

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ**

В главе 3 показано, что модели идеального метастабильного сорбента отвечает гидратированный оксид с бездефектной кристаллической структурой первичных частиц. По гелевой технологии получают гидратированные оксиды титана, циркония и олова с аморфной структурой первичных частиц. При переводе их в кристаллическое состояние термообработкой образуются продукты, обладающие дефектной структурой и значительными остаточными механическими напряжениями, которые проявляют недостаточную гидротермальную устойчивость в воде высоких параметров. Лишь сорбент на основе диоксида олова касситеритной модификации рекомендован для очистки воды при температурах до 280 °С. Поэтому при получении метастабильных ТНС основное внимание должно быть обращено на стадию синтеза. Наиболее приемлемы, исходя из требований устойчивости, такие методы, которые позволяют на стадии синтеза из растворов получать первичные частицы сорбента с кристаллической структурой оксида.

Среди разрабатываемых методов синтеза гранулированных неорганических сорбентов наиболее перспективным следует считать золь-гель процесс [304–307]. Он состоит из следующих основных стадий: получение водного золя гидратированного оксида металла, гелирование капель золя с образованием гель-сфер, отмывки и сушки гель-сфер. Основные принципы разработаны в связи с крупномасштабным производством силикагеля и алюмосиликатных катализаторов, что позволяет считать эти производства классическими золь-гель процессами. Сущность золь-гель метода заключается в переводе сферических капель достаточно концентрированного золя гидратированного оксида металла в гелеобразные гранулы. Под терми-

ном «золь» следует понимать высокодисперсную гетерогенную систему, коллоидный раствор с размером частиц гидратированного оксида металла от 1–10 нм, обладающих агрегативной устойчивостью. Перевод золя в гель (гелирование) происходит во всем объеме капель с превращением их в гель-сферы с определенной механической прочностью. При обезвоживании гель-сфер методом сушки формируется пористая структура сорбента. В золь-гель технологии в отличие от традиционного гелевого метода стадии получения золя и геля разделены во времени. В результате чего гель-сферы возникают из уже сформированных первичных частиц и обладают механической прочностью, эластичным скелетом, что позволяет сохранять сферическую форму на дальнейших стадиях: отмывки, сушки и термической обработки.

Для получения метастабильных термостойких неорганических сорбентов рассматриваемым методом технология синтеза золя должна обеспечить формирование коллоидных частиц с кристаллической структурой оксида. Все это позволит синтезировать неорганические сорбенты в виде сферических гранул, обладающих высокой механической прочностью и гидротермальной устойчивостью.

В работах [308–313] для получения золь гидратированных оксидов титана, циркония и олова предложено использовать электролиз растворов хлоридов металлов. Сущность электрохимического метода синтеза золь состоит в удалении из раствора хлорида металла соляной кислоты, образующейся при гидролизе, путем ее разложения на электродах на хлор и водород при пропускании электрического тока. В результате удаления кислоты углубляются гидролиз, полимеризация и оксоляция ионов металлов и формируется золь гидратированного оксида металлов. Авторы [308–313] исследовали процессы образования золь гидратированных оксидов титана, циркония и олова при электролизе растворов хлоридов металлов. Их характерной особенностью является образование при электролизе растворов хлоридов титана и олова коллоидных частиц с кристаллической структурой оксида, что особенно важно для дальнейшего синтеза термостойких сорбентов. Это свойство позволяет выбрать электролиз растворов хлоридов металлов в качестве основного способа получения золь в золь-гель технологии метастабильных термостойких сорбентов.

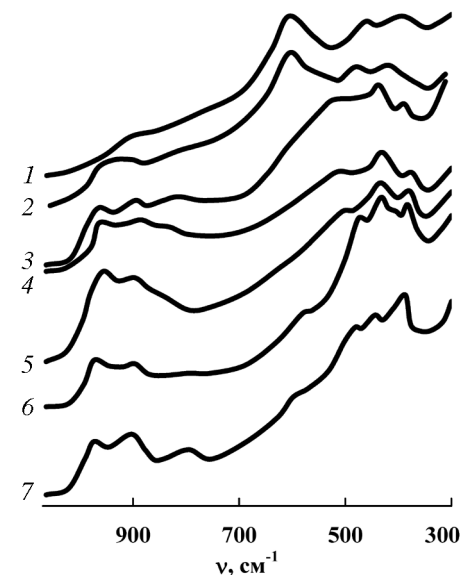
6.1. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

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 [309, 312, 341]. 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°C . При электролизе по достижении атомного отношения $\text{Cl/Ti} = 3,2$ раствор хлористого титана слегка помутнел, а при $\text{Cl/Ti} \approx 2,8$ стал непрозрачным. При достижении $\text{Cl/Ti} \approx 2,0$ 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 удается 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 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. 58 представлены спектры КР растворов с разным атомным отношением Cl/Ti , полученных при электролизе раствора TiCl_4 в присутствии 5 мол.% ZrOCl_2 [341]. В спектре КР исходного 1 моль/л раствора TiCl_4 ($\text{Cl/Ti} = 4,0$) имеются высокочастотные линии 910 и 975 см^{-1} , которые относятся к колебаниям полимерных титанкислородных анионных комплексов (хлортитановым кислотам). Линия

Рис. 58. Спектры КР растворов при электролизе 1 моль/л TiCl_4 . 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



при 390 см^{-1} соответствует валентному колебанию Ti-Cl , а широкую полосу сложной формы в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям фрагментов полимерных титанкислородных 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 см^{-1} , оцененное методом внутреннего стандарта, и их уширение. Эти изменения соответствуют увеличению концентрации и степени полимеризации титанкислородных полимерных комплексов. При дальнейшем уменьшении атомного отношения Cl/Ti в анионодефицитных растворах до 0,2 линии КР в области $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ настолько уширяются, что превращаются в очень широкую область рассеяния, а интенсивность ее значительно уменьшается. Одновременно отмечают 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} [341]. В спектре золя имеется также линия при 163 см^{-1} , характерная для $\nu(E_g)$ 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

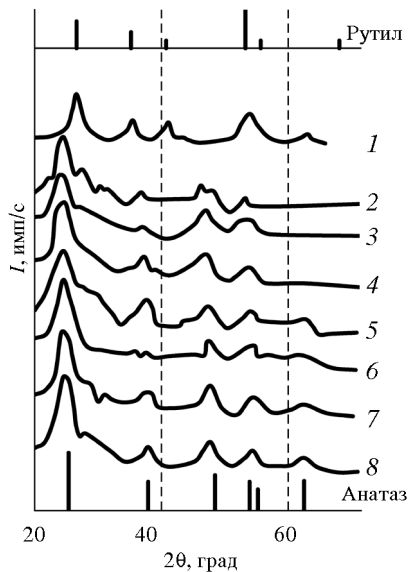


Рис. 59. Рентгенограммы твердой фазы:
 1 – осадок гидролизной TiO_2 ; 2–5 – золь TiO_2 с 1 мол.% Zr при $\text{Cl/Ti} = 1,2$ (2); 1,01 (3); 0,63 (4); 0,33 (5); 6–8 – золь TiO_2 с 5 мол.% Zr при $\text{Cl/Ti} = 0,75$ (6); 0,63 (7); 0,45 (8)

размеры полимерных частиц возрастают настолько, что они дают спектр КР, свойственный коллоидному анатазу.

Микроэлектроннограммы [309] 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 2,0 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. 59), 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 [342] 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 TiCl_4 увеличиваются размеры титанокислородных 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 $m\text{TiO}_2n\text{TiO}_x\text{Cl}_{4-2x}$, где $0 < x < 2$. При уменьшении атомного 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 золь диоксида титана без использования стабилизирующих добавок. Кроме того, метод электролиза позволяет получать водные золи диоксида титана, коллоидные частицы которых имеют кристаллическую структуру рутила [337]. 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 [230]. В этом случае мицеллу (первичную частицу) осадка можно рассматривать как многоядерный оксокомплекс, содержащий аквагруппы и противоионы [343, 344]. Кристаллизация диоксида титана происходит внутри таких аморфных частиц [230] и протекает, по-видимому, по описанному выше механизму через полимерные титанокислородные 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 [345].

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ХЛОРИДА ОЛОВА

Золь гидратированного диоксида олова является одним из старейших объектов исследования коллоидной химии [321]. Гидрозоли получали главным образом пептизацией свежесожденного 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 [323], диализа [321], электродиализа [322], изменением степени окисления олова [324].

В работе [310] 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 [311] 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. 60 представлены спектры КР исходного раствора SnCl₄ и анионодефицитных растворов с разным атомным отношением Cl/Sn, полученных в процессе электролиза, а также 2 моль/л раствора SnCl₄ в соляной кислоте с отношением Cl/Sn = 9, который, по данным [325], дает спектр иона гексахлорстанната SnCl₆²⁻.

В спектре исходного раствора SnCl₄ 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 400–650 см⁻¹. Спектры КР четырех и шести галогенных комплексов олова достаточно подробно описаны в литера-

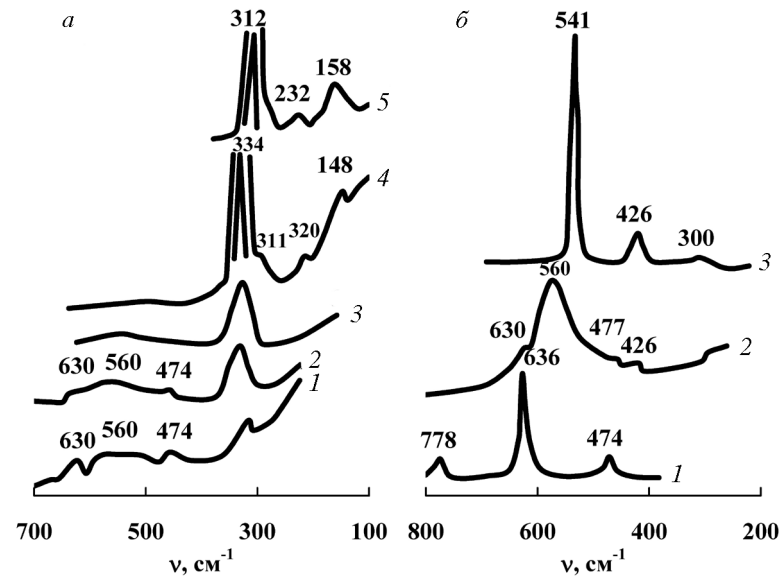


Рис. 60. Спектры КР растворов и твердых образцов:
a – растворы SnCl₄ с атомным отношением Cl/Sn: 1 – 0,92; 2 – 1,86; 3 – 3,34; 4 – 4,0; 5 – 9,0;
б – образцы: 1 – SnO₂, 2 – гидратированный диоксид олова, 3 – Na₂Sn(OH)₆

туре [326–328]. Известно также [67], что ион олова (IV) в кислородных соединениях в водных растворах и конденсированном состоянии имеет октаэдрическое окружение. Колебательные представления [326–328] для группировок типа SnX₆, где X – Cl, OH, O, точечной группы O_h дают два активных колебания в ИК- и три активных колебания ν₁, ν₂, ν₅ 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 оловогалогенных комплексов имеет определенную закономерность: линия полностью симметричного валентного колебания ν₁ интенсивная, линия антисимметричного валентного колебания ν₂ слабая и линия деформационного колебания ν₅ умеренно интенсивная. Спектр 2 моль/л раствора SnCl₄ в соляной кислоте с атомным отношением Cl/Sn = 9 (см. рис. 60, *a*) состоит из трех линий: ν₁ = 312, ν₂ = 232, ν₅ = 158 см⁻¹, частоты которых соответствуют колебаниям октаэдрического иона SnCl₆²⁻ [325, 327]. Слабая полоса ν₁ = 312 см⁻¹ в спе-

ктре 1 моль/л раствора SnCl_4 говорит о присутствии SnCl_6^{2-} , хотя и в небольших количествах.

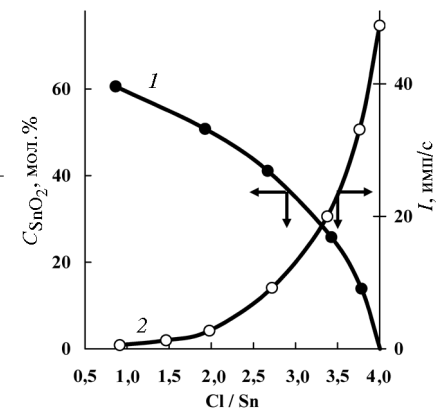
При замещении ионов хлора в ионе хлорстанната SnCl_6^{2-} в транс-положении на лиганды L другой химической природы наблюдается сдвиг частоты ν_1 в область больших частот [327, 328]. Аналогичный сдвиг валентного колебания Sn–Cl наблюдали в работе [329] при взаимодействии SnCl_4 с водой. На основании анализа 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. 60, а) с данными работы [329], 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. 61, 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 [221], 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. 60, б). Спектр безводного диоксида олова состоит из трех линий, характерных для октаэдрической группировки SnO_6 с частотами $\nu_1 = 636$, $\nu_2 = 474$ и $\nu_5 = 778$ см^{-1} , совпадающими с приведенными в работе [328]. В соответствии с литературными данными [67], станнат натрия содержит в составе ион гидроксостанната $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ и этому соединению следует приписать формулу $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Подтверждает такой вывод спектр КР (см. рис. 60, б) станната натрия, имеющий фундаментальные частоты, отвечающие октаэдрической группировке $\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\nu_1 = 541$, $\nu_2 = 426$ и $\nu_5 = 300$ см^{-1} . Спектр КР гидратированного диоксида олова имеет широкую интенсивную полосу в об-

Рис. 61. Изменение содержания диоксида олова и относительной интенсивности линий КР при электролизе:

1 – содержание SnO_2 ; 2 – относительная интенсивность $\nu_{\text{Sn-Cl}}/\nu_{\text{Sn-OH}}$



ласти 450–700 см^{-1} , характеризующуюся наложением ряда линий. В спектре обнаруживаются групповые частоты, свойственные диоксиду олова (630, 474) и гидроксостаннату (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 [221]. Рентгенограмма ГДО имеет вид, характерный для касситеритной модификации диоксида олова. Сопоставление данных рис. 60, а и 60, 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. 62 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 спектроскопии КР и указывают наряду с электронно-микроскопическим исследованием [310] на образование при электролизе раствора SnCl_4 коллоидных частиц с кристаллической структурой оксида SnO_2 касситеритной модификации. На рис. 61 показано

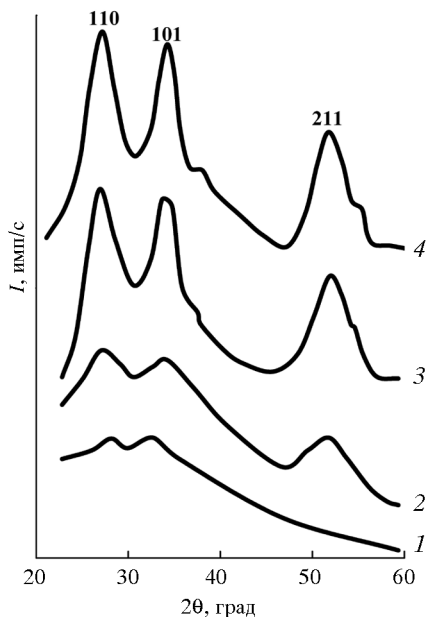


Рис. 62. Рентгенограммы растворов.
Атомное отношение Cl/Sn: 1 – 4,0; 2 – 3,34; 3 – 1,86; 4 – 0,92

изменение содержания кристаллической SnO_2 в системе при электролизе. Содержание кристаллической фазы определяли по интегральной интенсивности линий (110) и (211) золь по отношению к соответствующим линиям полностью кристаллического диоксида олова. С уменьшением атомного отношения Cl/Sn концентрация кристаллической SnO_2 в коллоидных частицах возрастает и до-

стигает более 60% при Cl/Sn = 0,92. Остальное олово присутствует в виде гидроксоаннатных $\text{Sn}(\text{OH})_6$ 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 [330] исследовано формирование золь гидратированного диоксида олова при электролизе 1,0 моль/л раствора хлорида олова в двухкамерном электролизере при мембранной плотности тока 200–800 A/m^2 . 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.

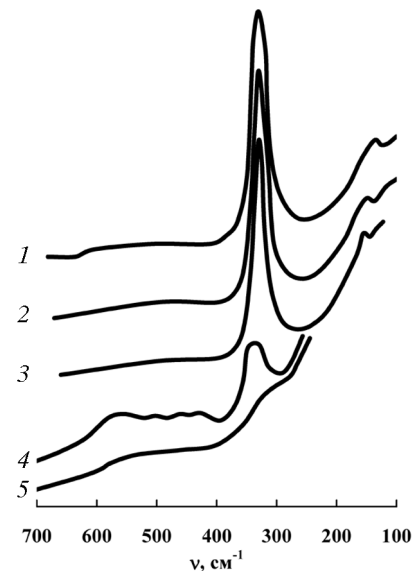
На рис. 63 представлены спектры КР исходного 1,0 моль/л раствора SnCl_4 и растворов с разным отноше-

Рис. 63. Спектры КР растворов SnCl_4 .
Атомное отношение Cl/Sn: 1 – 4,0; 2 – 3,3; 3 – 2,61; 4 – 1,04; 5 – 0,65

нием Cl/Sn, полученных при электролизе при мембранной плотности тока 300 A/m^2 . Сравнение спектров (см. рис. 63) со спектрами растворов, полученных в трехкамерном электролизере (см. рис. 60), показывает, что качественно они не различаются. В спектре КР исходного раствора имеется интенсивная линия при $\nu = 334 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентному колебанию

$\text{Sn}-\text{Cl}$, а также слабая широкая область рассеяния в области частот 400–650 м^{-1} , принадлежащая к колебаниям $\text{Sn}-\text{OH}$ и $\text{Sn}-\text{O}$ 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 [331] 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 гидроксокомплексы 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. 63) позволяют предположить, что продукты гидролиза олова в 1 моль/л растворе SnCl_4 представлены также полимерными оловокислородными анионными комплексами, построенными на основе октаэдрических груп-



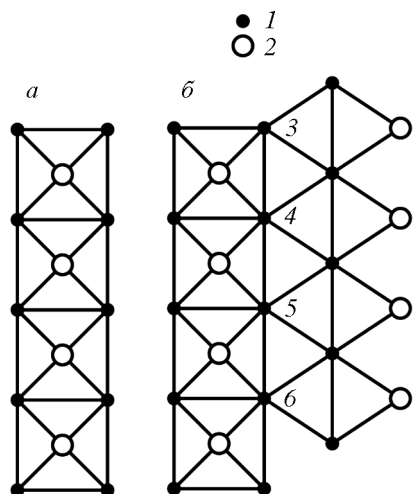


Рис. 64. Упаковка октаэдров $\text{SnO}_x\text{Cl}_{6-x}$:

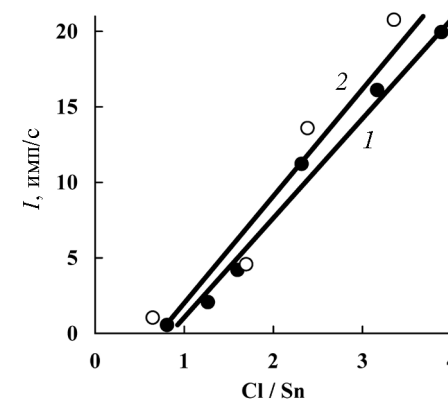
a – цепочка октаэдров, соединенных по ребрам; *b* – две цепочки октаэдров, соединенных по вершинам с сохранением структурного мотива касситерита; 1, 3–6 – атом кислорода, 2 – атом хлора

пировок SnO_6 . Простейшая модель такого полимерного анионного комплекса олова показана на рис. 64 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. 64 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. 63), 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 стан-

Рис. 65. Изменение интенсивности линии валентного колебания $\text{Sn}-\text{Cl}$ при электролизе в трех- (1) и двухкамерном (2) электролизерах

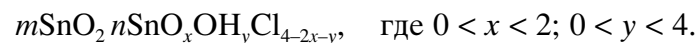


данта [328]. В качестве последнего использовалась линия 800 см^{-1} ацетона, который добавляли к раствору перед снятием спектра в количестве 20 мас.%. На рис. 65 представлен график, показывающий снижение интенсивности линии $\text{Sn}-\text{Cl}$ при 334 см^{-1} с уменьшением атомного отношения Cl/Sn 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 [272, 311], 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. 65 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 [311]. 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 $\text{Cl}/\text{Sn} < 2,0\text{--}2,5$ в растворе формируются кристаллические коллоидные частицы диоксида олова размером $5,0\text{--}8,0$ 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



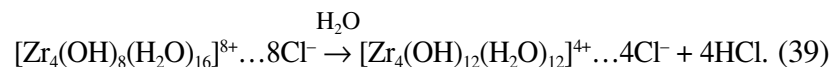
Предложенная модель отражает взаимное превращение группировок в зависимости от условий обработки, а также объединяет две противоположные точки зрения на

природу оловянных кислот, существующие в литературе [310, 311]. 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 оксидом.

6.3. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

Образование золя гидроксида циркония при электролизе раствора ZrOCl_2 в однокамерном электролизере изучали в работах [308, 313]. За последнее время достигнуты значительные успехи в химии водных растворов циркония. Основные результаты исследований обсуждены в обзорных работах [69, 70, 74, 332]. 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 [75, 76, 313, 333], 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 [69]. Первая стадия гидролиза гидро-

ксокомплекса обратима и сопровождается понижением заряда до 4⁺:

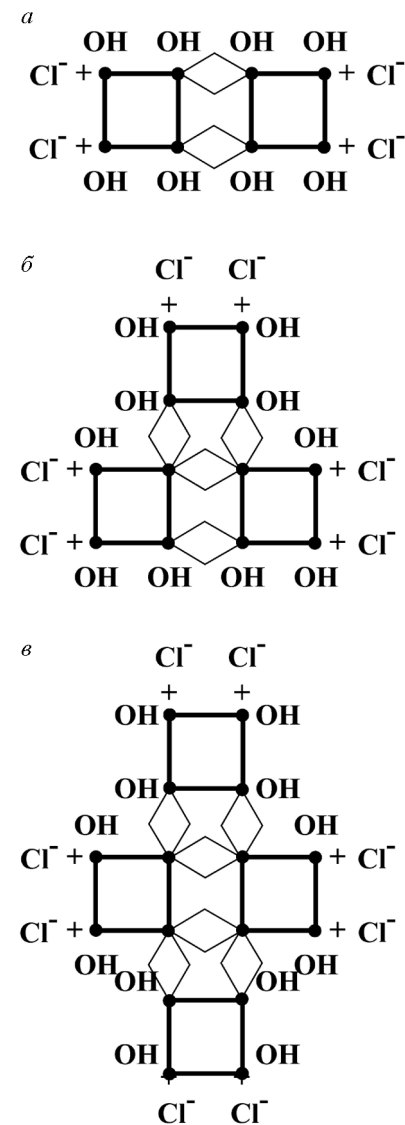


Первая стадия гидролиза (39) практически завершается при приготовлении исходного раствора хлорида циркония, что было показано методом электропроводности [69]. Последующий гидролиз гидроксокомплекса с атомным отношением Cl/Zr = 1,0 (вторая стадия гидролиза) сопровождается образованием одного нейтрального циркониевого центра в комплексе, являющегося исходной точкой для полимеризации. Взаимодействие нейтрального центра циркония одного гидроксокомплекса с однозарядным или нейтральным циркониевыми центрами другого гидроксокомплекса с формированием диоловой (мостиковой) связи представляет собой реакцию полимеризации. На рис. 66, а 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 предположить, будет проходить с участием ионов Zr 1, 2 и 3, 4, так как они не несут избыточного заряда.

На рис. 66, б, в показаны полимерные гидроксокомплексы циркония, состоящие из трех и четырех тетрамерных циркониевых комплексов. Химический состав комплекса, состоящего из трех циркониевых циклов, имеет вид $6\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_6$.

Химический состав полимерного комплекса из четырех циркониевых циклов имеет вид $8\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{Zr}(\text{OH})_3^+ \dots \text{Cl}_8$, атомное отношение Cl/Zr = 0,5. Соответственно состав

Рис. 66. Полимеризация тетрамерных гидроксокомплексов циркония: а – димерный гидроксокомплекс циркония; б, в – полимерные гидроксокомплексы циркония, состоящие из трех и четырех тетрамерных комплексов



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) [69]. В работе [313] 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. 67 представлены спектры КР растворов хлороксида циркония и кристаллогидрата $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографические исследования [75, 76] 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. 67) наблюдаются уширение и сдвиг линий КР тетрамерного комплекса циркония в области низких частот. При электролизе раствора с уменьшением отношения Cl/Zr интенсивность линий снижается и линии, уширяясь и сдвигаясь далее в об-

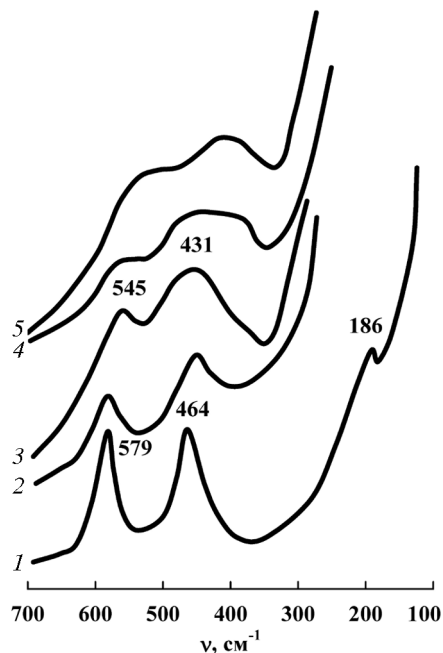


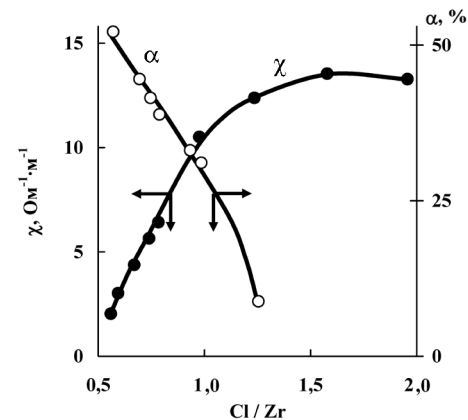
Рис. 67. Спектры КР кристаллогидрата $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и раствора хлороксида циркония в ходе электролиза:

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

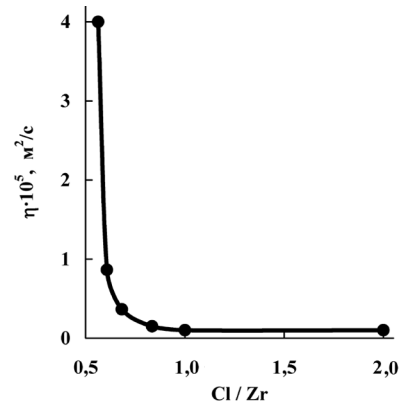
ласть низких частот, образуют широкие полосы. Полученные данные указывают на протекание гидролиза тетрамерного комплекса с заменой молекулы воды пирамидальной группировки гидроксокомплекса циркония на OH -группу и полимеризацию тетрамерных комплексов.

На рис. 68 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. 67). Доля мостиковых ионов циркония составляет величину 54% при отношении $Cl/Zr = 0,55$. Х.Т. Рейнтеном [69] 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

Рис. 68. Зависимость электропроводности χ и доли мостиковых ионов циркония α от атомного отношения Cl/Zr в ходе электролиза



и коагуляцией коллоидных частиц. Дифракцией электронов было установлено [308], что коллоидные частицы имеют аморфную структуру. Химический состав коллоидных частиц, как показано выше, можно изобразить выражением $mZr(OH)_4nZr(OH)_3 \dots Cl_n^-$. Ядро частицы состоит из гидроксида циркония, а поверхностный слой образован гидрокси-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. 69). С уменьшением указанного отношения Cl/Zr вязкость возрастает, особенно существенно при Cl/Zr менее 0,6. По реологическим

Рис. 69. Зависимость вязкости растворов η от отношения Cl/Zr

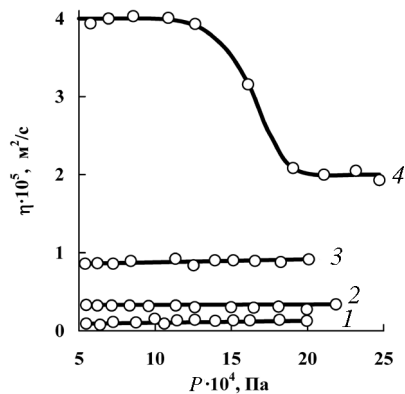


Рис. 70. Зависимость вязкости растворов η от напряжения сдвига P при отношениях Cl/Zr :
1 – 2,00; 2 – 0,67; 3 – 0,60; 4 – 0,55

свойствам растворы с отношением $Cl/Zr > 0,6$ являются ньютоновскими жидкостями, а растворы с $Cl/Zr < 0,6$ относятся к слабоструктурированным коллоидным системам (рис. 70).

В работе [334] при электролизе растворов хлороксида циркония определяли размеры частиц методом автокорреляционной спектроскопии квазиупругого 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.

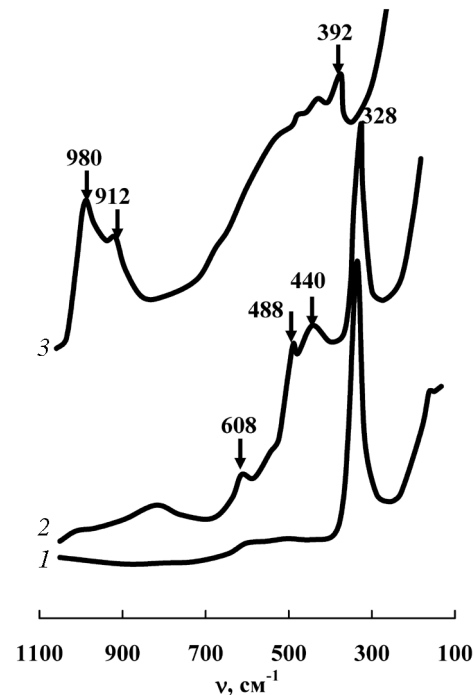
6.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

В работе [335] 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. 71 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 $975, 910$ и 392 см^{-1} и

Рис. 71. 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 $TiCl_4$



широкая полоса в области $350-550\text{ см}^{-1}$, 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 $Ti-Cl$ [336]. 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 $350-550\text{ см}^{-1}$ 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. 71) 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 $350-550\text{ см}^{-1}$ максимумов при 440 и 490 см^{-1} .

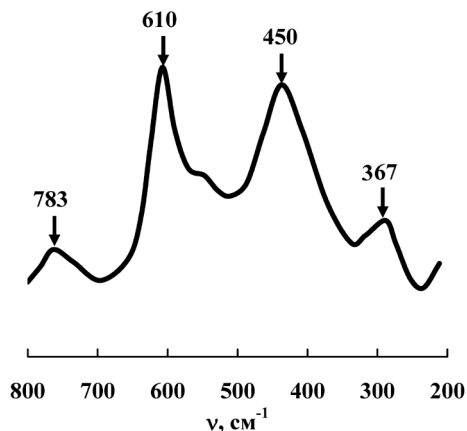


Рис. 72. Спектр КР ксерогеля состава SnO_2 (60 мол.%) – TiO_2 (40 мол.%)

Для отнесения указанных линий спектр двухкомпонентного раствора сопоставили со спектром КР ксерогеля (рис. 72), полученного из этого раствора золь-гель методом (сушкой геля-сфер при 150°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. 73) ксерогель представляет собой микрокристаллический 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. 72 можно отнести к колебаниям микрокристаллического твердого раствора $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ со структурой

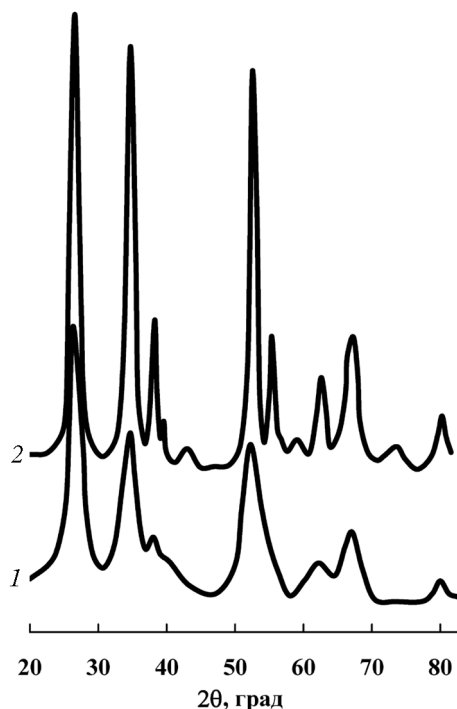
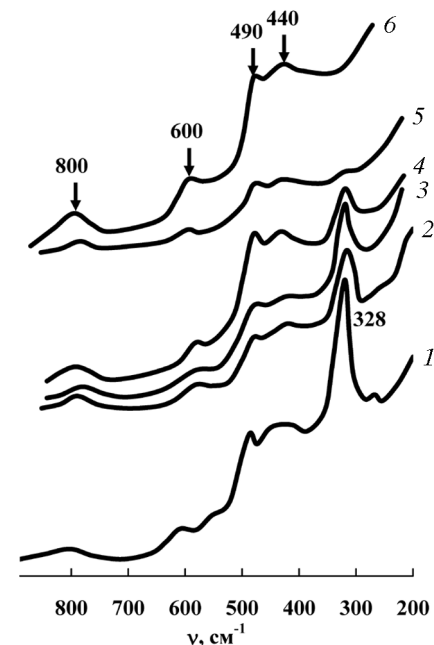


Рис. 73. Рентгенограмма ксерогеля состава SnO_2 (60 мол.%) – TiO_2 (40 мол.%). Температура сушки, $^\circ\text{C}$: 1 – 150, 2 – 800

Рис. 74. Спектры КР двухкомпонентного раствора $\text{Sn/Cl}_4\text{--TiCl}_4$ при электролизе.

Атомное отношение Cl/Me : 1 – 3,95; 2 – 2,90; 3 – 2,07; 4 – 1,38; 5 – 0,92; 6 – 0,43



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. 74 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 разных атомных отношениях 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 $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), усиление новых линий, особенно при 605 и 800 см^{-1} , возрастание интенсивности рассеянного света, а также сохранение широкой полосы при $350\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Сравнение изменения спектров КР двухкомпонентного раствора (см. рис. 74) с таковым индивидуальных растворов

и TiCl_4 [336] и SnCl_4 [311] при электролизе показывает, что процессы гидролиза в них существенно различаются. При электролизе раствора SnCl_4 [311] хотя и отмечается заметное ослабление линии при 334 см^{-1} , она все же сохраняется даже в золе при $\text{Cl}/\text{Sn} = 0,92$.

При электролизе раствора TiCl_4 линии при 910 и 975 см^{-1} переходят в очень широкую область рассеяния с границами $700\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ [336]. При совместном гидролизе компонентов отмеченные линии исчезают уже при атомном отношении $\text{Cl}/\text{Me} = 2,0$. 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 $350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$, 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 титанкислородных и оловокислородных соединений. Полученные данные, а также результаты работы [311] 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 OH-группы.

Как уже отмечалось, при электролизе раствора TiCl_4 до $15 \text{ мол.}\%$ ZrOCl_2 формируются коллоидные частицы со структурой анатаза [309]. При электролизе раствора TiCl_4 в присутствии золя гидратированного диоксида олова в количестве более $5 \text{ мол.}\%$ образуются коллоидные частицы со структурой рутила [337].

В работе [338] 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 $50 \text{ мол.}\%$ образуются аморфные продукты. Известно [339], что совместное соосаждение компонентов из растворов в виде гидроксидов используется для приготовления твердых растворов на основе диоксида циркония. На основании анализа литературных данных авторы [339] 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 $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ [338], $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [346, 347], $\text{ZrO}_2\text{--MnO}_2$ [348] и $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [340], можно считать аморфными твердыми растворами. Соответственно при электролизе смешанных растворов хлоридов металлов, особенно при содержании циркония более $50 \text{ мол.}\%$, возможно формирование золей аморфных твердых растворов гидроксидов или оксигидроксидов. При исследовании термического поведения аморфного твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ обнаружено [340], что введения $2 \text{ мол.}\%$ 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 $8 \text{ мол.}\%$ Y_2O_3 [340]. Таким образом, электролиз смешанных водных растворов хлоридов металлов можно считать эффективным методом гомогенизации компонентов при приготовлении твердых растворов оксидов.

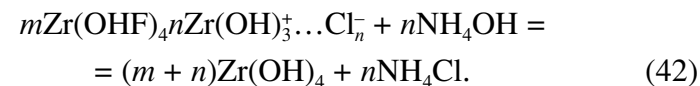
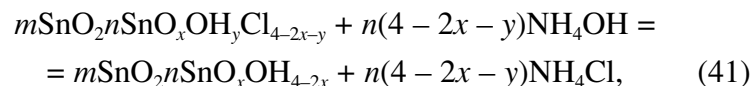
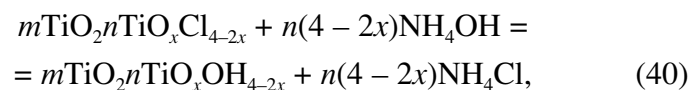
6.5. СТАДИИ ГЕЛИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТА

Второй основной стадией золь-гель процесса является диспергирование золя на капли и превращение капель золя в гель-сферы – стадия гелирования. Основываясь на характере взаимодействия золя с гелирующей средой, разные технологические приемы необходимо разделить на две группы: внешнее гелирование и внутреннее. Сущность первого состоит в том, что диффузия осадителя (в большинст-

ве случаев аммиака) в объеме капли золя происходит из внешней гелирующей среды. К этой группе следует отнести прямое гелирование в растворах осадителей [221, 265, 349–351, 377], гель-поддерживающее осаждение [314], аммиачно-органический метод [352, 353], гелирование в аммиаке с добавками поверхностно-активных веществ [354], а также метод экстракционной дегидратации капель золя с последующей обработкой гидросфер аммиаком [307]. Метод внутреннего гелирования [314], 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). Гелирование в данном случае осуществляется за счет внутренней диффузии аммиака в объеме капли золя. Метод внутреннего гелирования использован и для получения неорганических сорбентов.

Для синтезирования 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 происходят 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, а гель-сферы обладали достаточной механической прочностью.

Химические процессы, протекающие на стадии гелирования золь 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 (40) и (41) состоят из кристаллического оксидного ядра и поверхностного слоя, образованного оксигидроксидом. При гелировании золя гидроксида циркония в соответствии с уравнением (42) образуются гель-сферы гидроксида циркония. Как и большинство гидроксидов, гидроксид циркония имеет слоистую структуру. В работах [70, 74] предложены модели строения гидроксида циркония. В соответствии с моделью [74] слой гидроксида циркония образован из тетрамерных ионов, связанных друг с другом гидроксильными группами, расположенными выше плоскости слоя и ниже нее. В результате каждый атом циркония 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 [87–89] и сублимационная сушка [355]. 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 [169, 248, 315–317, 356]. Скелет геля при сушке сжимается под действием капиллярных сил (P_1), которые для сферического мениска радиуса (R) описываются выражением $P_1 = 2\sigma_1/R$, где σ_1 – межфазное поверхностное натяжение вода–пар.

По И.Е. Неймарку [315, 316, 356] 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 [189]. В статье [319] 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. Для достаточно малой относительной упругости пара, максимально достигнутая при сушке плотность упаковки (S_p) [319] может быть описана выражением

$$S_p^{2/3} = K_p \frac{\sigma_1 D}{P_i}, \quad (43)$$

где P_i – прочность единичного контакта между первичными частицами, кг/см²; σ_1 – поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости, эрг/см²; D – диаметр первичной частицы, Å; K_p – численный коэффициент.

Уравнение (43) получено при предположении, что радиус сферического мениска в выражении (23) или радиус горл пор связан с диаметром первичных частиц (D) соотношением $R = KD$, 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 (43) 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 [190, 191, 320, 356]. Регулировать пористую структуру сорбента можно изменением P_i , σ и D исходного геля, что широко используется для получения сорбентов с заданными параметрами пористой структуры [169, 315, 316, 356].

Рассмотрение замораживания геля как поверхностного явления показало [357, 358], 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 (23). Межфазное поверхностное натяжение для воды при 293 К равно 72 эрг/см². При замораживании геля для аналогичного сферического мениска радиуса R капиллярные силы равны [357, 358]:

$$P_2 = 2\sigma_2/R, \quad (44)$$

где σ_2 – межфазное поверхностное натяжение между льдом и водой, которое для температуры 295 К равно 9 эрг/см² [400]. Из выражений (23) и (44) 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, полу-

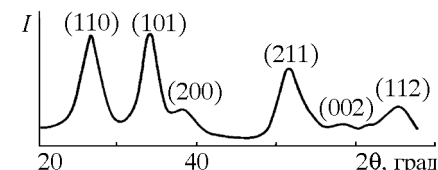
ченные замораживанием с последующим оттаиванием, при дальнейшей сушке подвергаются сжатию, в результате чего их пористость уменьшается, а механическая прочность возрастает. Замораживание как метод создания пористой структуры сорбентов может применяться тогда, когда требуется получение материалов с наибольшей 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 [88], 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.

6.6. СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Образец гидратированного диоксида олова готовили золь-гель методом. Электролизом раствора хлорида олова получали золь ГДО с параметрами: концентрация SnO_2 1,0–1,2 моль/л, атомное отношение Cl/Sn 0,50–0,52. Гелирование проводили двумя методами. По первому методу золь капельно диспергировали в 10%-й раствор аммиака. Гель-сферы отмывали от электролитов и сушили при 100 °С. Гранулы имели форму, близкую к сферической, их размер составлял 0,4–1,0 мм. Гранулы ксерогеля отмывали водой и сушили при 25...150 °С (образец 1).

Рис. 75. Рентгенограмма образца ГДО, полученного золь-гель методом



По второму методу золь нейтрализовали 5%-м раствором аммиака до $\text{pH} = 7,5$ с образованием геля. Гель отмывали водой от электролитов декантацией, отфильтровывали на вакуум-фильтре и сушили при 100 °С, гранулы ксерогеля имели неправильную форму и размер 0,2–1,0 мм (образец 2).

Рентгенограммы и параметры пористой структуры образцов 1 и 2 оказались идентичными [221]. На рис. 75 представлена рентгенограмма образца гидратированного диоксида олова, полученного золь-гель методом, который обладает кристаллической структурой оксида касситеритной модификации. Содержание кристаллической фазы в образце, определенное по интегральной интенсивности линий (110) и (101) по отношению к соответствующим линиям полностью кристаллического диоксида олова, составило $90 \pm 5\%$. Размер областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей для плоскостей (110) и (101) составляет 65 и 75 Å соответственно. Размеры первичных частиц, вычисленные по электронно-микроскопическим данным, находятся в пределах 50–70 Å. Удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота равна 180–200 $\text{м}^2/\text{г}$.

В табл. 33 приведены параметры пористой структуры ГДО, рассчитанные из изотерм адсорбции паров бензола и воды (рис. 76). По данным анализа адсорбции паров бензола и воды, синтезированные золь-гель методом образцы

Таблица 33

Параметры пористой структуры ГДО

Адсорбат	$S_{\text{п}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	V_s	$V_{\text{п}}$	W_0	$B \cdot 10^6$	$R_{\text{эф}}$	D
		$\text{см}^3/\text{г}$				Å	
Бензол	–	0,09	–	0,09	1,3	8,5	52
Вода	31	0,09	0,04	0,05	2,5	11,6	–

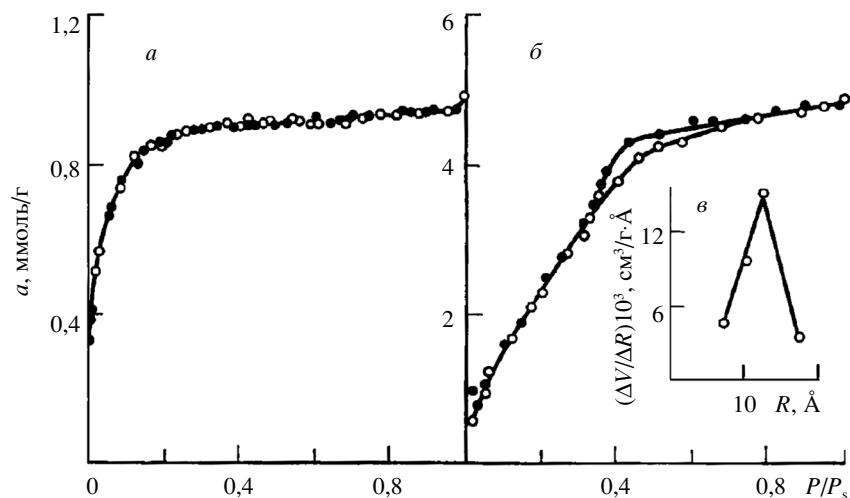


Рис. 76. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола (а) и воды (б) на образце ГДО и распределение объема пор по их эффективным радиусам (в). Черными точками обозначена десорбция

ГДО относятся к классу микропористых адсорбентов. Средний размер радиуса пор составил 8,5 Å. Эффективный радиус пор, заполняемых парами воды по механизму капиллярной конденсации, равен 11,5 Å. Таким образом, полученный золь-гель методом гидратированный диоксид олова построен из кристаллических первичных частиц размером 50–70 Å, упакованных в пористое тело. Пространство между частицами представляет собой поры. Их радиусы имеют величину менее 15 Å, что соответствует микропористым адсорбентам по классификации М.М. Дубинина.

В работах [359, 360] исследованы структура первичных частиц, а также распределение различных форм воды в ГДО с использованием ИК- и КР-спектроскопии и протонно-магнитного резонанса (ПМР).

На рис. 77 представлен ИК-спектр поглощения ГДО, который имеет большое сходство с таковым диоксида оло-

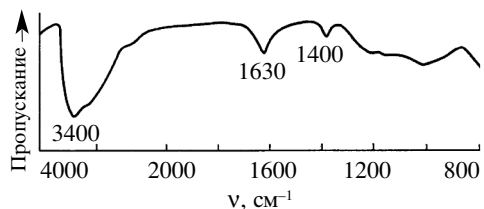
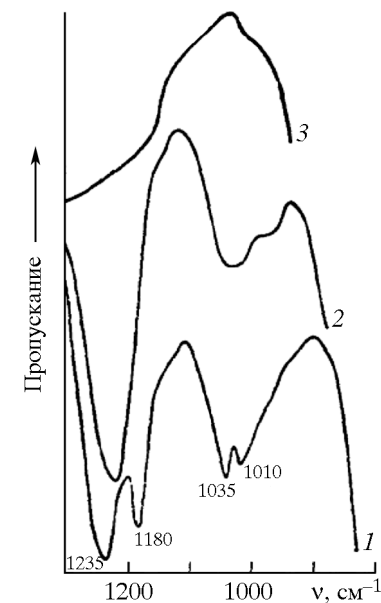


Рис. 77. ИК-спектр ГДО

Рис. 78. ИК-спектры образцов ГДО в области 800–1300 см⁻¹:

1 – исходный образец; 2 – термообработка при 400 °С и последующая гидротермальная обработка при 200 °С; 3 – термообработка при 400 °С



ва, полученного традиционным гелевым методом [220]. В спектре наблюдаются широкая полоса поглощения в области 2500–3600 см⁻¹ с максимумом при 3400 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп и молекул воды, и полоса деформационных колебаний молекул воды с максимумом при 1630 см⁻¹. Полоса поглощения с максимумом при 1400 см⁻¹ соответствует колебанию иона аммония ν₄ (F₂). Обращает на себя внимание широкая полоса поглощения сложной формы в области 900–1300 см⁻¹ слабой интенсивности [124], которая в ранее проводимых исследованиях не анализировалась. Лишь в работе [244] отмечается наличие в спектре высушенного на воздухе диоксида олова слабой полосы поглощения при 945 см⁻¹, которой нет у прокаленных оксидов, а в статье [124] указано, что в рассматриваемой области расположены полосы поглощения деформационных колебаний Sn–ОН-групп.

Участок спектра в области 800–1300 см⁻¹ представлен на рис. 78, там же даны спектры продуктов термообработки ГДО. В спектре ГДО обнаруживаются линии поглощения 1235, 1180, 1035 и 1010 см⁻¹. Термообработка образца при 400 °С вызывает полное исчезновение полос поглощения. Однако гидротермальная обработка при 200 °С прокаленного образца частично восстанавливает спектр. В нем появляются полосы поглощения 1220 и 1022 см⁻¹.

На рис. 79 представлены спектры комбинационного рассеяния света гидратированного диоксида олова, продуктов его термической обработки, а также спектры диоксида олова, прокаленного при 1300 °С, и станната натрия Na₂SnO₃·3H₂O (марки «ч.д.а.»). КР-спектр ГДО имеет широ-

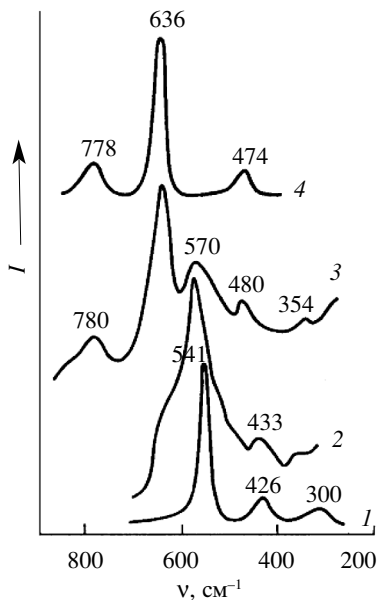


Рис. 79. Спектры КР:
1 – станнат натрия; 2 – ГДО; 3 – ГДО, термо-
обработка 400 °С; 4 – диоксид олова, термо-
обработка 1300 °С

кую интенсивную линию с максимумом при 570 см^{-1} и слабые линии $430, 480, 640\text{ см}^{-1}$. Термообработка образца при 400 °С вызывает существенное уменьшение интенсивности полосы вблизи 570 см^{-1} и значительное увеличение интенсивности линий $640, 780, 480\text{ см}^{-1}$.

Известно, что ион олова (IV) в кислородных соединениях имеет октаэдрическое окружение. Неприводимые представления для группировок

SnO_6 и $\text{Sn}(\text{OH})_6$ точечной группы симметрии O_h описываются выражением [361]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}.$$

В спектре КР активны колебания $\nu_1(A_{1g}), \nu_2(E_g)$ и $\nu_5(F_{2g})$, а в спектре ИК – $\nu_3(F_{1u})$ и $\nu_4(F_{1u})$. Наличие указанных групповых частот в спектре является надежной характеристикой присутствия данной группировки в системе. При образовании группировок типа $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$ вследствие понижения симметрии количество колебаний в ИК- и КР-спектрах возрастает. Структура касситерита SnO_2 отличается тетрагональной элементарной ячейкой (пространственной группой симметрии D_{4h}^{14} , двумя формульными единицами в ячейке). Неприводимые представления для ячейки описываются выражением [362]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + 3E_u.$$

В спектре КР активны следующие колебания: $\nu_1(A_{1g}), \nu(E_g)$ и $\nu(B_{1g})$.

В спектре КР безводного диоксида олова (см. рис. 79) обнаружены три линии с частотами $\nu_1(A_{1g}) = 640\text{ см}^{-1}$, $\nu(E_g) = 480$ и $\nu(B_{2g}) = 780\text{ см}^{-1}$, которые близки к частотам,

приведенным в работе [362]. Линия B_{1g} не обнаружена вследствие ее близости к возбуждающей линии и малой интенсивности. В соответствии с литературными данными [67], станнат натрия содержит в составе гидроксостаннатные группировки и этому соединению следует приписать формулу $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Подтверждает этот вывод спектр (см. рис. 79) станната натрия, имеющий фундаментальные частоты, отвечающие октаэдрической группировке $\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\nu_1(A_{1g}) = 541\text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E_g) = 426$ и $\nu_5(F_{2g}) = 300\text{ см}^{-1}$.

В спектре КР гидратированного диоксида олова обнаруживаются групповые частоты, характерные для оксидных и гидроксостаннатных группировок. Линии вблизи 570 и 433 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\nu_1(A_{1g})$ и $\nu_2(E_g)$ гидроксостаннатной группировки, а 640 и 480 см^{-1} – к колебаниям $\nu_1(A_{1g})$ и $\nu_2(E_g)$ оксидных группировок. Сдвиг частоты полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_{1g})$ Sn-OH гидратированного диоксида олова в сторону больших длин волн по сравнению со станнатом натрия связан с изменением ближайшего окружения гидроксостаннатной группировки. С повышением температуры интенсивность линий Sn-OH существенно уменьшается и значительно возрастает интенсивность линий диоксида олова. В ИК-спектре ГДО (см. рис. 78) линии $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, которые исчезают при прокалке образца, можно отнести к антисимметричному валентному колебанию $\nu_3(F_{1u})$ и деформационному колебанию $\nu_4(F_{1u})$ гидроксостаннатной группировки $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$. Причем частоты 1235 и 1180 см^{-1} являются следствием расщепления трижды вырожденного колебания $\nu_3(F_{1u})$, а 1035 и 1010 см^{-1} – $\nu_4(F_{1u})$. Высказанное предположение подтверждает спектр гидратированного диоксида олова, подвергнутого термообработке при 400 °С с последующей гидротермальной обработкой при 200 °С . В спектре обнаруживаются нерасщепленные полосы $\nu_3(F_{1u}) = 1220$ и $\nu_4(F_{1u}) = 1022\text{ см}^{-1}$. Расщепление линий $\nu(F_{1u})$ обусловлено понижением симметрии октаэдрической гидроксостаннатной группировки.

Спектроскопические исследования показывают, что ГДО имеет сложную структуру, содержащую оксидные и гидроксостаннатные группировки. Наличие оксидных группировок подтверждают рентгенографические данные (рис. 80). Содержание кристаллической фазы в образце составило 90% . Остальное олово присутствует в виде гидро-

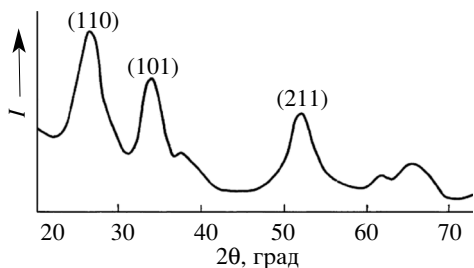
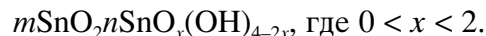


Рис. 80. Рентгенограмма ГДО

ксостаннатных группировок. С повышением температуры обработки последние превращаются в оксидные. Гидроксостаннатные

группировки вновь могут быть восстановлены гидротермальной обработкой. В соответствии с адсорбционными данными [221], гидратированный диоксид олова, полученный золь-гель методом, относится к высокодисперсным телам с микропористой структурой. Исходя из глобулярной модели пористого тела полученные данные позволяют предположить следующую структуру первичных частиц: ядро частицы состоит из оксидных группировок (кристаллического диоксида олова), которые ближе к поверхности переходят в гидроксостаннатные. Кроме того, в ГДО есть молекулярная вода. Состав первичной частицы гидратированного диоксида олова может быть изображен выражением

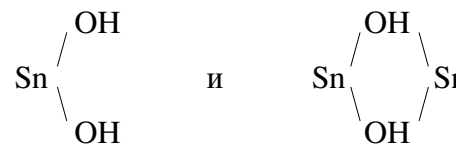


В литературе [67, 310] до настоящего времени дискутируется вопрос о химической природе так называемых оловянных кислот. Одни исследователи считают их гидратами определенного химического состава, другие рассматривают их как системы, состоящие из оксида и воды, отрицая наличие стехиометрической связи воды с оксидом. Полученные данные указывают на двойственный характер строения гидратированного диоксида олова. В материале присутствуют группировки SnO_6 и $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$, в которых имеется стехиометрическая связь воды с оксидом. Таким образом, предложенная модель ГДО объединяет две противоположные точки зрения на природу оловянных кислот и отражает взаимное превращение группировок друг в друга в зависимости от условий обработки.

Наилучшие сведения о распределении различных форм воды в гидратированном диоксиде олова дает анализ спектров ПМР [360]. Первую серию образцов ГДО получали золь-гель методом, сушили при 25 °С. Термообработку об-

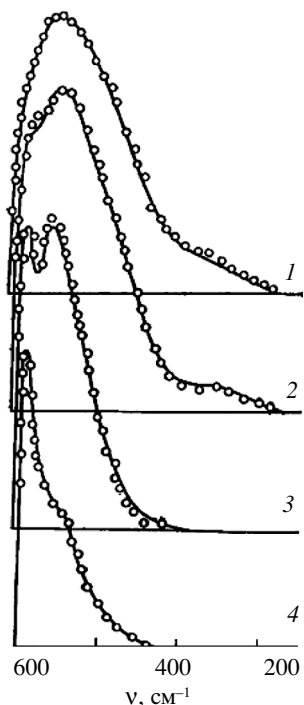
разцов проводили на воздухе в области 100...500 °С в течение 6 ч по двум методикам. По первой образцы отжигали и далее хранили на воздухе. Вторая серия образцов синтезирована термообработкой в указанной области температур с последующей откачкой под вакуумом при комнатной температуре.

Как следует из работы [360], ГДО содержит в общем случае три типа протонсодержащих группировок: молекулы воды, гидроксильные группы, что соответствует данным ИК- и КР-спектроскопии, и трехспиновые системы типа H_3O^+ . Соотношение между ними зависит от способов получения, метода обработки и температуры дегидратации образцов. Присутствие в образцах, хранившихся на воздухе, значительного количества физически сорбированной воды приводит к увеличению содержания гидроксильных групп, что связано с гидроксильрованием термообработанных образцов при выдержке в парах воды. По данным ПМР, многоводные образцы имеют от 7 до 15% протонов в виде трехспиновой конфигурации со средним расстоянием между протонами 0,168 нм. Однако эти группировки являются неустойчивыми и удаляются уже при откачке образцов под вакуумом при комнатной температуре. Для образцов, откаченных под вакуумом, трехспиновые группировки не обнаружены. Основную часть гидроксильных групп и значительную долю общего содержания воды в образцах ГДО при температурах менее 420 °С составляют гидроксильные группы с межпротонным расстоянием $R_{\text{H-H}} \approx 0,21\text{--}0,22$ нм. Такие величины $R_{\text{H-H}}$ характерны для гидроксидов, связанных с одним и тем же центральным атомом, лежащим с ним в одной плоскости, или мостиковых гидроксильных групп. Для гидратированного диоксида олова их можно представить в виде



Как первые, так и вторые парные ОН-группы представляют собой элементы октаэдрических гидроксостаннатных группировок, обнаруженных в ГДО с помощью ИК- и КР-спектров [359]. В ИК-спектрах ГДО [220, 359, 363] в обла-

ти валентных колебаний ОН-групп обнаружена полоса около 3400 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям отмеченных парных гидроксидов. С повышением температуры в области $25\dots 420\text{ }^\circ\text{C}$ количество парных гидроксидов с межпротонным расстоянием $R_{\text{H-H}} = 0,22\text{ нм}$ уменьшается более чем на порядок и в системе при $420\text{ }^\circ\text{C}$ наряду с указанными найдены парные гидроксиды с расстоянием, равным $0,24\text{ нм}$. У ГДО, отожженного при $500\text{ }^\circ\text{C}$, присутствуют только парные гидроксилы с $R_{\text{H-H}} = 0,24\text{ нм}$, т. е. с возрастанием температуры наблюдается увеличение межпротонного расстояния. Как и изолированные ОН-группы парные гидроксиды с $R_{\text{H-H}} = 0,24\text{ нм}$ составляют основу гидроксильного покрова продукта термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с данными ИК-спектров. В работе [364] отмечено, что с повышением температуры обработки ГДО в области $47\dots 500\text{ }^\circ\text{C}$ широкая полоса валентных колебаний ОН-групп $2000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ уменьшается по интенсивности и подразделяется на узкую полосу 3640 см^{-1} и более широкую с максимумом при 3200 см^{-1} , отнесенные авторами к колебаниям поверхностных изолированных

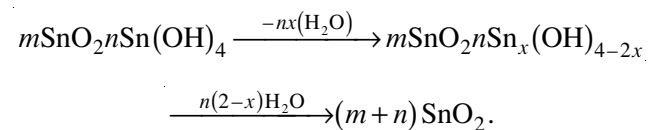


ОН-групп и колебаниям гидроксидов, связанных водородной связью, соответственно.

На рис. 81 представлены КР-спектры исходного ГДО и продуктов его термообработки. В спектре ГДО, высушенного на воздухе при $25\text{ }^\circ\text{C}$, в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса сложной формы, которая в соответствии с [359] является результатом наложения линий оксидных SnO_6 и гидроксостаннатных $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$ группировок. Наиболее интенсивные линии при 570 и 640 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu_1(A_{1g})$ гидроксостаннатных и оксидных группировок соответственно. С повышением температуры

Рис. 81. Спектры КР ГДО:
1 – исходный образец, 2 – температура отжига $250\text{ }^\circ\text{C}$,
3 – 350 , 4 – $500\text{ }^\circ\text{C}$

интенсивность линий гидроксостаннатных группировок существенно уменьшается и максимум смещается в сторону меньших длин волн, а интенсивность линий диоксида олова возрастает. У продукта термообработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$ линия в области 570 см^{-1} практически отсутствует. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами ПМР и указывают на то, что в процессе отжига при $150\dots 400\text{ }^\circ\text{C}$ гидроксостаннатные группировки превращаются в оксидные. Сдвиг линии 570 см^{-1} в сторону меньших длин волн с повышением температуры обработки указывает на увеличение длины связи Sn-OH и, следовательно, межпротонного расстояния в парных гидроксилах. В общем случае химические превращения в ГДО при термообработке могут быть представлены следующей схемой:



Естественно, приведенная схема достаточно условна. В продуктах термообработки при 400 и $500\text{ }^\circ\text{C}$ присутствуют, по-видимому, лишь поверхностные гидроксильные группы. По данным [265], удельная поверхность указанных образцов равна 62 и $20\text{ м}^2/\text{г}$. С учетом результатов исследования плотность гидроксильных групп для образца, отожженного при $420\text{ }^\circ\text{C}$, составляет $14,5\text{ мкмоль}/\text{м}^2$, для образца при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – $12\text{ мкмоль}/\text{м}^2$. Если предположить [365], что расстояние между поверхностными атомами олова такое же, как внутри микрокристалла, то на плоскостях (100) и (010) на один атом олова будет приходиться в среднем при $400\text{ }^\circ\text{C}$ $1,3$, а при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,1$ ОН-группы. Даже при достаточно высоких температурах отжига степень гидроксирования поверхности значительна, что подтверждает высокую термическую стабильность поверхностных ОН-групп.

Молекулярную воду, входящую в состав ГДО, можно разделить на два типа. Это физически сорбированная вода, наблюдаемая для всех неоткаченных образцов и являющаяся единственным типом в ГДО при температурах прокали выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Для нее характерно межпротонное расстояние $R_{\text{H-H}} = 0,156\text{ нм}$, близкое к значениям для свободной воды. Второй тип молекул воды имеет $R_{\text{H-H}} = 0,162\text{ нм}$, свойственный кристаллогидратам. Такие молекулы воды

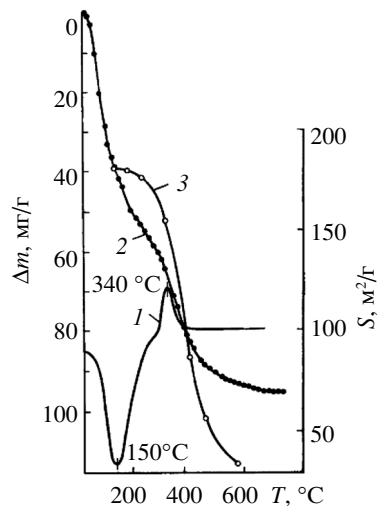


Рис. 82. Кривые ДТА и ТГА образца ГДО, синтезированного золь-гель методом:
1 – кривая ДТА, 2 – кривая ТГА, 3 – сокращение удельной поверхности в процессе ДТА

отмечаются у образцов ГДО с температурой ≤ 300 °С, т. е. в температурном интервале существования парных гидроксидов с $R_{\text{H-H}} = 0,22$ нм.

В работах [265, 360, 366] исследовано влияние температуры обработки в области 100...800 °С на параметры пористой структуры, фазовый состав, структуру первичных

частиц и распределение разных форм воды гидратированного диоксида олова. На рис. 82 представлены кривые ДТА и ТГА для исходного образца ГДО, а также показано изменение удельной поверхности образца при нагревании. На кривой ДТА наблюдаются эндотермический эффект с минимумом при 150 °С и экзотермический – с максимумом при 340 °С. Эндотермический эффект сопровождается значительной убылью массы образца, что обусловлено удалением адсорбированной воды [220]. Удельная поверхность в области эндотермического эффекта изменяется незначительно. Экзотермический эффект сопровождается как дальнейшим уменьшением массы образца, так и существенным сокращением поверхности без изменения фазового состава. Температура экзотермического эффекта зависит от условий приготовления исходного образца, в частности от продолжительности сушки. Исходя из изложенного, а также учитывая кристаллическое строение первичных частиц, экзотермический эффект можно объяснить оксидационно-химическими процессами и сокращением удельной поверхности. На рис. 83 изображены участки рентгенограмм продуктов термообработки. Исходный образец имеет кристаллическую структуру касситеритной модификации SnO_2 [221]. С повышением температуры обработки в рассматриваемом интервале фазовый состав образцов не изменяется, увеличиваются размеры

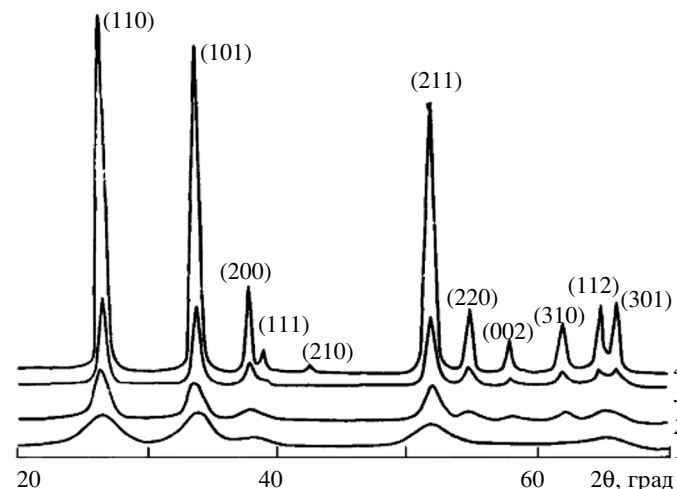


Рис. 83. Участок рентгенограмм образцов ГДО, обработанных на воздухе при температурах, °С:
1 – 100, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 700

кристаллитов, о чем свидетельствует уменьшение полуширины рентгеновских линий.

На рис. 84 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на продуктах термообработки ГДО. Изотермы адсорбции образцов, прокаленных при 100...300 °С, имеют вид, характерный для микропористых адсорбентов. С увеличением температуры, аналогично данным [202], на изотермах появляется область капиллярной конденсации. Рассчитанные по адсорбционным данным параметры пористой структуры образцов приведены в табл. 34. Продукты термообработки при 100...300 °С являются микропористыми, но обладают меньшими размерами микропор по сравнению с продуктами обработки в аналогичных условиях для ГДО, синтезированного гелевым методом. Об этом свидетельствуют, в частности, меньшие значения константы «В» уравнения Дубинина–Радушкевича. Продукты термообработки при 400...700 °С – переходно-пористые. Перераспределение микропористой структуры в переходно-пористую наблюдается при 300...400 °С. С повышением температуры с 400 до 700 °С имеют место сокращение поверхности и увеличение размера пор.

Характерной особенностью термического поведения гидратированного диоксида олова является увеличение удель-

Влияние температуры обработки на параметры пористой структуры ГДО

T, °C	S _{N₂}	S _n	V _s	V _n	V _{мп}	B·10 ⁶	R _{эф}	D
	м ² /г		см ³ /г				Å	
100	200	—	0,086	—	0,086	1,3	—	52
200	181	—	0,086	—	0,086	1,5	—	57
300	133	—	0,086	—	0,084	3,4	—	78
400	62	60	0,092	0,092	—	—	16	166
500	20	18	0,095	0,950	—	—	78	487
600	11	11	0,096	0,096	—	—	160	637
700	9	9	0,093	0,093	—	—	165	650

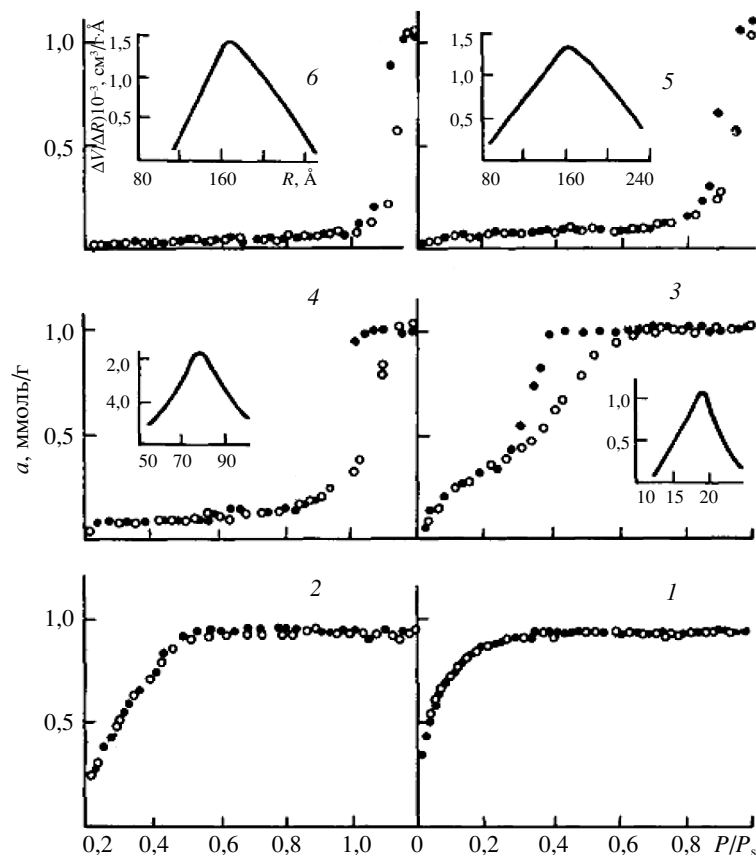


Рис. 84. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО, обработанных на воздухе при температуре, °C:
1 – 200, 2 – 300, 3 – 400, 4 – 500, 5 – 600, 6 – 700

ного объема пор в области температур 200...400 °C [265]. Учитывая, что объем гранул при отжиге не увеличивается, а даже наблюдается незначительная усадка (рис. 85, б), возрастание объема пор при термообработке можно объяснить наличием в исходной структуре ГДО микропор малого размера, куда не могут проникать молекулы сорбата (бензола) [366]. С повышением температуры обработки микропоры увеличиваются в размерах и становятся доступными для молекул сорбата. Одновременно с изменением параметров пористой структуры в области 300...500 °C (рис. 85, а) увеличиваются механическая прочность и усадка гранул,

достигающая 5% по отношению к исходному размеру. При дальнейшем возрастании температуры размеры гранул ксерогеля и их механическая прочность существенно не изменяются. Повышение механической прочности гранул можно объяснить упрочнением контактов между первичными частицами. Изменение параметров пористой структуры при термообработке обусловлено исчезновением микропор и увеличением размеров первичных частиц (микрочастиц), что подтверждают адсорбционные и электронно-микроскопические данные (см. рис. 85). Таким образом, с повышением температуры обработки, особенно в интервале 200...500 °C, изменяются макросвойства ГДО: параметры пористой структуры, размеры первичных частиц и гранул, их механическая прочность.

Структуру первичных частиц исследовали методами рентгенографического анализа и КР-спектроскопии [366]. Зависимость параметров элементарной ячейки ГДО от температуры обработки представлена на рис. 86, а. Параметры элементарной ячейки определяли по линиям (101) и (321) с точностью: $\Delta a = \pm 1 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c = 4,7 \cdot 10^{-3}$ нм. Из приведенных данных следует, что при термообработке ГДО в пределах точности измерений параметры элементарной ячейки практически не изменяются и полученные значения близки к параметрам касситерита [367], т. е. кристаллическая решетка, составляющая ядро первичной частицы ГДО, весьма стабильна и не склонна к изменению при термообработке.

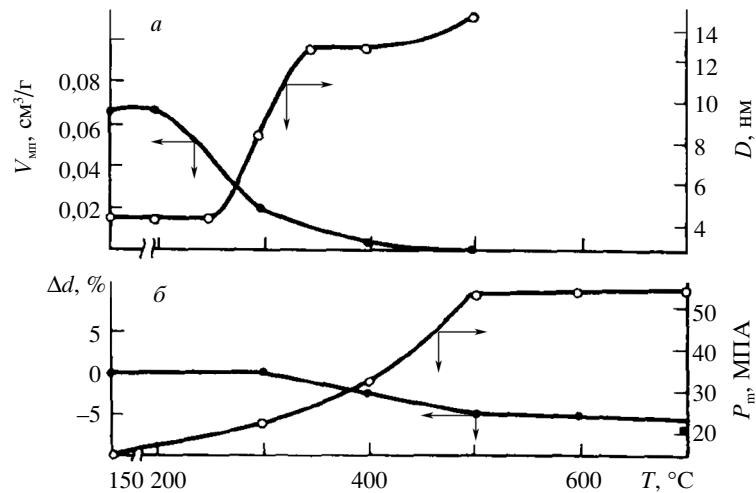


Рис. 85. Зависимости объема микропор ($V_{\text{мн}}$) и размеров первичных частиц (D) (а), размеров (d) и механической прочности ($P_{\text{м}}$) гранул ГДО (б) от температуры обработки

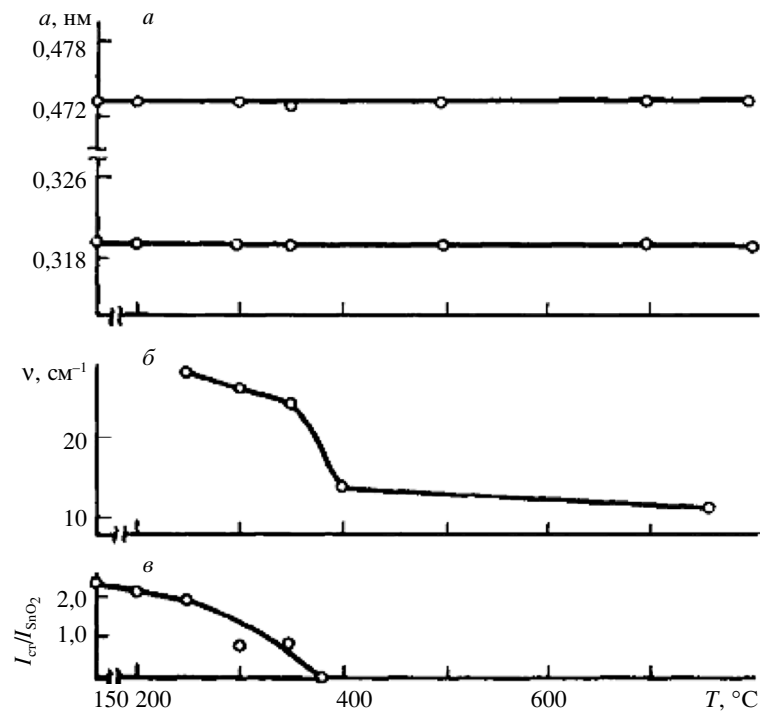
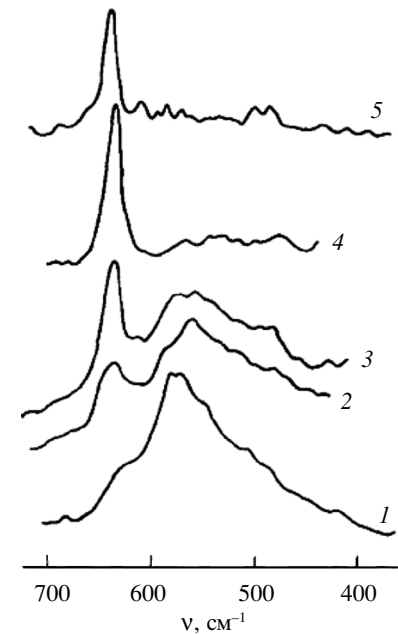


Рис. 86. Зависимости параметров элементарной ячейки (а), полуширины линии $\nu(A_{1g})_{\text{SnO}_2}$ (б) и относительной интенсивности линий спектров комбинационного рассеяния (в) образцов ГДО от температуры обработки

Рис. 87. Спектры комбинационного рассеяния образцов ГДО после обработки, $^{\circ}\text{C}$:
1 – 150, 2 – 250, 3 – 350, 4 – 500, 5 – 800



На рис. 87 представлены КР-спектры образцов ГДО, обработанных при разных температурах. За изменением структуры первичных частиц удобнее всего наблюдать по наиболее интенсивным линиям спектра в области 634 и 570 см^{-1} , отнесенных ранее [359] к полностью симметричным валентным колебаниям $\nu(A_{1g})$ октаэдрической группировки SnO_6 оксида и валентному колебанию октаэдрической гидроксостаннатной группировки $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$ соответственно. По КР-спектрам определяли параметры указанных линий: частоту, полуширину и относительную интенсивность ($I_{\text{ct}}/I_{\text{SnO}_2}$, где I_{ct} – интенсивность пиков линии группировок $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$, I_{SnO_2} – интенсивность пиков линии $\nu_1(A_{1g})_{\text{SnO}_2}$). При термообработке изменяются как сами спектры (рис. 87), так и параметры линий КР (табл. 35). В области температур 200...400 $^{\circ}\text{C}$ линии группировки $\text{SnO}_x(\text{OH})_{6-x}$ уширяются и сдвигаются в сторону меньших частот. Одновременно снижается относительная интенсивность линии гидроксостаннатных группировок $I_{\text{ct}}/I_{\text{SnO}_2}$, до полного исчезновения при 400 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 86, в). Полученные данные указывают на превращение при отжиге гидроксостаннатных группировок в оксидные.

С повышением температуры также изменяются параметры линии $\nu_1(A_{1g})_{\text{SnO}_2}$. При увеличении температуры от 150 до 250 $^{\circ}\text{C}$ указанная линия сдвигается от 626 до 633,5 см^{-1} , при 350 $^{\circ}\text{C}$ частота линии уменьшается до 631 см^{-1} , при 400 $^{\circ}\text{C}$ вновь возрастает до 634 см^{-1} . Из работ [368, 369] по изучению размерных эффектов в спектрах КР ультрадисперсных частиц кремния известно, что на изменение параметров линий КР в зависимости от размеров оказывают влияние нарушение правил отбора для волнового вектора

Таблица 35

Параметры образцов ГДО и линий комбинационного рассеяния

T, °C	ν_{SnO_2}	$\nu_{\text{ст}}$	$I_{\text{ст}}/I_{\text{SnO}_2}$
	см ⁻¹		
150	626	570 (66)	2,325
200	627	570 (75)	2,127
250	633,5 (28)*	557 (90)	1,886
300	633,5 (26)	558 (100)	0,769
350	631 (23,5)	556(100)	0,833
400	634 (14)	—	—
800	634 (10,5)	—	—

*В скобках указана полуширина линии, см⁻¹.

$k = 0$ и внутренние напряжения. Нарушение правила для вектора $k = 0$ в соответствии с фоновой дисперсной кривой для SnO_2 [370] приводит к уменьшению частоты, а возрастание внутренних напряжений – к ее увеличению. С учетом этого сложный характер изменения частоты $\nu(A_{1g})$ в области температур 250...400 °C можно отнести к размерным нарушениям правил отбора для волнового вектора $k = 0$, повышению внутренних напряжений, связанных с превращениями гидроксостаннатных группировок в оксидные, а также к отжигу внутренних напряжений.

Весьма чувствительной к размерам микрокристаллов является полуширина линий КР. Для идеального микрокристалла ее изменение в зависимости от размеров полностью описывается нарушением правила отбора для волнового вектора $k = 0$. Полуширина линии $\nu(A_{1g})$ в диапазоне 250...350 °C сокращается от 28 до 23,5 см⁻¹, что соответствует монотонному увеличению размеров микрокристаллов в этой области температур (см. рис. 86, б). Однако при 350...400 °C полуширина линии резко уменьшается до 14 см⁻¹, в то время как размер микрокристаллов практически не изменяется. Для реального микрокристалла трансляционная симметрия определяется не только его границами, но и точечными дефектами, что должно привести к расширению линии.

Известно [371], что концентрация дефектов на реальных поверхностях возрастает с уменьшением размера кристаллитов. В соответствии с моделью строения гидратированного диоксида олова [359] первичная частица состоит из

кристаллического оксидного ядра и поверхностного слоя гидроксида. Можно предположить, что гидроксостаннатные группировки, превращаясь в оксидные, образуют слои SnO_2 дефектной структуры из-за малой диффузионной подвижности ионов в области низких температур. Указанные процессы протекают и при синтезе ГДО, особенно на стадии сушки гель-сфер, так как структура на этой стадии формируется под действием значительных механических напряжений, обусловленных капиллярными сжимающими силами [319]. Об этом свидетельствует тот факт, что содержание кристаллического SnO_2 в коллоидных частицах на конечной стадии приготовления золя составляет 60% [310], а в ксерогеле, обработанном при 150 °C, содержание диоксида олова достигает 90 ± 5 [359]. Рассмотренные данные, а также характер изменения полуширины линии $\nu(A_{1g})$ при отжиге являются доказательством существования дефектной области SnO_2 между кристаллическим ядром первичной частицы и гидроксостаннатными поверхностными группировками. В области температур 350...400 °C перестройки в структуре дефектного SnO_2 приводят к резкому сужению линии $\nu(A_{1g})$.

Таким образом, исходя из модели радиальной неоднородности строения первичных частиц [359], можно сделать вывод, что при отжиге происходит превращение гидроксостаннатных группировок поверхностного слоя в оксидные группировки дефектной переходной области. В свою очередь дефектная область переходит в кристаллическую структуру SnO_2 . Превращение в структуре первичных частиц, а также внутренние напряжения обуславливают изменение макросвойств ГДО.

При термообработке ГДО наблюдается дегидратация без изменения фазового состава материала, обусловленная удалением воды при оксоляционно-химических процессах; удалением воды за счет дегидроксилирования поверхности; удалением сорбированной воды, связанной с поверхностью разными видами связей. Дегидратация материала практически заканчивается к 500 °C, однако небольшое количество связанной воды сохраняется в материале при более высокой температуре. Одновременно с дегидратацией сокращается удельная поверхность и увеличиваются размеры пор, что характерно для термического поведения оксидных высокодисперсных тел. Изменение параметров пористой

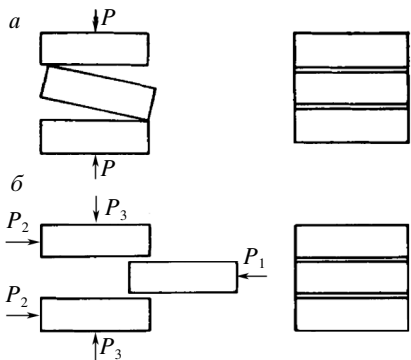


Рис. 88. Модель строения участка сорбента до и после «кристаллизационной» агрегации.
а – с усадкой участка гранулы, б – без нее

структуры обусловлено увеличением размеров первичных частиц, что подтверждают рентгенографические (рис. 83) и адсорбционные данные (см. табл. 34).

Сокращение удельной поверхности при нагревании протекает с достаточно большой скоростью, что хорошо видно из рис. 82. В работах [215, 245, 372] предполагается, что в области низких температур, существенно меньших температуры начала спекания, укрупнение кристаллических первичных частиц происходит преимущественно по механизму «кристаллизационной» агрегации. Последняя представляет собой бездиффузионный процесс уменьшения поверхности вследствие агрегации кристаллических частиц друг с другом по смежным плоскостям. Этот процесс характерен для высокодисперсных тел, находящихся в сложном напряженном состоянии, способных к окислительно-химическим превращениям и состоящих из кристаллических частиц малого размера.

На рис. 88 показаны возможные модели протекания «кристаллизационной» агрегации. По схеме а она сопровождается усадкой участка гранулы материала, по схеме б – протекает без усадки. Перемещение кристаллических частиц относительно друг друга происходит под действием механических напряжений. В рассматриваемой системе такими механическими напряжениями являются остаточные напряжения после сушки геля, которые могут быть значительными, так как при сушке под действием капиллярных сил формируется микропористая структура материала; напряжения, возникающие вследствие окислительных химических процессов и фазовых превращений, термически активируемые напряжения и т. д. С увеличением температуры обработки возрастает роль диффузионных процессов, прежде всего поверхностной диффузии [262], в переносе массы вещества в системе. По данным [199], заметное спекание диоксида олова наблюдается выше 1000 °С.

6.7. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

Пористая структура сорбента формируется на стадии сушки гель-сфер. Условия получения золя и геля оказывают большое влияние на структуру ксерогеля. Оно выражается в изменении характеристик гель-сфер: формы и размеров первичных частиц, плотности их упаковки, механической прочности контактов между ними. Изменением параметров синтеза золя, гелирования и обработки гель-сфер были синтезированы девять образцов гидратированного диоксида олова, условия получения которых приведены в табл. 36. Образцы 1–7 получены из золя с параметрами: концентрация олова 1,0 моль/л, атомное отношение Cl/Sn = 0,6, который в свою очередь приготовлен электролизом раствора 1,0 моль/л SnCl₄. Образцы 8, 9 получены из золя с аналогичными параметрами, но раствор SnCl₄ перед электролизом

Таблица 36

Условия получения образцов ГДО

Номер образца	Условия гелирования	Условия обработки и отмывки геля и гель-сфер
1	Капельное диспергирование золя в раствор аммиака	Раствор аммиака, вода
2	Осаждение геля 2%-м раствором аммиака до pH = 7,5	Вода
3	Капельное диспергирование золя в воду при 100 °С	Раствор аммиака, вода
4	Капельное диспергирование золя в раствор аммиака + 0,1 м/л NH ₄ NO ₃	Раствор 0,1 м/л NH ₄ NO ₃
5	Капельное диспергирование золя в раствор аммиака	Вода, этиловый спирт
6	То же	Выдержка гель-сфер в течение 3 ч при 80 °С, отмывка водой
7	—”—	Раствор аммиака, вода
8	—”—	Прогрев гель-сфер в паре при 100 °С 15 ч, отмывка водой
9	—”—	Раствор аммиака, вода

Таблица 37

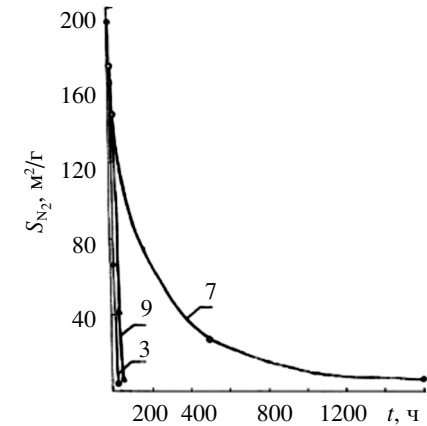
Параметры пористой структуры образцов

Номер образца	S_{N_2} , м ² /г	V_S	$V_{мп}$	$V_{п}$	$R_{эф}$, нм	$B \cdot 10^6$
1	200	0,085	0,085	—	—	0,73
2	208	0,103	0,085	0,018	1,3	—
3	185	0,064	0,064	—	—	1,10
4	222	0,094	0,094	—	—	0,84
5	206	0,185	0,087	0,098	1,4	—
6	220	0,100	0,100	—	—	—
7	170	0,075	0,075	—	—	—
8	214	0,106	0,106	—	—	—
9	162	0,066	0,066	—	—	—

выдержан при комнатной температуре в течение 3 мес. Замену воды на органическую интермицеллярную жидкость (образец 5) осуществляли путем трехкратной обработки этиловым спиртом с последующей декантацией раствора. Образцы 1–8 после отмывки были высушены до постоянной массы при 100 °С. Образец 9 сушили вначале при комнатной температуре двое суток, а затем при 100 °С.

В табл. 37 приведены параметры пористой структуры образцов, рассчитанные по изотермам адсорбции паров бензола и низкотемпературной адсорбции паров азота. Образцы 1, 3, 7 и 9 являются микропористыми и обладают самыми низкими из всех объемами пор. Предварительная термообработка геле-сфер (образцы 6, 8) приводит к увеличению объема пор ксерогеля, что связано с повышением прочности контактов между первичными частицами. Наибольший объем пор имеет образец 5, полученный замещением интермицеллярной воды на этиловый спирт, имеющий меньшее поверхностное натяжение по сравнению с водой. Для исследования гидротермальной устойчивости образцы после сушки дополнительно отмывали сначала 2%-м раствором аммиака, а затем водой для удаления Cl⁻-ионов. Остаточное содержание Cl⁻-ионов в образцах не превышало 0,06 мг/г. Гидротермальную обработку проводили в статических условиях при 350 °С. При испытаниях контролировали удельную поверхность образцов.

Рис. 89. Зависимость изменения удельной поверхности образцов ГДО от времени гидротермальной обработки.
Номера кривых соответствуют номерам образцов



На рис. 89 представлены зависимости изменения удельной поверхности образцов 3, 7 и 9 с малыми величинами объема пор от времени гидротермальной обработки. Удельная поверхность образцов 3 и 9 в течение 24–48 ч резко сокращается со 160–180 до 10–15 м²/г, и материалы практически разрушаются. Наблюдаются измельчение гранул и существенное уменьшение механической прочности. Для образца 7, обладающего большим объемом пор по сравнению с таковыми образцов 3 и 9, разрушение наступает после 1000 часов обработки. Полученные данные указывают на низкую гидротермальную устойчивость сорбентов, имеющих малые величины объема пор.

На рис. 90 показано изменение удельной поверхности образцов, обладающих более высокими значениями объема пор, в зависимости от времени гидротермальной обработки. Оно носит двухстадийный характер. На первой стадии в течение первых 24–48 часов наблюдается резкое сокращение удельной поверхности всех образцов с 200–220 до 100–120 м²/г. На второй стадии удельная поверхность во времени изменяется незначительно, т. е. сорбент переходит в метастабильное состояние. Наименьшей гидротермальной устойчивостью из представленных на рис. 90 материалов обладает образец 1, имеющий объем пор $V_S = 0,085$ см³/г. Удельная поверхность его уменьшается до 30 м²/г после 3800 часов обработки. Остальные образцы показывают приблизительно одинаково высокую гидротермальную устойчивость, лишь после 4000 часов испытаний выявляются преимущества в гидротермальной устойчивости образца 8.

Из приведенных на рис. 89, 90 данных прослеживается очевидная корреляция между величиной пористости (V_S) и

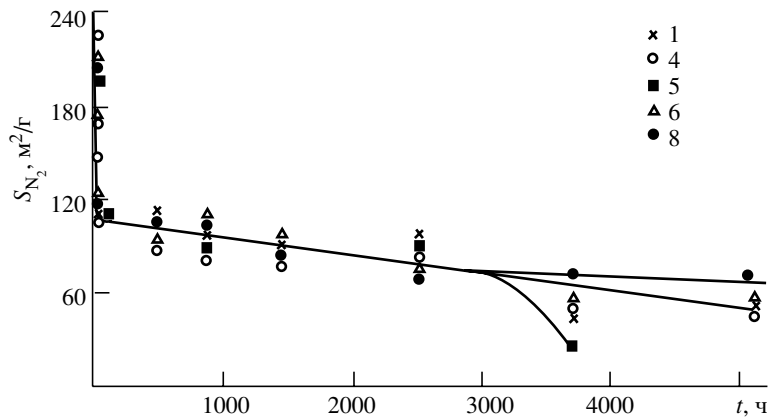


Рис. 90. Изменение удельной поверхности образцов ГДО в зависимости от времени гидротермальной обработки. Пояснения см. в тексте

гидротермальной устойчивостью. Образцы ГДО с объемом пор $0,064\text{--}0,075\text{ см}^3/\text{г}$ неустойчивы в воде высоких параметров. Образец ГДО с $V_s = 0,085\text{ см}^3/\text{г}$ имеет недостаточную гидротермальную устойчивость. Высокой устойчивостью обладают образцы с $V_s \approx 0,1\text{ см}^3/\text{г}$. Увеличение пористости до $0,185\text{ см}^3/\text{г}$ (образец 5) не приводит к заметному возрастанию рассматриваемого показателя. Насколько велико влияние параметров пористой структуры на гидротермальную устойчивость, удобнее всего проследить на примере образцов 8 и 9. Их получали из одного и того же золя путем капельного диспергирования золя в раствор аммиака. В отличие от образца 9 гель-сферы образца 8 перед отмывкой были выдержаны в паре при 100 °C в течение 15 ч. В остальном все другие операции синтеза идентичны. В результате получены образцы с объемом пор $0,066$ (9) и $0,106\text{ см}^3/\text{г}$ (8), которые радикально различаются поведением в гидротермальных условиях. Образец 9 с объемом пор $V_s = 0,066\text{ см}^3/\text{г}$ является гидротермально не устойчивым, материал разрушается после 50 часов гидротермальной обработки при 350 °C (см. рис. 89), а образец 8 с $V_s = 0,106\text{ см}^3/\text{г}$ обладает достаточно высокой гидротермальной устойчивостью (см. рис. 90).

Значительное влияние параметров пористой структуры на гидротермальную устойчивость сорбента может быть объяснено из рассмотрения механизма возникновения по-

ристой структуры адсорбента при сушке геля [319]. Пористая структура адсорбента при сушке геля формируется под действием капиллярных сил, величина которых определяется кривизной поверхности раздела вода–пар в порах. Для сферического мениска радиуса R величина капиллярных сил описывается выражением (23). При сушке гель-сфер ГДО оформляется микропористая структура с величинами радиуса пор $0,8\text{--}1,2\text{ нм}$. В соответствии с формулой (23) к концу сушки гранулы ГДО подвергаются сжатию под действием значительной силы, равной для $R = 1,0\text{ нм}$ около $1500\text{ кг}/\text{см}^2$. Естественно, в материале после завершения сушки остаются значительные остаточные механические напряжения, воздействующие на гидротермальную устойчивость. Резкое сокращение удельной поверхности образцов на первой стадии гидротермальной обработки (см. рис. 90), можно предположить, связано с протеканием оксольационно-химических процессов и релаксацией остаточных механических напряжений.

Низкую гидротермальную устойчивость образцов с малыми величинами объема пор можно объяснить тем, что с сокращением V_s для ГДО с $0,1$ до $0,06\text{ см}^3/\text{г}$ существенно уменьшается радиус пор и соответственно увеличиваются остаточные механические напряжения в образцах. Значительные остаточные напряжения способствуют снижению гидротермальной устойчивости ГДО.

6.8. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА

В главе 2 рассмотрена модель строения гидратированного диоксида олова, согласно которой ядро первичной частицы состоит из диоксида олова касситеритной модификации, а поверхностный слой образован гидроксидом олова. Определение наличия в составе ГДО гидроксида олова с применением современных методов имеет большое значение для понимания термического и гидротермального поведения материала. Термическая устойчивость ГДО во многом зависит от толщины гидратного слоя. Это связано с тем, что при термообработке в гидроксидном слое протекают химические превращения гидроксида в оксид, приводящие к возникновению механических напряжений и уско-

рению переноса твердой фазы вещества в материале. В гидротермальных условиях отмеченные процессы осложнены эффектом Ребиндера. В этой связи от предварительного термического отжига материала на воздухе можно ожидать значительного влияния на гидротермальную устойчивость. В главе 2 отмечено, что предварительная термообработка при 350...400 °С аморфного ГДО, полученного гелевым методом, существенно увеличивает его гидротермальную устойчивость.

Влияние температуры отжига на гидротермальную устойчивость ГДО исследовано на образце 9 (см. табл. 36, 37), который обладал недостаточной устойчивостью в воде при 350 °С. Предварительно рассмотрено воздействие температуры отжига образца в области 150...700 °С на его механическую прочность, размер гранул и параметры пористой структуры. Термообработку образцов проводили на воздухе ступенчато, с прокалкой при каждой температуре до постоянного размера гранул (время прокалики на каждой ступени составляло 24–48 ч). На рис. 91 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на продуктах термообработки ГДО. Изотермы адсорбции на образцах, прокаленных при 150...200 °С, имеют вид, характерный для микропористых адсорбентов. С увеличением температуры обработки уменьшается адсорбция в области малых относительных давлений, увеличивается доля объема пор, заполняемых в результате капиллярной конденсации, гистерезисная петля сдвигается в область больших P/P_s .

Рассчитанные по адсорбционным данным параметры пористой структуры образцов приведены в табл. 38. Продукты, полученные при 150...200 °С, представляют собой микропористые адсорбенты, при 300...400 °С – смешанные структуры, в которых наряду с микропорами присутствуют поры переходных размеров. С увеличением температуры обработки от 300 до 500 °С объем пор перераспределяется из микропористой структуры в переходно-пористую с одновременным уменьшением удельной поверхности.

Продукты, прокаленные при 300...500 °С, являются типичными представителями переходно-пористых сорбентов. Следует отметить, что в области температур 200...400 °С происходит достаточно существенное увеличение объема пор с 0,066 до 0,081 см³/г. Полученные данные можно объяснить недоступностью части пор образца, отожженного

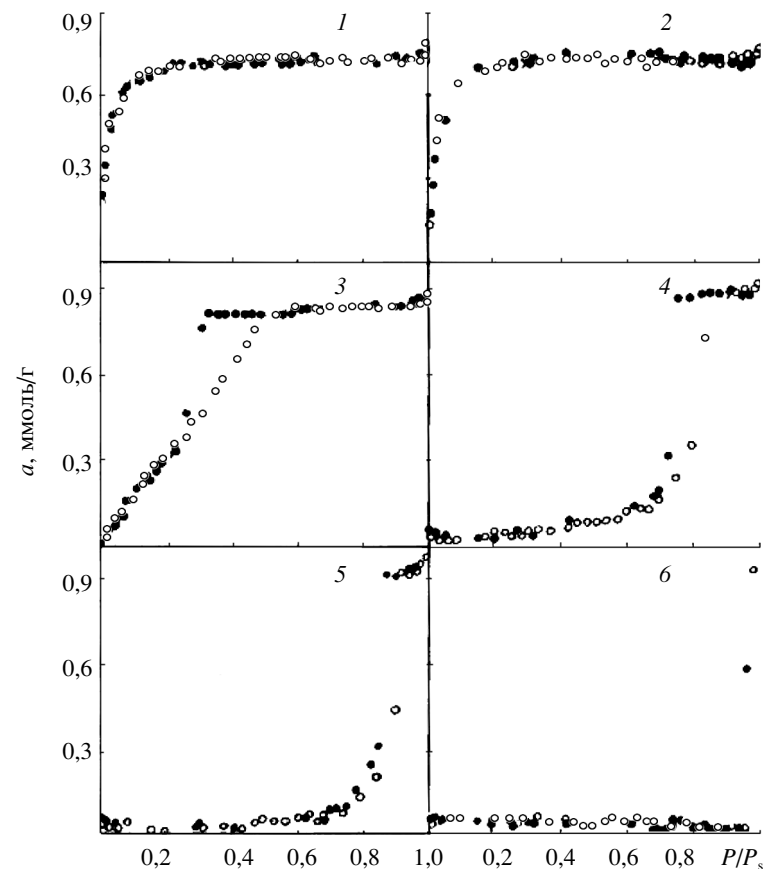


Рис. 91. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах ГДО, обработанных на воздухе при температурах, °С:
1 – 150, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500, 6 – 700

при 200 °С, молекулам сорбата (бензола). С повышением температуры отжига размер микропор возрастает и они становятся доступными для измерения.

С увеличением температуры прокалики до 400 °С механическая прочность гранул монотонно возрастает и с дальнейшим повышением температуры несколько снижается (рис. 92). Уменьшение размеров гранул при прокалке до 1000 °С не превышает 8,5% по отношению исходному размеру гранул, причем примерно на 70% линейные размеры гранул сокращаются при прокалке до 400 °С (см. рис. 92, 2). Увеличение механической прочности и усадка гранул

Таблица 38

Влияние температуры обработки на параметры пористой структуры ГДО

T, °C	S_{N_2}	S_n	V_s	V_n	$V_{мн}$	$R_{эфр, НМ}$
	м ³ /г		см ³ /г			
150	162	—	0,066	—	0,066	1,6 6,7 14,0
200	150	—	0,066	—	0,066	
300	79	67	0,076	0,057	0,019	
400	46	22	0,081	0,072	0,0095	
500	37	14	0,084	0,079	0,005	
700	5	—	—	—	—	

при термообработке объясняются повышением истинной плотности твердой фазы при превращении гидроксида в оксид и отжигом остаточных механических напряжений в материале.

Исследована гидротермальная устойчивость при температуре 350 °C в статических условиях образцов, отожженных при 150...400 °C. В качестве контролируемых параметров выбраны удельная поверхность и механическая прочность.

На рис. 93 представлены зависимости изменения удельной поверхности образцов от времени гидротермальной обработки при 350 °C. Из рисунка видно, что гидротермальная устойчивость образцов существенным образом зависит от температуры отжига. Для образца, отожженного при 150 °C, наблюдается резкое сокращение удельной поверхности в зависимости от времени обработки. После 500 часов испытаний она уменьшилась до 11 м²/г, материал приобрел белый цвет и измельчился. Большой гидротермальной устойчивостью обладал образец, отожженный при 200 °C. После 3000 ча-

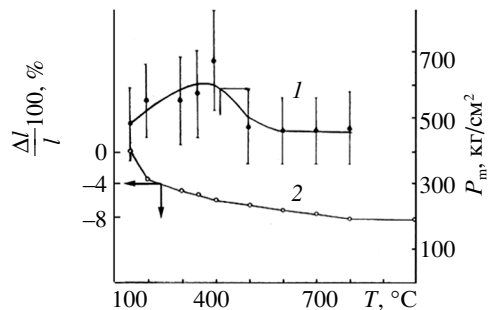


Рис. 92. Изменение механической прочности P_m (1) и линейных размеров гранул (2) ГДО (образец 9) при термообработке на воздухе

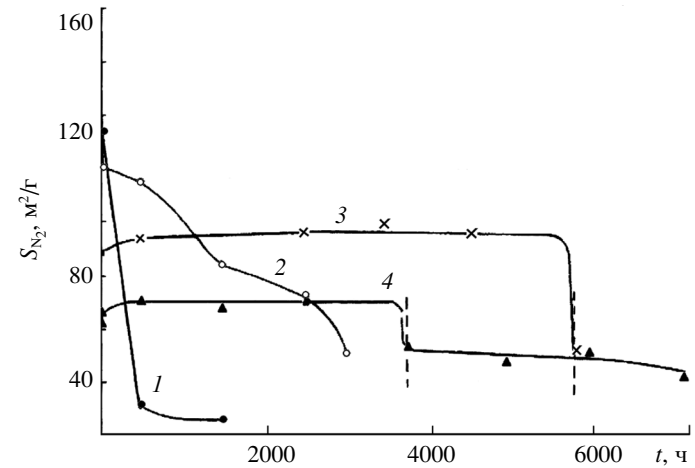


Рис. 93. Изменение удельной поверхности образцов ГДО в гидротермальных условиях при 350 °C: Температура отжига, °C: 1 – 150, 2 – 200, 3 – 350, 4 – 400

сов испытаний его удельная поверхность составила 30 м²/г. Однако скорость сокращения удельной поверхности сорбента осталась достаточно большой.

Гораздо более высокой гидротермальной устойчивостью обладают образцы, прокаленные при температурах 350 и 400 °C. У этих образцов в течение длительного времени испытаний удельная поверхность практически не изменяется. Небольшое увеличение S_{N_2} в первоначальный период гидротермальной обработки обусловлено, по-видимому, дроблением напряженных частиц под действием расклинивающего давления тонкой адсорбционной пленки (эффекта Ребиндера).

Резкое сокращение удельной поверхности после 3700 ч (отжиг 400 °C) и 5700 ч (отжиг 350 °C) связано с тем, что произошел перегрев образцов по техническим причинам до ≈500 °C в течение 24 ч. Повышение температуры до 500 °C не повлекло за собой заметного разрушения гранул, хотя поверхность и механическая прочность образцов уменьшились.

Обнаруженный значительный эффект повышения гидротермальной устойчивости образцов с малыми величинами V_s при отжиге на воздухе обусловлен, с одной стороны, релаксацией остаточных механических напряжений в мате-

риале, с другой – завершением превращения гидроксида в оксид в поверхностном слое первичных частиц.

Полученные данные показывают, что при использовании ГДО для очистки неохлажденного теплоносителя первого контура необходима его предварительная термическая обработка. Оптимальной температурой отжига можно считать 350...400 °С. Повышение температуры нерационально, так как это приводит к уменьшению удельной поверхности (см. табл. 38) и, следовательно, сорбционной способности материала.

Гидротермальная устойчивость сорбента марки «Термоксид-23». На основании результатов исследований выбран оптимальный состав термостойкого сорбента на основе диоксидов олова и циркония. С точки зрения устойчивости материала в воде высоких параметров, а также технологии получения оптимальной является добавка к диоксиду олова 5 мол.% ZrO_2 . Введение диоксида циркония стабилизирует золь ГДО, а также гель-сферы, позволяя проводить многократную водную отмывку без пептизации. Поэтому технологически введение диоксида циркония в состав сорбента необходимо. Этому сорбенту присвоен товарный знак «Термоксид-23».

Гидротермальную устойчивость сорбента марки «Термоксид-23» исследовали на образце, полученном диспергированием золя диоксида олова с добавкой 5 мол.% ZrO_2 (отношение $Cl/Sn = 0,67$) в раствор аммиака NH_4OH . Гранулы гидрогеля прогревали в маточном растворе при 95 °С в течение 5 ч, отмывали водой и сушили при 150 °С. После сушки гранулы вновь отмывали водой. Остаточное содержание хлора в образце составляло 30 мкг/г. Термообработку проводили на воздухе ступенчато с прокалкой при каждой температуре до постоянного размера гранул.

На рис. 94 представлена зависимость изменения механической прочности и линейных размеров гранул от температуры отжига. С увеличением последней до 400 °С механическая прочность гранул монотонно возрастает и с дальнейшим повышением температуры незначительно снижается. Уменьшение линейных размеров гранул при прокалке до 1000 °С не превышает 7% по отношению к исходному размеру, причем до 60% сокращение размеров происходит до 400 °С.

На рис. 95 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах сорбента марки «Тер-

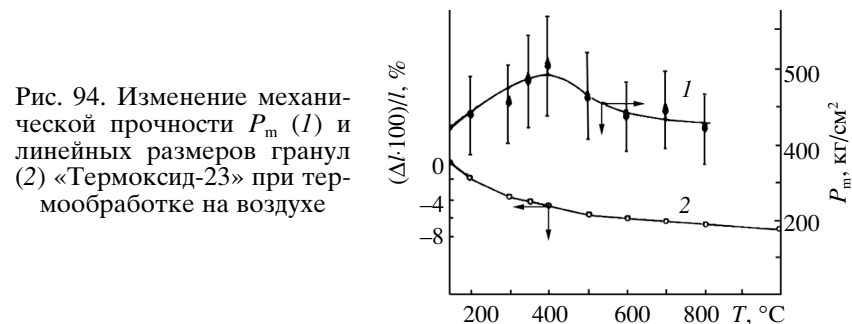


Рис. 94. Изменение механической прочности P_m (1) и линейных размеров гранул (2) «Термоксид-23» при термообработке на воздухе

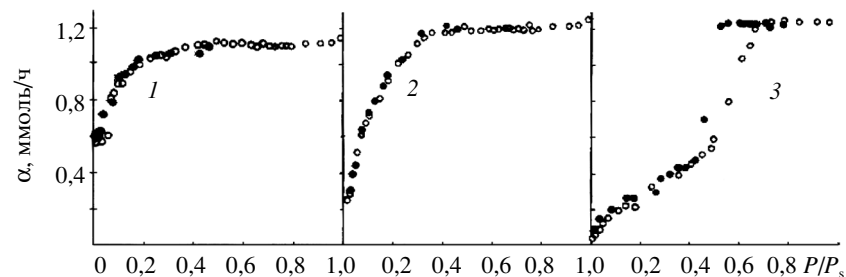


Рис. 95. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах «Термоксид-23», обработанных на воздухе при температуре, °С: 1 – 150, 2 – 300, 3 – 400

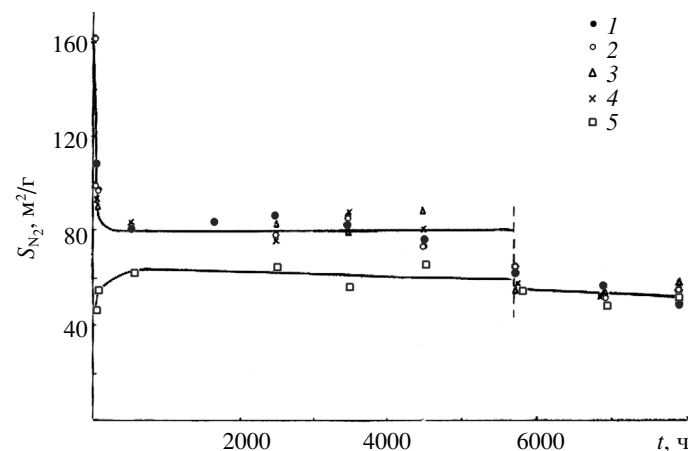


Рис. 96. Изменение удельной поверхности образцов «Термоксид-23» в гидротермальных условиях при 350 °С: Температура отжига, °С: 1 – 150, 2 – 200; 3 – 300, 4 – 350, 5 – 400. Остальные пояснения см. в тексте

Таблица 39

Параметры пористой структуры сорбента марки «Термоксид-23»

T, °C	S _{N₂}	S _n	V _S	V _n	V _{мп}	W ₀	B·10 ⁶	R _{эф} , нм
	м ² /г		см ³ /г					
150	204	–	0,100	–	–	0,100	1,344	–
300	104	–	0,104	–	–	0,104	2,576	–
400	83	51	0,114	0,032	0,082	–	–	2,8

моксид-23», прокаленных при разных температурах в течение 6 ч. Изотермы адсорбции на образцах, прокаленных при 100...300 °C, имеют вид, характерный для микропористых адсорбентов. С увеличением температуры обработки уменьшается адсорбция в области малых относительных давлений. Рассчитанные по адсорбционным данным параметры пористой структуры образцов приведены в табл. 39. Введение ZrO₂ в состав диоксида олова приводит к возрастанию общего объема пор, при этом параметры кристаллической решетки не изменяются. Сорбент «Термоксид-23», прокаленный при 150...300 °C, представляет собой микропористый адсорбент, при температуре 400 °C – смешанную структуру, где наряду с микропорами наблюдаются поры переходных размеров. С повышением температуры отжига сокращается удельная поверхность.

Исследована гидротермальная устойчивость при 350 °C сорбента «Термоксид-23», отожженного при разных температурах, и в ходе испытаний определены удельная поверхность и механическая прочность образцов. На рис. 96 представлены зависимости изменения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки образцов сорбента, отожженных до постоянного размера гранул при разных температурах. Изменение удельной поверхности в зависимости от времени гидротермальной обработки для образцов, прокаленных при 150...350 °C, носит двухстадийный характер. На первой стадии в течение первых 24–48 часов наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности, на второй стадии сорбент переходит в метастабильное состояние, когда удельная поверхность с течением времени уменьшается незначительно. Аналогичная зависимость наблюдается для изменения механической прочности гранул в зависимости от времени гидротермальной обработки (табл. 40).

Таблица 40

Изменение механической прочности гранул (кг/см²) при гидротермальной обработке

T, °C	Время гидротермальной обработки, ч		
	0	24	500
150	440±90	120±20	110±20
200	470±100	120±20	100±10
300	505±100	120±20	130±20
350	560±120	130±30	120±20
400	600±130	160±30	140±30

С дальнейшим увеличением времени обработки механическая прочность не изменяется. Все образцы независимо от температуры отжига показали высокую гидротермальную устойчивость. Температура отжига в области 150...350 °C не оказывает существенного влияния на гидротермальную устойчивость сорбента «Термоксид-23», величина метастабильной удельной поверхности для указанных температур отжига равна ≈80 м²/г. Сокращение удельной поверхности материала на первой стадии обусловлено релаксацией остаточных механических напряжений. В отличие от образца ГДО с объемом пор V_S = 0,066 см³/г (см. табл. 38) для «Термоксид-23» с V_S = 0,1 см³/г не обнаружено значительное влияние отжига на гидротермальную устойчивость. По-видимому, это связано с тем, что образцы с малым значением V_S имеют большие величины остаточных напряжений, которые при отжиге на воздухе релаксируются. Образцы с высоким V_S находятся в менее напряженном состоянии, и отжиг воздействует на их гидротермальное поведение в меньшей степени.

Как и следовало ожидать, для образца, отожженного при 400 °C (см. рис. 96), отсутствует первый участок сокращения удельной поверхности, даже наблюдается незначительное увеличение этого показателя, что связано с расклинивающим давлением адсорбционной пленки в начальный период обработки. Оптимальными условиями отжига (температура, время отжига) можно считать такие, которые позволяют получить материал с удельной поверхностью ≈80 м²/г. При отжиге до постоянного размера гранул оптимальная температура лежит в пределах 350...400 °C.

Снижение удельной поверхности после 5700 часов обработки для всех образцов, отмеченное на рис. 96 вертикальной штриховой линией, связано с перегревом образцов до 500 °С в течение 24 ч по техническим причинам. Значительный перегрев образцов не привел к разрушению гранул, хотя уменьшил гидротермальную устойчивость материалов, на что указывает увеличение наклона прямой $S_{N_2} - \tau$. Для образца, отожженного при 400 °С, отрицательные последствия перегрева оказались наименьшими.