

Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, Д. А. Лысякова,
А. И. Хайруллина

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: гидроксид алюминия, электрохимический способ, дисперсность, лазерная дифракция, анодный ток.

Изучено влияние плотности анодного тока на дисперсность гидроксида алюминия.

Keywords: aluminum hydroxide, electrochemical method, dispersity, anodic current.

The process condition influence on dispersity of aluminum hydroxide has been investigated.

Последние два десятилетия ознаменовались ростом интереса исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктурированных оксидов металлов и неметаллов, которые представляют научный и практический интерес, как для понимания фундаментальных свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания материалов с качественно новыми характеристиками [1-5].

Существует множество технологий получения оксида алюминия, основанных на различных химических, физических или механических явлениях [1-3]. В то же время, практический интерес представляет создание научных основ электрохимических методов получения, обеспечивающих экологическую безопасность, простоту и доступность. Использование электрохимического синтеза предшественников оксида алюминия [4-5], характеризуется неоспоримыми достоинствами: простотой аппаратного оформления, возможностью управления ходом процесса путем изменения состава растворов и электрического режима. Применение такого подхода открывает возможность замены дорогостоящих и длительных по времени способов их получения на более дешевые и экспрессные.

Целью данной работы является исследование влияния плотности анодного тока на морфологию частиц гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом.

Экспериментальная часть

Электролиз проводили при разных плотностях анодного тока. В качестве электролита использовали водный раствор хлорида натрия (NaCl «х. ч.»). Концентрацию частиц гидроксида алюминия рассчитывали по закону Фарадея:

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = (I \times t \times M) / (n \times F), \text{ г}$$

$$C(\text{Al}(\text{OH})_3) = m/V, \text{ г/мл},$$

где I – сила тока, А; t – время электролиза, с; M – молярная масса гидроксида алюминия г/моль; n – число электронов по реакции $\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}^{3+}$; F – постоянная Фарадея; T – массовая концентрация гидроксида алюминия, г/мл; V – объем раствора, мл.

При этом полагали, что анодный процесс протекает со 100 % - ным выходом по току. В качестве дополнительного контроля ввели взвешивание анода до и после электролиза.

Численные значения основных параметров электролиза приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Режимы получения гидроксида алюминия

№ обр.	Условия получения		
	C_{NaCl} , моль/л	j , А/м ²	Концентрация $\text{Al}(\text{OH})_3$ г/л
1	0,1	20	0,75
2		84	2,00
3		167	3,00
4		240	1,49

Для определения дисперсного состава осадка использовали прибор Mastersizer 2000, (фирмы Malvern), с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца Hydro S. Метод основан на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц.

Программное обеспечение Malvern позволяет вычислять параметр удельной поверхности, с учетом некоторых допущений (частицы сферичны, не учитывается их внутренняя и поверхностная структура). Среди параметров, первоначально протоколируемых в программном обеспечении, присутствуют [6]:

$D(1,0)$ – средний арифметический диаметр – сумма значений всех диаметров поделенная на их количество, в числителе уравнения – значения диаметров в первой степени (d^1), а в знаменателе – число частиц (диаметры в нулевой степени d^0).

$D(3,2)$ – средневзвешенный диаметр на площадь поверхности, фактически $D(3,2) = \sum d^3 / \sum d^2$ (средний диаметр Саутера).

$D(4,3)$ – средний диаметр Де Брукера или Хардена – средневзвешенный на массу или объем (средний диаметр сферы эквивалентного объема), фактически $D(4,3) = \sum d^4 / \sum d^3$.

Средневзвешенные диаметры являются центрами масс для функций плотности распределений в единицах объема/массы или площади поверхности соответственно.

$d(0,5)$ – медиана объемного распределения – это такое значение размера частиц, которое разделяет ранжированный ряд распределения на две равные части — со значениями размера меньше и больше медианы.

Обсуждение результатов

В ходе проведенных исследований выбор диапазона плотности анодного тока по максимуму был ограничен возможностями источника постоянного тока, а минимальное значение было продиктовано параметрами эффективного анодного растворения алюминия в данных условиях.

Результаты определения дисперсного состава синтезированных образцов гидроксида алюминия, полученные с помощью метода лазерной дифракции, представлены в табл. 2. Для визуализации результатов и облегчения возможности их сравнения и анализа эти результаты представлены в виде графиков (рис. 1-4).

Таблица 2 – Результаты определения дисперсного состава гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом

№ обр.	d (0,5), мкм	D (1,0), мкм	D (3,2), мкм	S уд., м ² /г
1	4,04	0,60	2,02	2,97
2	14,68	0,58	4,00	1,50
3	16,87	0,62	5,29	1,13
4	22,08	0,75	4,93	1,32

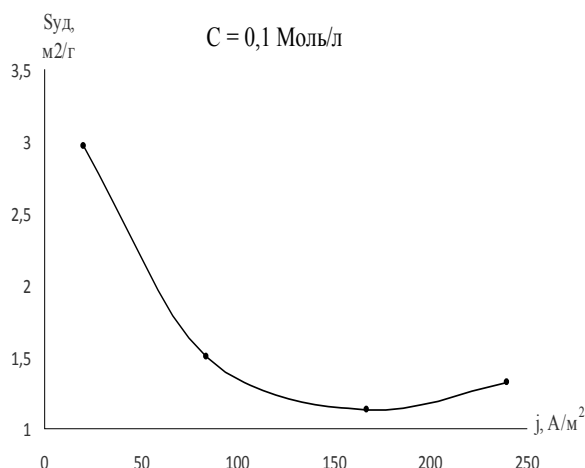


Рис. 1 - Изменение удельной поверхности образцов в зависимости от плотности анодного тока

Как видно из полученных данных, кривая изменения удельной поверхности полученных осадков гидроксида алюминия, в зависимости от плотности тока (рис.1) имеет вид нисходящей зависимости: при увеличении j в 10 раз, удельная поверхность уменьшается в 2,6 раза, что можно объяснить укрупнением размеров частиц, за счет объединения первичных частиц в агрегаты.

Зависимость $d(0,5)$ от плотности тока, приближается к прямой линии: при росте j в 12 раз, медиана объемного распределения частиц увеличивается в 5,5 раза (рис.2). Это можно объяснить интенсивностью роста агрегатов, с учетом фарадеевского повышения концентрации в единицу времени гидратированных полиионов $Al(III)$.

В случае зависимости средневзвешенного диаметра на площадь поверхности плотности тока

(рис.3), имеет место восходящая зависимость: при увеличении j в 9 раз, $D(3,2)$ возрастает в ~2,6 раза.

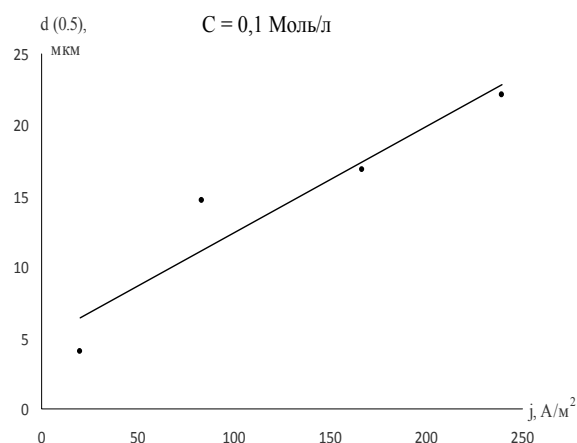


Рис. 2 - Изменение медианы объемного распределения частиц образцов

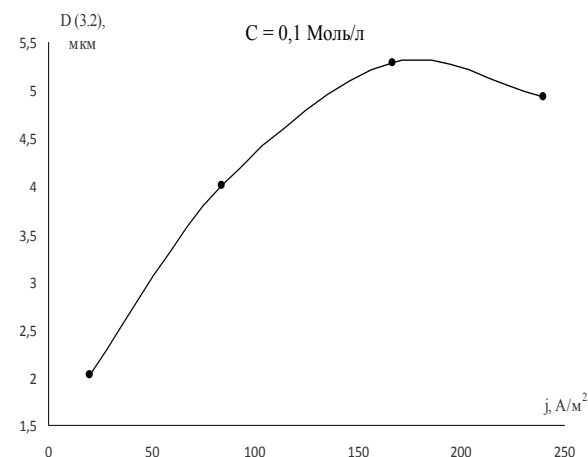


Рис. 3 - Изменение средневзвешенного на площадь поверхности диаметра

В случае зависимости от плотности тока, среднеарифметический диаметр также увеличивается (рис.4).

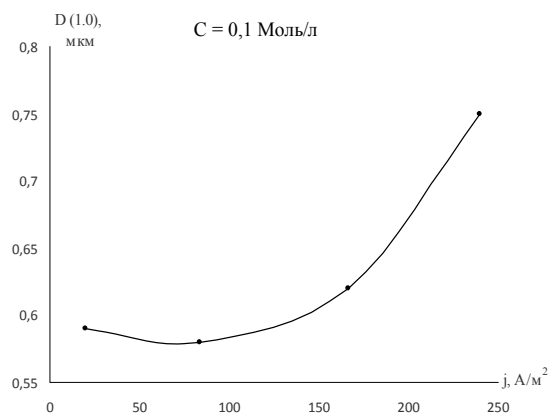


Рис. 4 - Изменение среднеарифметического диаметра частиц осадка

При росте j от 20 до 167 А/м² D(1,0) увеличивается незначительно (от 0,58 до 0,62 мкм); при дальнейшем росте j наблюдается резкое увеличение среднеарифметического диаметра частиц (до 0,75 мкм), что можно объяснить особенностями механизма ионизации Al: некоторые исследователи [7] полагают, что в процессе анодного растворения имеет место межкристаллитная коррозия, сопровождающаяся «выпадением» зерен металла из тела матрицы, с последующим медленным их окислением в объеме раствора

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение о влиянии параметров электродной поляризации на размеры частиц гидроксида алюминия и возможности управления дисперсностью путем варьирования анодного тока.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритет-

ным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
2. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности - М.: Техносфера, 2008. - 352 с.
3. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии. - 2004. - Т.73, № 9. – С. 974-998.
4. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Цыганова М.А. // Журнал физической химии. - 2010. - Т.84, №4. - С.727-732.
5. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Мамыкина С.Ю., Галимова З.Р. // Вестник Казанского технологического университета - 2012. - № 3. - С.18-20.
6. ISO 13320-1:1999. Particle size analysis. Laser diffraction methods. Pt. 1: General principles. ; ISO 22412:2008. Particle size analysis. Dynamic light scattering (DLS).
7. R.S. Alwitt // Oxides and oxide films. – 1976. – V.4. – P.169-254.

© **Е. В. Петрова** - канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, katrin-vv@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **Д. А. Лысякова** – студент КНИТУ; **А. И. Хайруллина** - бакалавр КНИТУ.