{-1} на рис. 2 и 4 можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{Ti}\text{--}\text{Cl}$. Это дает возможность предположить, что в титанкислородном анионном комплексе в водном растворе часть ионов кислорода замещена Cl -ионами.

В подавляющем большинстве кристаллических кислородных соединений титан имеет октаэдрическую координацию [31, 46]. В водных растворах титану в его соединениях также приписывают координацию, равную шести [31–33]. В работе [44] проанализированы частоты в спектрах КР для разных титанкислородных соединений, в результате чего сделан вывод, что частоты в области 900 см^{-1} являются локальным колебанием укороченной связи $\text{Ti}\text{--}\text{O}$. Характерная особенность титанкислородных полиэдров – искаженность, неравномерность расстояний $\text{Ti}\text{--}\text{O}$ [31, 46]. Склонность титана к значительному уменьшению длины связи в титанкислородном октаэдре подтверждается нейтронографическими и рентгенографическими исследованиями [46]. В связи с этим можно считать, что линии в спектре КР растворов TiCl_4 в области $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к анионам, построенным на основе деформированных октаэдров TiO_6 .

Интенсивную широкую полосу при 655 см^{-1} и полосу в области 452 см^{-1} , наиболее четко проявляющиеся в спектрах концентрированных 3–5 моль/л растворах TiCl_4 и раствора



3 моль/л TiCl_4 в 5 моль/л HCl (см. рис. 3), можно связать с колебаниями гидроксокомплексов титана. Действительно, анализ литературных данных по исследованиям процессов гидролиза методом КР [39, 47, 48] показывает, что в области частот $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ расположены линии, относящиеся к валентным колебаниям $\text{Me}\text{--OH}$, $\text{Me}\text{--H}_2\text{O}$ гидроксокомплексов. Уширение и сдвиг линий в спектрах КР при уменьшении кислотности наблюдаются также для растворов хлорида циркония [47], в которых две широкие линии в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3) относят к валентному и деформационному колебаниям в тетрамерном гидроксокомплексе циркония $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. Аналогия спектров КР хлоридных растворов циркония и титана позволяет считать рассматриваемые линии 653 см^{-1} и 492 см^{-2} колебаниями тетрамерных гидроксокомплексов титана $[\text{Ti}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, которые присутствуют в концентрированных растворах TiCl_4 .

Анализ спектров КР, а также литературные данные позволяют рассмотреть в общих чертах механизм гидролиза TiCl_4 в водном растворе. При добавлении небольшого количества воды к TiCl_4 (двухфазная система) происходит разложение четыреххлористого титана с появлением гидроксихлортитановых кислот, например по реакции



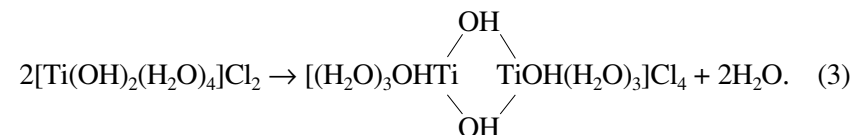
Из гидроксихлоридов общей формулы $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]$ установлены [40, 41] соединения с $n = 2, 3$ и 4. Возможно образование промежуточных продуктов и гексахлортитановой кислоты. Широкие линии в спектрах КР гидроксихлорида титана свидетельствуют о полимеризации. Связь титана в полимерных продуктах, в соответствии с [42], осуществляется через Cl^- ионы.

Дальнейший гидролиз гидроксихлорида, как показывают спектры КР (см. рис. 2), связан с образованием гидроксокомплексов в растворе, т. е. с протеканием реакции гидратации



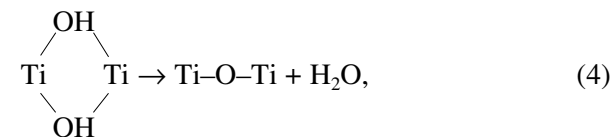
Ионы хлора в комплексе с титаном непосредственно не связаны, а располагаются во внешней координационной сфере, нейтрализуя положительный заряд комплекса. На это указывает отсутствие в спектре КР растворов 5 и 3 моль/л TiCl_4 линии в области 391 см^{-1} .

Гидролиз гидроксокомплексов протекает с заменой молекул воды на OH -группы и сопровождается полимеризацией. Первой ступенью полимеризации является образование двухядерного комплекса [49], и для титана эту реакцию можно представить уравнением

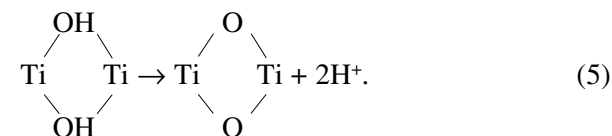


Димерные комплексы, подвергаясь дальнейшим процессам гидролиза и полимеризации, образуют многоядерные комплексы вплоть до тетрамерных гидроксокомплексов титана. Наиболее интенсивно гидролиз и полимеризация протекают в области концентрации TiCl_4 от 5 до 3 моль/л, что подтверждается уширением и сдвигом линии при 670 см^{-1} в область меньших частот в спектре КР с уменьшением концентрации (см. рис. 2).

Наряду с полимеризацией в гидроксокомплексах идет превращение оловых связей в окосвязи. В литературе [14, 49–51] существует две точки зрения на механизм реакции оксоляции. По первой из них реакция протекает в соответствии с уравнением

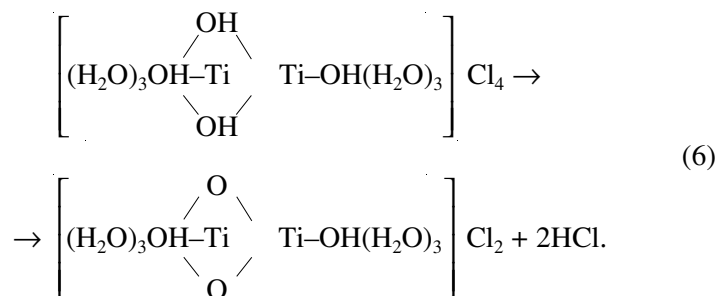


и эта схема наиболее широко используется для описания превращения гидроксида в оксид [49, 50]. Согласно второй точке зрения, в результате реакции образуются ионы водорода



Этот механизм часто применяется для описания превращений гидроксокомплексов в растворе [14, 51]. С кристаллохимической точки зрения, в первом случае октаэдры соединяются по

вершинам, во втором – по ребрам. Образование димерного комплекса титана по второму механизму можно изобразить уравнением



На существование в кислых растворах многоядерных катионных комплексов с оксосвязью указывалось ранее [52]. Линию в спектре КР в области 800 см^{-1} (см. рис. 2) можно отнести к колебанию оксосвязей в таких катионных полимерных комплексах титана. Оксоляция многоядерного гидроксокомплекса приводит к образованию анионных титанкислородных полимерных комплексов, что подтверждают спектроскопические данные. Для цепочки октаэдров TiO_6 , соединенных друг с другом оксоместиками по ребрам, анионный комплекс имеет вид $[\text{Ti}_n\text{O}_{4n}]^{4n-}$. Полимеризация и оксоляция носят необратимый характер. В общем случае последовательность превращений соединений титана при гидролизе TiCl_4 в водном солянокислом растворе можно изобразить следующей схемой: тетрахлорид титана \rightarrow гидроксихлортитановые кислоты \rightarrow гидроксокомплексы \rightarrow многоядерные гидроксокомплексы \rightarrow анионные титанкислородные комплексы (титанат-ионы) \rightarrow гидратированный диоксид титана.

С увеличением концентрации соляной кислоты в 1 моль/л растворе TiCl_4 (см. рис. 4) изменяется относительная интенсивность перекрывающихся линий при 910 и 975 см^{-1} титанкислородных анионных комплексов. Эта особенность может быть объяснена также разной упаковкой искаженных октаэдров. Возможными вариантами упаковок могут быть соединения октаэдров по вершинам (слои октаэдров) и ребрам (цепочки октаэдров) (рис. 5). Изображенный слой октаэдров представляет собой плоскость $[001]$ анатаза. Положение атома кислорода: 1 – в плоскости рисунка, 2 – под плоскостью, 3 – над плоскостью. Атомы титана на рисунке не показаны. Координация ионов кислорода по

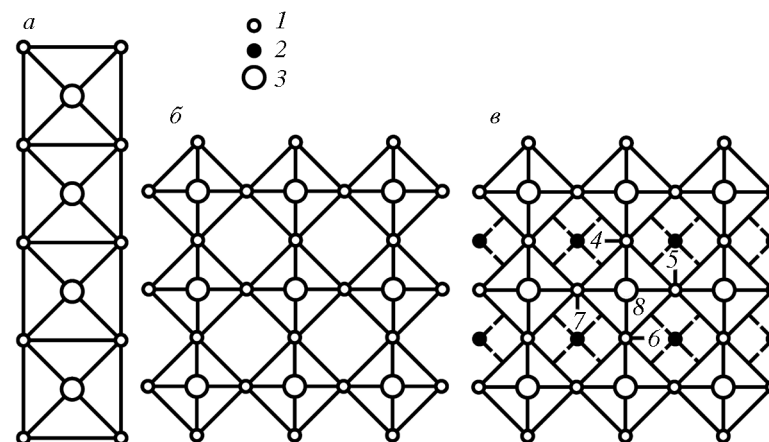


Рис. 5. Упаковка октаэдров TiO_6 :
а – цепочка, б – слой, в – два слоя; остальные пояснения см. в тексте

титану в слое будет разной, что прежде всего обуславливает искажение октаэдров и неравнозначность связей $\text{Ti}-\text{O}$.

Состав координационной сферы такого слоя равен $[\text{TiO}_4]^{4-}$, а полимерный комплекс имеет вид $[\text{Ti}_n\text{O}_{4n}]^{4n-}$. Отрицательный заряд титанат-ионов нейтрализуется ионами водорода. Если предположить, что атомы кислорода, находящиеся выше плоскости слоя и ниже нее, замещены на атомы хлора, то получаем титановую кислоту состава $\text{H}_2\text{TiO}_2\text{Cl}_2$. Рассмотрим двухслойную структуру с сохранением структурного мотива анатаза, т. е. октаэдры во втором слое соединены друг с другом по вершинам, а с октаэдрами верхнего слоя – по вершинам и ребрам (см. рис. 5). В этом случае атомы кислорода 4 и 6 имеют координацию по титану, равную трем, 5 и 7 – двум и 8 – одному, состав координационной сферы двухслойной структуры имеет вид $[\text{TiO}_3]^{2-}$. Нетрудно показать, что при дальнейшем увеличении количества слоев состав координационной сферы структурного комплекса приближается к TiO_2 . Для цепочек октаэдров, соединенных по ребрам (см. рис. 5) и являющихся основным структурным мотивом рутила, состав координационной сферы анионного структурного комплекса, как отмечено выше, имеет вид $[\text{TiO}_4]^{4-}$ и для плоскости $[110]$ рутила – $[\text{TiO}_3]^{2-}$. При увеличении количества слоев состав структурного комплекса также приближается к TiO_2 .

Из рассмотренного следует, что полимерные анионные титанокислородные комплексы являются зародышами кристаллической фазы TiO_2 . При медленном протекании гидролиза TiCl_4 , что имеет место, например, при электролизе его раствора, формируются коллоидные частицы гидратированного диоксида титана со структурой анатаза [50, 51, 54, 55]. Если нейтрализацию кислоты в растворе TiCl_4 проводить быстро, в частности раствором щелочи, то образуются аморфные продукты [53]. В этом случае мицеллу (первичную частицу) осадка можно рассматривать как многоядерный оксокомплекс, содержащий аквагруппы и противоионы [14, 53]. Кристаллизация диоксида титана происходит внутри таких аморфных частиц [53] и протекает через анионные титанокислородные комплексы, присутствующие в частицах.

1.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗОЛЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

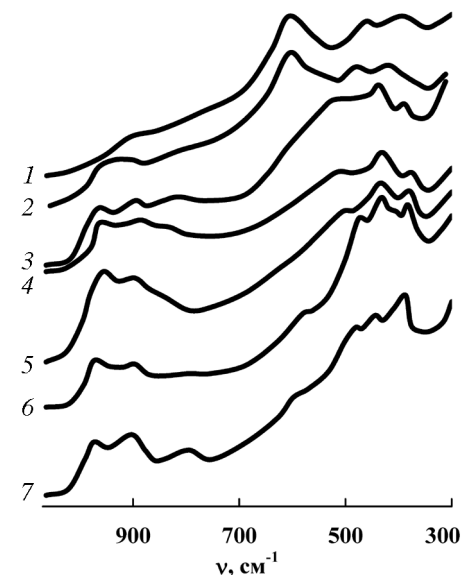
Образование золя гидратированного диоксида титана при электролизе 1 моль/л водного раствора TiCl_4 в присутствии 5 мол.% ZrOCl_2 изучали с применением электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии КР [54–56]. Электролиз проводили в однокамерном электролизере, а также в трехкамерном электролизере с подачей раствора TiCl_4 в среднюю камеру, отделенную от катодной и анодной камер ионообменными мембранами. В анодную и катодную камеры заливали раствор HCl .

В первых экспериментах изучали электролиз 1 моль/л раствора TiCl_4 без добавок. Температура раствора во время опыта не превышала 40 °С. При электролизе по достижении атомного отношения $\text{Cl}/\text{Ti} = 3,2$ раствор хлористого титана слегка помутнел, а при $\text{Cl}/\text{Ti} \approx 2,8$ стал непрозрачным. При достижении $\text{Cl}/\text{Ti} \approx 2,0$ было замечено выпадение мелкодисперсного гидролизного TiO_2 , имеющего кристаллическую структуру рутила с заметным искажением. Таким образом, при электролизе хлоридных растворов титана без стабилизирующих добавок не удастся получить устойчивые золи диоксида титана с атомным отношением менее 2,0. Поэтому в дальнейшем эксперименты проводили в присутствии стабилизирующей добавки, в качестве которой использовали оксихлорид циркония. Исследование

Рис. 6. Спектры КР растворов при электролизе 1 моль/л TiCl_4 с разными добавками циркония. Атомное отношение Cl/Ti : 1 – 0,2; 2 – 0,8; 3 – 1,4; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 2,7; 7 – 4,0

электролиза растворов 1 моль/л TiCl_4 с разными добавками циркония показало, что золи с содержанием циркония 1 мол.% и более были стабильными, выделение осадков не наблюдалось даже при малой кислотности раствора и длительной выдержке. Стабилизирующее действие циркония обусловлено, по-видимому, увеличением заряда коллоидных частиц диоксида титана вследствие адсорбции положительно заряженных гидроксокомплексов циркония.

На рис. 6 представлены спектры КР растворов с разным атомным отношением Cl/Ti , полученных при электролизе раствора TiCl_4 в присутствии 5 мол.% ZrOCl_2 [56]. В спектре КР исходного 1 моль/л раствора TiCl_4 ($\text{Cl}/\text{Ti} = 4,0$) имеются высокочастотные линии 910 и 975 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям полимерных титанокислородных анионных комплексов (хлортитановым кислотам). Линия при 390 cm^{-1} соответствует валентному колебанию $\text{Ti}-\text{Cl}$, а широкую полосу сложной формы в области 400–700 cm^{-1} можно отнести к колебаниям фрагментов полимерных титанокислородных комплексов. В процессе электролиза при уменьшении атомного отношения Cl/Ti от 4,0 до 2,5 наблюдаются увеличение интенсивности линий КР при 910 и 975 cm^{-1} , оцененное методом внутреннего стандарта, и их уширение. Эти изменения соответствуют увеличению концентрации и степени полимеризации титанокислородных полимерных комплексов. При дальнейшем уменьшении атомного отношения Cl/Ti в анионодефицитных растворах до 0,2 линии КР в области 850–1000 cm^{-1} настолько уширяются, что превращаются в очень широкую область рассеяния, а интенсивность ее значительно



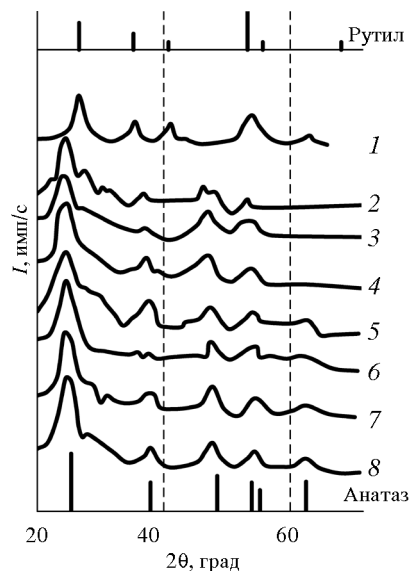


Рис. 7. Рентгенограммы твердой фазы: 1 – осадок гидролизной TiO_2 ; 2–5 – золя TiO_2 с 1 мол.% Zr при $\text{Cl/Ti} = 1,2$ (2); 1,01 (3); 0,63 (4); 0,33 (5); 6–8 – золя TiO_2 с 5 мол.% Zr при $\text{Cl/Ti} = 0,75$ (6); 0,63 (7); 0,45 (8)

уменьшается. Одновременно отмечаются существенное снижение интенсивности и уширение линии при 390 см^{-1} .

Значительные изменения при электролизе наблюдаются в области спектра $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$. Эта часть спектра с уменьшением атомного отношения Cl/Ti от 0,8 до 0,2 постепенно трансформируется в спектр со свойственным коллоидному анатазу набором частот $640, 515$ и 400 см^{-1} [56]. В

спектре золя имеется также линия при 163 см^{-1} , характерная для $\nu(Eg)$ колебания анатаза.

Спектроскопические данные показывают, что при электролизе увеличиваются размеры титанкислородных комплексов, в которых доля внутренних связей Ti-O с характерными для анатаза расстояниями возрастает и уменьшается доля концевых связей. Наконец, при Cl/Ti менее 0,8 размеры полимерных частиц возрастают настолько, что они дают спектр КР, свойственный коллоидному анатазу.

Микроэлектроннограммы [54] растворов TiCl_4 на разных этапах электролиза свидетельствуют об увеличении степени структурной упорядоченности частиц по мере удаления соляной кислоты. Если на начальной стадии структура близка к аморфной, то при удалении кислоты до атомного отношения $\text{Cl/Ti} = 1$ и менее наблюдаем мелкокристаллическую структуру частиц. Электронно-микроскопические снимки позволили оценить размеры коллоидных частиц, которые при электролизе в диапазоне Cl/Ti от 2 до 0,3 существенно не изменялись и были близки к 100 \AA .

Рентгенограммы твердой фазы, полученной после высушивания растворов с разным атомным отношением Cl/Ti , показывают (рис. 7), что все образцы имеют кристаллическую структуру анатаза с незначительным содержанием рутила.

Размеры кристаллитов TiO_2 в диапазоне отношений Cl/Ti 0,3–1,0, определенные по рефлексу (101) анатаза, оказались около 100 \AA , что совпадает с данными электронной микроскопии. В работе [57] размеры коллоидных частиц были определены с использованием размерного эффекта уширения линий КР анатаза и составили 4–6 нм, причем, согласно экспериментальным данным, размеры микрокристаллов при сушке золя уменьшаются на 20–30%.

Таким образом, при электролизе раствора Ti/Cl_4 увеличиваются размеры титанкислородных полимерных комплексов и при отношении Cl/Ti менее 0,8 формируется гидрозоль с кристаллической структурой частиц. Коллоидные частицы имеют радиально-неоднородную структуру. Ядро частицы состоит из кристаллического TiO_2 , а поверхностный слой образован оксихлоридом титана, что может быть изображено условно схемой $m\text{TiO}_2 \cdot n\text{TiO}_{2-\frac{x}{2}} \cdot \text{Cl}_x$, где $0 < x < 4$. При уменьшении атомно-

го отношения Cl/Ti часть ионов Cl^- может быть заменена на OH^- -группы.

Золи с малым отношением $\text{Cl/Ti} = 0,2\text{--}0,5$ обладают высокой стабильностью и могут годами храниться без изменения агрегативной устойчивости. Возможно также получение устойчивых зольей диоксида титана без использования стабилизирующих добавок. Кроме того, метод электролиза позволяет получать водные золи диоксида титана, коллоидные частицы которых имеют кристаллическую структуру рутила [58]. В этом случае электролиз раствора TiCl_4 ведут в присутствии водного золя диоксида олова касситеритной модификации, взятого по отношению к титану в количестве 5 мол.% и более. Коллоидные частицы диоксида олова имеют кристаллическую структуру типа рутила и выполняют роль «затравок» при кристаллизации диоксида титана, а также способствуют образованию твердых растворов оксидов титана и олова при электролизе.

Коллоидные частицы с кристаллической структурой диоксида титана формируются в процессе электролиза раствора TiCl_4 при медленном протекании гидролиза, полимеризации и оксоляции. Если нейтрализацию раствора TiCl_4 проводить быстро, например добавлением раствора щелочи, то выделяются гелеобразные осадки, образованные аморфными первичными частицами [53]. В этом случае мицеллу (первичную частицу) осадка можно рассматривать как многоядерный оксокомплекс, содер-

жащий аквагруппы и противоионы [14, 52]. Кристаллизация диоксида титана происходит внутри таких аморфных частиц [53] и протекает, по-видимому, по описанному выше механизму через полимерные титанкислородные комплексы, присутствующие в частицах. Поэтому состав аморфных частиц варьируется в широких пределах и свойства гидратированного диоксида титана, полученного «гелевым» методом, существенным образом зависят от условий осаждения [59].

1.3. ОБРАЗОВАНИЕ ЗОЛЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА ОЛОВА

Золь гидратированного диоксида олова (ГДО) является одним из старейших объектов исследования коллоидной химии [15]. Гидрозоли получали главным образом пептизацией свежеосажденного гидрогеля ГДО растворами кислот и щелочей. В связи с широким применением золь в разных областях техники все большее распространение находят прямые методы получения золя из раствора хлорида олова с использованием ионного обмена [158], диализа [15], электродиализа [16], изменением степени окисления олова [159].

В работе [60] описаны результаты исследования образования золя гидратированного диоксида олова при электролизе водного раствора хлорида олова в трехкамерном электролизере с применением электронной микроскопии и дифракции электронов. При электролизе по мере удаления соляной кислоты, уменьшения атомного отношения Cl/Sn в растворе наблюдается упорядочение структуры коллоидных частиц. При атомном отношении менее 2,5 в растворе обнаруживаются коллоидные частицы ГДО, имеющие кристаллическую структуру оксида касситеритной модификации. Коллоидные частицы имеют палочкообразную форму и размеры 5–10 нм. Приведенные данные подтверждают природу оловянных кислот как гидратированных оксидов. В работе [61] продолжено изучение образования золя ГДО и структуры коллоидных частиц при электролизе раствора хлорида олова с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа. На рис. 8 представлены спектры КР исходного раствора SnCl_4 и анионодефицитных растворов с разным атомным отношением Cl/Sn , полученных в процессе электролиза, а также 2 моль/л раствора SnCl_4

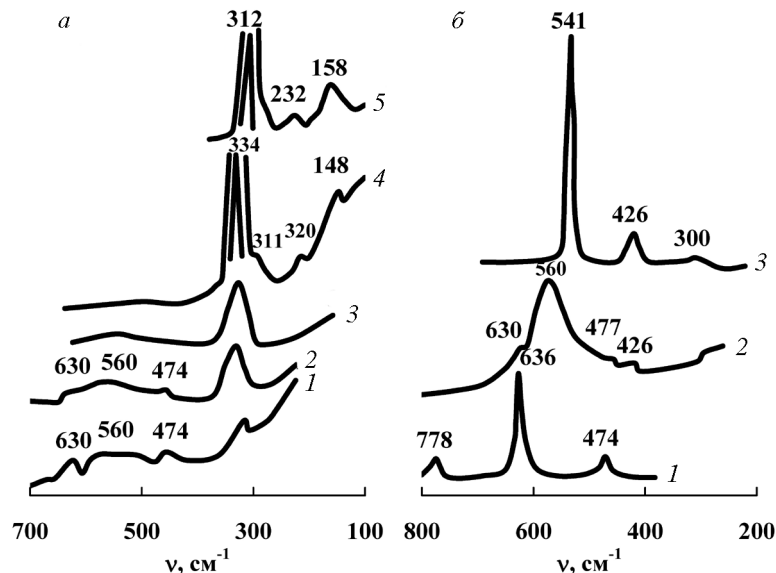


Рис. 8. Спектры КР растворов и твердых образцов: *а* – растворы SnCl_4 с атомным отношением Cl/Sn : 1 – 0,92; 2 – 1,86; 3 – 3,34; 4 – 4,0; 5 – 9,0; *б* – образцы: 1 – SnO_2 , 2 – гидратированный диоксид олова, 3 – $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$

в соляной кислоте с отношением $\text{Cl}/\text{Sn} = 9$, который, по данным [62], дает спектр иона гексахлорстанната SnCl_6^{2-} .

В спектре исходного раствора SnCl_4 наблюдаются интенсивная линия 334 см^{-1} , слабые линии 311 и 230 см^{-1} и линия 148 см^{-1} средней интенсивности. Кроме того, имеется слабая широкая полоса сложной формы в области $400\text{--}650 \text{ см}^{-1}$. Спектры КР четырех и шести галогенных комплексов олова достаточно подробно описаны в литературе [39, 63, 64]. Известно также [65], что ион олова (IV) в кислородных соединениях в водных растворах и конденсированном состоянии имеет октаэдрическое окружение. Коллебателные представления [39, 63, 64] для группировок типа SnX_6 , где X – Cl, OH, O, точечной группы O_h дают два активных колебания в ИК- и три активных колебания ν_1, ν_2, ν_5 в КР-спектре. Указанные групповые частоты в спектре являются надежной характеристикой присутствия данной группировки в системе. При понижении симметрии в комплексе до D_{4h} количество колебаний в ИК и КР возрастает до 11. Распределение интенсивностей линий КР оловогогалогенных комплексов имеет опреде-

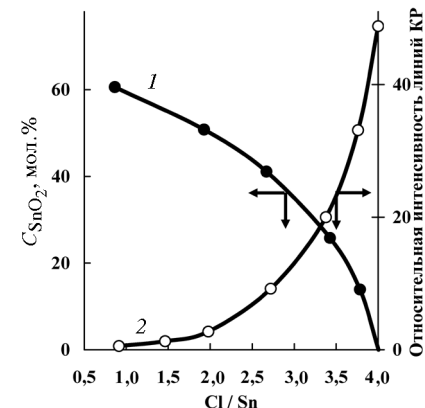
ленную закономерность: линия полностью симметричного валентного колебания ν_1 интенсивная, линия антисимметричного валентного колебания ν_2 слабая и линия деформационного колебания ν_5 умеренно интенсивная. Спектр 2 моль/л раствора SnCl_4 в соляной кислоте с атомным отношением $\text{Cl}/\text{Sn} = 9$ (см. рис. 8, а) состоит из трех линий: $\nu_1 = 312$, $\nu_2 = 232$, $\nu_5 = 158 \text{ см}^{-1}$, частоты которых соответствуют колебаниям октаэдрического иона SnCl_6^{2-} [62, 63]. Слабая полоса $\nu_1 = 312 \text{ см}^{-1}$ в спектре 1 моль/л раствора SnCl_4 говорит о присутствии SnCl_6^{2-} , хотя и в небольших количествах.

При замещении ионов хлора в ионе хлоростанната SnCl_6^{2-} в транс-положении на лиганды L другой химической природы наблюдается сдвиг частоты ν_1 в область больших частот [63, 64]. Аналогичный сдвиг валентного колебания Sn–Cl наблюдали в работе [66] при взаимодействии SnCl_4 с водой. На основании анализа КР-спектров авторы пришли к выводу, что продукты взаимодействия SnCl_4 с водой, продукты гидролиза имеют координационное число 6, симметрию D_{4h} и состав комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{L}$. Сопоставляя полученные данные (см. рис. 8, а) с данными работы [66], можно отнести обнаруженные частоты 334, 320, 148 см^{-1} соответственно к ν_1 , ν_2 и ν_5 колебаниям оловогогалогенных группировок состава $\text{SnCl}_x\text{L}_{6-x}$. С учетом гидролиза и полимеризации ионов Sn(IV) в водном растворе в качестве лигандов L выступают гидроксо- или оксогруппы. С уменьшением атомного отношения Cl/Sn при электролизе спектры изменяются: уменьшается интенсивность валентного колебания Sn–Cl при 334 см^{-1} и возрастает интенсивность линии сложной формы в области 400–650 см^{-1} . Особенно это наглядно видно на рис. 9, где показано изменение относительной интенсивности линий в

области 334 и 560 см^{-1} $\left(\frac{\nu_{\text{Sn-Cl}}}{\nu_{\text{Sn-OH}}} \right)$.

Для интерпретации полос в области 400–700 см^{-1} были дополнительно сняты спектры КР гидратированного диоксида олова, полученного золь-гель методом [21], диоксида олова, прокаленного при 1300 °С, и станната натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (марки «ч.д.а») (см. рис. 8, б). Спектр безводного диоксида олова состоит из трех линий, характерных для октаэдрической группировки SnO_6 с частотами $\nu_1 = 636$, $\nu_2 = 474$ и $\nu_5 = 778 \text{ см}^{-1}$, совпадающими с приведенными в работе [64]. В соответствии с литературными данными [65], станнат натрия содержит в составе ион гидро-

Рис. 9. Изменение содержания диоксида олова и относительной интенсивности линий КР при электролизе: 1 – содержание SnO_2 ; 2 – относительная интенсивность $\nu_{\text{Sn-Cl}}/\nu_{\text{Sn-OH}}$



костанната $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ и этому соединению следует приписать формулу $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Подтверждает такой вывод спектр КР (см. рис. 8, б) станната натрия, имеющий фундаментальные частоты, отвечающие октаэдрической группировке $\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\nu_1 = 541$, $\nu_2 = 426$ и $\nu_5 = 300 \text{ см}^{-1}$. Спектр КР гидратированного диоксида олова имеет широкую интенсивную полосу в области 450–700 см^{-1} , характеризующуюся наложением ряда линий. В спектре обнаруживаются групповые частоты, свойственные диоксиду олова (630, 474) и гидрокостаннату (560, 426).

Таким образом, гидратированный диоксид олова имеет сложную структуру, содержащую группировки SnO_6 и $\text{Sn}(\text{OH})_6$. Наличие группировок SnO_6 в ГДО подтверждают рентгенографические данные [21]. Рентгенограмма ГДО имеет вид, характерный для касситеритной модификации диоксида олова. Сопоставление данных рис. 8, а и 8, б показывает, что в спектре 1 моль/л SnCl_4 и анионодефицитных растворах широкую полосу в области 400–650 см^{-1} можно отнести к гидратированному диоксиду олова. Естественно, что в спектре обнаруживаются наиболее интенсивные линии валентных колебаний ν_1 группировок SnO_6 и $\text{Sn}(\text{OH})_6$. Метод комбинационного рассеяния света при электролизе раствора хлорида олова позволил обнаружить наличие группировок SnO_6 , $\text{Sn}(\text{OH})_6$ и $\text{Sn}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x$ в коллоидных частицах гидратированного диоксида олова.

На рис. 10 представлены рентгенограммы растворов хлорида олова на разных этапах электролиза. Уже у исходного раствора обнаруживаются широкие дифракционные линии, соответствующие кристаллической структуре диоксида олова. С уменьшением отношения Cl/Sn рефлексы SnO_2 становятся более интенсивными и рентгенограммы зольей с Cl/Sn 1,86 и 0,92 дают спектры, отвечающие рентгенограмме мелкодисперсного искусственного касситерита. Приведенные результаты хорошо дополняют данные спе-

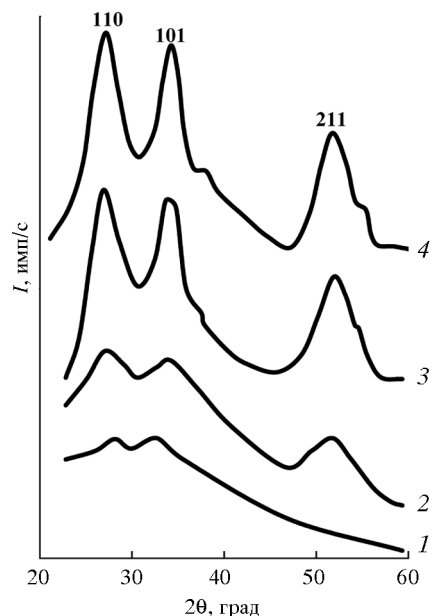


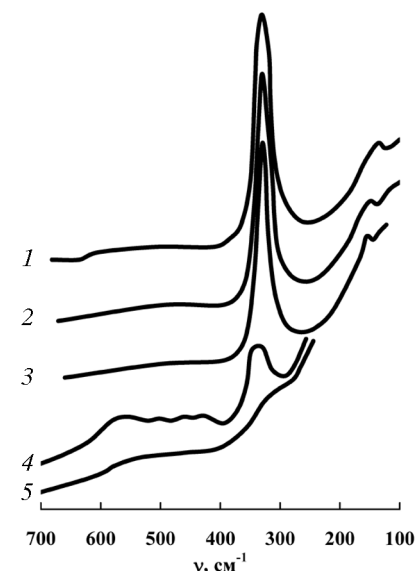
Рис. 10. Рентгенограммы растворов. Атомное отношение Cl/Sn: 1 – 4,0; 2 – 3,34; 3 – 1,86; 4 – 0,92

полностью кристаллического диоксида олова. С уменьшением атомного отношения Cl/Sn концентрация кристаллической SnO_2 в коллоидных частицах возрастает и достигает более 60% при Cl/Sn = 0,92. Остальное олово присутствует в виде гидроксоанатных $\text{Sn}(\text{OH})_6$ и оловогалогенных группировок $\text{Sn}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x$.

Электролиз хлорида олова (IV) может быть осуществлен и в двухкамерном электролизере с подачей рабочего раствора в анодную камеру, отделенную от катодной катионообменной мембраной. Однако при таком проведении процесса на аноде в рабочем растворе протекают реакции образования газообразного хлора и ионизации воды, а также реакции между продуктами электролиза, которые могут оказать влияние на коллоидно-химические превращения олова в растворе. В работе [120] исследовано формирование золя гидратированного диоксида олова при электролизе 1,0 моль/л раствора хлорида олова в двухкамерном электролизере при мембранной плотности тока 200–800 А/м². Раствор SnCl_4 заливали в анодное пространство электролизера, отделенное от катодного пространства катионообменной мембраной МКЛ-1. В катодную камеру подавали 0,1 моль/л раствора HCl. Анодом служила платина, катодом – титан.

ктроскопии КР и указывают наряду с электронно-микроскопическим исследованием [60] на образование при электролизе раствора SnCl_4 коллоидных частиц с кристаллической структурой оксида SnO_2 касситеритной модификации. На рис. 9 показано изменение содержания кристаллической SnO_2 в системе при электролизе. Содержание кристаллической фазы определяли по интегральной интенсивности линий (110) и (211) золя по отношению к

Рис. 11. Спектры КР растворов SnCl_4 . Атомное отношение Cl/Sn: 1 – 4,0; 2 – 3,3; 3 – 2,61; 4 – 1,04; 5 – 0,65



На рис. 11 представлены спектры КР исходного 1,0 моль/л раствора SnCl_4 и растворов с разным отношением Cl/Sn, полученных при электролизе при мембранной плотности тока 300 А/м². Сравнение спектров (см. рис. 11) со спектрами растворов, полученных в трехкамерном электролизере (см. рис. 8), показывает, что качественно они не различаются. В спектре КР исходного раствора имеются интенсивная линия при $\nu = 334 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентному колебанию Sn–Cl, а также слабая широкая область рассеяния в области частот 400–650 м⁻¹, принадлежащая к колебаниям Sn–OH и Sn–O гидратированного диоксида олова. Спектроскопические данные свидетельствуют, что продукты гидролиза SnCl_4 в исходном растворе построены на основе октаэдрических группировок $\text{Sn}(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}$ и $\text{SnO}_x\text{Cl}_{6-x}$. Комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ присутствует в растворе в незначительных количествах.

В работе [38] на основании спектров комбинационного рассеяния света рассмотрена последовательность химических превращений соединений титана при растворении TiCl_4 в воде. Показано, что в растворах с концентрацией TiCl_4 менее 2 моль/л гидросокомплессы титана в спектрах КР не обнаруживаются и продукты гидролиза титана представлены преимущественно титанкислородными анионными комплексами различной степени полимеризации, построенными на основе деформированных октаэдров TiO_6 . Аналогия в строении и химических свойствах кислородных соединений титана и олова и спектроскопические данные (см. рис. 11) позволяют предположить, что продукты гидролиза олова в 1 моль/л растворе SnCl_4 представлены также полимерными оловокислородными анионными комплексами, построенными на основе октаэдрических группировок SnO_6 . Про-

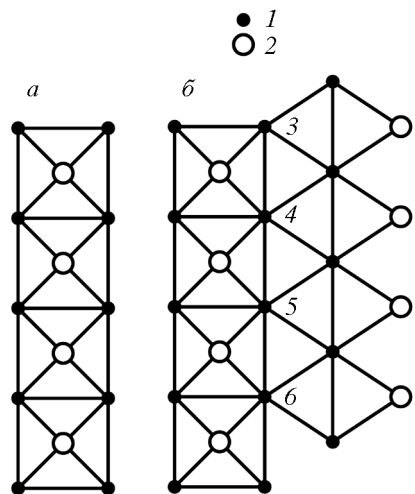


Рис. 12. Упаковка октаэдров $\text{SnO}_x\text{Cl}_{6-x}$: *a* – цепочка октаэдров, соединенных по ребрам; *b* – две цепочки октаэдров, соединенных по вершинам с сохранением структурного мотива касситерита; 1, 3–6 – атом кислорода, 2 – атом хлора

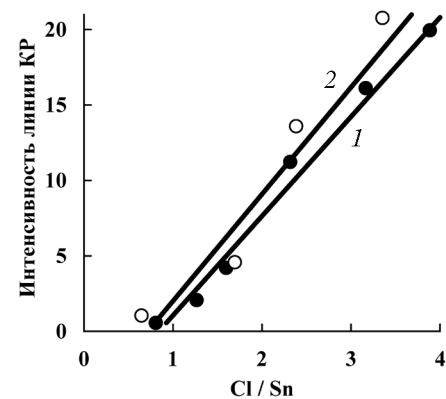
стейшая модель такого полимерного анионного комплекса олова показана на рис. 12 в виде цепочки октаэдров SnO_6 , соединенных друг с другом по ребрам и являющихся структурным мотивом касситерита. Состав координационной сферы такого комплекса имеет вид $[\text{SnO}_4]^{4-}$. Если в вершинах октаэдров, расположенных выше плоскости цепочки и

ниже нее, находятся хлор-ионы, то состав координационной сферы этого комплекса может быть представлен в виде $[\text{SnO}_2\text{Cl}_2]^{2-}$. Отрицательный заряд комплекса нейтрализуются ионами водорода с образованием хлороловянной кислоты $\text{H}_2\text{SnO}_2\text{Cl}_2$. На рис. 12 представлено соединение двух цепочек октаэдров по вершинам. В этом случае атомы кислорода 4–6 полимерного комплекса имеют координацию по металлу, равную трем, как в диоксиде олова.

При соединении четырех цепочек октаэдров по вершинам таким образом, что октаэдры четвертой цепочки соединяются с октаэдрами первой цепочки с сохранением структурного мотива касситерита, состав координационной сферы структурного комплекса будет иметь вид $[\text{SnO}_2\text{Cl}]^-$. Нетрудно показать, что с увеличением количества соединенных цепочек октаэдров состав структурного комплекса приближается к SnO_2 .

При электролизе SnCl_4 (см. рис. 11), т. е. с уменьшением атомного отношения Cl/Sn , происходят значительное снижение интенсивности, уширение линии $\text{Sn}-\text{Cl}$ и увеличение интенсивности широкой полосы в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Для получения полуколичественной информации исследовано изменение интенсивности спектра КР растворов при электролизе методом внутреннего стандарта [64]. В качестве последнего использовалась линия 800 см^{-1} ацетона, который добавляли к раствору перед снятием спектра в количестве 20 мас.%. На рис. 13 пред-

Рис. 13. Изменение интенсивности линии валентного колебания $\text{Sn}-\text{Cl}$ при электролизе в трех- (1) и двухкамерном (2) электролизерах

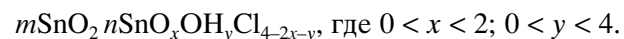


ставлен график, показывающий снижение интенсивности линии $\text{Sn}-\text{Cl}$ при 334 см^{-1} с уменьшением атомного отношения Cl/Sn при электролизе. Интенсивность этой линии уменьшается в 40 раз при уменьшении атомного отношения Cl/Sn приблизительно в 4,5 раза. Учитывая, что интенсивность линии КР линейно зависит от концентрации [110], можно сделать вывод, что при электролизе повышаются концентрация и размеры оловокислородных комплексов, приводящие к образованию фазы диоксида олова.

Результаты полуколичественных измерений методом внутреннего стандарта, представленные на рис. 13 для растворов, полученных в трех- и двухкамерном электролизерах, также не выявили существенных различий в спектрах КР. Увеличение интенсивности спектра КР раствора в области $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ при электролизе указывает на образование в растворе фазы гидратированного диоксида олова. Однако слабое сечение КР и малые размеры частиц диоксида олова не позволяют получить четких линий этого соединения. Гораздо более информативен рентгенофазовый анализ [61]. Рентгенограммы растворов указывают на наличие некоторой упорядоченности в продуктах гидролиза и зарождение кристаллической фазы диоксида олова уже в исходном растворе. По мере удаления соляной кислоты в ходе электролиза линии на рентгенограммах растворов становятся более отчетливыми. При атомном отношении Cl/Sn менее 2,0 рентгенограммы растворов полностью соответствуют рентгенограмме высокодисперсного искусственного касситерита.

Исследования позволяют сделать вывод, что формы нахождения продуктов гидролиза, как и протекание коллоидно-химических процессов, не изменяются при электролизе хлорида олова в двух- и трехкамерном электролизерах.

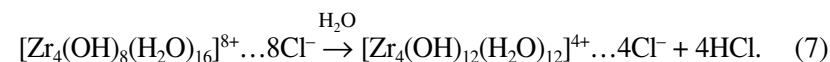
При исследованиях удалось установить структуру продуктов взаимодействия SnCl_4 с водой и проследить за их изменением при удалении из раствора соляной кислоты электролизом. При растворении SnCl_4 в воде вследствие гидролиза в растворе образуются продукты, построенные на основе оловогогалогенных октаэдрических группировок состава $\text{Sn}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x$. Наблюдаются и более глубокие изменения в исходном растворе, связанные с протеканием полимеризационных и оксоляционных процессов и образованием оловокислородных полимерных комплексов, построенных на основе оксидных октаэдрических группировок SnO_6 . Анион SnCl_6^{2-} присутствует в исходном растворе в очень небольших количествах. С уменьшением атомного отношения Cl/Sn происходят превращения оловогогалогенных группировок $\text{Sn}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x$ в гидроксостаннатные $\text{Sn}(\text{OH})_6$ и оксидные SnO_6 , приводящие к увеличению содержания кристаллического диоксида олова в золе. Электронно-микроскопические и рентгенографические данные показывают, что при атомном отношении $\text{Cl}/\text{Sn} < 2,0-2,5$ в растворе формируются кристаллические коллоидные частицы диоксида олова размером 5,0–8,0 нм, причем в виде SnO_2 находится более 60% всего олова в системе. Одновременно спектры КР указывают на присутствие в коллоидных частицах гидроксостаннатных и оловогогалогенных группировок. Экспериментальные результаты указывают на сложный характер строения коллоидных частиц. Ядро коллоидной частицы состоит из кристаллического диоксида олова, т. е. из упакованных октаэдрических группировок SnO_6 , а поверхностный слой образован гидроксостаннатными и оловогогалогенными группировками. В общем случае состав коллоидной частицы можно изобразить выражением



Предложенная модель отражает взаимное превращение группировок в зависимости от условий обработки, а также объединяет две противоположные точки зрения на природу оловянных кислот, существующие в литературе [60, 61]. Если основу строения частиц составляет диоксид олова, как в рассмотренном выше случае, то такую оловянную кислоту можно отнести к соединениям, в которых отсутствует стехиометрическая связь воды с оксидом. Если основа строения частицы – гидроксостаннатные группировки, то эту оловянную кислоту можно отнести к соединениям, в которых существует стехиометрическая связь воды с диоксидом.

1.4. ОБРАЗОВАНИЕ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

Образование золя гидроксида циркония при электролизе раствора ZrOCl_2 в однокамерном электролизере изучали в работах [30, 47]. За последнее время достигнуты значительные успехи в химии водных растворов циркония. Основные результаты исследований обсуждены в обзорных работах [11, 50, 67, 80]. Разными физическими методами было показано, что ион циркония в твердых солях и водных растворах отсутствует и основной структурной единицей циркония в указанных соединениях является четырехчленный циркониевый гидроксокомплекс общей формулой $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+} \dots \text{Cl}_8^-$. Ионы циркония в тетрамерном комплексе наполовину гидролизваны, расположены в углах слегка искаженного квадрата и соединены друг с другом диоловыми связями, находящимися выше плоскости квадрата и ниже нее. Каждый ион циркония окружен четырьмя ОН-группами и четырьмя молекулами воды в виде антипризмы. Хлорид-ионы непосредственно с цирконием не связаны, а располагаются во внешней координационной сфере, нейтрализуя заряд тетрамерного комплекса. Методом рассеивания рентгеновских лучей, спектроскопией комбинационного рассеяния света и другими методами было показано [47, 48, 68, 69], что при растворении хлороксида циркония в воде основной структурный элемент циркония $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+} \dots \text{Cl}_8^-$ сохраняется. Дальнейшее поведение циркония в растворе связано с гидролизом и полимеризацией указанного гидроксокомплекса. Наиболее подробно эти процессы рассмотрены в работе [50]. Первая стадия гидролиза гидроксокомплекса обратима и сопровождается понижением заряда до 4^+ :



Первая стадия гидролиза (7) практически завершается при приготовлении исходного раствора хлорида циркония, что было показано методом электропроводности [50]. Последующий гидролиз гидроксокомплекса с атомным отношением $\text{Cl}/\text{Zr} = 1,0$ (вторая стадия гидролиза) сопровождается образованием одного нейтрального циркониевого центра в комплексе, являющегося исходной точкой для полимеризации. Взаимодействие нейтрального центра циркония одного гидроксокомплекса с однозаряд-

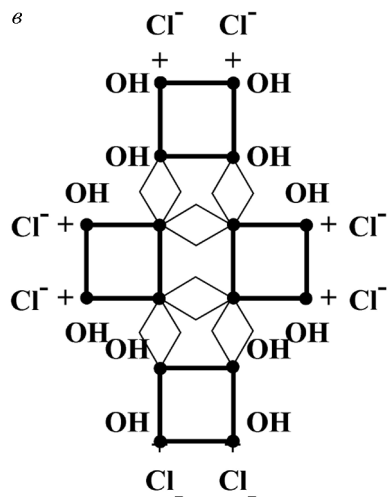
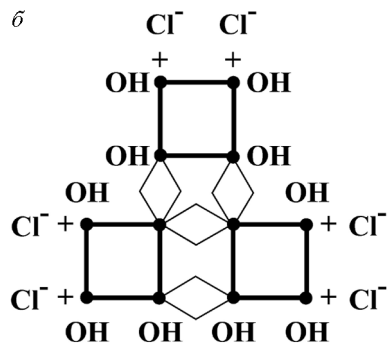
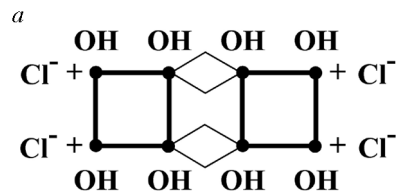


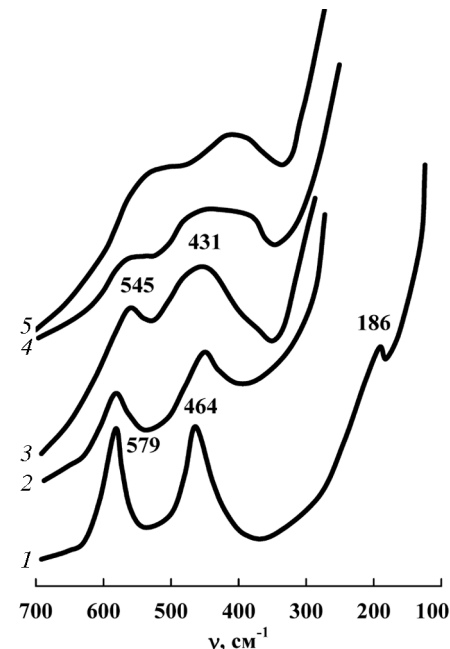
Рис. 14. Полимеризация тетрамерных гидроксокомплексов циркония:
a – димерный гидроксокомплекс циркония; *b*, *в* – полимерные гидроксокомплексы циркония, состоящие из трех и четырех тетрамерных комплексов

ным или нейтральным циркониевыми центрами другого гидроксокомплекса с формированием диоловой (мостиковой) связи представляет собой реакцию полимеризации. На рис. 14, *a* показан димерный комплекс циркония, возникающий в результате полимеризации двух тетрамерных комплексов циркония. На рисунке черными кружками обозначены ионы циркония, жирными линиями – тетрамерный комплекс циркония, тонкими – диоловые связи, образующиеся в результате полимеризации. Ионы циркония 1–4 в тетрамерном комплексе имеют состав координационной сферы $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^{0}$. Заряд иона циркония полностью компенсирован, и состав сферы соответствует гидроксиду циркония. Состав координационной сферы ионов 5–8 имеет вид $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$. Положительный заряд ионов циркония компенсируется Cl^- -ионами. В целом состав полимерного комплекса можно изобразить выражением $4\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_4^-$. Дальнейшая полимеризация комплекса, можно пред-

положить, будет проходить с участием ионов Zr 1, 2 и 3, 4, так как они не несут избыточного заряда.

Рис. 15. Спектры КР кристаллогидрата $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и раствора хлороксида циркония в ходе электролиза:

1 – кристаллогидрат; 2 – 1 моль/л раствор ZrOCl_2 в 2 моль/л HCl ; 3 – раствор с атомным отношением $\text{Cl}/\text{Zr} = 2,0$; 4 – с отношением $\text{Cl}/\text{Zr} = 0,97$; 5 – с отношением $\text{Cl}/\text{Zr} = 0,55$



На рис. 14, *b*, *в* показаны полимерные гидроксокомплексы циркония, состоящие из трех и четырех тетрамерных циркониевых комплексов. Химический состав комплекса, состоящего из трех циркониевых циклов, имеет вид $6\text{Zr}(\text{OH})_4 6\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_6^-$.

Химический состав полимерного комплекса из четырех циркониевых циклов имеет вид $8\text{Zr}(\text{OH})_4 8\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_8^-$, атомное отношение $\text{Cl}/\text{Zr} = 0,5$. Соответственно состав коллоидной частицы гидроксида циркония при электролизе в общем случае можно изобразить выражением $m\text{Zr}(\text{OH})_4 n\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_n^-$.

Степень полимеризации гидроксокомплексов может быть охарактеризована долей мостиковых ионов циркония (α) [50]. В работе [47] исследовано образование золя гидроксида циркония при электролизе раствора хлороксида циркония в однокамерном электролизере с применением методов электропроводности, спектроскопии комбинационного рассеяния света и определения вязкости растворов. На рис. 15 представлены спектры КР растворов хлороксида циркония и кристаллогидрата $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографические исследования [68, 69] подтверждают спектроскопические данные о доминирующей форме присутствия макроколичеств циркония в солянокислых растворах в виде тетрамера. При растворении $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в воде (рис. 15) наблюдаются уширение и сдвиг линий КР тетрамерного комплекса циркония в области низких частот. При электролизе

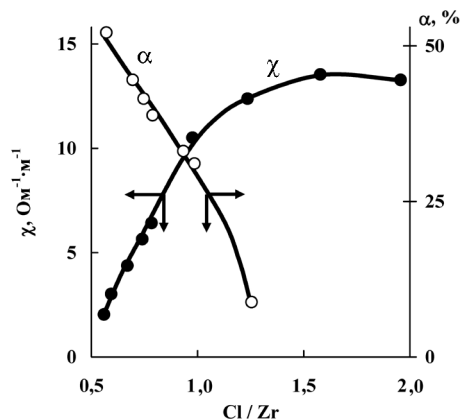


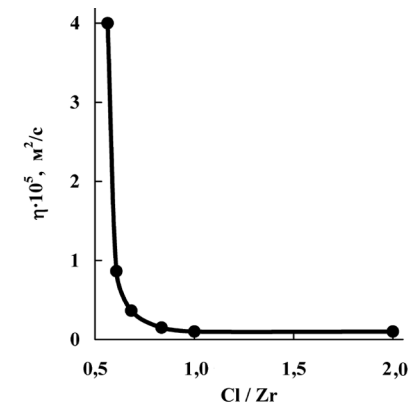
Рис. 16. Зависимость электропроводности χ и доли мостиковых ионов циркония α от атомного отношения Cl/Zr в ходе электролиза

раствора с уменьшением отношения Cl/Zr интенсивность линий снижается и линии, уширяясь и сдвигаясь далее в область низких частот, образуют широкие полосы. Полученные данные указыва-

ют на протекание гидролиза тетрамерного комплекса с замкнутой молекулы воды пирамидальной группировки гидроксокомплекса циркония на OH-группу и полимеризацию тетрамерных комплексов.

На рис. 16 представлены зависимости электропроводности и доли мостиковых ионов циркония от атомного отношения Cl/Zr в ходе электролиза 1 моль/л раствора $ZrOCl_2$. Из него следует, что с уменьшением отношения Cl/Zr при электролизе доля мостиковых ионов циркония возрастает, что указывает на полимеризацию гидроксокомплексов по мере удаления соляной кислоты из раствора. О протекании полимеризации свидетельствуют также спектры КР растворов, отобранных в ходе электролиза (см. рис. 15). Доля мостиковых ионов циркония составляет величину 54% при отношении Cl/Zr = 0,55. Рейнтеном [50] было найдено, что в полностью нейтрализованном щелочью растворе $ZrOCl_2$ с образованием гидроксида циркония доля мостиковых ионов циркония составила ту же самую величину 52–56%. Это указывает на то, что при электролизе раствора хлорида циркония до атомного отношения Cl/Zr менее 0,6 формируется коллоидный раствор гидроксида циркония с максимальной для данных условий степенью полимеризации. Дальнейшее снижение Cl/Zr в растворе не сопровождается полимеризацией, а связано с нейтрализацией поверхностных хлор-ионов и свободной соляной кислоты и коагуляцией коллоидных частиц. Дифракцией электронов было установлено [30], что коллоидные частицы имеют аморфную структуру. Химический состав коллоидных частиц, как показано выше,

Рис. 17. Зависимость вязкости растворов η от отношения Cl/Zr



можно изобразить выражением $mZr(OH)_4nZr(OH)_3 \dots Cl_n$. Ядро частицы состоит из гидроксида циркония, а поверхностный слой образован гидроксидом хлоридом циркония. Хлор-ионы непосредственно с цирконием не связаны, а располагаются во внешней координационной сфере, нейтрализуя положительный заряд коллоидной частицы.

Заряд частицы обеспечивает высокую стабильность золя, который длительное время может храниться без изменения агрегативной устойчивости. Экспериментальные данные по электропроводности золя показывают, что, например, при отношении Cl/Zr = 0,55 концентрация свободной соляной кислоты равна 0,055 моль/л, что составляет всего около 10% хлор-ионов, присутствующих в системе. Остальные 90% хлор-ионов связаны в полимерных комплексах в виде противоионов.

Вязкость растворов хлорида циркония в ходе электролиза до отношения Cl/Zr = 1,0 практически не изменяется (рис. 17). С уменьшением указанного отношения Cl/Zr вязкость возрастает, особенно существенно при Cl/Zr менее 0,6. По реологическим свойствам растворы с отношением Cl/Zr > 0,6 являются ньютоновскими жидкостями, а растворы с Cl/Zr < 0,6 относятся к слабоструктурированным коллоидным системам (рис. 18).

В работе [74] при электролизе растворов хлороксида циркония определяли размеры частиц методом автокорреляционной спектроскопии квази-

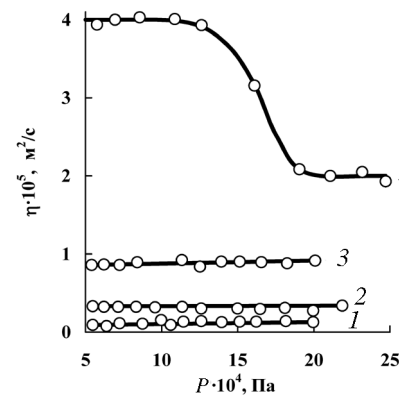


Рис. 18. Зависимость вязкости растворов η от напряжения сдвига P при отношениях Cl/Zr: 1 – 2,0; 2 – 0,67; 3 – 0,60; 4 – 0,55

упругого рассеяния света. Золи гидроксида циркония содержат в составе частицы размером 40–70 и 100–400 нм, которые авторы считают агрегатами более мелких первичных частиц размером порядка 4–6 нм. Образующиеся при электролизе полимерные комплексы достаточно стабильны и сохраняются после высушивания образцов при комнатной температуре.

1.5. ОБРАЗОВАНИЕ ЗОЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

В работе [70] с применением спектроскопии КР исследовано образование золя при электролизе двухкомпонентного водного раствора TiCl_4 и SnCl_4 , содержащего 60 мол.% TiCl_4 и 40 мол.% SnCl_4 . Раствор готовили путем смешения расчетных объемов 1,5 моль/л раствора TiCl_4 и 1,5 моль/л раствора SnCl_4 . Электролиз раствора проводили в трехкамерном электролизере с подачей

раствора в среднюю камеру, отделенную от катодной и анодной камер ионообменными мембранами. На рис. 19 представлен спектр КР двухкомпонентного исходного раствора, который сопоставлен со спектрами КР индивидуальных водных растворов TiCl_4 и SnCl_4 (1 моль/л).

В спектре двухкомпонентного хлоридного раствора присутствует линия при 334 см^{-1} , относящаяся к колебанию связи Sn-Cl , слабые линии при $975, 910$

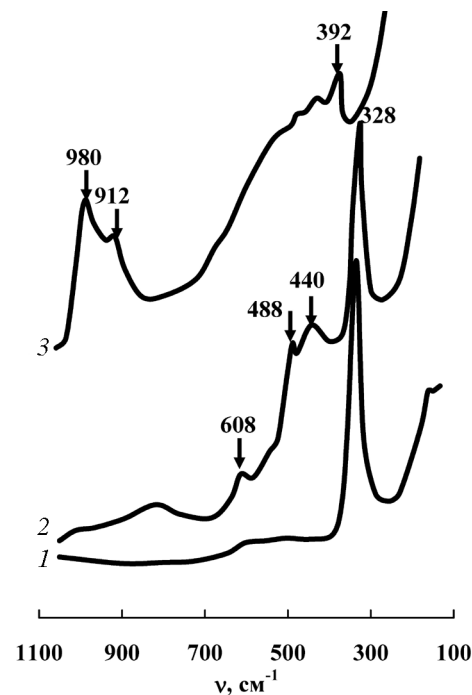


Рис. 19. Спектры КР водных хлоридных растворов олова и титана:

1 – 1 моль/л, Sn/Cl_4 ; 2 – двухкомпонентный раствор Sn/Cl_4 (60 мол.%) – TiCl_4 (40 мол.%); 3 – 1 моль/л TiCl_4

и 392 см^{-1} и широкая полоса в области $350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний продуктов гидролиза титана. Линии при 910 и 975 см^{-1} являются локальным колебанием укороченной связи Ti-O в продуктах гидролиза, а линия 392 см^{-1} принадлежит к валентному колебанию связи Ti-Cl [37].

Наличие в спектре линий при 910 и 975 см^{-1} – спектроскопический критерий присутствия в системе в качестве продуктов гидролиза полимеризованных титанат-ионов, построенных на основе искаженных титанкислородных октаэдров, упакованных в цепочки или слои. Линии при 392 см^{-1} в спектре указывают, что в титанкислородном анионном комплексе часть ионов кислорода замещена Cl^- -ионами. Линии сложной формы в области $350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ являются наложением ряда перекрывающихся линий, лежащих в узком спектральном диапазоне, относящихся к колебаниям фрагментов титанат-ионов (связи с разным расстоянием Ti-O , концевые, мостиковые связи и т. д.). Из сравнения спектров (см. рис. 19) следует, что рассматриваемые линии в спектре КР хлоридного двухкомпонентного раствора существенно ослаблены по сравнению с аналогичными линиями индивидуальных растворов. Особенно наглядно это видно для линий при $334, 392, 910, 975 \text{ см}^{-1}$. Наряду с ослаблением линий спектра КР при смешении растворов SnCl_4 и TiCl_4 наблюдается появление новых линий в области $800, 605 \text{ см}^{-1}$, а также на фоне широкой полосы $350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ максимумов при 440 и 490 см^{-1} . Для отнесения указанных линий спектр двухкомпонентного раствора сопоставили со спектром КР ксерогеля (рис. 20), полученного из этого раствора золь-гель методом (сушкой геля-сфер при $150 \text{ }^\circ\text{C}$).

В спектре КР ксерогеля в области $400\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ имеются широкие линии при $445, 610$ и 783 см^{-1} . В соответствии с рентгенографическими данными (рис. 21) ксерогель представляет собой микрокри-

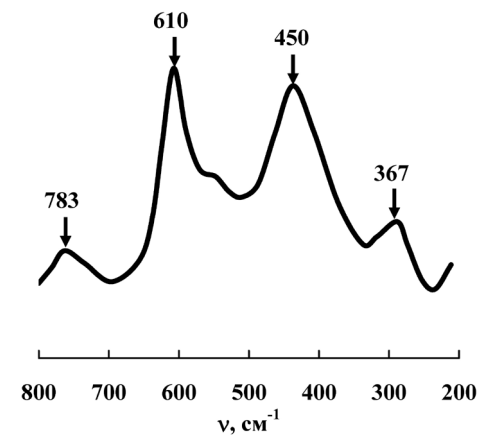


Рис. 20. Спектр КР ксерогеля состава SnO_2 (60 мол.%) – TiO_2 (40 мол.%)

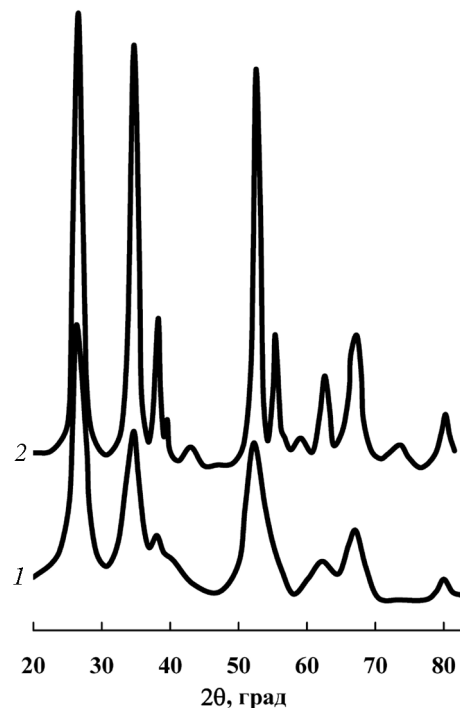


Рис. 21. Рентгенограмма ксерогеля состава SnO_2 (60 мол.%) – TiO_2 (40 мол.%).
Температура сушки, °С: 1 – 150, 2 – 800

сталлический оксидный твердый раствор замещения $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ с решеткой типа рутила и параметрами элементарной ячейки $a = 4,69 \pm 0,01$, $c = 3,13 \pm 0,01$ Å. По спектроскопическим закономерностям в спектре КР твердого раствора (симметрия D_{4h}^{14}) должны присутствовать четыре линии с частотами, занимающими промежуточное положение по сравнению с индивидуальными оксидами аналогичной кристаллической структуры. Поэтому линии на рис. 20 можно отнести к колебаниям микрокристаллического твердого раствора $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ со структурой рутила.

Наличие в спектре двухкомпонентного раствора набора линий (440, 605 и 800 см^{-1}), имеющих частоты, близкие к таковым кристаллического твердого раствора, служит доказательством образования при смешении растворов SnCl_4 и TiCl_4 в качестве продуктов гидролиза оксидных твердых растворов. Широкие линии указывают на полимерный характер формирующихся соединений.

Из рассмотренного следует, что ослабление интенсивности линий продуктов гидролиза титана и олова в спектре двухкомпонентного хлоридного раствора по сравнению с аналогичными линиями в спектрах растворов SnCl_4 и TiCl_4 говорит об эффекте взаимного углубления гидролиза компонентов, а образование твердых растворов свидетельствует о химическом взаимодействии продуктов гидролиза компонентов.

На рис. 22 представлены спектры КР двухкомпонентного раствора SnCl_4 (60 мол.%) – TiCl_4 (40 мол.%) суммарной концентрации по металлу 1,5 моль/л в процессе электролиза, т. е. при

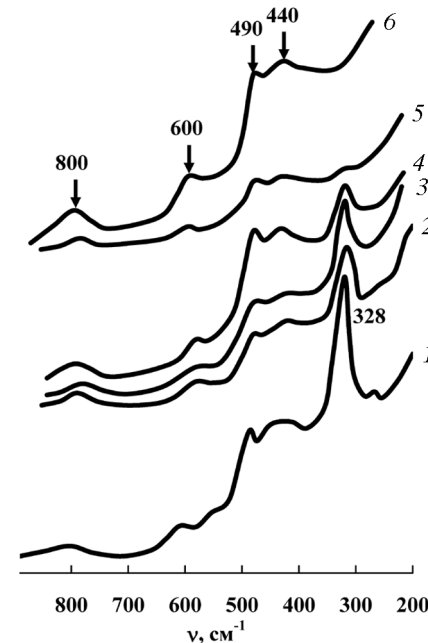
Рис. 22. Спектры КР двухкомпонентного раствора SnCl_4 – TiCl_4 при электролизе.

Атомное отношение Cl/Me: 1 – 3,95; 2 – 2,9; 3 – 2,07; 4 – 1,38; 5 – 0,92; 6 – 0,43

разных атомных соотношениях Cl/Me в растворе. В спектрах КР с уменьшением отношения Cl/Me в растворе наблюдаются ослабление (вплоть до полного исчезновения при $\text{Cl/Me} \leq 2,0$) линий, характерных для индивидуальных продуктов гидролиза (линии 334 и 396 см^{-1} и линии в области 900 – 1000 см^{-1}), усиление новых линий, особенно при 605 и 800 см^{-1} , возрастание интенсивности рассеянного света, а также сохранение широкой полосы при 350 – 550 см^{-1} .

Сравнение изменения спектров КР двухкомпонентного раствора (см. рис. 22) с таковым индивидуальных растворов и TiCl_4 [37] и SnCl_4 [61] при электролизе показывает, что процессы гидролиза в них существенно различаются. При электролизе раствора SnCl_4 [61] хотя и отмечается заметное ослабление линии при 334 см^{-1} , она все же сохраняется даже в золе при $\text{Cl/Sn} = 0,92$.

При электролизе раствора TiCl_4 линии при 910 и 975 см^{-1} переходят в очень широкую область рассеяния с границами 700 – 1000 см^{-1} [37]. При совместном гидролизе компонентов отмеченные линии исчезают уже при атомном отношении $\text{Cl/Me} = 2,0$. Усиление интенсивности линий при 800 и 605 см^{-1} по мере уменьшения Cl/Me в растворе в ходе электролиза двухкомпонентного раствора свидетельствует об увеличении содержания оксидного твердого раствора, а повышение интенсивности рассеянного света – о протекании коллоидообразования. Из рассмотренного следует, что при электролизе формируется золь, коллоидные частицы которого имеют структуру кристаллического твердого раствора. Широкую полосу в области 350 – 550 см^{-1} , в том числе линию при 440 см^{-1} , можно приписать колебаниям



твердого раствора аналогично рассмотренному выше с полимерными титанат-ионами, так как частоты колебания твердого оксидного раствора лежат в промежутке частот колебаний титан-кислородных и оловокислородных соединений. Полученные данные, а также результаты работы [61] позволяют представить радиально-неоднородную модель строения коллоидной частицы. Основу строения частицы, ее ядро, составляет кристаллический твердый раствор $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ со структурой рутила. Поверхностный слой образован неупорядоченным твердым раствором, построенным на основе олово- и титанкислородных полиэдров, часть атомов кислорода которых замещена на атомы хлора и ОН-группы.

Как уже отмечалось, при электролизе раствора TiCl_4 до 15 мол.% ZrOCl_2 формируются коллоидные частицы со структурой анатаза [54]. При электролизе раствора TiCl_4 в присутствии золя гидратированного диоксида олова в количестве более 5 мол.% образуются коллоидные частицы со структурой рутила [58].

В работе [71] исследовано термическое поведение адсорбентов системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ в широкой области концентраций компонентов, синтезированных рассматриваемым в данной работе золь-гель методом. Отмечается, что при содержании ZrO_2 более 50 мол.% образуются аморфные продукты. Известно [72], что совместное соосаждение компонентов из растворов в виде гидроксидов используется для приготовления твердых растворов на основе диоксида циркония. На основании анализа литературных данных авторы [72] пришли к выводу, что соосажденный гель гидроксидов можно рассматривать как аморфный твердый раствор. Поэтому аморфные продукты, полученные золь-гель методом на основе гидроксида циркония в двухкомпонентных системах $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [71], $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [75, 76], $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ [77] и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [73], можно считать аморфными твердыми растворами. Соответственно при электролизе смешанных растворов хлоридов металлов, особенно при содержании циркония более 50 мол.%, возможно формирование золь-гелей аморфных твердых растворов гидроксидов или оксигидроксидов. При исследовании термического поведения аморфного твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ обнаружено [73], что введения 2 мол.% Y_2O_3 в состав твердого раствора достаточно для стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 , что объяснено авторами образованием оксидно-гидроксидного твердого раствора компонентов на стадиях приготовления золя электролизом хлоридного двухкомпонентного

раствора $\text{ZrOCl}_2\text{-YCl}_3$ и его гелирования. Для сравнения отметим, что для стабилизации тетрагонального твердого раствора диоксида циркония методом твердофазового спекания порошков ZrO_2 и Y_2O_3 необходимо не менее 8 мол.% Y_2O_3 [73]. Таким образом, электролиз смешанных водных растворов хлоридов металлов можно считать эффективным методом гомогенизации компонентов при приготовлении твердых растворов оксидов.

1.6. ВЗАИМНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Свойства конечных продуктов в золь-гель технологии существенно зависят от режимов гелирования. В работе [78] было показано, что при смешении в определенных пропорциях золя гидратированного диоксида циркония с золь-гелем гидратированного оксида алюминия образуется гель. Рассматриваемый случай представляет вариант внутреннего гелирования в коллоидной системе. Поэтому были проведены дополнительные исследования процесса взаимной коагуляции при смешении золь-гелей гидроксидов циркония и алюминия.

Золи гидроксида циркония получали электрохимическим методом путем электролиза раствора хлорида ZrOCl_2 в однокамерном электролизере. Золя гидроксида циркония имел следующие основные характеристики:

Концентрация циркония	1,33 моль/л
Концентрация хлоридов	0,55 моль/л
Атомное соотношение Cl/Zr	0,41
Значение pH	2,2
Вязкость	6 сСт

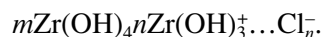
В качестве золя гидроксида алюминия использовали основной хлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, имеющий следующие характеристики:

Концентрация алюминия	5 моль/л
Атомное отношение Cl/Al	0,5
Значение pH	4,4

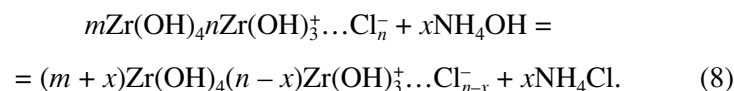
Методика проведения экспериментов была следующей. К определенному объему золя гидроксида циркония для получения заданного мольного содержания гидроксида алюминия

добавляли рассчитанный объем золя гидроксида алюминия. Смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре. Периодически в смеси золь определяли вязкость с помощью капиллярного вискозиметра и значение pH.

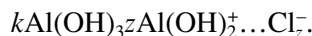
Состав коллоидной частицы золя гидроксида циркония можно изобразить выражением



При добавлении к золю щелочи, например аммиака, происходит нейтрализация заряда коллоидной частицы в соответствии с уравнением



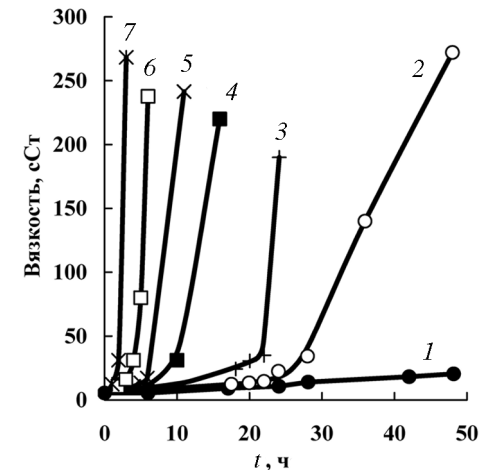
С уменьшением заряда коллоидных частиц протекает процесс коагуляции, сопровождаемый образованием осадка гидроксида циркония или гелированием во всем объеме раствора. Состав коллоидной частицы гидроксида алюминия обычно описывают выражением



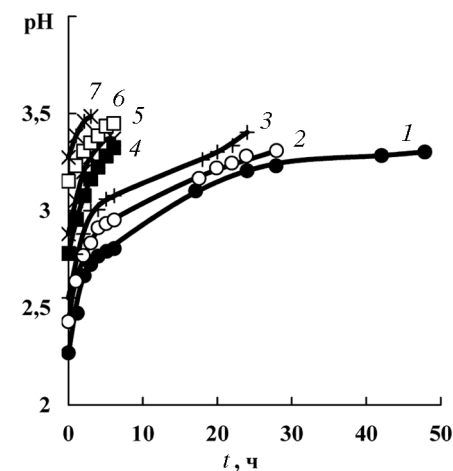
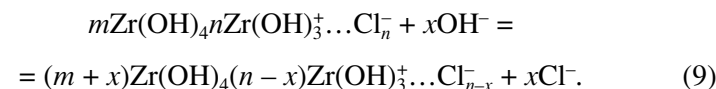
На рис. 23 представлены кинетические кривые изменения вязкости смесей золь разного состава. Из рисунка следует, что при добавлении к золю гидроксида циркония золя гидроксида алюминия увеличивается вязкость смеси, что указывает на протекание коагуляции в системе. Причем характер нарастания вязкости и соответственно вид кривых существенно образом зависят от количества добавленного золя гидроксида алюминия. При введении 8,6 мол.% алюминия наблюдается медленное нарастание вязкости и смесь в течение длительного времени сохраняет текучесть. С увеличением содержания алюминия в смеси от 15,8 до 27 мол.% имеет место сначала медленная стадия повышения вязкости, а затем после истечения определенного времени процесс ускоряется и завершается быстрой стадией увеличения вязкости, сопровождаемой гелированием во всем объеме смеси. Причем продолжительность медленной стадии уменьшается с возрастанием содержания в смеси гидроксида алюминия. При концентрации в смеси более 32 мол.% алюминия протекает быстрая стадия гелирования во всем объеме.

Рис. 23. Кинетические кривые изменения вязкости смеси золь гидроксидов циркония и алюминия.

Содержание гидроксида алюминия, мол.-%: 1 – 8,6; 2 – 15,8; 3 – 22,0; 4 – 27,0; 5 – 32,0; 6 – 42,9; 7 – 53,0



На рис. 24 представлены кинетические кривые изменения pH смеси золь разного состава. При добавлении к золю гидроксида циркония золя гидроксида алюминия увеличивается pH смеси. Золя гидроксида циркония имеет значение pH, равное 2,2, а золя гидроксида алюминия – pH = 4,4. По отношению к золю гидроксида циркония имеет место увеличение pH, что приводит к нейтрализации и уменьшению заряда коллоидных частиц гидроксида циркония в соответствии с уравнением

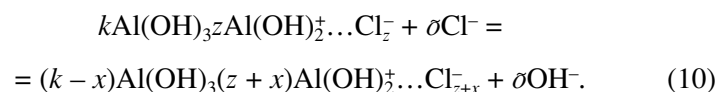


С уменьшением заряда коллоидной частицы и соответственно поверхностного потенциала двойного электрического слоя усиливается коагуляция коллоидных частиц [79]. По отношению к золю гидроксида

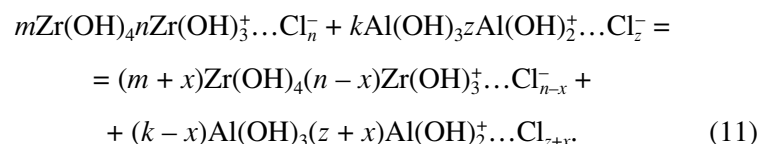
Рис. 24. Кинетические кривые изменения значения pH смеси золь гидроксидов циркония и алюминия.

Содержание гидроксида алюминия, мол.-%: 1 – 8,6; 2 – 15,8; 3 – 22,0; 4 – 27,0; 5 – 32,0; 6 – 42,9; 7 – 53,0

алюминия при смешении зольей имеют место уменьшение рН и соответственно реакция



При сложении уравнений (9) и (10) получаем общее уравнение реакции коагуляции при смешении зольей гидроксидов циркония и алюминия:



Полученные данные показывают, что гелирование при смешении зольей гидроксидов циркония и алюминия протекает по механизму нейтрализационной коагуляции. Гидроксид алюминия выступает донором осадителя – гидроксильных групп OH^- , что вызывает коагуляцию коллоидных частиц гидроксида циркония.

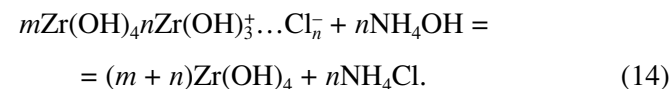
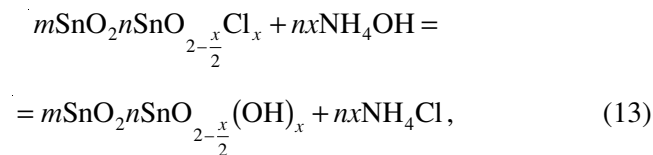
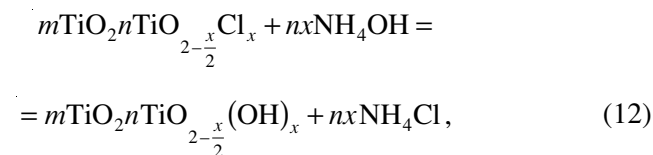
Из сопоставления рис. 23 и 24 следует, что ускорение гелирования происходит при достижении значения рН смеси порядка 3,3. Это критическое значение рН, можно предположить, близко к значению рН, при котором достигается изоэлектрическая точка для коллоидных частиц гидроксида циркония. При приближении к изоэлектрической точке гелирование коллоидных частиц ускоряется [79].

1.7. СТАДИИ ГЕЛИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТА

Второй основной стадией золь-гель процесса является диспергирование золя на капли и превращение капель золя в гель-сферы – стадия гелирования. Для этой цели, как отмечено во Введении, используются приемы внешнего и внутреннего гелирования. Для получения сферогранулированных сорбентов, чаще всего в качестве второй стадии, используют метод внешнего гелирования, заключающийся в диспергировании капель золя в водный раствор аммиака. В результате диффузии аммиака в

объем капли золя происходит нейтрализация свободной соляной кислоты и Cl^- -ионов, связанных с коллоидными частицами, и гелирование капель золя с образованием гель-сфер. Условия гелирования (свойства золя и гелирующей среды) подбираются таким образом, чтобы капли золя превращались в гель-сферы с сохранением их целостности и формы и гель-сферы обладали достаточной механической прочностью.

Химические процессы, протекающие на стадии гелирования зольей гидратированных оксидов металлов, можно изобразить уравнениями



Гель-сферы имеют глобулярное строение и состоят из трехмерной сетки связанных между собой точечными контактами первичных частиц. Первичные частицы гель-сфер гидратированных диоксидов титана и олова в соответствии с уравнениями (12) и (13) состоят из кристаллического оксидного ядра и поверхностного слоя, образованного оксигидроксидом. При гелировании золя гидроксида циркония в соответствии с уравнением (14) образуются гель-сферы гидроксида циркония. Как и большинство гидроксидов, гидроксид циркония имеет слоистую структуру. В работах [67, 80] предложены модели строения гидроксида циркония. В соответствии с моделью [67] слой гидроксида циркония образован из тетрамерных ионов, связанных друг с другом гидроксильными группами, расположенными выше плоскости слоя и ниже нее. В результате каждый атом цир-

кония окружен восемью гидроксильными группами в форме искаженного кубического порядка.

Полученные на стадии гелирования гель-сферы отмывают от избытка аммиака и электролитов и направляют на стадию образования пористой структуры сорбента. Влажность гель-сфер зависит от концентрации золя и обычно колеблется в пределах 60–80 мас.%. Таким образом, гель-сферы представляют собой достаточно разжиженные высокодисперсные пористые тела. Для обезвоживания гелей применяются сушка на воздухе, замораживание [81–84] и сублимационная сушка [85]. На стадии обезвоживания уменьшаются размеры гель-сфер, увеличивается их механическая прочность и формируется пористая структура адсорбента. Основные требования, предъявляемые к указанному процессу, заключаются в сохранении целостности гранул и получении продукта с заданными параметрами пористой структуры и механической прочности.

Закономерности формирования пористой структуры сорбента при сушке гелей (преимущественно геля кремниевой кислоты) достаточно хорошо изучены [86–92]. Скелет геля при сушке сжимается под действием капиллярных сил (P_1), которые для сферического мениска радиуса (r) описываются выражением

$$P_1 = 2\sigma_1/r, \quad (15)$$

где σ_1 – межфазное поверхностное натяжение вода–пар.

По Неймарку [86–88], капиллярным силам, стремящимся стянуть скелет геля, противостоит увеличивающаяся при сушке прочность его скелета. Конечная пористая структура сорбента фиксируется при равенстве противоположно действующих сил. В связи с этим факторы, влияющие на прочность ксерогелей, по мнению автора, можно разделить на две группы: факторы, воздействующие на изменение капиллярных сил, и факторы, изменяющие степень агрегации частиц. Существенная роль структурной прочности геля при формировании его структуры в процессе высушивания обсуждалась в работе [93]. В [94] рассмотрено условие механического равновесия геля с газообразной фазой при наличии тонкой пленки между первичной частицей и газообразной фазой и с учетом структурной прочности скелета геля. Показано, что равновесная структура сорбента при сушке геля зависит не только от условий сушки (относительной упругости пара), а также от способов получения и обработки геля [94]. Для достаточно малой относительной упругости пара, максимально

достигнутая при сушке геля плотность упаковки (S_p) может быть описана выражением [94]:

$$S_p^{2/3} = K_p \frac{\sigma_1 D}{P_i}, \quad (16)$$

где P_i – прочность единичного контакта между первичными частицами; D – диаметр первичной частицы; σ – поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости; K_p – численный коэффициент.

Уравнение (16) получено при предположении, что радиус сферического мениска в выражении (15) или радиус горл пор связан с диаметром первичных частиц (D) соотношением $r = K_p D$, где K – константа.

Плотность упаковки S_p характеризует долю объема пористого тела, занятого твердой фазой: $S_p = \frac{V_t}{V_t + V_s}$, где V_t – удельный

объем твердой фазы, V_s – удельный объем пор. Из выражения (16) следует, что плотность упаковки, а следовательно, пористость сорбента при сушке зависят от условий получения и обработки геля. Из всех факторов, влияющих на пористость конечного продукта, наиболее существенный – прочность единичного контакта между первичными частицами, которая может изменяться от слабых коагуляционных до прочных кристаллизационных [88, 95, 96]. Регулировать пористую структуру сорбента можно изменением P_i , σ и D исходного геля, что широко используется для получения сорбентов с заданными параметрами пористой структуры [86–88, 91].

Рассмотрение замораживания геля как поверхностного явления показало [97, 98], что структура сорбента при замораживании геля формируется под действием капиллярных сил и конечная пористая структура сорбента зависит от условий не только замораживания (прежде всего температуры), но также от получения и обработки геля. Для сопоставления возможностей сушки и замораживания гелей как методов образования пористой структуры сорбента наиболее целесообразно сравнить величины сил, формирующих структуру геля в первом и втором случаях при условии одинаковой кривизны поверхности разрыва. Капиллярные силы при сушке геля для сферического мениска радиуса r описываются выражением (15). Межфазное поверхностное натяжение для воды при температуре 293 К равно 72 дн/см.

При замораживании геля для аналогичного сферического мениска радиуса r капиллярные силы равны [97, 98]:

$$P_2 = 2\sigma_2/r, \quad (17)$$

где σ_2 – межфазное поверхностное натяжение между льдом и водой, которое для температуры 295 К равно 9 дн/см [99]. Из выражений (15) и (17) следует

$$P_1/P_2 = \sigma_1/\sigma_2,$$

т. е. для одинаковой кривизны поверхности разрыва силы, формирующие структуру водного геля при сушке, приблизительно в 8 раз превосходят аналогичные силы при замораживании. Поэтому при замораживании геля получают более крупнопористые и, следовательно, обладающие меньшей механической прочностью сорбционные материалы по сравнению с таковыми при сушке. Сорбенты, полученные замораживанием с последующим оттаиванием, при дальнейшей сушке подвергаются сжатию, в результате чего их пористость уменьшается, а механическая прочность возрастает. Замораживание как метод создания пористой структуры сорбентов может применяться тогда, когда требуется получение материалов с наибольшей ионообменной емкостью и высокими кинетическими характеристиками и когда нет высоких требований к их механической прочности.

Следует учитывать, что при использовании замораживания для получения гранулированных сорбентов к синтезу геля должны предъявляться определенные требования [84], так как далеко не каждый гель может быть сгранулирован замораживанием в виде механически прочных гранул. Для успешного гранулирования этим методом гель должен обладать эластичным скелетом и малой механической прочностью контактов между первичными частицами. Эти обстоятельства ограничивают применение замораживания как способа формирования пористой структуры сорбентов. Более значительные силы, развиваемые при сушке геля, позволяют существенно расширить круг гелей, из которых могут быть получены гранулы определенных размеров и механической прочности. В этом смысле метод сушки дает значительно более широкие возможности получения сорбентов с хорошими механическими характеристиками, и его можно рекомендовать в качестве основного для создания пористой структуры сорбентов в золь-гель технологии.