

УДК 546.62:541.13

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

ДИНАМИКА ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНОСТИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, ВО ВРЕМЕНИ

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

Методом лазерной дифракции изучена кинетика изменения характеристик дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом, в процессе созревания в маточном растворе. Показано, что дисперсность гидроксида – сложная функция химической природы и условий получения.

Keywords: aluminum hydroxide, electrochemical method, dispersity, laser diffraction.

The kinetics of change of characteristics dispersity of the aluminum hydroxide obtained by electrochemical method, during storage has been investigated of method laser diffraction. It is shown that the dispersity of the aluminum hydroxide depends upon the chemical nature and the conditions of obtaining.

Разработка новых способов получения гидроксида и оксида алюминия имеет большое практическое значение, в связи с постоянным ростом области применения материалов на их основе. Практический интерес представляет постоянное совершенствование методов получения, обеспечивающих экологическую безопасность, простоту и доступность. Одним из возможных подходов к решению данной проблемы является использование метода электрохимического синтеза, существенными достоинствами которого являются простота аппаратного оформления, возможность управления ходом процесса путем изменения составов растворов и электрических режимов. Применение данного метода открывает возможность замены дорогостоящих и длительных по времени процессов получения Al_2O_3 на более дешевые и экспрессные.

В основе электрохимических методов лежат процессы электрокристаллизации из растворов (или расплавов) соответствующих солей, которые связаны с выделением на электродах простых и комплексных катионов, и анионов. Осадок, образующийся на электроде или в объеме раствора в результате кристаллизации, в морфологическом отношении, может быть, как рыхлым порошком, иногда рентгеноаморфным, так и плотным слоем состоящим из большого количества микрокристаллов [1-4]. В электрохимических ячейках получают сфероподобные частицы размером 10 нм, наностержни длиной 80-120 нм, пористые пленки [2-5]. На текстуру осадка влияют многие факторы: природа растворителя, природа и концентрация ионов (целевого вещества и посторонних примесей), адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура, потенциал, плотность тока, условия диффузии, наличие ПАВ, форма и частота импульсов. Однако, однозначное представление о данном процессе в литературе отсутствует.

В этой связи целью данной работы является исследование изменения параметров дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом, в процессе созревания в маточном растворе.

Экспериментальная часть

Синтез гидроксида алюминия проводили в коаксиальном электрохимическом реакторе, где центральным электродом (катодом) служила сталь Х18Н10Т, а анодом алюминий марки А5, при плотности анодного тока $j = 84 \text{ А/м}^2$. В качестве электролита использовали водный 0,1 М раствор хлорида натрия (NaCl марки «х. ч.»). После анодного растворения алюминия, осадок выдерживали в маточном растворе электролита.

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).

$d(0,5)$ – 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

Устойчивость дисперсных систем определяется свойствами дисперсной фазы, в частности размером частиц и дисперсионной среды, ее агрегатным состоянием. Кроме того, необходимо принять во внимание наличие внешних воздействий, которые влияют на сохранение частицами агрегативной устойчивости, например, наложение внешнего электрического поля.

Исследования кинетики созревания гидроксида алюминия, полученного электрохимическим методом в маточном растворе, представляющем собой систему Al^{3+} -ОН⁻НОН – Cl⁻). Показано, что формирование поверхности индивидуальных гидроксидов и оксидов различной химической природы – сложный многостадийный процесс. Первые три стадии – гидролиз, конденсация и агрегация частиц – являются общими. Независимо от природы вещества при осаждении образуются сферические или овальные частицы размером 4 ± 1 нм (ПЧ). Постоянство размера этих частиц, по-видимому, обусловлено условиями диффузии молекул гидроксида из объема маточного раствора к зародышу в процессе осаждения [7-9].

Дальнейшие превращения частиц дисперсной фазы определяются химическими свойствами системы, а также условиями осаждения и старения. В обычных условиях получения гидроксидов в состав осадков включается большее или меньшее количество продуктов неполного гидролиза основных или кислых солей. Присутствие их в аморфном осадке обуславливает увеличение скорости коалесценции первичных частиц, вследствие чего величина поверхности ксерогеля снижается. У легко кристаллизующихся гидроксидов скорость ориентации молекул в кристаллическую решетку и ориентированного срастания образовавшихся зародышей в агрегаты велика. Поскольку образующиеся в процессе осаждения ПЧ малы, они быстро срастаются, причем частично ориентированно, и образуют сравнительно крупные конгломераты плотно упакованных ПЧ. В этих случаях элементами структуры, образующими поверхность, являются конгломераты ПЧ. Происходящие в процессе получения гидроксидов изменения фазового состава сопровождаются резким изменением степени срастания ПЧ; в результате существенно меняется и размер поверхности [7-9].

Размеры рыхлых агрегатов первичных частиц, достигающие порядка десятка нанометров, зависят от химической природы вещества, а для одного и того же вещества – от условий образования (концентрации, pH и т.д.). По мере старения геля реакционные группы, находящиеся на поверхности различных частиц, могут реагировать между собой с выделением воды и образованием кислородных мостиков между частицами. Возникающие в результате этого «конденсационные» структуры значительно прочнее коагуляционных, и происходящие при их образовании изменения свойств геля необратимы. Следует, однако, отметить, что агрегация первичных частиц, приводящая к коагуляции, не обязательно ведет к их укрупнению; по крайней мере, при невысоких pH, температурах и временах старения ПЧ геля имеют такую же величину, как и в золе [7-9].

На рис. 1-3 представлены кривые изменения характеристик дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим методом в процессе созревания в маточном растворе.

Как видно из рисунка 2 кривая имеет линейную зависимость: при увеличении времени созревания в маточном растворе от 0 до 282 часов, $D(1,0)$ уменьшается в 1,1 раза. Эти изменения связаны с ди-

намическим гетерофазным равновесием, имеющим место в растворе.

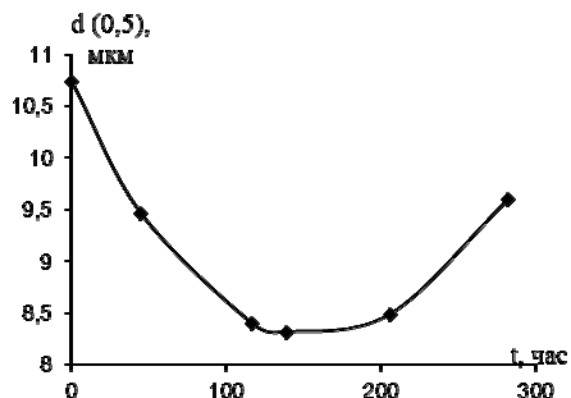


Рис. 1 – Изменение медианы объемного распределения частиц образца гидроксида алюминия в процессе созревания

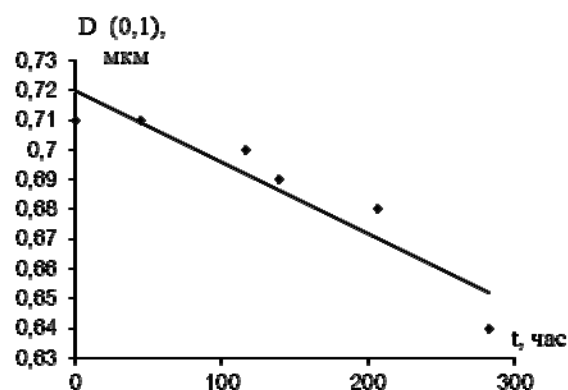


Рис. 2 – Изменения среднеарифметического диаметра частиц образца гидроксида алюминия в процессе созревания

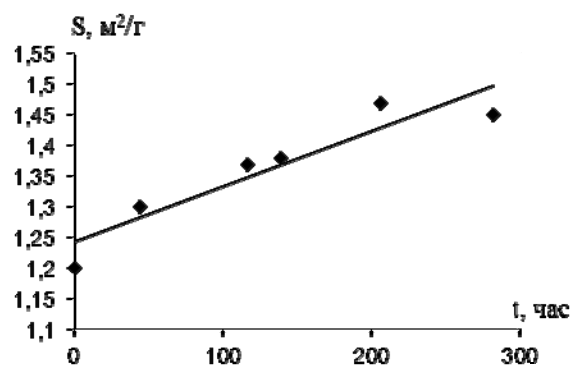
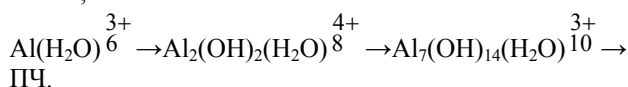
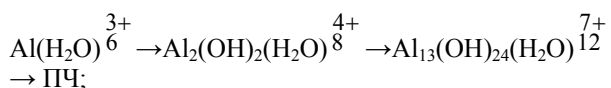


Рис. 3 – Изменение удельной поверхности гидроксида алюминия в процессе созревания

Кривая на рисунке 3 имеет линейную зависимость: при увеличении времени созревания в маточном растворе от 0 до 282 часов, $S_{уд}$ увеличивается в 1,2 раза. Это также объяснить сложным динамическим характером процессов объединения – дезагрегирования частиц.

При старении свежеполученного осадка в воде или маточном растворе наряду с изменениями химического состава (гидролизом и дегидратацией) происходит кристаллизация. При этом крупные агрегаты распадаются, оставляя россыпь первичных частиц размером 3-6 нм.

Для случая образования гидроксидов алюминия (III) поликонденсация может протекать в двух направлениях:



По числу ионов металлов аква- и гидроксо-комплексы сокращенно можно обозначить Al_1 , Al_2 , Al_7 , Al_{13} . Аморфные гидроксиды наследуют структуру этих «тупиковых» форм полигидроксокомплексов (ПГК). Осадок содержит столько разновидностей аморфных гидроксидов, сколько «тупиковых» форм ПГК образуется в растворе на стадиях, предшествующих образованию первичных частиц [7-9]. Уже на стадиях поликонденсации аква-ионов в структуре ПГК запрограммирована будущая эволюция первичных частиц вплоть до кристаллических форм. Поэтому в процессе старения следует ожидать столько кристаллических форм, сколько структурно и химически различных видов аморфных гидроксидов содержится в исходных осадках. Таким образом, знание структуры «тупиковых» форм ПГК, и их содержания в исходных растворах позволяет предсказывать количественно фазовый состав продуктов старения.

Таким образом, состав и структура гидроксида алюминия – сложная функция химической природы и условий получения. Фазовый состав и структура

таких систем формируются в основном на стадии приготовления, и, следовательно, определяются, главным образом, условиями синтеза. Форма частиц порошка, определяется предысторией его получения и последующей обработкой.

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии - М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
2. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Цыганова М.А. // Журнал физической химии. - 2010. - Т.84, №4. - С.727-732.
3. Hannink R.H.J. Nanostructure control of materials/ R.H.J. Hannink, A.J. Hill. -New York: Woodhead Publishing Limited. – 2006. – 488 p.
4. Котов Ю. А., Багазеев А. В., Медведев А. И., Мурзакаев А. М., Демина Т. М., Штольц А. К. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7-8.-С.14-15.
5. Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев // Успехи химии. - 2004. - Т.73, № 9. – С. 974-998.
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. Acosta S., Corriu R.G.P., Leclercq D., Lefevre P., Mutin P.H., Vioux A. // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. - V.170. - №3. - P.234-242.
8. Кулько Е.В., Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45. - №5. - С.754-762.
9. Шепелева М.Н., Фенелонов В.Б., Шкрабина Р.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. - 1986. - Т.32. - №5. - С.1202-1207

© **Е. В. Петрова** - канд. хим. наук, доц. кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **А. И. Хайруллина** - магистр той же кафедры.