

И.В. ШУБА, аспирант, *Л.В. МУХИНА*, преподаватель-стажер,
О.Б. СКОРОДУМОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ В СИСТЕМЕ Al – ZrO(NO₃)₂ – ЭТС

У роботі проведено термодинамічний аналіз окислення алюмінію у розчині оксинітрату цирконію та визначено ймовірні схеми взаємодії між компонентами при одержанні гідроксидних прекурсорів. Визначено межі рН та температур у яких можливо окислення тонко дисперсного алюмінію. Визначено механізм процесу окислення при рН розчину < 2 та > 2 і встановлено, що продуктами окислення у першому випадку являються Al³⁺, а в іншому – гідроксид алюмінію.

The thermodynamic analysis of the aluminum oxidation in zirconium oxynitrate solution has been carried out, and the possible schemes of its interaction for hydroxide precursor preparation have been determined. It is determined the pH values and temperature interval in which fine aluminum can be oxidized. The organized mechanism at pH < 2 and > 2 has been determined. In the first case the products oxidation are Al³⁺, and aluminum hydroxide is the reaction product in the second case.

В настоящее время для получения модифицированных наполнителей системы Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, в качестве исходных компонентов используют водорастворимые соли соответствующих металлов и кремнийорганическую составляющую [1]. С одной стороны, использование растворов солей металлов при получении золь-гель композиций позволяет равномерно распределить ионы металла в образующейся макрорешетке геля и, впоследствии, получить равномерный синтез кристофазы по всему объему синтезируемого наполнителя после термообработки. С другой стороны, использование в виде носителей активного аморфного оксида алюминия водорастворимых солей алюминия, создает некоторые технологические трудности:

1) необходимость выравнивания скоростей гидролиза этилсиликата и соли алюминия;

2) ступенчатый гидролиз солей алюминия протекает ступенчато, с образованием полупродуктов, участвующих в реакциях гидролиза и поликонденсации этилсиликата, что приводит к образованию полимеров различной формы, молекулярной массы, пространственного строения и, таким образом, к получению гетерогенного геля и, после его термообработки неоднородного по фазовому составу порошка.

Корректировка кинетических параметров проведения гидролиза, поликонденсации и старения геля обеспечивает в итоге получение порошка с заданными характеристиками. Основными недостатками данной технологии получения наполнителя является значительная усадка геля при его термобработке [2]. Снизить объем золя можно, используя в качестве носителя необходимого оксида металла его активный свежесозажденный гидроксид.

Целью данных исследований явилось изучение возможности окисления тонкодисперсного алюминия при получении гидроксидных прекурсоров золь-гель композиций в системе Al – ZrO(NO₃)₂ – ЭТС.

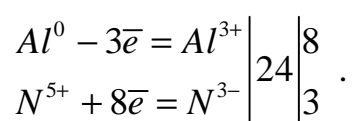
За основу была принята следующая реакция [3]:



При проведении экспериментов установлено, что pH рабочей смеси равен 2. Это подтверждает предположение о том, что аммиак в золе находится в виде физически растворенного, т.к. ионы протонированного аммиака NH₄⁺ характеризуют щелочную среду. Учитывая вышеизложенное, уточненная реакция 1 будет иметь вид



При проведении термодинамических расчетов учитывали только процессы образования газообразного аммиака. Процесс получения золя гидроксидов алюминия и циркония путем окисления тонкодисперсного металлического алюминия в растворе оксинитрата циркония азотом кислотного остатка, который выполняет роль окислителя, относится к окислительно-восстановительным процессам, при протекании которых изменяется степень окисления элементов, входящих в состав реагентов и продуктов реакции. При этом система характеризуется соответствующим окислительно-восстановительным потенциалом [4 – 7]. Согласно реакции (2), в окислительно-восстановительном процессе участвуют ионы алюминия и азота, которые изменяют степень окисления в ходе протекания реакции:



Разделение суммарной окислительно-восстановительной реакции на две отдельные составляющие основано на концепции степени окисления [7]. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности может служить изменение энергии Гиббса реакции.

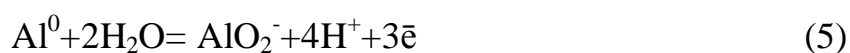
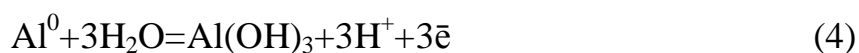
Фактически ионы циркония не принимают участие в процессах окисления и восстановления, однако способны к полимеризации с образованием конденсационных контактов при проведении золь-гель перехода. Следовательно, для определения механизма процесса окисления алюминия в растворе оксинитрата циркония достаточно проследить возможные взаимодействия между ионами окислителя и восстановителя, т.е. между азотом и алюминием соответственно.

При протекании окислительно-восстановительной реакции в системе $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$ можно выделить три составляющие:

- 1) система алюминия;
- 2) система азота;
- 3) система воды.

Каждая из систем взаимодействует как внутри системы (кроме алюминия), так и между другими составляющими. Таким образом, мы получаем сложную систему, в которой параллельно-последовательно протекают множество процессов. Рассчитав термодинамические характеристики каждого взаимодействия, можно судить о возможности и направленности протекания реакций в системе $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$.

Окисление алюминия в литературе [8] представлено реакциями



Реакции (4 – 5) характеризуют амфотерность алюминия. Получение гидроксидных прекурсоров происходит в кислой среде, поэтому реакцией (5), демонстрирующей кислотные свойства алюминия, можно пренебречь при расчете энергии Гиббса и определении вероятности протекания процесса.

Таким образом, система реакций приведена в таблице, а изменение энергии Гиббса при стандартных условиях рассчитывали по формуле (6) и привели в таблице.

Значения стандартной энергии Гиббса для процессов

Реакция [8]	ΔG° , кДж/моль	Номер реакции
$Al^0 = Al^{3+} + 3\bar{e}$	-163,267	3
$Al^0 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$	-134,555	4
$NO_2 + H_2O = HNO_3 + H^+ + \bar{e}$	104,768	5
$NO_2^- + 2H_2O = NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e}$	67,223	7
$NO + H_2O = HNO_3 + 2H^+ + \bar{e}$	104,998	8
$N_2 + 6H_2O = 2HNO_3 + 10H^+ + 10\bar{e}$	126,168	9
$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	129,085	10
$2NH_{3(r)} = N_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	5,573	11
$NH_{3(r)} + 2H_2O = HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	74,267	12
$2NH_4^+ + 2H_2O = N_2O + 10H^+ + 8\bar{e}$	105,483	13
$N_2 + 2H_2O = 2NO + 4H^+ + 4\bar{e}$	161,942	14
$N_2 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e}$	142,961	15
$N_2 + 4H_2O = 2NO_2 + 8H^+ + 8\bar{e}$	131,518	16
$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0	17
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	66,84	18
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4\bar{e}$	118,623	19
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$	170,405	2
$OH^- + H^+ = H_2O$	-79,925	21

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{прод}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{исх}} \quad (6)$$

где: ΔG° – стандартная энергия Гиббса процесса; $\sum \Delta G^\circ_{\text{прод}}$ – сумма стандартных энергий Гиббса продуктов реакции; $\sum \Delta G^\circ_{\text{исх}}$ – сумма стандартных энергий Гиббса исходных веществ.

Анализ направления протекания процессов (знак ΔG°) позволил определить механизм преобразований окислителя при окислении алюминия. Было установлено, что почти все процессы направлены в сторону образования аммиака (рисунок). Это подтверждает возможность протекания реакции (2) с образованием NH_3 , растворенного в воде.

Вторым этапом расчета термодинамических показателей окислительно-восстановительного процесса является определение системы линейных комбинаций для реакций, приведенных в таблице, с учетом электронного баланса. Определение изменения стандартной энергии Гиббса для возможных взаимодействий в системе $Al - ZrO(NO_3)_2 - H_2O$ позволило сделать вывод, что

при стандартных условиях тонкодисперсный металлический алюминий окисляют ионы, входящие в состав оксихлорида циркония и воды. При этом в большей или меньшей степени алюминий окисляется и продуктами реакций, протекающих параллельно в подсистеме азота и воды.

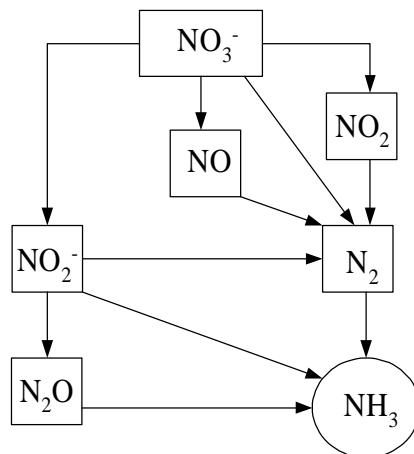


Рисунок – Схема вероятных взаимодействий окислителя в растворе при получении гидроксидных прекурсоров.

Как известно, реальные условия протекания окислительно-восстановительных процессов могут существенно отличаться от стандартных (начальные концентрации, активности реагентов, температура). Изменение энергии Гиббса в реальных условиях для системы реакций будет отличаться от изменения стандартной энергии Гиббса на величину $RT \ln(C_{\text{прод}}/C_{\text{исх}})$ согласно уравнению Нернста.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_{\text{прод/исх}} + RT \ln\left(\frac{\tilde{N}_{\text{ид.}}}{\tilde{N}_{\text{енд.}}}\right) \quad (7)$$

где: $\Delta G^{\circ}_{\text{прод/исх}}$ – изменение стандартной энергии Гиббса окислительно-восстановительного процесса при стандартных условиях, кДж/моль; R – газовая постоянная Планка 8,3144 Дж/(г·моль); T – температура, °C; $\ln\left(\frac{\tilde{N}_{\text{ид.}}}{\tilde{N}_{\text{енд.}}}\right)$ – логарифм натуральный начальных и конечных концентраций восстановителя и окислителя соответственно.

Одной из характеристик, оказывающих влияние на электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, является рН среды, что обу-

словлено изменением природы окисленной и восстановленной форм и самих ионов водорода, которые принимают участие практически во всех химических реакциях, протекающих в водных растворах.

Для определения влияния параметров синтеза гидроксидного прекурсора были рассчитаны значения энергии Гиббса при различных условиях проведения реакции:

а) в температурном интервале 273 – 373 К;

б) при рН рабочей смеси 1, 7, 11 (кислая, нейтральная и сильнощелочная среды соответственно);

в) при значениях концентраций исходных веществ и продуктов реакции в моменты времени, когда: $C_{\text{исх}} \gg C_{\text{прод}}$; $C_{\text{исх}} = C_{\text{прод}}$; $C_{\text{исх}} \ll C_{\text{прод}}$.

Проанализировав полученные расчетные значения энергии Гиббса протекания реакций в нестандартных условиях с учетом величины $RT \ln \left(\frac{\tilde{N}_{\text{idä.}}}{\tilde{N}_{\text{enö.}}} \right)$,

установлено, что для данных процессов вышеуказанными условиями можно пренебречь, т.к. теоретические значения равновесных концентраций недостижимы (слишком малы или велики).

Таким образом, в результате проведенных теоретических исследований подтверждается вероятность окисления алюминия ионами азота с образованием гидроксида алюминия в кислой и нейтральной средах. В окислении алюминия принимают участие как ионы NO_3^- (исходное состояние окислителя), так и продукты взаимодействия в системе азота и воды с образованием аммиака.

Список литературы: 1. Габрух А.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П. Синтез ультратонких порошков мулитоциркониевого состава золь-гель методом // Стекло и керамика. – ООО «Меттекс», 1996. – № 1/2. – С. 27 – 29. 2. Скородумова О.Б., Городничева И.В. Проблемы однородности гетерогенных гелей-прекурсоров керамических порошков в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – № 51. – С. 174–178. 3. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ, М.: Химия. – 2000. – 480 с. 4. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. – М.: Высш. шк., 1991. – 321 с. 5. Справочник по электрохимии. / Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 235 с. 6. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища шк., 1984. – 208 с. 7. Фиштик И.Ф. Термодинамика сложных химических равновесий. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 316 с. 8. Справочник химика: В 6 т. – Л.: Химия, 1965. – Т.3: Свойства простых и сложных веществ. – 1008 с.

Поступила в редколлегию 10.04.08