

УДК 661.882'022-14:544.77.051.1

РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Кандидаты хим. наук СЛЕПНЕВА Л. М.¹⁾, ГОРБУНОВА В. А.¹⁾, СЛЕПНЕВ Г. Е.²⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,
²⁾Белорусский государственный экономический университет

E-mail: slpvn@mail.ru

Одной из задач, стоящих перед химиками, получающими дисперсные системы с микро- и наноразмерными частицами дисперсной фазы, является оценка размеров получаемых частиц. Образование гидратированного золя – одна из стадий получения нанопорошков золь-гель-методом. Гидролизом тетрахлорида титана в присутствии органического растворителя получен порошок диоксида титана. Так как размеры частиц дисперсной фазы гидрозоля непосредственно связаны с дисперсностью получаемого из него порошка, было необходимо оценить размеры частиц гидрозоля диоксида титана.

Произведен расчет размеров частиц дисперсной фазы гидрозоля диоксида титана по уравнению Рэлея. Показано соответствие результатов расчета с экспериментальными данными атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа порошка, полученного из гидрозоля.

Для расчета размеров частиц в дисперсной системе может быть использовано уравнение Рэлея, если размеры частиц не более $1/10$ длины волны падающего света, или уравнение Геллера для системы, включающей частицы, диаметр которых меньше длины волны падающего света, но больше $1/10$ ее величины. Получен гидрозоль диоксида титана и на основании турбидиметрических измерений рассчитан показатель степени длины волны в уравнении Геллера. Полученное значение свидетельствовало о высокой дисперсности системы и возможности использования уравнения Рэлея для расчета размеров частиц дисперсной фазы. Расчет размеров частиц дисперсной фазы гидрозоля диоксида титана соответствовал экспериментальным данным атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа для порошка, полученного из этой системы.

Ключевые слова: диоксид титана, гидрозоль, уравнение Геллера, уравнение Рэлея.

Табл. 1. Библиогр.: 10 назв.

CALCULATION OF PARTICLE SIZE OF TITANIUM DIOXIDE HYDROSOL

SLIAPNIOVA L. M.¹⁾, GORBUNOVA V. A.¹⁾, SLIAPNIOU G. E.²⁾

¹⁾Belarussian National Technical University,
²⁾Belarus State Economic University

One of the problems facing chemists who are involved in obtaining disperse systems with micro- and nanoscale particles of the disperse phase is a size evaluation of the obtained particles. Formation of hydrated sol is one of the stages for obtaining nanopowders while using sol-gel-method. We have obtained titanium dioxide hydrosol while using titanium tetrachloride hydrolysis in the presence of organic solvent with the purpose to get titanium dioxide powder. It has been necessary to evaluate size of titanium dioxide hydrosol particles because particle dimensions of disperse hydrosol phase are directly interrelated with the obtained powder dispersiveness.

Size calculation of titanium dioxide hydrosol particles of disperse phase has been executed in accordance with the Rayleigh equation and it has been shown that calculation results correspond to experimental data of atomic force microscopy and X-ray crystal analysis of the powder obtained from hydrosol.

In order to calculate particle size in the disperse system it is possible to use the Rayleigh equation if the particle size is not more than $1/10$ of wave length of impinging light or the Heller equation for the system including particles with diameter less than wave length of the impinging light but which is more than $1/10$ of its value. Titanium dioxide hydrosol has been obtained and an index of the wave ration has been calculated in the Heller equation. The obtained value has testified about high dispersiveness of the system and possibility to use the Rayleigh equation for calculation of the particle size in the disperse phase. Calculation of disperse-phase particle size of titanium dioxide hydrosol has corresponded to experimental data of the atomic force microscopy and X-ray crystal analysis for the powder obtained from the system.

Keywords: titanium dioxide, hydrosol, Geller's equation, Rayleigh's equation.

Tab. 1. Ref.: 10 titles.

Одним из наиболее простых методов изучения ультрадисперсных систем, к которым относятся коллоидные растворы, является метод спектроскопии [1]. Коллоидные растворы –

это системы со средним диаметром частиц 1–100 нм. Частицы дисперсной фазы коллоидно-дисперсных систем проходят через бумажный фильтр и невидимы в обычный микроскоп.

Поскольку дисперсные системы обладают фазовой неоднородностью, световой поток, направленный на систему, отражается и преломляется под разными углами, что снижает интенсивность электромагнитного поля, выходящего из системы даже при отсутствии поглощения света частицами. Увеличение дисперсности системы приводит к дифракционному рассеянию лучей, что находит свое отражение в появлении опалесценции. Рассеяние наблюдается в том случае, если частицы дисперсной фазы находятся друг от друга на расстояниях, больших длины волны, а также имеют размеры, меньшие длины волны падающего света. Теория рассеяния света дисперсными системами была разработана Дж. У. Рэлеем [2].

Гидрозоль диоксида титана относится к дисперсным системам, которые возможно исследовать спектроскопическими методами. Появление видимой опалесценции в процессе образования гидрозоля диоксида титана – следствие рассеяния света [3]. В этом случае для оценки размеров дисперсных частиц могут быть использованы данные оптической спектроскопии и расчеты, основанные на применении уравнения Рэлея, если диаметр частиц дисперсной фазы не более 1/10 длины волны падающего света. Уравнение Рэлея

$$I_p = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right) \frac{V^2 v}{\lambda^4} I_o = F \frac{V^2 v}{\lambda^4} I_o, \quad (1)$$

где I_p – интенсивность рассеянного света; I_o – то же падающего; n , n_o – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; V – объем частиц; v – концентрация частиц в системе; λ – длина волны падающего света в среде; F – функция от показателей преломления.

Из уравнения (1) следует, что оптическая плотность рассеивающей монодисперсной системы обратно пропорциональна длине световой волны в четвертой степени.

В случае, если дисперсная система содержит частицы, большие, чем 1/10 длины падающей волны, вместе с увеличением рассеяния в направлении падающего света и уменьшением рассеяния в противоположном направлении наблюдаются отклонения от закона Рэлея, ко-

торые связаны с поляризационными явлениями и другим видом зависимости оптической плотности или мутности системы от длины волны падающего света. В том случае, когда диаметр частиц меньше длины волны падающего света, но больше 1/10 ее величины, используется уравнение Геллера [4]

$$D = \frac{k}{\lambda^n}, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность системы; k – константа, не зависящая от длины волны; n – показатель степени.

Показатель степени длины волны падающего света в уравнении Геллера может изменяться от 1 до 4 в зависимости от диаметра частиц дисперсной фазы (при $n = 4$ высокодисперсная система обладает рэлеевским светорассеянием) [5]. Существует несколько методов исследования ультрамикрорегетерогенных систем, основанных на явлении рассеяния света. Это – ультрамикроскопия, турбидиметрия и нефелометрия [6].

Турбидиметрический метод основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему, причем интенсивность падающего светового потока ослабляется вследствие его рассеяния частицами дисперсной системы. Для турбидиметрии пригодны коллоидные растворы веществ, не поглощающих электромагнитные волны видимого диапазона, так называемые белые золи, поскольку только в этом случае весь рассеянный свет в расчетах можно принять за фиктивно поглощенный. Следует отметить, что точность метода турбидиметрии не очень высока, поскольку относительно малая величина интенсивности рассеяния определяется по разности больших значений интенсивностей падающего и проходящего потоков света. Гидрозоль диоксида титана может быть объектом для турбидиметрического метода исследования, поскольку он относится к белым золям. Кроме того, гидрозоль диоксида титана является промежуточным продуктом в процессе получения пленок и нанопорошка [7], поэтому особое внимание уделяется изучению его свойств, а также регулированию размеров дисперсных частиц. В качестве прибора для проведения турбидиметрических измерений используют фотокolorи-

метр, предназначенный для определения оптической плотности окрашенных растворов.

В данной работе решалась следующая задача: на основании измерений оптической плотности гидрозоля диоксида титана рассчитать показатель степени длины волны в уравнении Геллера, а также рассмотреть возможность использования уравнения Рэлея, исходя из результатов расчета.

Экспериментальная часть и расчеты. По разработанной ранее методике [8] авторами был получен гидрозоль диоксида титана гидролизом тетраоксида титана, предварительно растворенного в изобутаноле (соотношение по объему 1:4). Изобутанольный раствор тетраоксида титана добавляли к дистиллированной воде, нагретой до температуры 70–80 °С, по каплям и при постоянном перемешивании. Инкубационный период времени до появления опалесценции изменялся в диапазоне от 15 мин до 10 сут. в зависимости от количества добавленного раствора тетраоксида. Получение устойчивого гидрозоля наблюдалось при концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л в пересчете на диоксид титана, слабая опалесценция раствора при этой концентрации начинала наблюдаться на одиннадцатый день с момента приготовления смеси. При более низкой концентрации прекурсора образования гидрозоля не наблюдалось, а более высокая концентрация приводила к потере стабильности системы.

Уравнение Геллера (2) можно представить в логарифмической форме

$$\lg D = \lg k - n \lg \lambda.$$

Для определения показателя степени n в уравнении Геллера достаточно построить прямую в координатах $\lg D - \lg \lambda$; из тангенса угла наклона этой прямой определяется коэффициент n .

Для изучения оптических свойств гидрозоля диоксида титана был выбран образец, устойчивый на протяжении одного месяца, после чего наблюдалось образование осадка вследствие процесса старения, сопровождавшегося агрегацией частиц дисперсной системы. Оптические плотности гидрозоля диоксида титана измеряли на ранних этапах появления опалесценции с помощью концентрационного фотокolorиметра

КФК-2 в диапазоне длин волн падающего света от 400 до 670 нм (табл. 1). Поскольку с помощью концентрационного фотокolorиметра КФК-2 были экспериментально определены оптические плотности образца гидрозоля диоксида титана в диапазоне длин волн падающего света от 400 до 670 нм, истинное рассеяние света частицами гидрозоля возможно, если их диаметр не более 50–60 нм.

Измерения проводили в кварцевых кюветах длиной 5 см. Показатели степени n рассчитывали, исходя из логарифмической зависимости оптической плотности от длины волны по формуле

$$n = - \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\lg \lambda_1 - \lg \lambda_2}, \quad (3)$$

где $\lambda_1 < \lambda_2$.

Таблица 1

Оптические плотности
образца гидрозоля диоксида титана

λ , нм	400–670	440–670	490–670	540–670
$\lambda_{\text{ср}}$, нм	535	555	580	605
n	4,35	4,16	4,00	3,70

В результате расчета оказалось, что показатель степени длины волны равен четырем (т. е. совпадает с показателем степени в уравнении Рэлея) при длине волны падающего света 580 нм. Из данных по расчету показателя степени можно сделать вывод о возможности применения уравнения Рэлея для расчета размеров частиц гидрозоля диоксида титана в диапазоне длин волн 490–670 нм.

Для расчета размеров частиц гидрозоля диоксида титана по уравнению Рэлея была выбрана длина волны падающего света 540 нм ($5,4 \cdot 10^{-7}$ м). Оптическая плотность образца гидрозоля при этом равнялась 0,36, длина кюветы – 5 см. Концентрация диоксида титана в образце – 0,808 кг/м³.

Приведем уравнение Рэлея к более удобной для расчетов форме. Для характеристики степени рассеяния света удобно воспользоваться величиной мутности τ системы, которая выражается отношением интенсивностей рассеянного и падающего света, отнесенным к единице длины образца:

$$\tau = \frac{I_p}{I_0}$$

Используем выражение для мутности в уравнении Рэлея

$$\tau = F \frac{V^2 V}{\lambda^4} \quad (4)$$

Величина мутности связана с оптической плотностью D соотношением

$$\tau = \frac{2,3D}{l}$$

где l – толщина слоя системы.

Подставив в формулу величину оптической плотности гидрозоля 0,36 и длину светового пути 5 см, получаем величину мутности

$$\tau = \frac{2,3 \cdot 0,36}{5} = 0,1656 \text{ см}^{-1} = 16,56 \text{ м}^{-1}$$

Заменяв в уравнении (4) частичную концентрацию весовой, которая связана с частичной концентрацией выражением $c = \nu \rho_\phi V$, где ρ_ϕ – плотность дисперсной фазы; V – объем частицы, и выразив из полученной формулы объем частицы, получаем

$$V = \frac{1}{F} \frac{\tau \lambda^4 \rho_\phi}{c} \quad (5)$$

где λ – длина волны падающего света в среде, рассчитывается как

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0} = \frac{5,4 \cdot 10^{-7}}{1,332} = 4,054 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Здесь n_0 – показатель преломления водной среды, равный 1,332.

Величина F в уравнении Рэлея – функция от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поскольку на ранних этапах образования гидрозоля формируется кристаллическая решетка анатазной модификации диоксида титана, это позволило в расчетах использовать значение показателя преломления анатаза 2,550 [9]. При подстановке данных получили

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 = 24 \cdot 3,14^3 =$$

$$= \left(\frac{2,550^2 - 1,322^2}{2,550^2 + 2 \cdot 1,322^2} \right)^2 = 164,5$$

Рассчитаем объем частиц по уравнению (5), учитывая, что весовая концентрация диоксида титана в образце гидрозоля равна 0,808 кг/м³, а плотность анатаза 3,95 · 10³ кг/м³ [10]:

$$V = \frac{1}{F} \frac{\tau \lambda^4 \rho_\phi}{c} =$$

$$= \frac{16,56 \cdot (4,054 \cdot 10^{-7})^4 \cdot 3,95 \cdot 10^3}{164,5 \cdot 0,808} = 13,3 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$$

Из объема частиц находим радиус

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 13,3 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 3,14}} = 1,47 \cdot 10^{-8} = 14,7 \text{ нм}$$

Таким образом, средний диаметр частиц дисперсной фазы в гидрозоле диоксида титана, рассчитанный по уравнению Рэлея, составил около 30 нм. Это соответствовало данным снимков атомно-силовой микроскопии (размер единичной частицы в конгломерате прокаленного образца гидрозоля диоксида титана составлял около 30 нм), а также данным рентгеноструктурного анализа (размер областей когерентного рассеяния составлял менее 40 нм) [8].

ВЫВОДЫ

1. Гидролизом тетрахлорида титана в присутствии органического растворителя получен гидрозоль диоксида титана.
2. С использованием данных по зависимости оптической плотности гидрозоля от длины волны падающего света найдено значение показателя степени в уравнении Геллера, равное 4, при котором высокодисперсная система обладает рэлеевским рассеянием.
3. Средний диаметр частиц дисперсной фазы гидрозоля диоксида титана, рассчитанный с использованием уравнения Рэлея, составил около 30 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов, Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов. – М.: Наука, 1976. – 400 с.
2. Ландау, Л. Д. Рэлеевское рассеяние в газах и жидкостях / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – Т. VIII. – С. 582–583.
3. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
4. Конюхов, В. Ю. Физическая и коллоидная химия / В. Ю. Конюхов, К. И. Попов. – М.: Изд-во МГУП, 2006. – Ч. 2. – 336 с.
5. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
6. Ляликов, Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ю. С. Ляликов. – 4 изд. – М.: Химия, 1964. – 536 с.
7. Шаповалов, В. И. Нанопорошки и пленки оксида титана для фотокатализа: обзор / И. В. Шаповалов // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 2. – С. 121–157.
8. Слепнева, Л. М. Дисперсность и морфология гидрозольа диоксида титана / Л. М. Слепнева, Т. А. Кузнецова, О. Ф. Краецкая // Наука и техника. – 2012. – № 5. – С. 67–71.
9. Справочник химика: в 7 т. / гл. ред. Б. П. Никольский. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1965. – Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 1168 с.
10. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В. А. Головин [и др.]. – М.: Техносфера, 2013. – 272 с.

REFERENCES

1. Gribov, L. A. (1976) *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Moscow, Nauka. 400 p. (in Russian).
2. Landau, L. D., & Lifshits, E. M. (1982) *Rayleigh Scattering in Gas and Liquid. Theoretical Physics. Electrodynamics of Continuous Media*. Vol. VIII. Moscow, Nauka, 582–583 (in Russian).
3. Friedrichsberg, D. A. (1984) *Course of Colloid Chemistry*. Leningrad, Khimia. 368 p. (in Russian).
4. Koniukhov, V. Yu., & Popov, K. I. (2006) *Physical and Colloid Chemistry*. Part. 2. Moscow: MGUP (Mogilev State University of Food Technologies) Publishing House. 336 p. (in Russian).
5. Frolov, Yu. G. (1988) *Course of Colloid Chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems*. Moscow, Khimia. 464 p. (in Russian).
6. Lialikov, Yu. S. (1964) *Physical and Chemical Methods of Analysis*. 4th ed. Moscow, Khimia. 536 p. (in Russian).
7. Shapovalov, V. I. (2010) Nanopowders and Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review. *Glass Physics and Chemistry*, 36, (2), 121–157. doi: 10.1134/S108765961002001X.
8. Sliapniova, L. M., Kuznetsova, T. A., & Kraetskaya, O. F. (2012) Dispersiveness and Morphology of Titanium Dioxide Hydrosol. *Nauka i Tekhnika* [Science and Technique], 5, 67–71 (in Russian).
9. Nikolsky, B. P. *Reference Book in Chemistry. Vol. 2: Basic Properties of Inorganic and Organic Compounds*. Leningrad: Khimia, Leningrad Branch. 1168 p. (in Russian).
10. Golovnin, V. A., Kaplunov, I. A., Malyshkina, O. V., Ped'ko, B. B., & Movchikova, A. A. (2013) *Physical Principles, Investigation Methods and Practical Application of Piezomaterials*. Moscow, Tekhnosfera Publishing House. 272 p. (in Russian).

Поступила 28.03.2014

УДК 539.3

КРИТЕРИЙ РАЗРУШЕНИЯ В МОДЕЛИ НЕЛИНЕЙНО УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

Канд. техн. наук ШВЕД О. Л.

Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси

E-mail: swed@newman.bas-nen.by

Рассматривается критерий разрушения в конкретной феноменологической модели упругопластической среды, существенно отличающийся от известных критериев. При векторной интерпретации симметричных тензоров второго ранга поверхность текучести в пространстве напряжений Коши образуется замкнутыми кусочно-вогнутыми поверхностями ее девиаторных сечений с учетом экспериментальных данных. Поверхность сечения определяется вектором нормали, который выбирается из двух собственных векторов критериального девиатор-оператора. В условиях роста анизотропии такой выбор не всегда возможен. Предполагается, что разрушение может начаться только, когда точка процесса в пространстве напряжений находится на текущем девиаторном сечении поверхности текучести. Оно происходит при появлении на этом сечении критической точки, в которой становится кратным собственное значение оператора, определяющее собственный вектор, соответствующий вектору нормали. В критической точке однозначный и обоснованный выбор вектора нормали из бесконечного числа собственных векторов становится невозможным, и теряет смысл критерий текучести в этой точке.

При установлении начала разрушения возможен и особый случай вследствие предполагаемой конической формы поверхности текучести. В вершине поверхности текучести девиаторное сечение вырождается в точку. Формулировка