

УДК 541.182:621.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИИ

© 2007 А. Ю. Нужний, О. Н. Калугин

Предложена методика определения скорости гелеобразования в системе аэросил – водный раствор серной кислоты методом спектротурбидиметрии. Рассмотрено влияние концентрации серной кислоты и содержания аэросила на скорость золь-гель перехода. Показано восстановление оптических свойств исследуемой системы после тиксотропной релаксации, а также их взаимосвязь со структурно-реологическими характеристиками. На основании полученных данных предложен механизм развития процесса гелеобразования в протонированных системах, содержащих серную кислоту и аэросил в высоких концентрациях.

Введение

Работа посвящена исследованию кинетических особенностей образования тиксотропных гелей, образующихся в системе высокодисперсный диоксид кремния (аэросил) – водный раствор серной кислоты. Данная система является одной из ключевых в технологии герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов (VRLA), в последние годы стоящей на передовом рубеже современной аккумуляторостроительной промышленности [1-6]. Особо следует отметить потенциальную важность знания тиксотропных свойств, а также близости или отличия свойств систем одинакового состава, одна из которых была подвергнута тиксотропной релаксации. Поскольку структурирование приготовленного золя начинается в течение непродолжительного времени после окончания перемешивания, вопрос о возможности хранения приготовленной смеси и восстановлении ее изначальных реологических свойств представляет особый интерес.

Сернокислотные гели, используемые в производстве свинцово-кислотных аккумуляторов, получают диспергационным методом путем смешивания водного раствора серной кислоты и материала, состоящего из наночастиц диоксида кремния. Наиболее используемым гелеобразователем в сернокислотном электролите является аморфный диоксид кремния (аэросил) [3]. Для обеспечения седиментационной и агрегативной устойчивости системы частицы SiO_2 должны иметь размер $d \leq 50-100$ нм, а его рекомендуемое содержание в электролите плотностью $\rho_{20}=1.28 \text{ г}/\text{cm}^3$ составляет 5-5.5 % [7-9]. Также встречаются указания на возможность успешного образования геля в системах с меньшей массовой долей SiO_2 – 4% и ниже [10,11]. Концентрация серной кислоты в электролите герметизированной свинцово-кислотной батареи составляет 4.5-5.0 M ($\rho_{20} = 1.26-1.29 \text{ г}/\text{cm}^3$), а для батарей других типов этот диапазон может быть несколько расширен: 3.6-5.8 M ($\rho_{20} = 1.21-1.33 \text{ г}/\text{cm}^3$) [12,13]. В литературе также упоминается [14] об использовании в качестве заливочного электролита 1M раствора серной кислоты ($\rho_{20} = 1.056 \text{ г}/\text{cm}^3$).

Наиболее полно на сегодняшний день исследования физико-химических свойств сернокислотных гелей представлены в работах Агуфа и Оркиной с сотрудниками [2,7-9,15], в которых изучение физико-химических свойств системы $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ носило, главным образом, прикладной характер, и было направлено на исследование свойств золей-гелей с неизменной концентрацией кислоты в дисперсионной среде. Следует отметить, что теоретическая база кинетики гелеобразования в системе аэросил – сернокислотный раствор на сегодняшний день практически не разработана.

Целью настоящей работы является установление закономерностей кинетики гелеобразования в системе $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ как функции состава, а также установление взаимосвязи между микроскопической структурой геля и кинетикой его образования.

При выполнении исследования решались следующие задачи:

- изучение зависимости абсолютных размеров частиц в золе-геле от времени;
- изучение изменения размеров частиц со временем (средняя и мгновенная скорости роста частиц);

- определение скорости процесса гелеобразования исходя из полученных выше данных;
- изучение влияния на скорость процесса содержания гелеобразователя и концентрации кислоты;
- сравнение свойств золя-геля во время и после тиксотропной релаксации с аналогичными параметрами смеси идентичного состава, приготовленной ординарным образом;
- проведение статистической обработки полученных данных, определение воспроизводимости результатов и, как следствие, – надежности примененного метода;
- определение возможности применения данного метода на производстве для контроля технологического процесса в условиях заводской (цеховой) лаборатории.

Экспериментальная часть

При изучении сернокислотных гелей нами было выдвинуто предположение, что начало структурирования в системе SiO₂-H₂SO₄-H₂O сопровождается ростом зародышей, что должно приводить к изменению зависимости оптической плотности A от времени (t) и длины волн (λ). Полученные спектральные данные могут быть сравнительно просто интерпретированы при помощи уравнения Рэлея [16] при условии сферичности частиц.

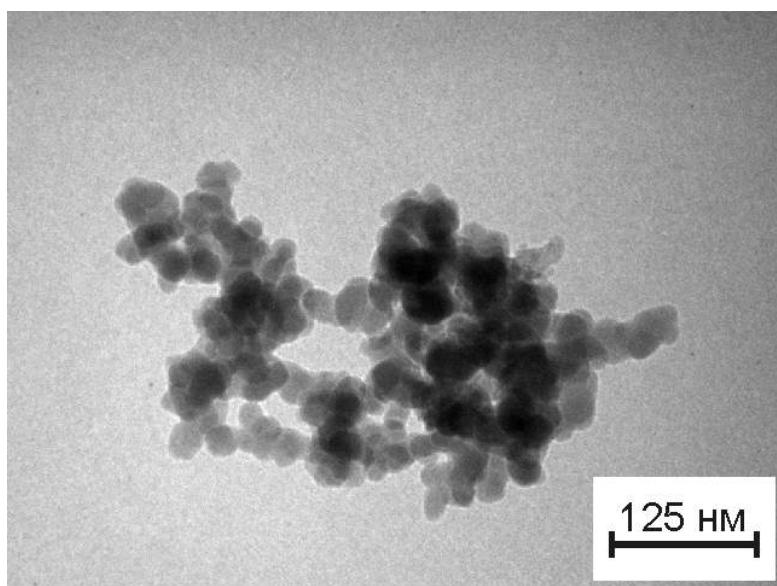


Рис. 1. Фотография глобулы аэросила А-300, полученная при помощи микроскопа ПЭМ-125К.

В настоящей работе исследовались системы состава ($c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ - $w(\text{SiO}_2)$) 1.1 М-2.0 %, 3.7 М-2.0 %, 3.7 М-4.0 %, 3.7 М-6.0 %, 5.4 М-4.0 %, 6.9 М-2.0 %, 6.9 М-4.0 %, 6.9 М-6.0 %, приготовленные на основе аэросила марки А-300 и водных растворов серной кислоты квалификации «хх». Для определения размеров частиц аэросила был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис.1). Как видно из рис. 1, диаметр наночастиц (d) не превышает 40 нм, что дает возможность использовать в исследовании весь спектр длин волн видимого диапазона, а также ближней УФ- и ИК-области, не нарушая требования, предъявляемого к размеру частиц теорией Рэлея ($d \leq 0.1\lambda$) [16]. Указанный диапазон концентраций H₂SO₄ и SiO₂ в исследуемых системах обусловливается данными, рекомендуемыми для аккумуляторостроительной отрасли [2, 7]. Растворы готовили из концентрированной серной кислоты квалификации «хх» и дистиллированной воды. Точную концентрацию H₂SO₄ устанавливали титриметрическим методом с использованием 2 М раствора гидроксида натрия.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3-1 при температуре (293±1) К и относительной влажности (68±1) %. Диапазон длин волн составлял 320-900 нм, время одного измерения – около 15 секунд. Использованные нами кюветы имели длину поглощающего слоя 5 мм. На начальном этапе гелеобразования (6 час.) сканирование спектра производили с интервалом 30 мин., затем интервал измерений увеличивали до 60 мин.; в интервале 12-48 час. после окончания смешивания инкремент составил 12 часов. Проведение измерений для каждого образца прекращали через 2 суток после приготовления, т.к. согласно эксперимен-

тальным данным, полученным нами для широкого спектра концентраций аэросила и серной кислоты, а также данным, представленным в [7], процесс гелеобразования завершается, в основном, по истечении 1-2 суток.

Диспергирование осуществляли при помощи миксера, имеющего две соосные мешалки, покрываемые перед проведением эксперимента слоем парафина. Диспергирование производили в течение 10 мин. согласно методическим рекомендациям [7].

В работе проводили три последовательных цикла измерений оптической плотности трех образцов одинакового состава, приготовленных в равных условиях. На рис. 2 показаны зависимости светопоглощения от времени и от длины волны $A(t, \lambda)$ для исследованных систем. Длина поглащающего слоя во всех случаях составила 5 мм.

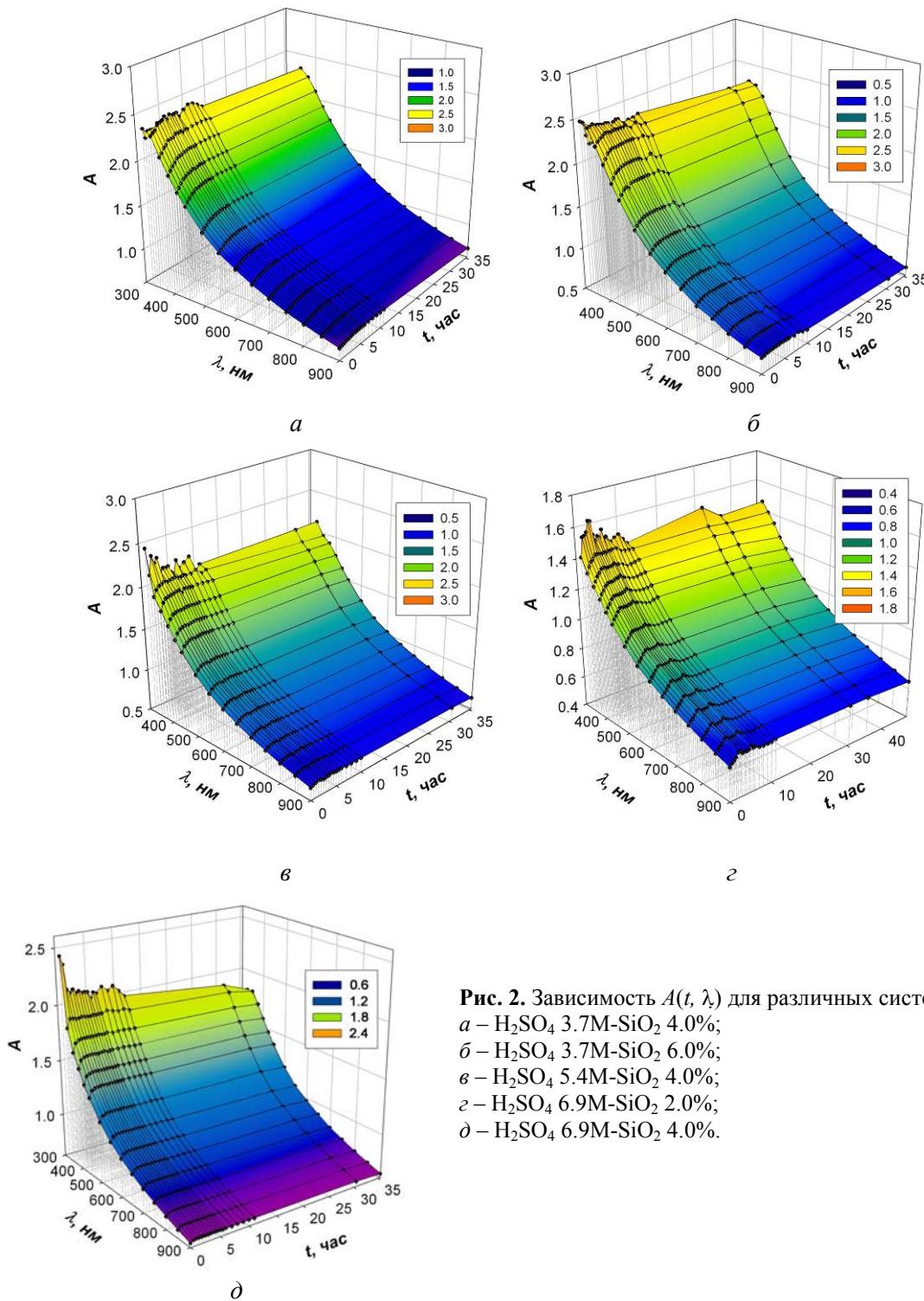


Рис. 2. Зависимость $A(t, \lambda)$ для различных систем:
а – $\text{H}_2\text{SO}_4 3.7\text{M}-\text{SiO}_2 4.0\%$;
б – $\text{H}_2\text{SO}_4 3.7\text{M}-\text{SiO}_2 6.0\%$;
в – $\text{H}_2\text{SO}_4 5.4\text{M}-\text{SiO}_2 4.0\%$;
г – $\text{H}_2\text{SO}_4 6.9\text{M}-\text{SiO}_2 2.0\%$;
д – $\text{H}_2\text{SO}_4 6.9\text{M}-\text{SiO}_2 4.0\%$.

В системах состава 1.1 М–4.0 % и 3.7 М–2.0 % после окончания смещивания наблюдалась агрегативная неустойчивость приготовленного золя, приводящая к образованию фазы коагулята и сопровождающаяся расслоением золя и образованием студенистого осадка на дне кюветы (рис. 3). Начало коагуляции отмечалось уже через 0.5–2 часа после помещения золя в кювету.

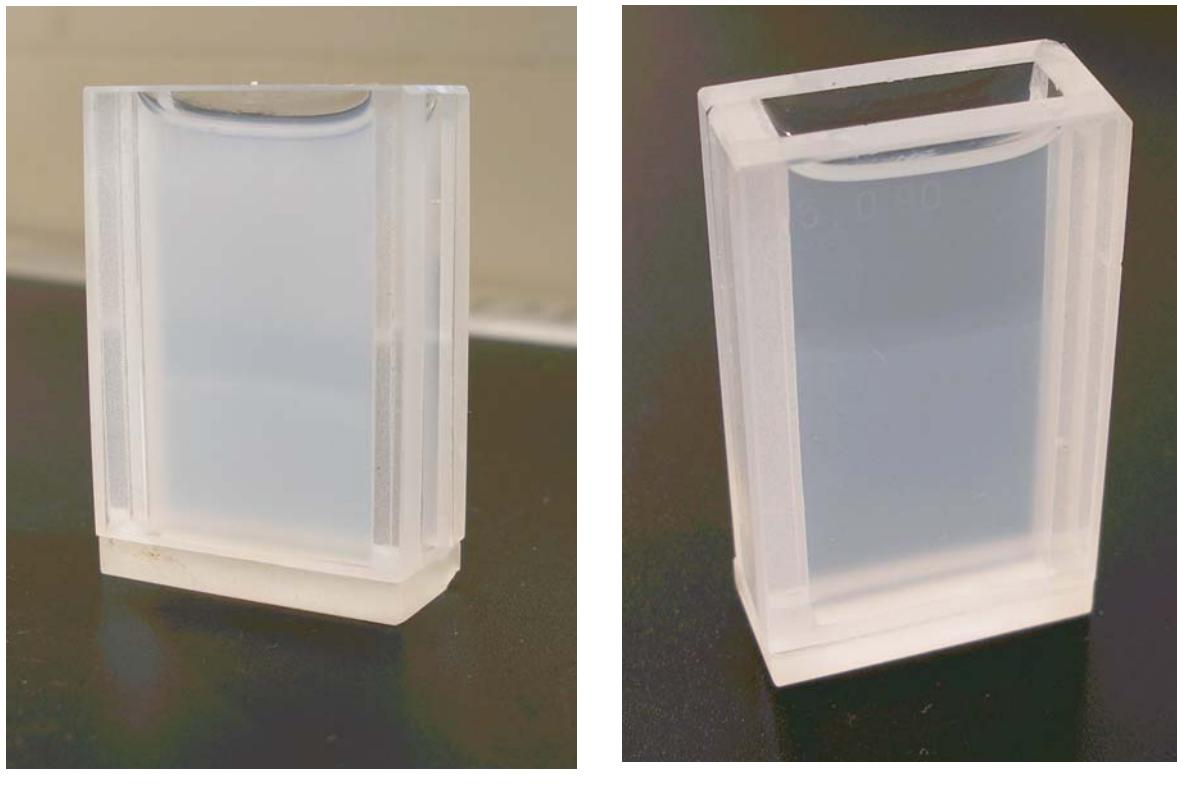


Рис. 3. Образование фазы коагулята в среде золя после окончания смещивания:
а – система 1.1 М–4.0 %; б – система 3.7 М–2.0 %.

Тиксотропные свойства сернокислотного геля изучали на примере системы, состоящей из раствора серной кислоты 4.4 М ($\rho_{20} = 1.257 \text{ г}/\text{см}^3$) и 4.4 % аэросила марки А-300. Для проведения измерений использовали два образца, приготовленных в одинаковых условиях. Время смещивания составило 10 мин. Первоначально из емкости миксера отбирали пробу золя, которую помещали в фотометрическую кювету с длиной поглощающего слоя 5 мм. По результатам измерения оптической плотности строили кривую зависимости $A(t)$, приведенную на рис. 4а.

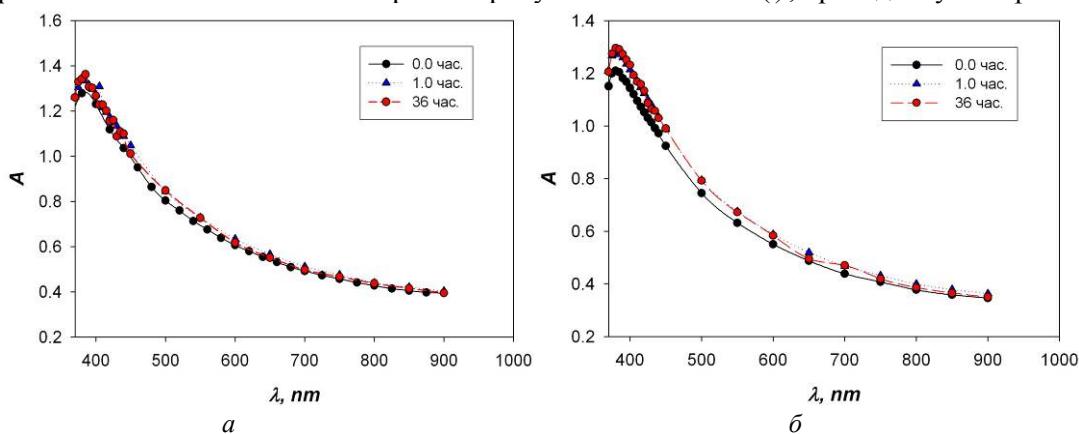


Рис. 4. Зависимость оптической плотности образца геля от времени при нормальном гелеобразовании (а) и после тиксотропного разжижения (б). Состав образца: H₂SO₄ 4.4 М, SiO₂ 4.4 %.

После отбора пробы приготовленную смесь выдерживали в течение 2 часов, после чего в течение 10 мин. подвергали тиксотропному разжижению. На рис. 4б представлена кривая, построенная по результатам измерений светопоглощения второго образца.

Обработка результатов эксперимента

Скорость гелеобразования является технологически наиболее значимым кинетическим параметром гелеобразной системы, в то же время наименее поддающимся приборной регистрации. Как показано в [18], среди многих свойств для оценки перехода жидкости в гель важнейшим является вязкость. В методе Вайссенберга исследуемую жидкость подвергают осевому вращению с угловой скоростью, обеспечивающей образование поверхности обратного конуса, а момент гелеобразования определяют по появлению выпуклой сферической поверхности на месте исчезнувшего конуса. Метод отличается простотой аппаратурного оформления, но существенным его недостатком является разрушение испытуемого образца.

Согласно представлениям классической кинетики, средняя скорость гетерогенной реакции (\tilde{v}), определяется выражением

$$\tilde{v} = \pm \frac{1}{S} \frac{\Delta v}{\Delta t}, \quad (1)$$

где v – количество вещества, моль; S – площадь поверхности. Это выражение применимо для оценки скорости гелеобразования в золь-гель системе до перехода последней полностью в гель. Предположив, что до золь-гель перехода результатом основных процессов, происходящих в системе является агрегация мицелл и, как следствие, изменение общей удельной поверхности частиц, выражение (1) может быть применено и для описания состояния структурирующегося золя. Напротив, для описания состояния сформировавшегося геля в отсутствие возможности измерить удельную поверхность, на которой протекают реакции, применение выражения (1) становится весьма проблематичным. Таким образом, имеется определенный резон широкое и далеко не всегда однозначно трактуемое понятие «скорость гелеобразования» разбить на два родственных, но принципиально различных понятия: «скорость перехода золя в гель» и «скорость старения геля». В первом случае система должна подчиняться действию статистических законов, в ней преобладает неупорядоченное движение микрочастиц, скорость изменения многих физико-химических свойств (вязкости, электропроводности, оптической прозрачности и др.) весьма велика. По достижении точки золь-гель перехода и с началом формирования пространственного каркаса геля скорость протекания процессов в системе резко уменьшается, и практически единственным способом оценки состояния системы являются оптические и реологические методы [19,20].

Неоднозначным с точки зрения кинетики гелеобразования является также понятие мгновенной скорости реакции, определяемой как

$$v = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (2)$$

где c – концентрация вещества. Некорректность использования определения (2) для гелеобразных структур состоит в том, что понятие скорости в нем определяется при помощи величины, не поддающейся непосредственному измерению. В массе формирующегося геля могут существовать флуктуации концентраций, имеющие место на статистическом уровне лишь в объеме структурирующегося золя, но перерастающие в стойкий градиент при образовании геля. Таким образом, мы будем иметь некую «среднюю мгновенную скорость» процесса.

Исходя из вышесказанного, подчеркнем, что за скорость гелеобразования можно принять скорость течения процесса, сопровождающего структурообразование системы и легко измеряемого оптическими или реологическими методами. Первым следовало бы отдать предпочтение в связи с возможностью проведения многократных измерений на одном образце.

Одним из процессов, сопровождающих гелеобразование, является рост мицелл и их последующая агрегация в упорядоченную структуру. В то же время следует ожидать заметных отклонений от теории Рэлея по мере роста мицелл и увеличения диаметра частиц d вследствие поляризационных явлений и проявления иной зависимости светорассеяния от длины волны. Известно, что для оценки размеров частиц, линейные размеры которых превышают длину волны может быть применена поправка, предложенная Геллером [16], представляющая собой показатель степени при λ в уравнении Рэлея. Поскольку с увеличением размеров частиц интен-

сивность светорассеяния становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей, чем четвертая, возникает необходимость построения градиуровочного графика для зависимости $n(d)$. Исходными данными для этого могут служить размеры частиц, определенные экспериментально, например, при помощи ПЭМ и измеренная для данного образца оптическая плотность. Однако измерение размеров частиц сернокислотного геля методом электронной микроскопии не представляется возможным.

Для монодисперсной системы, используя уравнение Рэлея [16] и принимая, что мутность (τ) пропорциональна оптической плотности системы и обратно пропорциональна длине поглощающего слоя (l)

$$\tau = \frac{A}{l \cdot \ln 10} , \quad (3)$$

находим при прочих равных условиях

$$\frac{dA}{dt} = \frac{24\pi^3 l}{\ln 10 \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\phi dV}{dt} = F \frac{\phi dV}{dt} , \quad (4)$$

где ϕ – объемная доля дисперской фазы; V – объем частицы; F – коэффициент пропорциональности, включающий все постоянные величины, находящиеся в левой части выражения. Следовательно, скорость гелеобразования и скорость изменения оптической плотности можно представить как функцию изменения радиуса частицы при условии сохранения ими сферической формы. Измеряя оптическую плотность объекта через достаточно малые промежутки времени, представляется возможным оценить скорость процесса по вычисленной скорости изменения размеров частиц. В условиях проведенного эксперимента таким промежутком является 30-минутный интервал между циклами измерений. Поскольку общее время экспозиции образца составляло 48 часов, становится возможным устремить время между замерами к нулю, т.е. скорость процесса v приобретает вид производной оптической плотности A или же объема частицы V по времени

$$v = \frac{dA}{dt} = \lim_{t_{i+1} \rightarrow t_i} \frac{A_{i+1} - A_i}{t_{i+1} - t_i} = F\phi \lim_{t_{i+1} \rightarrow t_i} \frac{V_{i+1} - V_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (5)$$

В упрощенном виде скорость гелеобразования можно интерпретировать как скорость изменения радиуса r , поскольку $V \sim r^3$

$$v^{\frac{1}{3}} \sim \lim_{t_{i+1} \rightarrow t_i} \frac{r_{i+1} - r_i}{t_{i+1} - t_i} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta r}{\Delta t} \quad (6)$$

Поскольку в исследуемой системе весьма вероятно образование полидисперсного золя, скорость изменения радиуса частицы удобнее выразить в виде отношения Δr , измеренного на определенной длине волны к радиусу частицы

$$v_r = \lim_{\Delta t_i \rightarrow 0} \frac{\Delta r_i(\lambda_j)}{r_i(\lambda_j) \Delta t_i} , \quad (7)$$

где v – скорость изменения радиуса частицы; $r_i(\lambda_j)$ – радиус частицы, измеренный на длине волны λ_j в i -й момент времени; $\Delta r_i(\lambda_j)$ – изменение радиуса частицы в $i+1$ -й момент времени. Опуская в дальнейшем знаки пределов, перепишем (7) в удобной для обработки данных форме

$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\Delta r}{\Delta t} . \quad (8)$$

По результатам вычислений были построены графики зависимости $v(\lambda, t)$, приведенные на рисунке 5.

Для сравнения кинетических особенностей гелеобразования в системах различного состава была проанализирована временная зависимость скорости гелеобразования, вычисленная на длине волны 450 нм.

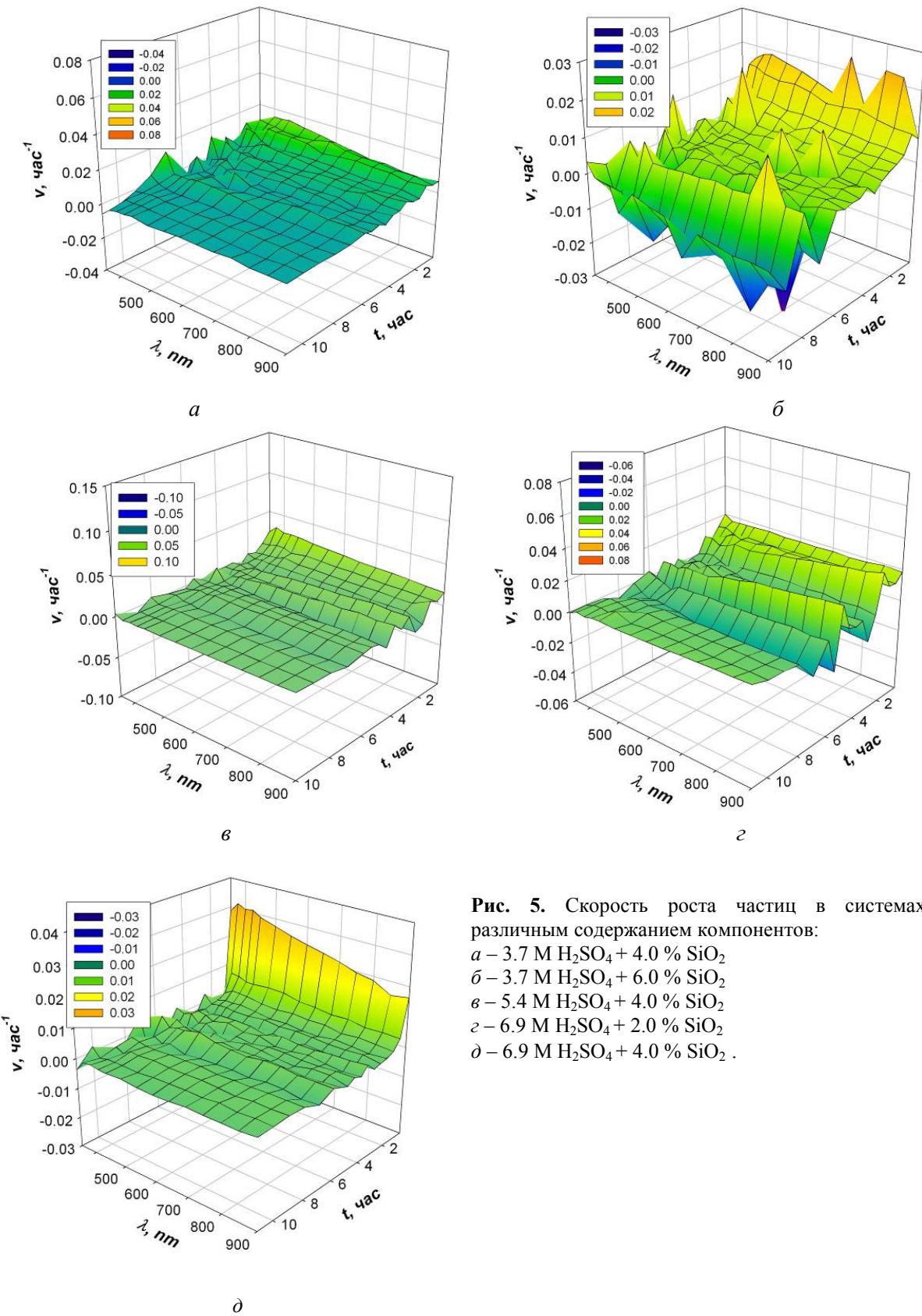


Рис. 5. Скорость роста частиц в системах с различным содержанием компонентов:
a – 3.7 М H₂SO₄ + 4.0 % SiO₂
б – 3.7 М H₂SO₄ + 6.0 % SiO₂
в – 5.4 М H₂SO₄ + 4.0 % SiO₂
г – 6.9 М H₂SO₄ + 2.0 % SiO₂
д – 6.9 М H₂SO₄ + 4.0 % SiO₂.

Как показал анализ полученных данных, наиболее адекватно зависимость $v_{450} = f(t)$ описывается уравнением вида

$$v_{450} = a \cdot \exp(-kt), \quad (9)$$

в котором параметр k можно рассматривать как «константу скорости гелеобразования». Значения параметров a и k уравнения (9), рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения кинетических параметров исследованных систем

Система	a , час ⁻¹	k , час ⁻¹
3.7M - 4%	0.020 ± 0.003	$0.5_3 \pm 0.10$
3.7M - 6%	0.031 ± 0.001	$0.9_7 \pm 0.53$
5.4M - 4%	0.05 ± 0.01	$1.5_1 \pm 0.30$
6.9M - 2%	0.027 ± 0.009	$0.7_6 \pm 0.29$
6.9M - 4%	0.11 ± 0.01	$2.6_8 \pm 0.21$

Несмотря на достаточно большие погрешности в определении величин, их зависимость от состава исследуемой системы (рис. 6) удовлетворительно описывается уравнением

$$k = \alpha + \beta w + \gamma c,$$

где w – массовая доля аэросила, %; c – текущая концентрация серной кислоты, моль/дм³; $\alpha = -4.7 \pm 2.2$, $\beta = 0.59 \pm 0.27$, $\gamma = 0.68 \pm 0.24$.

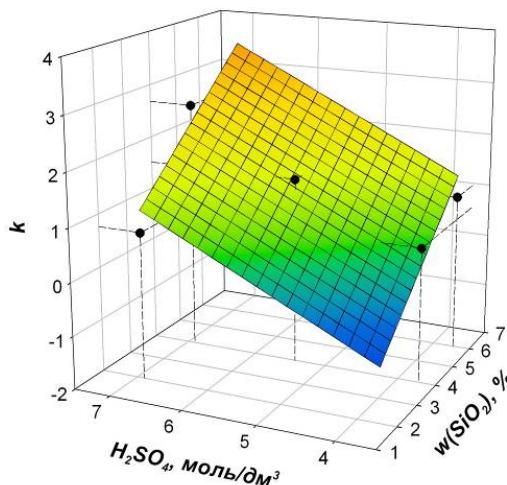


Рис. 6. Зависимость константы скорости гелеобразования от состава смеси для длины волны $\lambda = 450\text{nm}$.

Обсуждение результатов

Из рис.5 можно заметить, что скорость гелеобразования стабилизируется на протяжении первых 4-10 часов. Наиболее предсказуемо в этом отношении ведут себя системы 3.7 M – 4.0 %, 5.4 M – 4.0 %, 6.9 M – 4.0 %, диаграммы скорости которых представляют собой довольно гладкие поверхности, не содержащие экстремумов. Системы же с высокой концентрацией кислоты и аэросила обнаруживают рядовиков, обнаруживающихся лишь в определенных участках длин волн, что может свидетельствовать о параллельно идущих с гелеобразованием побочных процессах. Речь может, в частности, идти об образовании микротрещин в массе геля, приводящих к дополнительному рассеянию света. Наиболее вероятным это объяснение представляется в отношении системы 3.7 M – 6.0%. Появление подобного рода максимумов можно также связать в высокой частичной концентрацией гелеобразователя, что способствует ускорению протекания процессов агрегации частиц параллельно с ростом мицелл. При такой трактовке выделение фаз роста зародышей, агрегации частиц, образования мицелл и фазы структурообразования теряет смысл по причине одновременного протекания перечисленных стадий в объеме. Напротив, системы с меньшим содержанием аэросила (6.9 M – 2.0 %) могут демонстрировать некоторую агрегативную и седиментационную неустойчивость, не поддающуюся визуальному обнаружению. Концентрационные флуктуации, связанные с процессами агрегации и дезагрегации мицелл, необходимо вызовут колебания оптической плотности, что наблюдается на рис 5.

Термодинамическая нестабильность систем 3.7 M-2.0 % и 1.1M-2.0 % вызвана малой объемной долей дисперсной фазы, следствием чего является ее ускоренная коагуляция. Это противоречит

рение объяснимо, если отказаться от трактовки процесса, полагая свойства подобных систем близкими к свойствами разбавленных растворов. При малой объемной доле дисперсной фазы и, в особенности, при малой вязкости дисперсионной среды через непродолжительное время будет наблюдаться градиент концентрации аэросила в верхней и нижней частях сосуда. Флуктуации концентрации SiO_2 будут иметь следствием образование зародышей, которые по достижении размеров, достаточных для преодоления дисперсионных и молекулярных сил начнут движение под действием силы тяжести. В более концентрированных системах можно ожидать остановки процесса коагуляции уже на этой стадии. При существовании же градиента концентраций аэросила в объеме сосуда следует предположить возрастание скорости агрегации частиц по нелинейному закону при попадании зародышей в более высококонцентрированные слои золя. Таким образом, процесс образования фазы коагулята может быть разделен на две составляющие: агрегация частиц и седиментационное разделение золя. Как было указано, рассматриваемые системы коагулируют через непродолжительные, но, тем не менее, различные промежутки времени. При одинаковой массовой доле аэросила система с более высоким содержанием H_2SO_4 коагулирует заметно медленнее по сравнению с системой 1.1М-2.0 %, что можно связать, в частности, с различной вязкостью среды, зависимость которой от концентрации для серной кислоты весьма существенна. Таким образом, вследствие высокой агрегативной нестабильности рекомендуемую к использованию в аккумуляторостроительной технологии [14] систему 1.1М-2.0 % можно применять в качестве сернокислотного электролита только в условиях интенсивной конвекции или барботажа.

Анализ кривых, изображенных на рис. 3 показывает, что постоянство значений оптической плотности обоих образцов наблюдается уже через 1 час и остается неизменным на протяжении 36 часов (промежуточные точки для обеспечения наглядности графика опущены). Вместе с тем, дисперсия значений A на рис. 4 a несколько выше по сравнению с образцом, подвергшимся тиксотропному разжижению, кривые $A(t)$ которого, полученные непосредственно после смешивания и после выдержки в течение 36 часов представляют собой гладкие параллельно идущие линии (участок длин волн до 750 нм). Такой факт может свидетельствовать не только о восстановлении структурных свойств системы, но и об упорядочении каркаса олигомера (некоторое снижение A). В пользу этого соображения свидетельствуют приведенные в [22] данные об увеличении предельного напряжения сдвига P_m после механического диспергирования геля на начальной стадии структурообразования. Следовательно, механические свойства геля возрастают при периодическом внешнем воздействии. Вместе с тем следует ожидать увеличения начальной вязкости золя-геля, что сказалось бы отрицательным образом на его технологических характеристиках. Однократное диспергирование геля вполне допустимо, и этот факт можно рекомендовать для использования на производстве. Хранение приготовленного геля в течение минимум двух часов скажется, безусловно, положительным образом на стабильность работы производства, в особенности с низким уровнем автоматизации.

В целом, сегодняшние представления о механизме гелеобразования в содержащих аэросил кислых растворах сводятся к активной роли гидроксильных групп, находящихся на поверхности наночастиц диоксида кремния. Согласно представлениям Айлера [23], на поверхности кремнезема может находиться пять видов групп (рис. 7):

- гидроксильные группы, расположенные отдельно на поверхности наночастиц; их образование происходит при пиролизе тетрахлорсилана в присутствии воды (рис. 7 a);
- физически связанная вода, молекулы которой имеют водородные связи с силанольными группами (рис. 7 b);
- силоксановые группы, покрывающие дегидратированную область поверхности (рис. 7 c);
- геминальные $-\text{OH}$ -группы, связанные с одним атомом кремния (рис. 7 d);
- наиболее реакционноспособные вицинальные $-\text{OH}$ -группы, связанные между собой водородной связью (рис. 7 d).

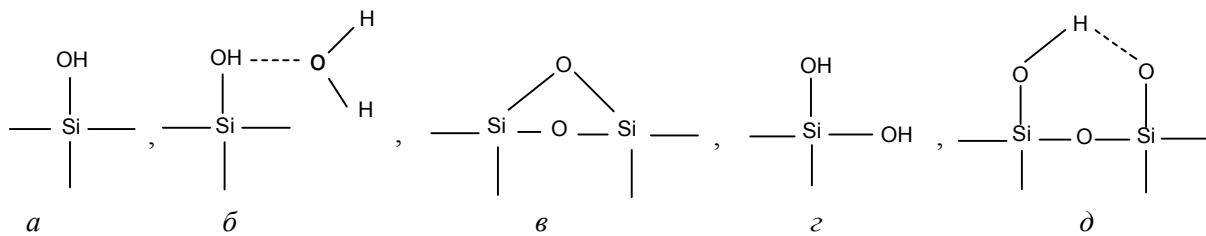


Рис. 7. Группы, встречающиеся на поверхности аэросила (согласно [23]).

В работе Стрелко [24] рассмотрен возможный механизм полимеризации в кислой среде при $\text{pH} < 2\text{-}3$. По приводимым в ней данным, благодаря донорным свойствам групп $\text{Si}-\text{OH}$ в кислых средах возможно присоединение протона к свободной паре электронов гидроксильной группы. Присоединение протона к группе $-\text{OH}$ приведет к повышению на кремнии положительного заряда, т.е. к росту его электрофильной способности. Учитывая донорные свойства ортокремниевой кислоты, следует принять ее нуклеофильную атаку на кремний в протонированной кремневой кислоте. Тогда образование силоксановой связи в кислом растворе можно представить как реакцию, идущую по донорно-акцепторному тримолекулярному механизму (см. рис. 8).

При таком механизме следствием возрастания кислотности среды будет увеличение скорости реакции. Предполагается, что данный процесс может быть охарактеризован кинетическим уравнением третьего порядка.

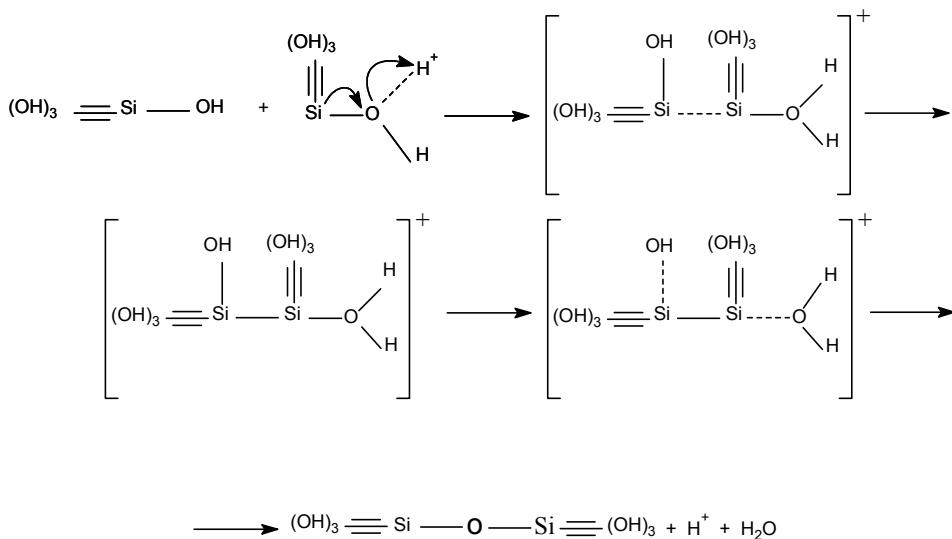


Рис. 8. Механизм образования силоксановой связи в кислой среде.

При условии примерного постоянства размеров наночастиц аэросила и интенсивного диспергирования можно ожидать, что в начальный момент времени после окончания смешивания распределение дисперсной фазы по размерам будет мало чем отличаться от распределения по размерам частиц аэросила. Ввиду малой объемной доли SiO_2 в приготавливаемой смеси ($\varphi \approx 0.02\text{-}0.03$) и высокой его дисперсности ($d \approx 10\text{-}40 \text{ нм}$) (рис. 1) становится очевидным соотношение $R \gg d$, где R – расстояние между частицами. В этих условиях молекулярные силы не могут обеспечить построение упорядоченной пространственной структуры – каркаса олигомера по причине своего близкодействия. Следовательно, первый период формирования геля можно связать только с интенсивным ростом мицелл, образующихся из агрегатов кремнезема. Важной характеристикой любой мицеллы является ее заряд, дающий возможность предсказать строение двойного электрического слоя (ДЭС) дисперсной фазы и спрогнозировать воздействие на гелеобразную структуру различных электролитов. В [25] имеется упоминание о потенциалообразующей функции HSO_4^- и SO_4^{2-} -ионов, но эти данные относятся к щелочной области. Там же сообщается о существенном влиянии на снижение ζ -потенциала коллоидного кремнезема серной и, в особенности, борной кислот. Поскольку ионы гидроксония обладают малой способностью к адсорбции, к потенциалопределяющим ионам следует отнести сульфат- и гидросульфат-

ионы. Таким образом, с определенной долей уверенности можно считать, что первая стадия гелеобразования (переход золя в гель) происходит по мицеллярному механизму. С ростом мицелл необходимо связано изменение удельной суммарной поверхности частиц, что поддается обнаружению оптическими методами.

По истечении индукционного периода, сопровождающегося ростом мицелл и интенсивным изменением оптической плотности среды, преобладающим становится процесс формирования крупных глобул. Этот момент можно считать началом структурообразования системы, т.е. точкой золь-гель перехода. Длительность индукционного периода различна для систем разного состава, но составляет в среднем 2-6 часов. Скорость структурирования системы связана с балансом силанольных групп на поверхности аэросила и концентрацией протонирующего агента. Механизм гелеобразования, как показано в [24], связан с образованием силоксановых связей на поверхности глобул. На каждые 2 моль Si образуется одна силоксановая связь (см. рис. 8), причем роль кислоты в приведенном процессе сводится к роли катализатора. Тем не менее, установлено очевидное влияние концентрации кислоты в золе на скорость образования геля. Возможно, это связано с тем, что упомянутый механизм применим к сильно гидроксилированным системам вроде ортокремниевой кислоты. В аэросиле количество гидроксильных групп на 1 моль кремния значительно меньше. В этот период следует ожидать резкого возрастания вязкости системы.

Через 6-10 часов доминирующим в системе становится процесс образования периодических олигомерных структур. Рост мицелл в этот промежуток времени можно считать практически завершенным, поскольку существование отдельных частиц в значительным образом структурированной среде следует признать маловероятным. В этот период наблюдается некоторое снижение оптической плотности среды, наблюдаемой даже через 48 часов после приготовления смеси. Причиной некоторого уменьшения величины оптической плотности, вероятно, является прогрессирующее упорядочение каркаса олигомера, приводящее к повышению оптической прозрачности вследствие образования периодических полимерных структур. Рассеяние света во всех направлениях на поверхности хаотически расположенных мицелл в начале процесса уступает место рассеянию света на частицах, составляющих каркас олигомера, в то время как при прохождении через ячейки каркаса интенсивность света падает незначительно.

В заключение отметим, что вопросу определения абсолютных размеров частиц по результатам проведенного исследования необходимо посвятить отдельную работу ввиду значительных затруднений, возникающих при попытке непосредственного интерпретирования полученных результатов при помощи уравнения Рэлея. Одна из проблем состоит в том, что *a priori* неизвестно, является ли образовавшийся гель монодисперсным или полидисперсным. Ввиду более вероятной полидисперсности системы оценка размеров частиц сводится к выбору одного из трех приближений теории Рэлея, в число которых входят приближение Рэлея – Ганса и приближение ван де Хюлста [21]. Обязательным условием использования одного из приближений является подбор соответствующих характеристических функций по результатам детальной статистической обработки экспериментальных данных, что планируется сделать в будущем.

Благодарности

Авторы благодарят Сухова В.Н. и Криштала А.П., сотрудников лаборатории тонких пленок ХНУ им. В.Н. Каразина за электронно-микроскопическое исследование образцов аэросила.

Литература

1. Эйдман Г.И. Заседание секции свинцовых аккумуляторов технико-экономического совета ВПО Союзэлектроисточник // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. – М.: Информэлектро, 1976. – Т.50, № 5. – С.20-22.
2. Дасоян М.А., Агуф И.А., Оркина Т.Н. и др. Изготовление герметичных свинцовых аккумуляторов // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. – М.: Информэлектро, 1976. – Т.48, № 3. – С.9-12.
3. Расина О.З., Паршикова Е.В., Агуф И.А. и др. Обзор патентов по герметичным свинцовым аккумуляторам // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. – М.: Информэлектро, 1973. – Т.27, № 9. – С.28-30.
4. New VRLA battery electrolyte immobilizing technique / A. Ferreira // Proceedings of 6th International conference on lead-acid batteries. – Varna, 2005. – P. 33-38.

5. VRLA batteries electrochemical factors affecting life / M. Fernandez, P.G. Gracia, F. Trinidad // Proceedings of 5th International conference on lead-acid batteries. – Varna, 2002. – P. 15-20.
6. Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries / A. Cooper, P.T.
7. Оркина Т.Н., Агуф И.А., Дасоян М.А. Гелеобразный электролит свинцового аккумулятора // Сб. работ по хим. и физ. ист. тока. – Л.: Из-во ВНИАИ, 1978. - №13. – С.18-23.
8. Оркина Т.Н., Агуф И.А. Исследование электропроводности и структурно-реологических свойств гелеобразного электролита // Коллоидн. ж. – 1975. – Т.37, № 3. – С.579-583.
9. Агуф И.А., Оркина Т.Н. Кинетика гелеобразования в системе аэросил - сернокислотный раствор // Коллоидн. ж. – 1979. – Т.41, № 3. – С.403-408.
10. A method of lead-acid battery manufacturing: Пат. 4391036 США: МКИ³ Н 01 М 10/04 / Kenziro Kishimoto, Hideaki Igarashi, Migaki Kono (Japan); Yuasa Battery Company, Ltd. (Japan)
11. Torcheux L., Lailler P. A new electrolyte formulation for low cost cycling lead acid batteries // J. Power Sources. – 2001. – Vol. 95. – P.248-254.
12. Русин А.И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. – 184с.
13. Battery Reference Book. – 3rd Edition. – Fenton-Longhill: Bitrode Co., TBS Engineering, Ltd., 1995. – 146p.
14. A method of a lead-acid cell with thixotropic gel electrolyte manufacturing, and a cell manufactured by this method: Пат. 2493608 Франция: МКИ³ Н 01 М 10/10 / O. Jeche, H. Schröder (FRG); Akkumulatorenfabrik Sönnenschein GmbH (FRG)
15. Агуф И.А., Оркина Т.Н., Расина О.З., Ульянова О.М. Исследование гелеобразного сернокислотного электролита вискозиметрическим, спектрофотометрическим и потенциометрическим методами // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т.50, №5. – С.1028-1033.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 464с.
17. Оркина Т.Н., Агуф И.А., Дасоян М.А. Гелеобразный электролит свинцового аккумулятора // Сб. работ по хим. и физ. ист. тока. – Л.: Из-во ВНИАИ, 1978. - №13. – С.18-23.
18. Лебедев Е.И. Определение момента гелеобразования на основе эффекта Вайссенберга // Коллоидн. ж. – 1993. – Т.55, №5. – С.193-195.
19. Лукьянова О.И., Завадская В.Ф., Ребиндер П.А. Исследование реологических свойств водных гелей гидроалюмосиликатов натрия и кремнекислоты // Коллоидн. ж. – 1971. – Т.33, №3. – С.415-421.
20. Овчинникова П.Ф. Реологические уравнения тиксотропно-дилатантных структур // Коллоидн.ж. – 1978. – Т.40, №2. – С.263-269.
21. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Изд-во Саратовского университета, 1977. – 177с.
22. Оркина Т.Н., Агуф И.А. Исследование электропроводности и структурно-реологических свойств гелеобразного электролита // Коллоидн. ж. – 1975. – Т.37, № 3. – С.579-583.
23. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов. – М.: Мир, 1982. – 416с.
24. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремневых кислот // Коллоидн. ж. – 1970. – Т.32, №3. – С.430-436.
25. Шабанова Н.А., Силос И.В., Голубева Е.В. и др. Закономерности влияния минеральных кислот на кинетику гелеобразования в коллоидном кремнеземе // Коллоидн. ж. – 1993. – Т.55, №1. – С.145-151.

Поступила в редакцию 20 октября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). A.Yu. Nuzhnyi, O.N. Kalugin. Determination of gelation rate in SiO₂ – H₂SO₄ – H₂O system by measuring of turbidity spectrum.

A measuring technique is proposed to found out values of gelation rate in 'fumed silica – aqueous solution of sulphuric acid' system by means of turbidity spectrum investigation. Acid concentration and silica content are considered as the factors that effect onto the sol-gel conversion rate. Recovery of optical properties of the system analyzed after thixotropic relaxation is shown just as their correlation with structural and rheological parameters. On the basis of findings, a mechanism of gelation process progress in protonated systems that contain sulphuric acid and silica in high concentrations, has been advanced.