

$\left| \tilde{\varphi}_B \right|^{**}$ в таблицах 1 и 2, можно отметить восьмикратное уменьшение, а по критическому значению $\left| \tilde{\varphi}_B \right|^*$ (при $f_{T1}=0,15$) двенадцатикратное уменьшение соответствующих показателей при переходе от таблицы 2 к таблице 1. Таким образом, и в случае переменной скорости входного воздействия проявляется эффект многократного усиления сопротивления рассматриваемого привода возникновению релаксационных автоколебаний в нем при переходе от варианта (10) к варианту (9) задания параметров K_y, K_{om} привода.

Выводы

1. Представлены результаты численного моделирования обусловленных трением релаксационных автоколебаний рулевого электропривода (с положительной обратной связью по моменту на валу электродвигателя) при переменной скорости входного воздействия.
2. Дан анализ влияния настроечных параметров привода и характеристик трения на критическое значение скорости входного воздействия, обеспечивающее установление релаксационных автоколебаний в системе привода.

Литература

1. Сухомлинов Г.Л., Михайлова В.Л. Численное моделирование фрикционных автоколебаний релаксационного типа в следящем электроприводе // Известия вузов. Машиностроение. - 2004. - № 6. - с. 20-28.
2. Теория автоматизированного электропривода / М.Г. Чиликин, В.И. Ключев, А.С. Сандлер. - М.: Энергия, 1979. - 616 с.

Изучение свойств TiO_2 в контексте решения научно-практических проблем промышленного производства

Русакова С.М., д.х.н. проф. Горичев И.Г., к.х.н. доц. Артамонова И.В., к.х.н. Забенькина Е.О.,
к.х.н. Агеева Ю.С.

*Московский государственный технический университет «МАМИ»
8 (495) 674-20-29, 8-926-664-30-40, dolgaleva_inna@mail.ru*

Аннотация. Предложены результаты исследования зависимости адсорбции различных ионов на поверхности диоксида титана от pH среды и уравнения, описывающие эту зависимость. Предложено описывать адсорбционные зависимости с позиций кислотно-основных равновесий, возникающих на межфазной границе оксид/раствор электролита. Установлено, что величина адсорбции ионов зависит от pH. Предложены оптимальные значения pH для адсорбции ионов на поверхности диоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, адсорбция, кислотно-основная модель, константы кислотно-основных равновесий, адсорбция ионов бария, адсорбция ионов кальция, адсорбция ионов водорода, адсорбция ЭДТА.

Интерес к диоксиду титана связан с его уникальными физическими и химическими свойствами, одними из которых являются такие, как смачиваемость, оптические свойства, биологическая совместимость. Не меньший интерес с точки зрения практического применения оксида титана являются его сенсорные и каталитические свойства. На сегодняшний день показано, что на поверхности TiO_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения. Следовательно, создание на основе диоксида титана фотокатализаторов для очистки воды, воздуха или защищаемой поверхности от токсичных веществ является важной прикладной задачей. Фотокатализаторы на основе оксида титана также могут применяться для создания самоочищающихся покрытий, что представляет огромный интерес

в различных отраслях промышленности, в том числе в автомобилестроении. Свойства TiO_2 таковы, что покрытие из данного вещества не только окисляет и расщепляет грязь, но вдобавок нейтрализует различные запахи и убивает микроорганизмы. На практике это приводит к тому, что износостойчивость лакового покрытия возрастает. Покрытые лаком данного типа машины сохраняют блеск на 40 % дольше, чем окрашенные обычной краской. [1]

Каталитическая поверхность оксида определяется его кислотно-основными характеристиками. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов металлов определяют характеристики, которые регулируют протекание равновесных и кинетических процессов на границе оксид/раствор. Методы потенциометрического титрования суспензий оксидов позволяют рассчитывать константы равновесий, устанавливающихся на границе оксид/раствор. Нами предлагаются методы расчета кислотно-основных равновесий с учетом строения двойного электрического слоя (ДЭС). Методы определения констант кислотно-основных характеристик недостаточно изучены. В последнее время широкое применение нашли методы потенциометрического титрования.

Цель работы - детальное изучение кислотно-основных характеристик TiO_2 , которые позволяют определить заряд поверхности TiO_2 и его адсорбционные возможности.

Экспериментальная часть.

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразные препараты TiO_2 . С целью идентификации образцы анализировали методами термоанализа, масс-спектропии, РФА, ИК-спектропии [2, 3]. Найденные экспериментальные характеристики диоксида титана соответствуют литературным данным [4]. Экспериментально исследованы кислотно-основные характеристики суспензий диоксида титана. Поверхность суспензии (S), определенная по методу БЭТ, составила $21,3 \text{ м}^2/\text{г}$, концентрация суспензии (m) $12,07 \text{ г/л}$. Эквивалентный объем щелочи (V_e), пошедший на титрование 50 мл суспензии (V_0), составил $2,58 \text{ мл}$. Концентрация щелочи СКОН равна $0,11 \text{ моль/л}$. Объем приливаемой щелочи V_i . Число активных центров на поверхности (N_s) $9 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$ ($9,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$).

TiO_2 квалификации «х.ч.» отмывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид и сульфат ионы, затем высушивали в течение суток при $T = 378 \text{ }^\circ\text{К}$. Для фонового раствора использовали перекристаллизованный нитрат калия квалификации «х.ч.». Подкисление раствора проводили с помощью HCl , приготовленного из фиксанала. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Титрование проводили раствором KOH , предварительно очищенным от карбонатов по методике, изложенной в [5], в герметичной термостатированной ячейке при $298 \text{ }^\circ\text{К}$. Растворы деаэрировали аргоном, предварительно очищенном от O_2 и CO_2 и постоянно перемешивали магнитной мешалкой. Масса навески составляла $3,9 \text{ г}$ на 50 мл раствора. Измерение pH осуществляли с использованием иономера И-130 с хлорсеребряным электродом.

Результаты и их обсуждение.

Методом потенциометрического титрования проведено экспериментальное исследование кислотно-основных характеристик суспензий диоксида титана. Из экспериментальных данных, представленных в координатах $pH-V$, с помощью уравнений кривых титрования фонового электролита (1) и суспензии (2) рассчитана активная концентрация ионов водорода на поверхности TiO_2 .

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0 \quad (1)$$

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - q_v \right) - K_w = 0 \quad (2)$$

где: a_{H^+} – активность ионов водорода; V_0 – объем исходного раствора; V_e – объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности; V_i – объем добавленной щелочи;

γ – коэффициент активности ионов водорода, K_w – ионное произведение воды.

Расчет заряда поверхности осуществлялся по уравнению:

$$q = q_v \cdot \frac{F}{mS} \quad (\text{Кл/см}^2) \quad (3)$$

где: m – масса оксида в суспензии (г/л), S – поверхность оксида (см²/г).

На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость заряда поверхности TiO₂ от pH раствора.

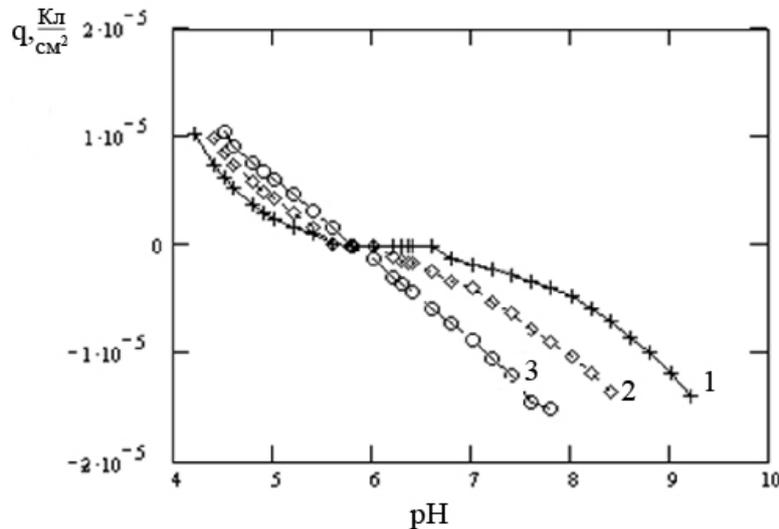


Рисунок 1 – Зависимость заряда поверхности TiO₂ от pH при различных концентрациях фонового электролита (моль/л, KNO₃): 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1

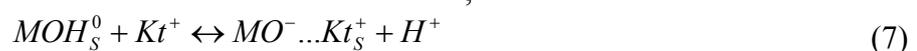
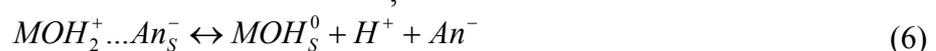
Из анализа данных рисунка 1 следует, что при pH меньше pH_{т.н.з.} поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при pH больше pH_{т.н.з.} поверхность заряжена отрицательно. Используя зависимость заряда от pH, рассчитаны значения констант кислотно-основных равновесий (таблица 1), устанавливаемых на границе TiO₂ раствор для разных концентраций фонового электролита.

Таблица 1

Значения констант кислотно-основных равновесий для разных концентраций фонового электролита

C(KNO ₃), моль/л	pK10 ±0,2	pK20 ±0,2	pK30±0,2	pK40±0,2	pH _{т.н.з.} ±0,2
0,001	3,0	9,6	5,8	6,8	6,3
0,01	3,1	9,1	6,0	6,0	6,0
0,1	3,5	8,1	6,6	5,0	5,8

Из анализа данных следует, что на границе TiO₂ – существует 4 кислотно-основных равновесия:



где: MOH_S^0 – концентрация активных центров на незанятой поверхности (моль/см² или Кл/см²);

$[MOH_{2,S}^+]$, $[MOH_2^+ \dots An_S^-]$, $[MO^- \dots Kt_S^+]$, $[MO_S^-]$ – поверхностные концентрации адсорбиро-

ванных частиц.

Таким образом, на поверхности оксида находятся пять различных частиц, которые характеризуют его кислотно-основные свойства.

При контакте оксидов металлов с раствором электролита происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов H^+ , образующихся, в том числе, и в результате диссоциативной хемосорбции воды [6-13].

Адсорбция потенциалопределяющих ионов всегда сопровождается адсорбцией анионов и десорбцией катионов электролита. В результате устанавливаются кислотно-основные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида (q) и потенциал (φ_0) ионной части ДЭС (6) – (7).

В этом случае константы равновесий из (4) – (7) могут быть выражены следующими уравнениями:

$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[MOH_s^0] \cdot [H^+]}{[MOH_{2,s}^+]}, \quad (8)$$

$$K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[MO_s^-] \cdot [H^+]}{[MOH_s^0]}, \quad (9)$$

$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{(\varphi_0 - \psi_1) F}{RT}\right] = \frac{[MOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [An^-]}{[MOH_{2,s}^+ \dots An_s^-]}, \quad (10)$$

$$K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{(\varphi_0 - \psi_1) F}{RT}\right] = \frac{[MO_s^- \dots Kt_s^0] \cdot [H^+]}{[MOH_s^0] \cdot [Kt]}, \quad (11)$$

где: φ_0 и ψ_1 — значения потенциалов в различных плоскостях ионной части ДЭС;
 $F = 96485$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж/моль·К.

Методы потенциометрического титрования и найденные значения констант (таблица 1) позволяют определить поверхностную концентрацию ионов водорода, адсорбирующихся на поверхности диоксида титана из раствора электролита при различных значениях pH. На рисунке 2 представлена экспериментальная зависимость адсорбции ионов водорода на поверхности TiO_2 от pH раствора.

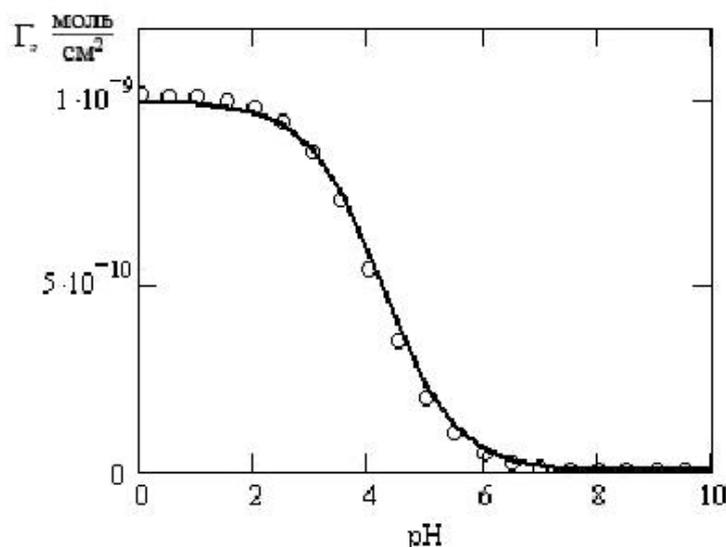


Рисунок 2 – Зависимость адсорбции ионов водорода на TiO_2 от pH раствора: точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение изотермы Ленгмюра

Проведенное моделирование экспериментальных данных по адсорбции ионов водорода

$\Gamma(H^+)$ с помощью изотермы Ленгмюра, показало, что зависимость адсорбции от концентрации ионов в растворе выражается уравнением вида:

$$\Gamma(H^+) = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(\varphi_0 - \psi) \cdot F}{R \cdot T}\right)} \quad (12)$$

где: $(\varphi_0 - \psi_1)$ – скачок потенциала между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца.

Особенностью изотермы является зависимость константы равновесия от потенциала в ДЭС. Методы потенциометрического титрования и найденные значения констант позволяют провести моделирование распределения ионов на поверхности возникающих за счет адсорбции ионов водорода (рисунок 3).

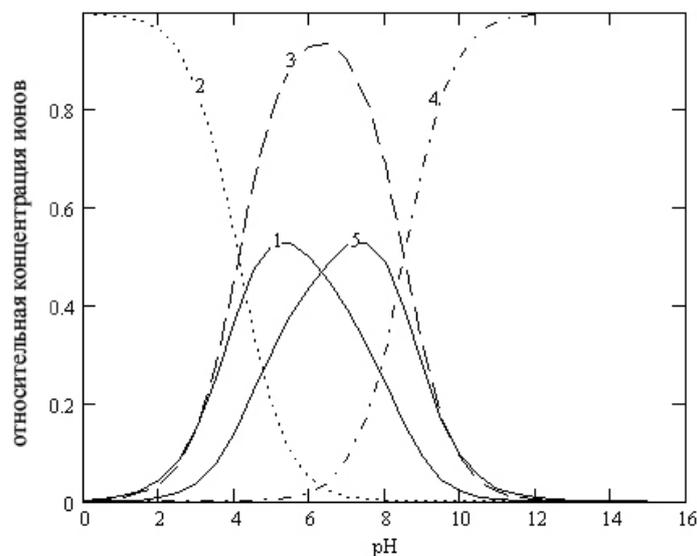


Рисунок 3 – Зависимость заряда поверхности от pH раствора:
 1 - $TiOH_2^+ \cdot A_s^-$; 2 - $TiOH_2^+,s$; 3 - $TiOH^0,s$; 4 - TiO^-,s ; 5 - $TiO^- \cdot K_s^+$

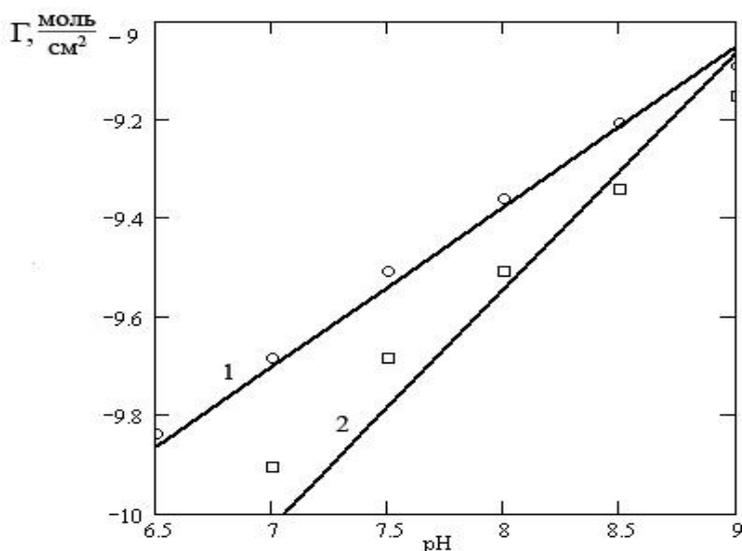


Рисунок 4 – Зависимость адсорбции Ba^{2+} (1) и Ca^{2+} (2) на TiO_2 от pH раствора

Изучена адсорбция ионов кальция, бария, ЭДТА на поверхности оксида титана (IV). Зависимость адсорбции от pH среды для кальция и бария приведена на рисунке 4. Точки –

экспериментальные данные, линии – графическое изображение изотермы Ленгмюра.

Из анализа графика следует, что ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} адсорбируются на TiO_2 при значениях рН меньших, чем рНт.н.з. Ионы бария адсорбируются на оксиде титана лучше, чем ионы кальция. С увеличением рН адсорбция катионов увеличивается. Адсорбция катионов приводит к сдвигу рНт.н.з. в кислую область.

На рисунке 5 представлена зависимость адсорбции ЭДТА на TiO_2 от рН при разных значениях концентрации ЭДТА.

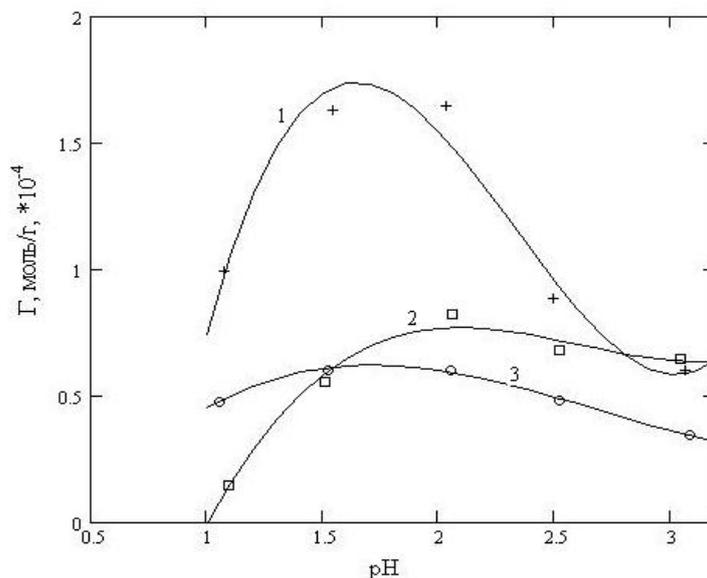


Рисунок 5 – Зависимость адсорбции ЭДТА на TiO_2 от рН при различных значениях концентрации ЭДТА: 1 – 0,01 моль/л, 2 – 0,005 моль/л, 3 – 0,003 моль/л

Точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение изотермы Ленгмюра. Из анализа графика следует, что максимальная адсорбция анионов ЭДТА из раствора происходит при значениях рН от 1,5 до 2. Адсорбция ЭДТА происходит при значениях рН меньших, чем рНт.н.з. Адсорбция анионов приводит к сдвигу рНт.н.з. в щелочную область.

Выводы

Получены значения констант кислотно-основных равновесий для разных концентраций фонового электролита, которые позволили провести моделирование распределения ионов на поверхности возникающих за счет адсорбции ионов водорода.

Предложены 4 кислотно-основных равновесия, устанавливающихся на границе диоксид титана/раствор.

Найдено, что при рН меньше рНт.н.з. поверхность имеет положительный заряд, возникающий за счет адсорбции ионов водорода, при рН больше рНт.н.з. поверхность заряжена отрицательно. Адсорбция катионов происходит при больших значениях рН, чем рНт.н.з., адсорбция анионов при меньших рН, чем рНт.н.з.

Адсорбция катионов приводит к сдвигу рНт.н.з. в кислую область, адсорбция анионов – в щелочную.

Установлено, что ионы бария адсорбируются на оксиде титана лучше, чем ионы кальция.

Найдено оптимальное значение рН для адсорбции ОЭДФ на поверхности TiO_2 .

Литература

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии //Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7-17.
2. Горичев И.Г., Дорофеев М.В., Шаплыгин Н.С., Батраков В.В., Хорошилов А.В. Расчет констант кислотно - основных равновесий для границы оксид/электролит по зависимости

- электрокинетического потенциала от pH // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 9. С. 1156.
3. Горичев И.П., Изотов А.Д., Кишкина К.А., Кузнецов В.В., Курилкин В.В., Хлупов А.Ю. Использование представлений о строении двойного электрического слоя в методах экспериментального определения и расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. М.: РУДН. 2001. 85с.
 4. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Metallurgia, 1969г. 455с.
 5. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179с.
 6. БатлерД.Л. Ионные равновесия. Л.: Химия. 1973. 446с.
 7. Blesa M.A., Kallay N. The Metal Oxide-Electrolyte Solution Interface Revisited // Adv. Colloid Interface Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 111—134.
 8. Wiese G.R., James R.O., Jates D.E., Healy T.W. Electrochemistry of the Colloid/Water Interface. International Review of Science / Ed. J.Bockris. V. 6. London. 1976. P. 53—103.
 9. Westall J., Hohl H.A. Comparison of Electrostatic Models for The Oxide/Solution Interface // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V.12. №2. P. 265-294.
 10. Parks G.A. The study of the Zero Point of Change of Oxide // Chem. Rev. 1965. V. 65. P. 177—183.
 11. Devis J.A., Yames R.D., Lackie J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water interface // J. Colloid interface Sci. 1978.V. 63. № 3. P. 480-499.
 12. Devis J.A., Lackie J.O. Surface Properties of Amorfous Iron Oxihydroxide and Adsorbtion of Metal Ions // J.Colloid Interface Sci. 1978.V. 63. № 1. P. 1—107.
 13. Devis J.A., Lackie J.O. Adsorbtion of Anions // Interface Sci. 1980.V. 74.№ 1. P. 32—43.