

Получение нановолокон оксигидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия

**Н. А. Яворовский, Г. Г. Савельев, А. И. Галанов, Л. Н. Шиян,
Т. А. Юрмазова, Г. Л. Лобанова**

Показана определяющая роль дефектной поверхностной оксигидроксидной пленки, размеров реагирующих частиц Al и агрегатного состояния воды в процессе формирования волокнистой структуры оксигидроксида алюминия, получаемого окислением металлических порошков.

Введение

Оксигидроксиды алюминия с нановолокнистой структурой частиц находят применение в различных материалах и технологических процессах, например, в качестве сорбционного материала для очистки воды от ионов тяжелых металлов [1 – 3], микроорганизмов и вирусов [4 – 7], нефтепродуктов [8, 9]. Кроме того, возможно использование нановолокон оксида алюминия в качестве катализаторов, носителей катализаторов, наполнителей полимеров.

Существует два основных способа получения нановолокнистого AlOОН: гидротермальное получение путем осаждения или гидролиза [10, 11] и окисление порошка Al горячей водой [12]. Преимущества гидротермального способа — хорошая воспроизводимость и высокое качество продукта. К преимуществам второго способа можно отнести отсутствие операции промывки от посторонних анионов и катионов и потенциально большую чистоту препаратов по сравнению с другими способами.

Следует отметить, что публикации посвящены, в основном, описанию способов получения, практике применения и изучению свойств нановолокон AlOОН [1 – 9]. Вопросы, связанные с механизмом образования нановолокон, остаются неизученными, что значительно затрудняет возможности управления процессом формирования, создания новых продуктов и процессов на их основе. В связи с этим задача выявления факторов, влияющих на формирование

волокнистой структуры оксигидроксида, является актуальной.

При получении нановолокон AlOОН гидротермальными способами основными факторами, несомненно, являются те, которые изменяют (увеличивают) растворимость гидроксида: температура (увеличение растворимости с повышением температуры T), давление (его повышение необходимо для сохранения жидкого агрегатного состояния воды при повышении $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и pH раствора (его величина должна поддерживаться в определенных пределах так, чтобы при достаточной для перекристаллизации растворимости гидроксид всё же сохранялся в твёрдом состоянии). В целом, условия при гидротермальных способах можно охарактеризовать как близкие к равновесным, так что образование волокон зависит не столько от скоростей стадий процесса, сколько от соотношения параметров, характеризующих состояние системы.

При получении волокон AlOОН окислением Al перечисленные факторы также важны, однако образование продуктов происходит при условиях, более далёких от равновесных, поэтому основное влияние этих факторов связано с изменением скорости реакции и кристаллизации продукта. Так как скорость твёрдофазных процессов является структурночувствительной характеристикой, то результат должен зависеть от состава, морфологии и дисперсности окисляемых образцов Al, зависящих от способа и условий их получения.

Для получения оксигидроксидов удобно использовать Al в виде порошка достаточно высокой дисперсности — для обеспечения, прежде всего, высокой скорости окисления. Однако литературные данные свидетельствуют о том, что окисление водой в определённых условиях (температура, pH) микронных порошков и компактного Al также приводит к частичному образованию нановолокон [13].

На свойства порошков Al, а, следовательно, и на свойства продукта их окисления, значительное влияние оказывает атмосфера, в которой они получены и пассивированы. В литературе приведены данные для порошков, полученных в атмосфере H_2 [12], N_2 [14] и Ar [6–9]. Во всех случаях были получены нановолокна (диаметр 2 – 8 нм, с соотношением длина/толщина 50 – 500, удельная поверхность 100 – 500 м²/г, они имеют положительный заряд поверхности (150 – 300 мВ) [6, 7, 9]) однако их качество (однородность, отсутствие других форм) уменьшалось в этом ряду газов.

В работе [12] было высказано предположение, что образование нановолокон AlOOH на поверхности частиц Al связано с наличием оксидных плёнок и их дефектностью. Для исследования роли этих плёнок необходимо производить окисление частиц Al, не покрытых плёнками. В работе [15] при электровзрыве Al-проводников в воде и в работе [16] при действии электроразрядов на слой гранул в воде об образовании нановолокон не сообщалось. В литературе также отсутствуют сведения о возможности образования нановолокон AlOOH или Al_2O_3 при окислении Al в парах воды или в атмосфере O_2 , то есть в отсутствие жидкой воды.

Настоящая работа посвящена выявлению значения дисперсности Al, наличия защитной плёнки на частицах, агрегатного состояния воды и температуры — на формирование волокнистой структуры оксигидроксида алюминия при окислении порошков Al, полученных методами испарения-конденсации (порошок АСД), импульсной электроэрозии (ИЭЭ) и электровзрыва (ЭВП).

Методы исследования

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Дрон-3М с привлечением дополнительной информации по дериватографии образцов (прибор SDT Q600) и инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения (прибор Nicolet 5700). Элементный состав определен методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Quant'X. Удельная поверхность оксидно-гидроксидной фазы и наноразмерных

порошков Al определена на приборе Sorbi3M. Содержание металлического алюминия определялось волюмометрическим методом по методике [17].

Морфология оксидно-гидроксидных образцов, а также исходных порошков алюминия изучена методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CXII. По электронномикроскопическим (ЭМ) изображениям оценивали: общий размер агрегатов и агломератов, форму частиц и наличие волокон.

Результаты и обсуждение

Образец А получен окислением жидкой водой электровзрывного порошка алюминия. Исходный порошок Al получен по методу [18] в атмосфере аргона при степени перегрева $E/E_{\text{сублимации}} = 2,1$, с применением пассивации путём медленной диффузии воздуха непосредственно в электровзрывную камеру установки. При этом саморазогрев порошка не превышал 30 – 40°C, что обеспечивало образование поверхностного оксидно-гидроксидного слоя без заметного спекания металлического порошка.

Согласно данным электронной микроскопии исходный электровзрывной порошок алюминия имел следующие характеристики: среднечисловой размер частиц — 100 нм, дисперсный состав первичных частиц 20 – 500 нм. При этом порошок сильно агломерирован, и средний размер агломератов и агрегатов 1 – 5 мкм. Содержание металлического алюминия, определённое по выделению водорода при растворении порошка в щёлочи, составляло для разных образцов 90 – 92 %.

Окисление порошка Al проводилось в дистиллированной воде при исходной температуре 60°C с последующим саморазогревом реагирующей системы до 90 – 98°C. Затем полученный гидроксид отделяли от избытка воды декантацией и сушили при 100°C в сушильном шкафу.

По данным РФА образец соответствует фазе псевдобемита (AlOOH) с примесями гиббсита ($Al(OH)_3$) и $\gamma-Al_2O_3$. Эти данные подтверждаются результатами ИК-спектроскопии диффузного отражения.

По данным электронной микроскопии продукт окисления представляет собой нановолокна (рис. 1), имеющие толщину 5 – 8 нм и соотношение длины к толщине 50–100. Волокна агломерированы в виде обособленных рыхлых клубков с размерами 1 – 5 мкм. Удельная поверхность порошка после окисления и сушки составляет 350 – 370 м²/г.

Детальный электронномикроскопический анализ показал, что волокна имеют сплошную структуру, а не состоят из сросшихся более мелких частиц. На

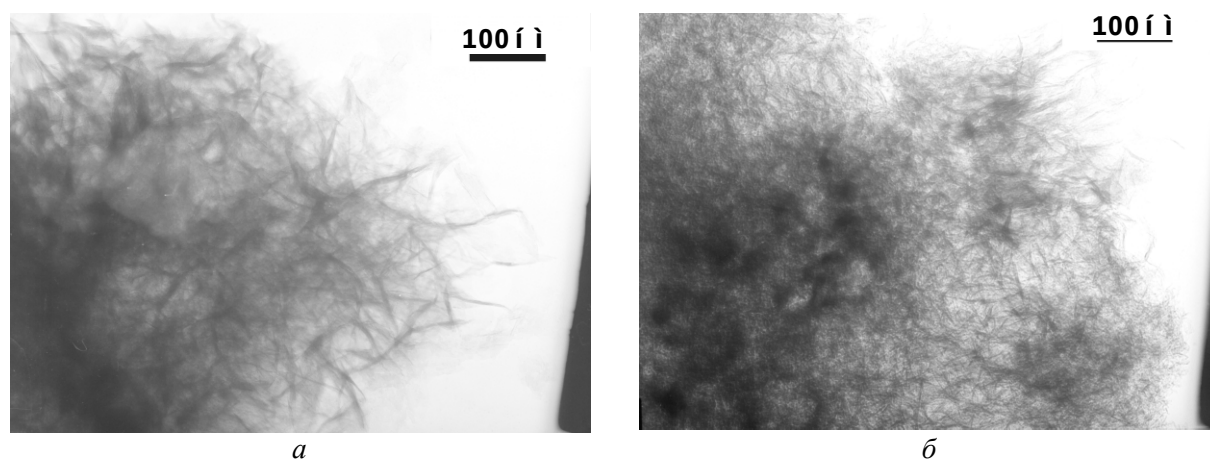


Рис. 1. Электронная микрофотография нановолокон полученных при окислении электровзрывного порошка алюминия (образец А): *а* — исходный образец, *б* — прокаленный при 200°C.

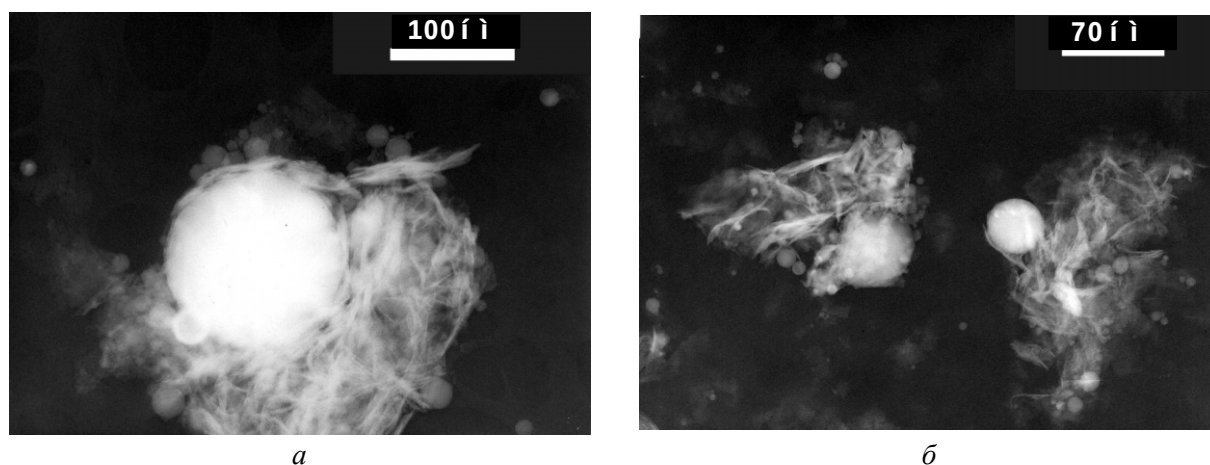


Рис. 2. Электронная микрофотография нановолокон и не полностью окисленных частиц алюминия: *а* — окисление электровзрывного порошка, *б* — электроэрозия при температуре среды диспергирования 90°C.

некоторых фрагментах микрофотографий фиксировали наличие не полностью прореагировавших частиц алюминия, причём видно (рис. 2), что из одной компактной частицы Al растёт большое количество волокон. При прокаливании полученных волокон при 200°C волокнистая структура не только сохраняется, но и становится более выраженной (рис. 1а и б). При этом наблюдается превращение всех фаз в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Образец В получен окислением порошка алюминия АСД жидкой водой при 95 – 98°C. Окисление проводили в течение 12 ч с последующим выделением дисперсной фазы из суспензии и ее высушиванием при 100°C. Исходный порошок имел размер частиц 1 мкм и был получен фракционированием алюминиевого порошка марки АСД-4. Окисление микронного Al в тех же условиях, что и при получении образца А, приводит к формированию оксигидроксида,

который содержит лишь небольшое количество нановолокон. Основная масса порошка — ограниченные частицы с размерами от 10 до 50 мкм, не обладающие волокнистой структурой. Таким образом, некоторые частицы продукта значительно крупнее, чем исходные частицы Al, что может свидетельствовать о процессах рекристаллизации.

Образец С получен, как и образец А, но окислением ЭВП-Al парами воды. По данным РФА, ЭМ- и ИК-спектроскопии окисление ЭВП – Al парами воды приводит к образованию продукта, который содержит ограниченные частицы оксигидроксида алюминия, не обладающие волокнистой структурой (рис. 3). Образец имеет серую окраску, что связано с наличием не полностью прореагировавшего алюминия.

Образец D получен диспергированием алюминия в дистиллированной воде при прохождении импульсов электрического разряда по методике [19,

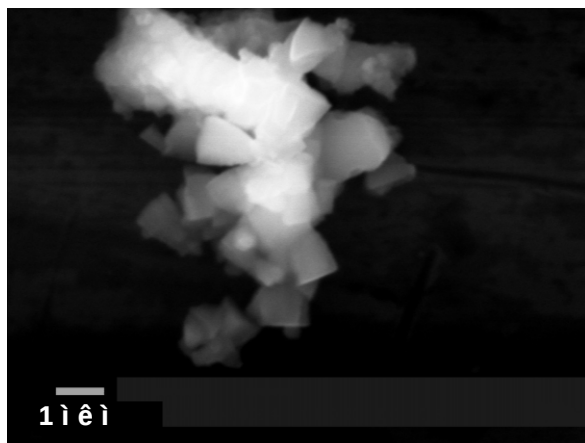


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение образца, полученного при окислении электровзрывного порошка алюминия парами воды (образец С).

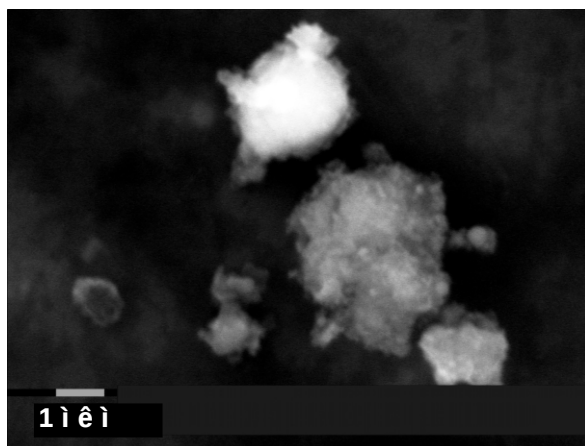


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение образца, полученного при электрической эрозии алюминия (образец D).

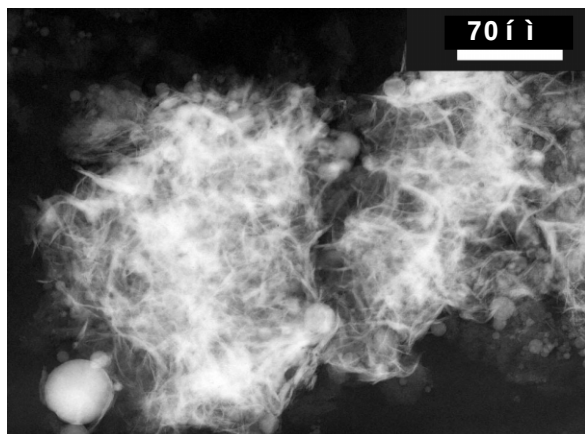


Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение образца, полученного электрической эрозией в воде при температуре 90°C (образец E).

20]. Условия процесса: энергия импульса 0,5 Дж, подаваемое напряжение 500 В, частота следования импульсов 100 Гц, продолжительность импульса — 20 мкс, исходная температура воды в реакторе + 20°C, стационарная температура во время действия ИЭР 50 – 80°C. Остальные операции были такими же, как и для образца А.

Электронномикроскопические исследования показали, что при окислении жидкой водой неактивированных Al-частиц, получаемых электроэрозией, наблюдается формирование пластинчатых, полых сферических, ограненных структур и т.д., со средним линейным размером частиц 50 – 500 нм (рис. 4). По данным РФА полученные порошки содержат в основном фазу гидбсита. Детальный электронномикроскопический анализ морфологии показал, что в отдельных частицах присутствует слабовыраженная внутренняя структура в виде сросшихся пластин и волокон. Эта картина сохраняется при увеличении pH воды до 10 (путём добавления раствора NaOH).

Образец E получен так же как и образец D, но при исходной температуре 90°C и стационарной температуре во время действия ИЭЭ 95 – 100°C; использована вода с pH = 8 – 9. По данным РФА, ЭМ и ИК-спектроскопии полученный продукт подобен образцу А, то есть содержит, в основном, нановолокна с теми же характерными размерами (рис. 5).

Влияние поверхностной оксидно-гидроксидной пленки на формирование текстуры продуктов окисления порошков Al водой

Роль поверхностной оксидно-гидроксидной пленки в формировании нановолокнистой структуры можно выявить сравнением морфологии образцов А и D. При получении образца D прохождение импульсов электрического тока через металлические электроды приводит к диспергированию их материала за счёт плавления материала электродов, его выброса в межэлектродное пространство в виде сферических частиц металла со средними размерами, лежащими в нанометровом диапазоне, и температурой около 2000°C [19 – 21]. Частицы металла взаимодействуют с водой с образованием различных металл-оксидно-гидроксидных фаз без предварительного формирования плотного оксигидроксидного слоя на поверхности, как это имеет место в случае предварительно пассивированных электро-взрывных порошков. Отсутствие волокнистой структуры в продуктах окисления электроэрозионных частиц, на наш взгляд, говорит о решающей роли пассивирующей пленки в процессе формирования нановолокон.

Наличие больших, но обособленных друг от друга агрегатов волокон, свидетельствуют о том, что каждый агрегат образован из одной частицы металла. Более того, на ЭМ-изображениях хорошо видно (рис. 2), что из одной наночастицы Al вырастает множество нановолокон AlOOH. Этот факт предполагает наличие большого количества локализованных поверхностных центров (наноразмерных дефектов на пассивирующей пленке), из которых растут нановолокна. Процесс формирования волокон можно сравнить с получением волокон металлов, прорастающих через пористую структуру [22]. Наличие таких дефектов подтверждается данными работы [23], в которой наблюдали образование сложной структуры поверхностного слоя с наноразмерными дефектами. Кроме того, в работе [18] наблюдали формирование “малиноподобной” структуры, границы которой также могут выступать в роли дефектов, на которых скорость окисления металла больше, чем в других местах плёнки.

Влияние размеров исходных частиц алюминия на формирование текстуры продуктов окисления порошков Al водой

Для уточнения влияния размера частиц были проведены эксперименты по окислению микронных порошков алюминия водой (образец В). При этом были выявлено, что заметное окисление таких порошков происходит только при температурах, близких к 100°C. Отмечалось образование небольшого количества нановолокон, основная же масса — ограниченные частицы оксида с размерами от 10 до 50 мкм, не обладающие волокнистой структурой. Таким образом, только наличие наноразмерных и субмикронных частиц способствует формированию нановолокон оксида-гидроксида алюминия. Этот факт, возможно, связан с более толстой пассивирующей пленкой, размеры которой значительно превышают размеры пленки на наночастицах. Это значительно затрудняет формирование центров роста волокон, и, как следствие этого, требует более жестких условий окисления порошка. Кроме того, при большем размере частиц температура саморазогрева металлического ядра реагирующей частицы Al [12] возможно недостаточна для обеспечения направленного роста продукта окисления в виде волокна.

Влияние температуры

Образование нановолокон при окислении электровзрывного порошка — сильно экзотермический процесс. При малых размерах реагирующей частицы

и ограниченности реакционного пространства (локализация на поверхности пассивирующего слоя размером 2 – 10 нм) выделяющееся тепло может транслироваться во внутрь частицы, а также рассеиваться продуктами реакции (газообразный водород, окислительно-гидроксидная фаза) в окружающую среду. По данным работы [12] температура частицы металла во время реакции составляет не менее 250°C, в то время как температура среды не превышает 90°C. Это обеспечивает большую скорость реакции и направленный рост кристаллов оксигидроксида алюминия. В то же время разница в температурах среды и реагирующей частицы обеспечивает эффективное “замораживание” рекристаллизации продукта.

Влияние фазового состояния воды на формирование текстуры продуктов окисления порошков Al водой

Проведённые эксперименты показали, что газообразные окислители — вода и кислород, не дают продуктов окисления в виде волокон. Это можно связать с тем, что образующиеся при этом оксиды и гидроксиды имеют более плотную структуру, чем при реакции в жидкой воде, так что происходит залечивание дефектов плёнки и замедление реакции.

Если же окисление идёт в жидкой воде, особенно при pH порядка 10 – 11, то в результате происходит образование псевдобемита, который имеет довольно рыхлую слоистую структуру со значительными расстояниями между плоскостями [13, 24], по которым возможна диффузия молекул воды. Таким образом, обеспечивается доступ окислителя к границе раздела фаз металл – гидроксид и торможения процесса не происходит.

Этим рассуждениям на первый взгляд противоречит эксперимент, в котором предварительно непассивированные частицы Al, получаемые электроэрозией при высоких температурах воды, все же дают продукт окисления в виде волокон. Причина образования волокон в этом случае также может быть связана с тем, что при взаимодействии с водой наночастиц алюминия происходит саморазогрев и образование паровой шубы вокруг частицы. Продолжительность существования такой шубы тем больше, чем больше исходная температура. Этого может оказаться достаточно, чтобы образовалась дефектная защитная плёнка на каждой частице. Последующее попадание такой частицы в жидкую воду приводит к образованию волокнистого AlOOH по тому же механизму, что и в случае предварительно пассивированных частиц Al.

Выводы

1. Формирование нановолокнистой структуры AlOOH при термогидролизе Al обусловлено: наличием на поверхности частиц Al пассивирующей плёнки, размерами реагирующих частиц Al и использованием для окисления жидкой воды.

2. Окисление порошков Al парами воды или кислородом не приводит к формированию нановолокон, так как начинающаяся в дефектных местах реакция тормозится непроницаемыми для окислителя продуктами.

3. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при окислении жидкой водой из одной пассивированной наночастицы Al растёт множество нановолокон AlOOH, что объяснено их формированием за счет окисления алюминия в дефектных местах пассивирующей плёнки с образованием проницаемого для воды продукта — псевдобёмита.

4. При электроэрозии наночастиц Al в жидкую воду при $T < 90^\circ\text{C}$ происходит формирование гидроксида в основном в виде компактных ограниченных частиц микронных размеров, что объясняется перекристаллизацией первичных наночастиц продукта окисления; нановолокна при этом не образуются, что связывается с отсутствием на поверхности частиц Al в момент их образования дефектной защитной плёнки.

5. Впервые показано, что нановолокна AlOOH могут быть получены действием импульсной электроэрозии на Al-гранулы в воде при $T > 90^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \sim 10$. Это объяснено увеличением продолжительности существования паровой “шубы” на частицах Al с увеличением T , что способствует образованию дефектной защитной плёнки, необходимой для последующего формирования нановолокон при реакции с жидкой водой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №06-0896913 и Федеральной целевой научно-технической программы №2007-3-1.3-28-01.

Литература

1. Tepper F., Kaledin L. Heavy metals and method of use. Патент США. № 2005/0029198 2005. 10 с.
2. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Даниленко Н.Б., Сизов С.В., Галанов А.И., Лернер М.И. Волокнистый оксид алюминия как сорбент при очистке воды. Доклады международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)». 22 – 25 сентября 2004 г., Кемерово, с. 194 – 197.
3. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия. Известия Томского политехнического университета, 2004, т. 307, № 1, с. 102 – 107.
4. Герасимова В.Н., Ушакова Е.В. Исследование адгезии микроорганизмов на УДП Al_2O_3 . Материалы V международной конференции “Химия нефти и газа”. 22 – 26 сентября 2003 г., Томск. с. 605 – 607.
5. Овсянникова В.С., Сваровская Л.И., Волкова Г.И. Сорбционная активность ультрадисперсного порошка оксигидроксида алюминия по отношению к углеводородоокисляющимся микроорганизмам. Материалы V международной конференции “Химия нефти и газа”. 22 – 26 сентября 2003 г. Томск, с. 607 – 609.
6. Tepper F., Lerner M., Ginley D. Nanosized Alumina Fibers. Bulletin American Ceramic Society, June 2001, p. 57 – 60.
7. Tepper F., Kaledin L., Ginley D., Curtis C., Miedaner A., Rivkin T., Lerner M. Characteristics of nano-metal and nano-ceramic precursors. Technical Conference. Proceedings of the American Society for Composites. 2001, 16th, p. 376 – 387.
8. Иванов В.Г., Волкова Г.И. и др. Получение оксидно-гидроксидных адсорбентов прямым взаимодействием ультрадисперсного алюминия с водой. IV Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных систем. Сб. науч. трудов. М., 1999, с. 242 – 245.
9. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Получение и поверхностные свойства ультрадисперсной оксидно-гидроксидных фаз алюминия. Химия в интересах устойчивого развития. 2000, т. 8, № 4, с. 705 – 710.
10. Bugosh J. Fibrous alumina monohydrate and its production. Патент США № 2915475. 1959, 61 с.
11. Bruce E. W. Preparation of fibrous alumina monohydrate aqua sols thereof. Патент США № 3031417. 1958, 3 с.
12. 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.
13. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под редакцией Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1984, 306 с.
14. Лернер М.И., Давыдович В.И., Журавков С.П., Родкевич Н.Г., Сваровская Н.В. Гидролиз нанопорошка алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки в атмосфере азота. Доклады международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (ФХП-9). 22 – 25 сентября 2004 г., Кемерово, с. 159 – 160.
15. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Ушаков В.Я. и др. Получение высокотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью электрического взрыва проводников в воде. Журнал технической физики, 1996, т. 66, № 12, с. 131 – 133.
16. Байрамов Р.К., Ведерников Н.Р., Ермаков А.И. Электроискровое диспергирование алюминия и его

- последующая гидратация. Журнал прикладной химии, 2001, т. 74, вып. 10, с. 1703 – 1705.
17. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. Ленинград: Химия, 1986, 287 с.
18. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва. Известия ВУЗов. Физика, 1996, № 4, с. 114 – 136.
19. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И., Балухтин П.В., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А., Савельев Г.Г. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды. Нанотехника, 2006, №4(8), с. 81 – 91.
20. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора. Журнал прикладной химии. 2005, т. 75, № 9, с. 1463 – 1468.
21. Descoeudres A., Hollenstein C., Walder G. and Perez R. Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, v. 38(22), p. 4066 – 4073.
22. Реутов В.Ф., Микляев М.В. Способ формирования единичной металлической нанопроволочки с использованием шаблонов из трековых мембран. Мембраны, 2007, № 3, с. 140 – 143.
23. Шаманский В.В. Химические реакции в продуктах электровзрыва Al и Cu в активных газах и свойства получаемых нанодисперсных порошков. Канд. диссертация. Томск. 2004, 153 с.
24. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р., Евстагин Д.А., Аптикашева А.Г. Влияние условий осаждения и стабилизации на текстурные свойства гидроксидов алюминия. Журнал прикладной химии, 2003, т. 76, вып. 1, с. 50 – 56.

Яворовский Николай Александрович — Томский политехнический университет, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом НИИ Высоких напряжений. Специалист в области электрофизики, техники высоких напряжений, наноматериалов.

Савельев Геннадий Гаврилович — Томский политехнический университет, доктор химических наук, профессор. Специалист в области физической химии, химии твердого тела, наноматериалов.

Галанов Андрей Иванович — Томский политехнический университет, кандидат химических наук, докторант. Специалист в области физической химии, химии твердого тела, наноматериалов.

Юрмазова Татьяна Александровна — Томский политехнический университет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области физической химии, аналитической химии, наноматериалов.

Шиян Людмила Николаевна — Томский политехнический университет, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области физической химии, химии твердого тела, наноматериалов.

Лобанова Галина Леонидовна — НИИ Высоких напряжений Томского политехнического университета, кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области физической химии, химии твердого тела, наноматериалов.