

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ

А.В. Коршунов, А.П. Ильин

Томский политехнический университет

E-mail: androkor@mail.ru

Изучен состав и структура (гидр)оксидной оболочки частиц электровзрывных порошков алюминия, пассивированных в воздухе. Рассмотрены кислотно-основные свойства (гидр)оксидного слоя частиц алюминия, на основании расчетов проведена оценка относительной активности ионных и молекулярных форм на границе раздела оболочка частицы/раствор. Показаны отличия структуры поверхностного слоя частиц алюминия, образующегося при хранении и при нагревании в воздухе, а также влияние температуры отжига порошков на кинетические параметры процесса их взаимодействия с водой.

Введение

Выявление причин влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность вещества является одной из фундаментальных задач физикохимии твердого тела. Особые свойства веществ (оптические, механические, электрические, магнитные) в нанодисперсном состоянии [1] в настоящее время привлекают интерес все большего круга исследователей. Известно, что нанопорошки металлов проявляют повышенную химическую активность по сравнению с компактным металлом и крупными промышленными порошками по отношению к водным растворам, в процессах горения, спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2]. Одной из главных проблем, с которой сталкиваются при изучении свойств нанопорошков, является стабилизация наночастиц, что может быть достигнуто путем нанесения на их поверхность различного рода пассивирующих слоев. В наиболее простых случаях достаточным условием предотвращения быстрого окисления наночастиц металлов и их самопроизвольного спекания является пассивирование в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода [2]. При этом происходит формирование на поверхности частиц оксидного слоя, толщина и структура которого определяются природой и дисперсностью металла, а также условиями процесса пассивирования (скорость увеличения парциального давления кислорода или напуска воздуха, присутствие паров воды, температура и др.). При дальнейшем хранении нанопорошков в условно герметичной упаковке происходит ряд процессов, среди которых можно указать увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя частиц, агломерирование порошков, рекристаллизация металла. При исследовании реакционной способности нанопорошков [4–7] указанные факторы зачастую не учитываются, хотя их влияние на закономерности протекания процессов с участием нанопорошков очевидно. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния состояния оксидно-гидроксидной оболочки частиц электровзрывных нанопорошков алюминия на их реакционную способность по отношению к воде и водным растворам.

Материалы и методы исследования

В работе использовали пассивированные в воздухе нанопорошки алюминия (НПА), полученные при помощи электрического взрыва проводников в НИИ ВН при ТПУ. В эксперименте использовали свежеполученный образец (срок хранения менее 1 месяца), а также образцы, хранившиеся в условно герметичной упаковке в течение 1–3 лет.

Состав и структуру исходных образцов НПА и образцов, подвергнутых отжигу в воздухе при различных температурах, изучали при помощи рентгенофазового (РФА) анализа (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение). Параметры структуры металлического Al и его (гидр)оксидов определяли путем полнопрофильного анализа рентгенодифрактограмм [8, 9]. Долю металлического Al в образцах определяли по данным дифференциального термического (ДТА) анализа (термоанализатор Q 600), а также волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30 %-ным раствором щелочи. Дисперсный состав и морфологию образцов НПА изучали при помощи растрового электронного микроскопа JSM-5500. Исследование структуры частиц НПА и состава их поверхностного слоя проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в режиме микроанализа (JEOL JEM-3010 с EDS-анализатором). Состав и состояние поверхностного оксидного слоя частиц НПА исследовали с применением ИК-спектроскопии (FTIR Nikolet 6700) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии (Scienta ESCA300).

Сорбционные свойства (гидр)оксидного слоя частиц НПА в суспензиях в воде и на фоне разбавленных растворов индифферентных электролитов (NaClO_4 , KCl) изучали методом потенциометрического титрования со стеклянным pH-электродом в качестве индикаторного и хлорсеребряным электродом сравнения. По данным титрования определяли точки нулевого заряда частиц НПА ($\text{pH}_{\text{тнз}}$) и рассчитывали константы кислотно-основных равновесий [10, 11].

Обсуждение результатов

Характеристики электровзрывных НПА, использованных в работе (фазовый состав, структурные особенности металлического алюминия в со-

стае НПА, дисперсность) описаны в предыдущей публикации настоящего выпуска журнала. Основываясь на данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеноаморфный оксидный слой на поверхности частиц НПА имеет толщину 3...8 нм (в зависимости от срока хранения), в слое наблюдаются отдельные участки упорядочения структуры. Судя по данным ИК-спектроскопии, оксидный слой содержит элементы структуры α -Al(OH)₃ (байерита) и, возможно, α -Al₂O₃, что подтверждается характерными полосами поглощения кристаллического остова в области 410–560 см⁻¹ и 860–1000 см⁻¹ соответственно (рис. 1), а также структурных гидроксогрупп в области 3640–3800 см⁻¹. Полоса поглощения в области 3300 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в оксидной оболочке НПА адсорбированной воды [12]. В спектрах РФЭС, помимо максимумов энергий химических связей для металлического алюминия, соответствующих Al2p_{3/2} (72,77 эВ) и Al2p_{1/2} (73,18 эВ), присутствуют максимумы химического сдвига при 75,2 и 75,7 эВ, соответствующие Al³⁺ в бемите и байерите [13]. По результатам термодесорбции, содержание адсорбированных компонентов (воды и газов) в исходных образцах НПА находится на уровне 3...5 мас. %.

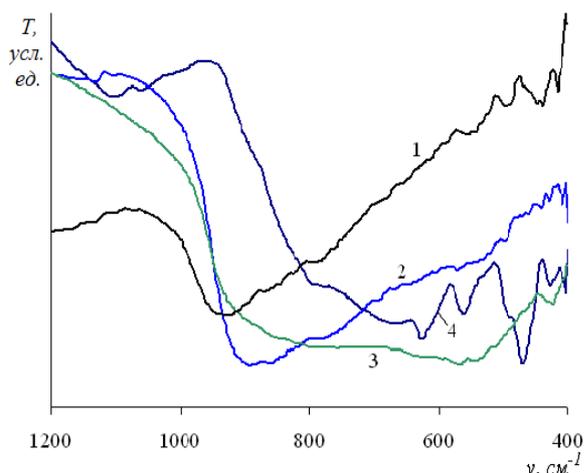


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения электровзрывного НПА, пассивированного в воздухе (1), байерита (2), γ -Al₂O₃ (3), α -Al₂O₃ (4)

Поверхность металлического алюминия при обычных условиях покрыта тонкой сплошной оксидной пленкой. Эта пленка двухслойна, прилегающий к металлу слой толщиной 2...4 нм аморфен и имеет относительно высокую плотность, равную 3,4 г/см³ [14]. Внешний слой менее плотен, содержит участки с упорядоченной структурой типа бемита или байерита (в зависимости от температуры и влажности атмосферы). Кроме того, внешний слой оксидной оболочки содержит адсорбированные газы и воду. Алюминий, лишенный оксидной пленки, является весьма активным металлом. При растворении в кислой и щелочной средах Al переходит в раствор в виде устойчивых ионных форм

[Al(H₂O)₆]³⁺ и [Al(OH)₄]⁻ соответственно [15]. При взаимодействии с водой (рН→7) на поверхности металла образуются малорастворимые гидроксидные формы с различной степенью гидратации, при температурах ниже 70 °С образуется гидроксид со структурой байерита (α -Al(OH)₃), при более высоких температурах – преимущественно бемита (γ -AlO(OH)) [14].

Изучение кинетических параметров и тепловых эффектов реакции взаимодействия НПА с водой [предыдущая публикация в настоящем выпуске журнала] показало, что в зависимости от срока хранения образцов НПА наибольшее изменение претерпевает продолжительность индукционного периода реакции. Так, для образца НПА со сроком хранения <1 мес $\tau_{инд}$ при 60 °С составляет 140 с, для образца, хранившегося в течение 1 года – 500 с, тогда как кинетические параметры химической стадии реакции (v_{max} , k , E_a) в обоих случаях принимают близкие значения.

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что значительных отличий в состоянии поверхности (интенсивность и положение полос поглощения структурных гидроксогрупп, адсорбированных молекул воды, связей Al-O-Al окисленных фаз) образцов НПА с разным сроком хранения не наблюдается. Очевидно, что одной из основных причин изменения $\tau_{инд}$ является динамика установления сорбционных равновесий на поверхности частиц НПА в среде растворов. Подтверждением этого является изменение $\tau_{инд}$ при проведении реакции на фоне индифферентных электролитов различной концентрации. Так, в 0,01...0,1 М растворах NaClO₄ и KCl происходит увеличение продолжительности индукционного периода в среднем на 150 с для одного и того же образца НПА по сравнению с $\tau_{инд}$ в отсутствие электролита. В присутствии индифферентного электролита в растворе, помимо смещения сорбционных равновесий на границе (гидр)оксидный слой/раствор и изменения величины заряда поверхности частиц НПА, происходит изменение растворимости компонентов оксидной оболочки, а также конденсированных продуктов реакции. Результаты потенциметрического титрования суспензий НПА в воде и 0,01...0,1 М растворах NaClO₄ и KCl показали, что величины рН_{тнз} суспензий со сроком хранения <1 мес. электровзрывных НПА составляют в среднем 6,0...6,3 в воде и 6,4...6,8 в электролитах. С увеличением срока хранения НПА величины рН_{тнз} смещаются в щелочную область, что свидетельствует об изменениях сорбционных характеристик оксидного слоя с течением времени. Найденные нами значения рН_{тнз} отличаются от таковых для γ -Al₂O₃ и кристаллических форм гидроксидов (байерита и гиббсита), для которых рН_{тнз} принимает значения 8,3...9, и близки к рН_{тнз} α -Al₂O₃, равного 6,4...6,8 [10, 11]. Судя по этим данным, с течением времени происходит изменение фазового состава тонкого поверхностного слоя оксидной оболочки частиц НПА, в котором

доля байерита несколько увеличивается. При этом оксидный слой приобретает более основные свойства, чем оксидный слой свежеполученных НПА. Смещение $pH_{\text{птз}}$ в растворах электролитов связано со способностью (гидр)оксидов Al специфически адсорбировать анионы, особенно галогенид-ионы, что приводит к изменению заряда поверхностного слоя частиц. С использованием 2-рК модели [10, 11] кислотно-основных равновесий на границе раздела (гидр)оксид/раствор можно составить систему равновесий:

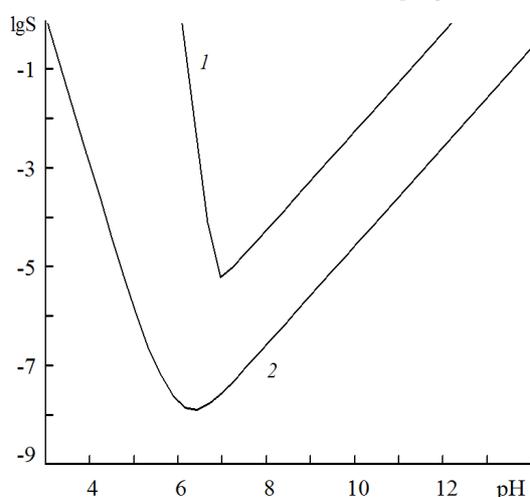
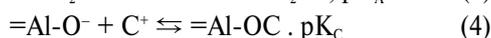
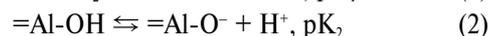
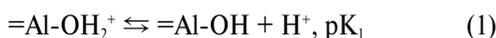
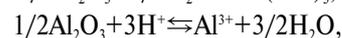
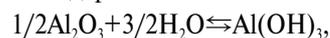


Рис. 2. Расчетные зависимости логарифма растворимости (S , моль/л; $t=25^\circ\text{C}$; $I=0,1\text{M}$) аморфного $Al(OH)_3$ (1) и кристаллического $\alpha-Al(OH)_3$ (2) от pH среды

Равновесия (1, 2) обуславливают формирование определенного заряда на поверхности оксида в воде, равновесия (3, 4) устанавливаются в растворах электролитов и описывают специфическую адсорбцию ионов. На основе данной модели можно сделать следующие заключения. На поверхности НПА с коротким сроком хранения преобладают кислотные центры, в воде поверхности частиц НПА несут незначительный отрицательный заряд за счет смещения равновесия (2) вправо. При хранении оксидная оболочка частиц НПА адсорбирует пары воды, происходит ее гидроксидирование с образованием фазы байерита. При этом концентрация кислотных центров на поверхности (гидр)оксидной оболочки уменьшается, и в среде раствора поверхность частицы НПА несет незначительный положительный заряд за счет смещения равновесий (1, 2) влево. В присутствии индифферентных электролитов устанавливаются равновесия (3, 4) в зависимости от заряда поверхности частицы, причем анионы, образующие комплексы (или малорастворимые продукты), сорбируются специфически.

Помимо влияния сорбционных процессов, в период индукции реакции НПА с водой протекают

процессы гидратации и частичного растворения поверхностного (гидр)оксидного слоя с образованием равновесных при данных условиях ионных и молекулярных форм, образующих насыщенный раствор в приповерхностном слое частиц Al. Нами проведен расчет растворимости различных форм (гидр)оксидов Al с использованием констант равновесия и произведений растворимости базы данных [16] на основе схемы растворения с учетом образования полиядерных ионов:



где x принимает значения от 2 до 13, y — от 2 до 24. Результаты расчета показывают, что наиболее растворимым является аморфное $Al(OH)_3$ ($S_{\text{мин}}=2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 25°C и $pH=6,44$, рис. 2, кривая 1); его растворимость существенно повышается при возрастании ионной силы раствора и повышении температуры. Например, при $I=1\text{M}$ и $pH=7$ $S=0,026$ моль/л, $S_{\text{мин}}=2,88 \cdot 10^{-5}$ при $pH=7,55$. Отсюда видно, что минимум растворимости аморфного $Al(OH)_3$ при повышении ионной силы смещается в щелочную область. Растворимость кристаллического $Al(OH)_3$ при $pH=6,3$ составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что на 3 порядка ниже, чем аморфного (рис. 2, кривая 2); увеличение ионной силы существенным образом не сказывается на растворимости кристаллического гидроксида.

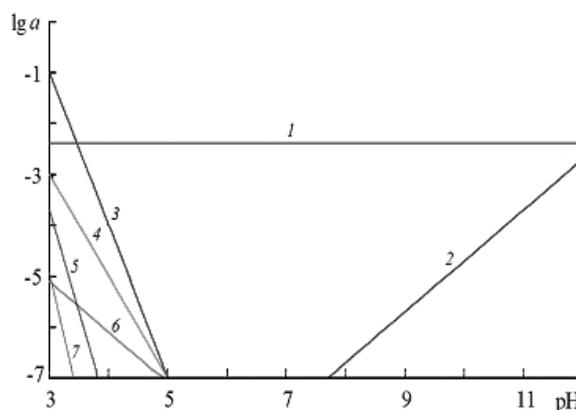


Рис. 3. Расчетные зависимости активности равновесных форм, образующихся при растворении в воде кристаллического гидроксида алюминия, от pH ($I=0,1\text{M}$; $t=25^\circ\text{C}$; активность кристаллического $Al(OH)_3$ принята за единицу)

Судя по расчетным данным, среди равновесных молекулярных и ионных форм, образующихся при растворении кристаллического гидроксида алюминия в воде, наибольшую активность в интервале pH от 4 до 12 имеет аморфный гидроксид Al (рис. 3). Смещение pH в кислую область приводит к увеличению активности катионов Al^{3+} , в щелочную область — активности анионов $Al(OH)_4^-$. Полученные данные позволяют сделать вывод о большей термодинамической устойчивости (при стандартных условиях)

аморфного гидроксида Al в нейтральной среде в системе, содержащей различные формы (гидр)оксидов Al. В литературе имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о переходе различных фаз оксидов и гидроксидов Al в среде раствора в аморфную и далее кристаллические формы Al(OH)₃ [10]. Таким образом, помимо формирования заряда на поверхности оксидной оболочки частиц НПА в среде раствора за счет установления сорбционных равновесий, в течение индукционного периода реакции НПА с водой происходит переход различных форм (гидр)оксидов Al в аморфную форму с последующим ее растворением (при повышении температуры), либо сопровождается кристаллизацией.

Изменение фазового состава (гидр)оксидной оболочки частиц Al образца НПА с коротким сроком хранения проводили путем отжига НПА в воздухе при температурах 150...550 °С. Результаты рентгенофазового анализа отожженных образцов показывает, что в интервале температур 150...300 °С изменений фазового состава НПА не происходит, при этом кристаллические фазы оксидов не фиксируются (рис. 4). В интервале температур 400...550 °С на поверхности частиц НПА происходит образование слоя фазы γ -Al₂O₃ (рис. 4). Изучение взаимодействия отожженных образцов с водой при 60 °С показало, что продолжительность индукционного периода и максимальная скорость реакции для образцов, отожженных при 150...300 °С, практически не изменяются; для образцов, отожженных при 400...550 °С продолжительность индукционного периода проходит через максимум и для $t=550$ °С принимает значение, близкое к таковому для неотожженного образца, максимальная скорость реакции уменьшается с 0,0026 до 0,0005 с⁻¹ (для неотожженного образца $v_{\max}=0,0031$ с⁻¹). Степень превращения Al при этом составляет 93 % для неотожженного образца; 86...90 % для образцов, отожженных при 150...300 °С. При отжиге НПА при 550 °С степень превращения в реакции с водой составляет 38 %.

Влияние температуры отжига НПА на кинетические параметры процесса взаимодействия их с водой можно объяснить следующим образом. При температурах 150...200 °С состав и структура (гидр)оксидной оболочки частиц не претерпевает значительных изменений, примеси возможных гидроксидных форм (байерита), входящих в состав оболочки, в данном интервале температур относительно устойчивы и заметному разложению за время отжига НПА не подвергаются [17]. При этом процессы окисления Al протекают в незначительной степени, что также подтверждается результатами ДТА нанопорошков Al при нагревании их в воздухе (начало интенсивного окисления при 480 °С). В интервале температур 200...300 °С происходит разложение гидроксидных форм (температура начала разложения байерита 220 °С по данным ДТА твердых продуктов реакции НПА с водой) с образованием бемита и далее γ -Al₂O₃. При 550 °С прохо-

дит окисление мелкой фракции частиц Al (по результатам ДТА, масса навески НПА при данной температуре увеличивается на 25 %), а также рост толщины оксидного слоя на поверхности частиц Al крупной фракции, при этом образуется γ -Al₂O₃. Полученный в таких условиях γ -Al₂O₃ обладает высокой пористостью и повышенной реакционной способностью по отношению к растворам [17]. Таким образом, дегидратация и разложение гидроксидных ортоформ (байерит) приводит к образованию более плотных метаформ (бемит), что обуславливает увеличение $\tau_{\text{инд}}$ в 1,5 раза для образцов, отожженных при 150...200 °С; дальнейший отжиг при 400...550 °С приводит к образованию γ -Al₂O₃, не обладающего защитной функцией по отношению к окислению Al в воде, что обуславливает уменьшение $\tau_{\text{инд}}$. Уменьшение величины v_{\max} при повышении температуры отжига связано с уменьшением доли частиц мелкой фракции за счет окисления кислородом воздуха, а также изменением структуры металлического Al, что в целом приводит к снижению реакционной способности образцов.

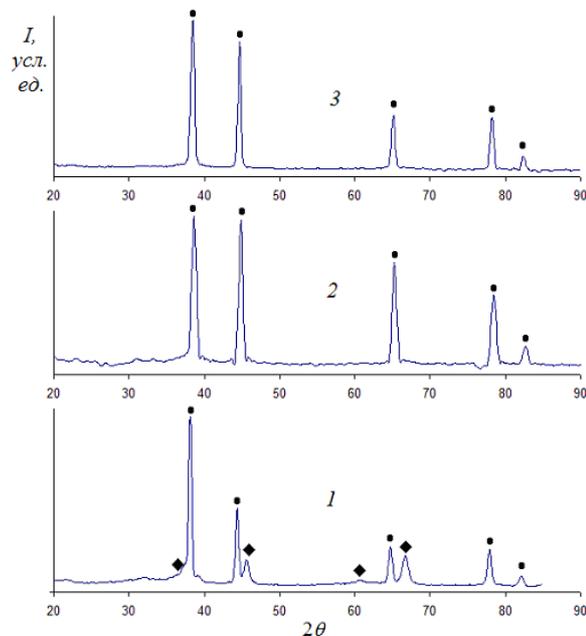


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы образцов НПА, подвергнутых отжигу в воздухе в течение 1,5 часов при температурах, °С: 1) 550; 2) 350; 3) без отжига. Условные обозначения фаз: • – Al; ◆ – γ -Al₂O₃

Выводы

1. Рентгеноаморфная (гидр)оксидная оболочка частиц взрывчатых порошков алюминия, пассивированных в воздухе, содержит области упорядочения со структурами бемита и байерита. Продолжительность индукционного периода взаимодействия НПА с водой определяется толщиной этой оболочки, при этом значения максимальной скорости реакции с водой для образцов НПА, хранившихся 1–3 года, близки.

2. Отжиг НПА в интервале температур 150...550 °С приводит к дегидратации байерита в составе оболочки с образованием бемита и дальнейшему формированию фазы γ -Al₂O₃. Изменение фазового состава поверхностного слоя при различных температурах отжига НПА, а также изменение соотношения доли частиц Al мелкой и крупной фракции в результате окисления и изменения структуры металла, влияет на продол-

жительность индукционного периода и величины максимальной скорости реакции взаимодействия НПА с водой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-08-00707.

Авторы признательны сотрудникам НАЦ ТПУ за помощь в проведении ИК-спектроскопических и термических исследований, а также за ценные рекомендации при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
- Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: ТГУ, 2002. – 154 с.
- Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... к.х.н. / Томский политехн. ин-т. – Томск, 1988. – 155 с.
- Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Яворовский Н.А. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 4. – С. 967–972.
- Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–62.
- Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 65. – № 5. – С. 694–701.
- Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии нанопорошков алюминия с водой // Физика и химия обработанных материалов. – 2005. – № 5. – С. 69–73.
- Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 231 с.
- PDF 2 database, 1996, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
- Roefols F., Vogelsberger W. Dissolution kinetics of nanodispersed γ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase // J. Coll. Int. Sci. – 2006. – V. 303. – P. 450–459.
- Xiaofang Y., Zhongxi S., Dongsheng W., Forsling W. Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides // J. Coll. Int. Sci. – 2007. – V. 308. – № 2. – P. 395–404.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
- Alexander M. R., Thompson G. E., Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level // Surf. Interface Anal. – 2000. – V. 29. – P. 468–477.
- Tolley G. The oxide film on aluminum. Consideration of experimental facts // Metal Industry. – 1950. – V. 77. – P. 255–258.
- Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / Серия «Аналитическая химия элементов». – М.: Наука, 1971. – 266 с.
- Felmy A.R., Girvin D., Jenne E.A. MINTEQ: Calculating Aqueous Geochemical Equilibria. – Washington: US Env. Prot. Ag., 1984. – 98 p.
- Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.

Поступила 11.04.2008 г.