

УДК 546.824-31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ СТЕПЕНИ ДЛИНЫ ВОЛНЫ В УРАВНЕНИИ ГЕЛЛЕРА ДЛЯ ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

К.х.н, доц. Слепнёва Л.М., д.х.н., проф. Матвейко Н.П., к.х.н., доц. Слепнёв Г.Е.

*Белорусский национальный технический университет,
Белорусский государственный экономический университет*

Метод спектроскопии является одним из наиболее простых методов изучения ультрадисперсных систем, к которым относятся коллоидные растворы. К коллоидным растворам относятся системы со средним диаметром частиц 1-100 нм. Частицы дисперсной фазы коллоидно-дисперсных системы проходят через бумажный фильтр, невидимы в обычный микроскоп, сама дисперсная система не проявляет видимых изменений при стоянии. 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 меньше, чем длина волны падающего света. Существуют несколько методов исследования ультрамикрорегерогенных систем, основанных на явлении рассеяния света, - это ультрамикроскопия, турбидиметрия и нефелометрия.

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. Гидрозоли диоксида титана могут быть объектом для турбидиметрического метода исследования, поскольку он относится к белым зольям.

Наноразмерный диоксид титана как непосредственно, так и в виде композитов обладает уникальными фотокаталитическими, сорбционными и другими физико-химическими свойствами, которые зависят от вида модификации диоксида и таких характеристик, как удельная поверхность, размер областей когерентного рассеяния, размер пор, размер частиц и т.д. [1,2]. Так как гидрозоли – это промежуточный продукт в процессе получения нанопорошка диоксида титана золь-гель методом, изучение свойств и регулирования размеров дисперсных частиц гидрозоля представляется важным при последующем получении и исследовании фотокаталитических свойства нанопорошка. Большинство работ по фотокаталитической активности диоксида титана посвящены изучению его активности как фотокатализатора в виде порошка [3]. В зависимости от технологии получения, дисперсности, морфологии частиц, фазового состава нанопорошки диоксида титана сильно отличаются по фотокаталитической активности. Объектом нашего изучения является непосредственно гидрозоли диоксида титана золь-гель проявляющий фотокаталитическую активность. Фотокаталитическая активность гидрозолей также зависит от технологических особенностей его получения, размеров частиц, от типа модификации агрегата. Известно, что агрегат мицеллы образуется в виде аморфной модификации, переходящей впоследствии в анатазную. Таким образом, свойства гидрозоля и получаемого из него порошка зависят также от времени, прошедшего между моментом образования гидрозоля до времени измерения его фотокаталитической активности. Важным фактором, который необходимо учитывать при изучении гидрозоля, является дисперсность коллоидной системы.

Для расчета размеров частиц образующегося гидрозоля по спектральным данным в основном используются два уравнения: Релея и Геллера, каждое из которых используется для своего диапазона размеров частиц, что выражается, в частности, в различии показателей степени длины волны падающего на коллоидную систему света.

Целью нашей работы было: используя турбидиметрические данные для полученного образца гидрозоля диоксида титана, определить показатель степени длины волны в уравнении Геллера, что позволит сделать заключение о размерах частиц гидрозоля диоксида титана в полученном образце.

В качестве прибора для проведения спектроскопических измерений турбидиметрическим методом используют фотоколориметр, предназначенный для определения оптической плотности окрашенных растворов.

Нами был получен гидрозоли диоксида титана гидролизом тетрахлорида титана, предварительно растворенного в изобутаноле (соотношение по объему 1:4). Изобутанольный раствор тетрахлорида титана добавляли к дистиллированной воде, нагретой до температуры 70-80°C по каплям и при постоянном перемешивании. Период времени до появления опалесценции изменялся в диапазоне от 15 минут до 10 суток в зависимости от количества добавленного раствора тетрахлорида. 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 проводила к потере стабильности системы. Появление видимой опалесценции в процессе образования гидрозоля диоксида титана – следствие рассеяния света. Теория рассеяния света дисперсными системами была разработана Дж.У.Релеем.

Уравнение Релея, позволяющее произвести расчет радиуса частицы золя, применимо, если диаметр частиц дисперсной фазы не более 1/10 длины волны падающего света. 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 Релея, которые связаны с поляризационными явлениями, и другим видом зависимости оптической плотности или мутности системы от длины волны падающего света. Поскольку с помощью концентрационного фотоколориметра КФК-2 были экспериментально определены оптические плотности образца гидрозоля диоксида титана в диапазоне длин волн падающего света от 400 нм до 670 нм, истинное рассеяние света частицами гидрозоля возможно, если их диаметр не более 50-60 нм.

Уравнение Релея:

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

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

Из уравнения следует, что оптическая плотность рассеивающей монодисперсной системы обратно пропорциональна длине световой волны в четвертой степени. Уравнение, выражающее зависимость оптической плотности от длины волны падающего света для дисперсных систем с частицами, диаметр которых больше 1/10 длины волны падающего света было предложено Геллером.

Уравнение Геллера:

$$D = \frac{k}{\lambda^n}$$

где 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. Уравнение 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 $\lg D - \lg \lambda$; тангенс угла наклона этой прямой будет равен коэффициенту 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 были измерены на ранних этапах появления опалесценции с помощью концентрационного фотоколориметра КФК-2 в диапазоне длин волн падающего света от 400 нм до 670 нм (табл. 1). Измерения проводились в кварцевых кюветках длиной 5 см. Показатели степени n рассчитывались, исходя из логарифмической зависимости оптической плотности от длины волны по формуле:

$$n = - \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\lg \lambda_1 - \lg \lambda_2}; \text{ где } \lambda_1 < \lambda_2$$

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

Показатель степени длины волны равен четырем (т.е. совпадает с показателем степени в уравнении Релея) при длине волны падающего света 580 нм. Из данных по расчету показателя степени можно предположить, что диаметр частиц золя диоксида титана составляет менее 60 нм и сделать вывод о возможности применения уравнения Релея для расчета размеров частиц гидрозоля диоксида титана в диапазоне длин волн 490-670 нм.

Список использованных источников

1. Poznyak S.K., Pergushov V.I., Kokorin A.I., Kulak A.I., Schlöpfer C.W.// J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, № 8. P. 1308–1315.
2. Schlöpfer, Vlasova N.N., Poznyak S.K., Kokorin A.I.// J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 239. P. 200–208.
3. Т.В.Резчикова, Е.Н.Куркин, Л.С.Кирюхина, Е.Н.Кабачков.//Журн. прикл. химии, 2010,Т. 83, Вып. 4,С.529–533.