УДК 544.45

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ АЗОТА ВОЗДУХА

Ильин А.П., Роот Л.О.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: tolbanova@mail.ru

Установлено, что при высокотемпературном горении в воздухе порошкообразных металлов, бора и кремния, смесей порошка алюминия с простыми веществами, оксидами и солями образуются нитриды в качестве самостоятельных кристаллических фаз. На основании результатов дифференциального термического анализа нанопорошка алюминия в различных газовых средах сделано предположение, что формирование нитридов связано со снижением активности кислорода воздуха за счет действия собственного излучения горящего порошка, переводящего фотохимически триплетный кислород в валентно-неактивное синглетное состояние. Следствием этих процессов и является образование нитридов металлов, бора и кремния, содержание которых в продуктах сгорания составляет 40–80 мас.%. Установленные закономерности высокотемпературного химического связывания азота в присутствии кислорода коренным образом изменяют существующие представления о реакционной способности веществ и могут быть отнесены к ранее неизвестному явлению.

Ключевые слова: порошкообразные материалы, азот, кислород, реакционная способность, высокотемпературное горение, излучение, продукты сгорания, нитрид

THE NEW MECHANISM OF HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL BONDING OF AIR NITROGEN

Ilin A.P., Root L.O.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: tolbanova@mail.ru

It was founded that at high-temperature burning in air of powdered metals, boron and silicon, as well as mixes of aluminum powder with simple substances, oxides and salts, independent crystal phases of nitrides are formed. On the basis of the results of differential thermal analysis of aluminum nanopowder in various gas media the assumption was made that formation of nitrides is possible due to decrease of air oxygen activity. It happens as the result of the burning powder radiation, that photochemically transform triplet oxygen into a valent inactive singlet state. The consequence of these processes is the formation of metals, boron and silicon nitrides which content in combustion products reaches 40–80 wt.%. The determined regularities of high-temperature chemical binding of nitrogen in the presence of oxygen fundamentally change the existing understanding of substances reactivity and can be referred to the previously unknown phenomenon.

Keywords: powdered materials, nitrogen, oxygen, reactivity, high-temperature combustion, radiation, combustion products, nitride

Ранее [4] предполагалось, что высокотемпературное химическое связывание азота воздуха происходит через стадию образования летучих субоксидов, которые при высокой температуре (2200–2400°C) взаимодействуют с азотом воздуха, образуя нитрид в газовой фазе. Оказалось, что имеются экспериментальные результаты, которые в рамках предложенного механизма не находят объяснения. Нелинейные колебательные процессы повышения–понижения скорости окисления нанопорошков (НП) в воздухе [6], светимости и тепловыделения объяснялись чередованием экзотермических и эндотермических реакций, но причину возникновения этих колебаний на основе известного механизма не удалось объяснить. Анализ промежуточных продуктов горения металлов в воздухе показал, что в процессе горения и образования кристаллических фаз нитридов идет преимущественное связывание азота в локальном объеме в течение определенного времени [5]. Вероятность синтеза тугоплавких нитридов (TiN, ZrN, HfN, NbN, Ta_2N) через образование летучих субоксидов очень мала: для образования требуется температура выше наблюдаемой экспериментально (более 1600°C, но менее 2400°C). Таким образом, экспериментально были созданы предпосылки для обоснования нового механизма химического связывания азота в присутствии кислорода.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое обоснование высокотемпературного химического связывания азота при горении нанопорошков металлов и их смесей в воздухе на основании исследования реакционной способности азота и кислорода при высоких температурах.

Для достижения цели в работе использовали метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором нагрев образцов НП алюминия происходит до начала его реакции и последующего саморазогрева за счет тепла химической реакции. В этом случае использовали модельные смеси газов: аргон + кислород (18 об.%), азот + кис-

лород (18 об.%) и чистый азот. Смеси газов готовили путем добавления газа из баллона с более высоким давлением в баллон с более низким давлением. Расчет проводили по уравнению Менделеева–Клапейрона.

Для повышения чувствительности метода ДТА в работе использовали относительно большие навески НП алюминия (~ 50 мг). При большей массе навески при окислении достигается более высокая температура, что приводит к нежелательным последствиям: сгоранию платинового тигля, взаимодействию паров алюминия с алундовым тиглем и его разрушению и т.д. Для исследования использовали дериватограф Q-1500D, нагрев образца НП со скоростью 10 град/мин проводили в потоке смесей газов.

Для получения продуктов сгорания НП алюминия в воздухе готовили навески исходного НП массой 2–4 г и инициировали их горение с помощью нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током.

Процесс нагревания НП алюминия в атмосфере азота проводили в ячейке термоанализатора SDT Q 600 в потоке азота осч, масса образца – 10 мг, скорость нагрева – 10 град/мин (рис. 1).

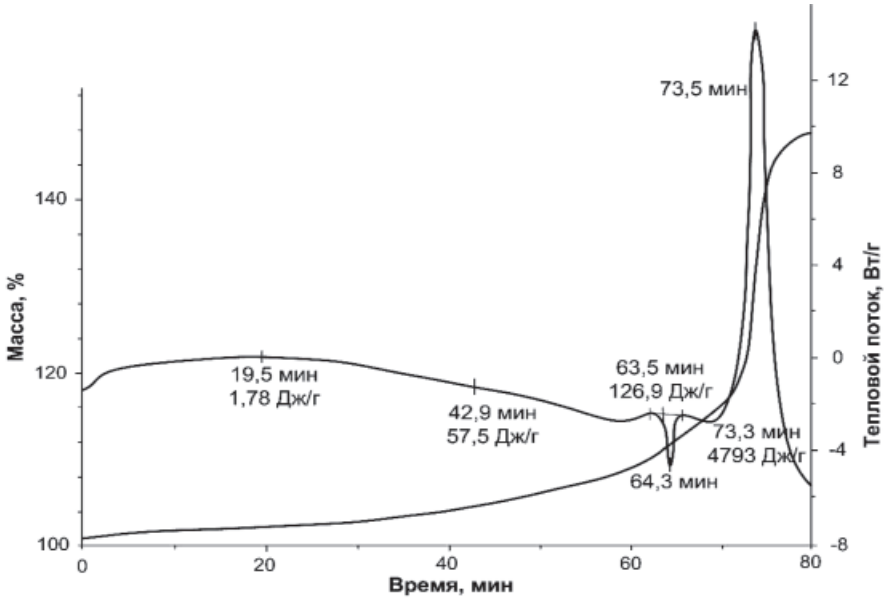


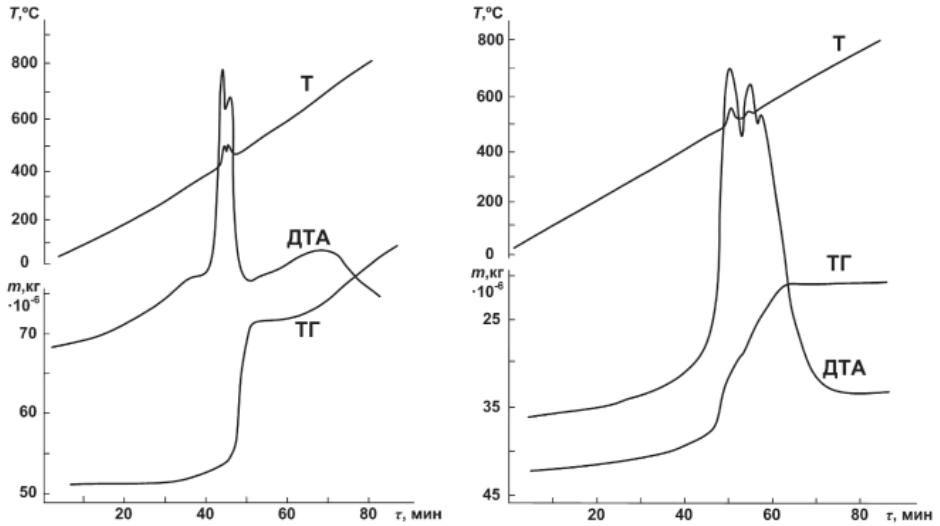
Рис. 1. Термограмма нанопорошка алюминия в атмосфере азота

Горение НП алюминия в чистом кислороде сопровождается взрывом, поэтому для снижения скорости горения в экспериментах использовали смеси кислорода (18 об.%) с аргоном и кислорода (18 об.%) с азотом. Дериватограммы представлены на рис. 2.

Согласно полученным результатам, процесс окисления НП кислородом в смеси с аргоном протекал быстрее, чем в смеси с азотом, что заметно по скорости прироста массы (ТГ зависимости, рис. 2, а, б). В то же время в обоих случаях на дериватограмме наблюдали колебательные процессы при высокой температуре. Длительность одного колебательного цикла не превышала 4 мин, всего наблюдали максимально 5 циклов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что неплавное изменение реакционной способности смесей кислорода с аргоном и с азотом (воздух) (рис. 2, а, б) связано только с участием кислорода, а для азота без кислорода процесс взаимодействия протекал плавно (рис. 1). Участие аргона в процессе горения маловероятно [10].

Азот при нормальных условиях химически инертен и не взаимодействует с металлами, за исключением лития, с которым уже при комнатной температуре образует нитрид. В молекуле азота имеет место тройная связь: σ- и две π-связи. Особенностью структуры молекулы азота является высокая поляризуемость химической связи: две π-связи, характеризующиеся областями с повышенной электронной плотностью, находящейся вне прямой, соединяющей ядра атомов, легко поляризуются под действием реагентов. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам связь $N \equiv N$ неустойчива, что подтверждает высокое поляризующее действие ионов Li^+, приводящее к образованию нитрида при комнатной температуре [8].



а б

Рис. 2. Дериватограммы нанопорошка алюминия в смесях кислорода с аргоном и с азотом (скорость нагрева – 10 град/мин, ТГ – 50 мг, ДТА – 1/15): а – смесь с аргоном, содержание кислорода 18 об.%, масса образца – 50,4 мг, степень окисленности образца – 41,9%; б – смесь с азотом, содержание кислорода 18 об.%, масса образца – 49,9 мг, степень окисленности образца – 41,1%

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях высока и связана с особенностями электронной структуры молекулы O_2 [9]. Молекула кислорода в условиях, близких к стандартным, является бирадикалом, т.е. парамагнитна, порядок связи равен 2. Радикалы обладают высокой реакционной способностью: их химическое взаимодействие протекает с низкой энергией активации. Поэтому кислород в стандартных условиях имеет преимущество в реакционной способности перед молекулой азота, к тому же энергия разрыва связи в молекуле O_2 составляет 493 кДж/моль, что в 2 раза меньше энергии диссоциации молекулы N_2 (940 кДж/моль), порядок связи в которой равен 3. Даже при 3000°С степень диссоциации молекул азота достигает всего 0,1%.

В настоящей работе в качестве гипотезы предложено обоснование высокотемпературного химического связывания азота воздуха с формированием и стабилизацией фазы нитрида алюминия, исходя из общих представлений о реакционной способности веществ.

В общем виде скорость (константа скорости) химической реакции зависит от температуры, энергии активации и энтропии активации следующим образом [1]:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}},$$

где Z – в первом приближении общее число столкновений между молекулами; E_a – энергия активации; ΔS_a – энтропия активации; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная. Это уравнение отражает вероятность того, что столкнувшиеся молекулы имеют энергию, достаточную для их взаимодействия $\left(e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}\right)$ и вероятность нахождения столкнувшихся молекул в благоприятной для реакции ориентации в момент соударения $\left(e^{\frac{\Delta S_a}{R}}\right)$. Схема, отражающая взаимодействие НП алюминия с кислородом в триплетном и синглетном состояниях, приведена на рис. 3.

Молекула кислорода при действии электромагнитного излучения и высоких температур может переходить из парамагнитного триплетного состояния O_2 $\left({}^3\Sigma_g^-\right)$ в синглетное состояние O_2 $\left({}^1\Delta_g^-\right)$, вероятно, таким образом, энтальпия кислорода возрастает, с чем многие ученые связывают понижение энергии активации в реакциях с участием синглетного кислорода [7]. Но перевод кислорода из триплетного состояния в синглетное – это перевод его из валентно-активного состояния в неактивное [1], что повышает энтропию активации [11] и в целом энергию активации реакций с участием синглетного кислорода (рис. 3). Как установлено, время жизни синглетного кислорода при комнатной температуре превышает десятки минут [2]. В условиях го-

рения время жизни синглетного кислорода сокращается и составляет ~ 2 мин, что достаточно для осуществления реакции НП алюминия с азотом без участия кислорода при высоких температурах. Вероятно, что при высоких температурах квантовые химические запреты на прямой переход триплетного кислорода в синглетное состояние снимаются [7]. Следовательно, формирование нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [11]. Таким образом, собственное излучение горящего образца, сопровождающее процесс горения, снижает активность кислорода, а азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью (рис. 2) [9]:

$$O_2\left({}^3\Sigma_g^-\right) + nh\nu \rightarrow O_2\left({}^1\Delta_g^-\right);$$

$$N \equiv N + M^+M^- \rightarrow [N \equiv N \cdots M^+M^-] \rightarrow 2M^+N^-$$

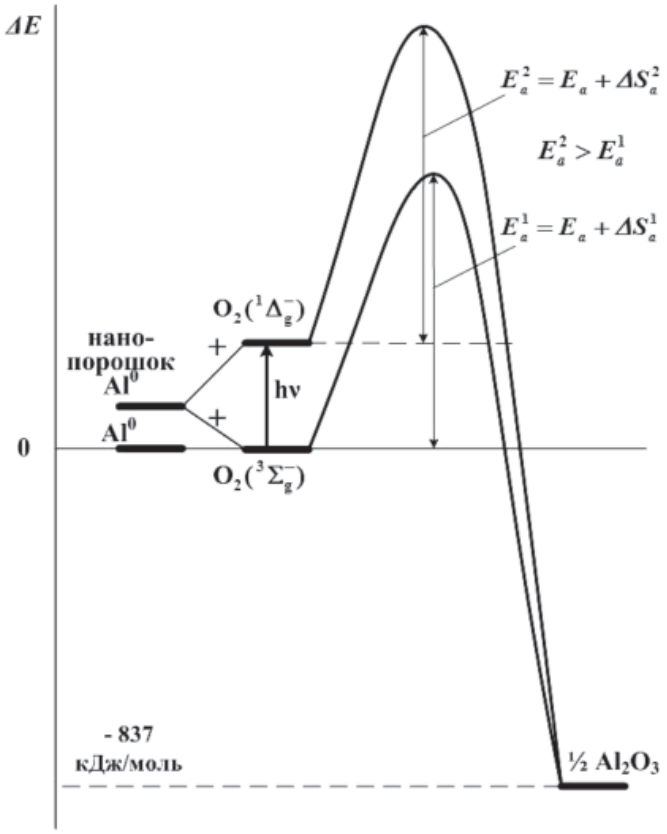


Рис. 3. Схема предполагаемых процессов окисления нанопорошка алюминия кислородом в синглетном и триплетном состояниях

Состояние $O_2\left({}^1\Delta_g^-\right)$ вырождено и характеризуется временем полураспада 72 мин в условиях близких к стандартным [2]. Таким образом, дезактивация кислорода за счет излучения горящего НП продолжительна и охватывает значительный объем окружающего воздуха.

Установленные закономерности высокотемпературного химического связывания азота в присутствии кислорода коренным образом изменяют существующие представления о реакционной способности веществ и могут быть отнесены к ранее неизвестному явлению. С учетом этого явления необходимо пересмотреть модели горения топлив и возможность неучастия кислорода, влияние этого процесса на длительность горения и на другие макрокинетические параметры. В то же время в материаловедении явление открывает новое направление: синтез тугоплавких нитридов сжиганием порошкообразных металлов и их смесей в воздухе. Разработан замкнутый цикл и проведен синтез аммиака с использованием нитрида алюминия, полученного при сгорании порошкообразного алюминия в воздухе: себестоимость аммиака по предложенному

способу в 2 раза ниже, чем в существующем промышленном способе по Габеру [3].

Выводы

1. Реакционная способность кислорода и азота воздуха при 1800–2400 °С изменяется, согласно предложенной гипотезе, за счет фотохимической дезактивации кислорода – триплет-синглетного перехода и снижения его реакционной способности (переход в валентно-неактивное состояние). В то же время реакционная способность азота воздуха с повышением температуры плавно возрастает, и он взаимодействует с алюминием, образуя нитриды. Содержание нитридов в конечных продуктах сгорания алюминия в воздухе составляет 40–80 мас. %.

2. Предлагаемый механизм образования и стабилизации нитридов в воздухе, включающий стадию фотохимической дезактивации кислорода, позволяет объяснить имеющийся экспериментальный материал по формированию кристаллических фаз нитридов при высоких температурах и не противоречит законам термодинамики.

Список литературы

1. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком / А.А. Адаменков, Б.А. Выскубенко, С.П. Ильин и др. // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 6. – С. 490–494.

2. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.

3. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2002. – 154 с.

4. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С. 13–18.

5. Ильин А.П., Роот Л.О., Тимченко Н.А. и др. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 307–311.

6. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 19–24.

7. Термические бимолекулярные реакции в газах / В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин, А.И. Резников и др. – М.: Наука, 1976. – 192 с.

8. Новое в химической фиксации азота: пер. с англ. / под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. – М.: Мир, 1983. – 304 с.

9. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1958. – 686 с.

10. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

11. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – Vol. 103 (5). – P. 1685–1787.

References

1. Adamenkov A.A., Vyskubenko B.A., Ilyin S.P. at al. Kvantovaya elektronika [Quantum Electronics], 2002, vol. 32, no. 6, pp. 490–494.

2. Gertsberg G. Elektronnyye spektry i stroenie mnogoatomnykh molekul [Electronic spectra and the structure of polyatomic molecules]. Moscow, Mir, 1969. 772 p.

3. Ilyin A.P., Gromov A.A. Gorenie alyuminiya i bora v sverhktonkom sostoyanii [Burning of aluminium and boron in ultrafine state]. Tomsk, Tomsk Univ. Press, 2002. 154 p.

4. Ilyin A.P., Gromov A.A., Tolbanova L.O. Fundamentalnye issledovaniya [Fundamental research], 2008, no. 4, pp. 13–18.

5. Ilyin A.P., Root L.O., Timchenko N.A. et al. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika [Bulletin of higher education establishments. Physics], 2011, vol. 54, no. 11/3, pp. 307–311.

6. Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Mostovschikov A.V. Izvestiya tomskogo politekhnicheskogo universiteta [Bulletin of Tomsk Polytechnic University], 2008, vol. 313, no. 3, pp. 19–24.

7. Kovdratev V.N., Nikitin E.E., Reznikov A.I. at al. Termicheskie bimolekulyarnye reaktsii v gazakh [Thermal bimolecular reactions in gases], Moscow, Nauka, 1976. 192 p.

8. Novoe v khimicheskoy fiksatsii azota [Modernity in chemical fixation of nitrogen], Moscow, Mir, 1983. 304 p.

9. Semenov N.N. O nekotorykh problemakh khimicheskoy kinetiki i reaktsionnoy sposobnosti (svobodnye radikaly I tsepnye reaktsii) [On some problems of chemical kinetics and reation ability (free radicals and chain reactions)], Moscow, Academy of Sciences of the USSR Press, 1958. 686 p.

10. Energii razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu [Energies of chemical bonding destruction. Ionizing potentials and electron affinity], Moscow, Nauka, 1974. 351 p.

11. Schweiter C., Schmidt R. Chemical Review, 2003, vol. 103 (5), pp. 1685–1787.

Рецензенты:

Верещагин В.И., д.т.н., профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Хабас Т.А., д.т.н., профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Полещук О.Х., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, зав. Центром «Компьютерная химия» Томского государственного педагогического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 03.06.2013.