

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05

ДЕЗАГРЕГАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

© 2020 г. И. В. Козерожец^{а, *}, Г. П. Панасюк^а, Е. А. Семенов^а, С. С. Шаповалов^а,
Ю. Д. Ивакин^б, М. Н. Данчевская^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Деагрегация наноразмерных порошков, синтезированных в жидких средах, является актуальной задачей современной промышленности. На примере суспензий нанобемита, полученных при гидротермальной обработке различных прекурсоров, предложены новые методы деагрегации путем введения в суспензию цитрата или оксалата аммония, микрокристаллической целлюлозы или барботирования суспензии CO₂. Последующей термической обработкой модифицированного порошка бемита синтезирован наноразмерный порошок γ -Al₂O₃ и приведены его технические характеристики.

Ключевые слова: бемит, деагрегация, наноразмерность, γ -Al₂O₃, гидротермальная обработка

DOI: 10.31857/S0044457X20120089

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной промышленности приводит к необходимости создания материалов с новыми улучшенными эксплуатационными характеристиками и свойствами [1–3, 7–11]. Решение данной проблемы возможно в том числе за счет использования наноразмерных порошков в качестве исходных компонентов [4–8, 12–18].

Для наноразмерных порошков оксидов металлов, синтезированных в жидких средах, например при гидротермальном синтезе [1, 2, 8, 10, 11, 14], характерна высокая степень агломерации частиц при их последующей сушке. Формирование при этом плотных компактов приводит к потере уникальных свойств, обусловленных наноразмерностью, и отрицательно сказывается на технических характеристиках полученных порошков [8, 19]. Диспергирование образовавшихся агрегатов наноразмерных частиц связано с большими механическими усилиями и требует использования специфического оборудования и высоких затрат энергии [19–22]. Согласно [14], чем более крупные агломераты наночастиц входят в состав порошка, тем более высокие температуры спекания необходимы для достижения определенной плотности материала керамических изделий.

В работе [19] описан способ деагрегации суспензии бемита, полученной при гидротермальной обработке прекурсоров, путем высокотемпературной обработки влажных образцов перегретым во-

дяным паром с последующим сбрасыванием избыточного давления. Данный метод является эффективным и уникальным, однако использование сложного технологического оборудования и двухстадийность процесса (сушка + термическая обработка) приводят к повышению стоимости конечного продукта – неагломерированного наноразмерного порошка бемита.

Для деагрегации наноразмерных порошков оксидов металлов предлагается использовать роторно-пульсационные аппараты, шаровые и ножевые мельницы, которые являются экономически затратными методами механической деагрегации [16, 17, 19].

Химические методы деагрегации относятся к конденсационным методам и связаны с введением в реакционную среду различных органических составляющих [22]. Так, в работе [23] рассмотрен новый метод синтеза наноразмерного порошка γ -Al₂O₃, который заключается в последовательной термической обработке насыщенного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы. Синтезированный по предложенному методу порошок γ -Al₂O₃ представляет собой крупные блоки по 15–20 мкм с размером отдельных частиц 7–30 нм. Таким образом, сахароза как диспергатор не приводит к полной деагрегации блоков наноразмерного порошка γ -Al₂O₃.

Проблема разработки методов деагрегации порошков является актуальной и важной для со-

Таблица 1. Технические характеристики наноразмерных порошков γ - Al_2O_3 , полученных при прогреве модифицированного бемита при 800°C в течение 4 ч

Условия модифицирующей обработки суспензии бемита γ - Al_2O_3	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м К)
С добавкой цитрата аммония	0.05	110	98.64	0.18
С добавкой оксалата аммония	0.06	110	98.37	0.18
С добавкой микрокристаллической целлюлозы	0.12	90	96.74	0.20
В токе газообразного диоксида углерода	0.755	65	79.5	0.80

временного производства наноразмерных материалов. Синтез наноматериалов в основном осуществляется в присутствии активных реакционных сред, удаление которых является сложной технологической задачей.

Цель настоящей работы – разработка новых методов дезагрегации наноразмерных порошков оксидов металлов и исследование технологических свойств полученных нанопорошков на примере оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для предотвращения агрегации синтезированного нанокристаллического бемита при переходе от водной суспензии к сухому порошку γ - Al_2O_3 применяли модификацию поверхности нанокристаллов бемита, предшествующую сушке и заключительному прогреву. В работе в качестве исходных водных суспензий бемита использовали продукты гидротермальной обработки алюмогеля или гидраргиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl . Обработку алюмогеля или гидраргиллита осуществляли в автоклавах объемом 25 мл в тefлоновом вкладыше при температуре 200°C . Коэффициент заполнения автоклава составлял 35%. Выбор температуры гидротермальной обработки и коэффициента заполнения автоклава обусловлен желаемыми свойствами, морфологией и размером получаемых частиц бемита. Дезагрегаторами нанокристаллического бемита служили добавки микрокристаллической целлюлозы (не более 20 об. % от объема суспензии бемита), 10 мас. %-ный раствор цитрата аммония, оксалата аммония или барботирование углекислым газом в течение 30 мин.

При разработке метода модификации состояния бемита были выбраны три варианта обработки синтезированной суспензии.

1. Обработка суспензии бемита раствором цитрата или оксалата аммония. В общем случае разработанный метод предполагает внесение добавки цитрата или оксалата аммония (10 мас. %) к водной суспензии бемита, полученной при гидротермальной обработке алюмогеля в кислой среде.

2. Обработка суспензии бемита в токе газообразного диоксида углерода. Через суспензию бемита, полученную при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl , в течение 30 мин пропускали углекислый газ.

3. Обработка суспензии бемита микрокристаллической целлюлозой. К суспензии бемита, полученной при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl , добавляли микрокристаллическую целлюлозу до 20 об. % от объема суспензии с интенсивным перемешиванием полученной смеси до образования однородной массы.

Образцы суспензий бемита, полученные с использованием дезагрегаторов, высушивали при 100°C и прогревали на воздухе при 800°C в течение 4 ч до формирования наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 .

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали методом РФА, размер частиц определяли по микрофотографиям СЭМ и ПЭМ, насыпную плотность измеряли согласно ГОСТу 19440-94, площадь удельной поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06, теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 “Зонд” СКБ.

Технические характеристики синтезированных наноразмерных порошков γ - Al_2O_3 , полученных при добавке в суспензию бемита различных диспергаторов, представлены в табл. 1.

Пористость образцов рассчитывали по формуле:

$$P = (1 - P_c/P_u) \times 100,$$

где P – пористость (%); P_c – средняя насыпная плотность материала; P_u – истинная плотность материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 , полученного из суспензии бемита с цитратом аммония, характерная для образцов с использованием других

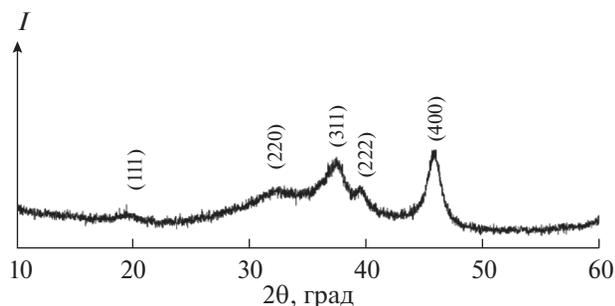


Рис. 1. Дифрактограмма наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем последовательной термической обработки при 100 и 800°C суспензии бемита в 10 мас. %-ном растворе цитрата аммония.

добавок. На дифрактограмме присутствуют только рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl в течение 24 ч с последующей термической обработкой синтезированного бемита при 100 и 800°C. Согласно представленным микрофотографиям, для синтезированного образца характерна высокая степень агломерации, которая снижает коммерческую значимость данного продукта.

На рис. 3–5 представлены ПЭМ-изображения образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных различными добавками и обработкой с CO_2 . Согласно ПЭМ-изображениям, для порошковых образцов, подвергнутых модифицирующей обработке, характерно отсутствие агломерации.

На рис. 3а, 3б представлены микрофотографии образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из смеси суспензии бемита, полученной при гидротермальной обработке алюмогеля в кислой среде, с добавкой 10 мас. %-ного раствора цитрата (рис. 3а) или оксалата аммония (рис. 3б) и последующей термической обработкой при 100 и 800°C. Средний размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 30 нм (рис. 3а) при использовании в качестве дезагрегатора цитрата аммония и 20 нм при использовании оксалата аммония (рис. 3б). Дезагрегирующие свойства добавок цитрата или оксалата аммония обусловлены адсорбцией добавок на поверхности наноразмерных частиц бемита с их последующим разложением по реакциям (1) и (2) при температурах прогрева 200 и 150°C соответственно [24, 25]. Формированию конечного продукта в состоянии мелкодисперсного порошка способствует выделение образующихся газов:

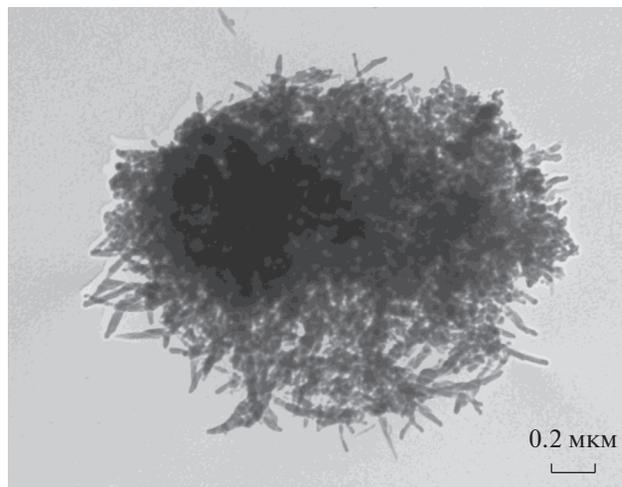
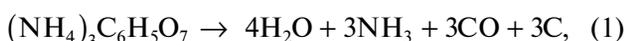
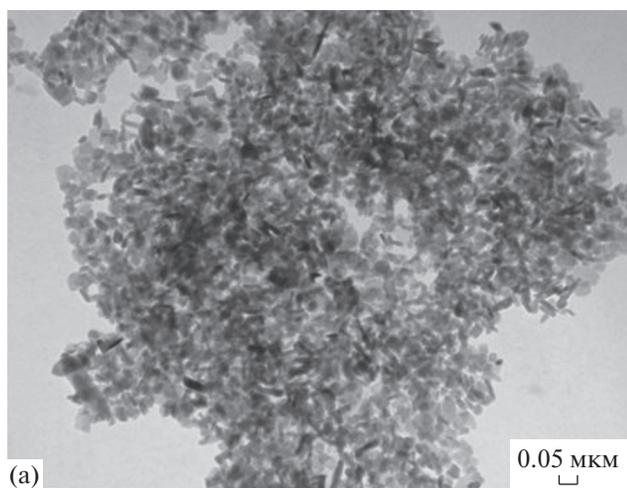


Рис. 2. ПЭМ-изображение наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного после термической обработки при 800°C бемита, синтезированного гидротермальной обработкой гидраргиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl в течение 24 ч.

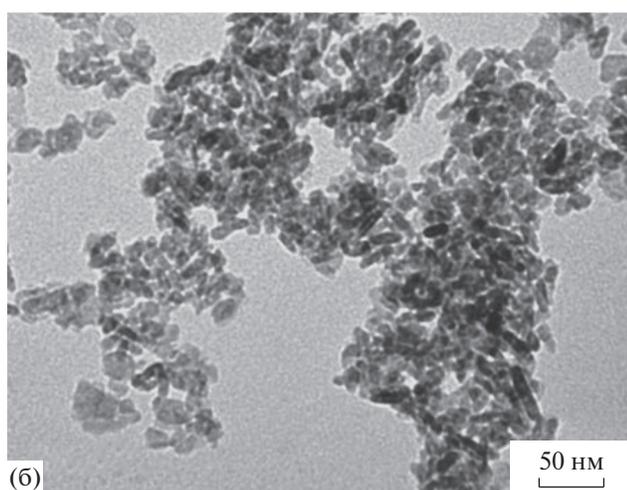
Обработка суспензии бемита в токе газообразного диоксида углерода. На рис. 4 представлены ПЭМ-изображения образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прогревом бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl и модифицированного при барботировании CO_2 . Согласно данным [26], обработка гидраргиллита в растворе HCl приводит к формированию частиц бемита игольчатой морфологии, которая сохраняется вплоть до прогрева до 1000°C [14, 27]. Однако на ПЭМ-изображении (рис. 4) видно, что дополнительная обработка суспензии бемита путем барботирования CO_2 приводит не только к получению неагломерированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и влияет на форму наноразмерных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изменение морфологии кристаллов бемита связано, вероятно, с повышением pH среды при выдувании HCl.

Обработка суспензии бемита микрокристаллической целлюлозой. На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения синтезированного образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем модифицирования микрокристаллической целлюлозой суспензии бемита, синтезированной при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl в течение 24 ч. Согласно представленным микрофотографиям (рис. 5), для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно отсутствие агломерации частиц, средний размер которых равен 80 нм.

Способность микрокристаллической целлюлозы выполнять функции дезагрегатора связана с ее текстурированной морфологией и адгезией с ее поверхностью наноразмерных частиц бемита



(a)



(б)

Рис. 3. ПЭМ-изображения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного после термической обработки при 800°C бемита, синтезированного гидротермальной обработкой алюмогеля в кислой среде с добавкой 10 мас. % цитрата (а) и оксалата аммония (б).

[28–30]. Последующая термическая обработка при 800°C позволяет получить неагломерированный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет выгорания волокон целлюлозы [31].

Результаты измерения пористости и теплопроводности синтезированных наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 1. Характеристики порошков свидетельствуют о возможности их широкого применения в качестве энергосберегающих строительных панелей, основными требованиями к которым являются высокие показатели пористости (95%) и низкая теплопроводность.

Лучшие технические свойства характерны для наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных при обработке суспензии бемита раствором цитрата или оксалата аммония с последующим прогревом на воздухе при 100 и 800°C . Для этих об-

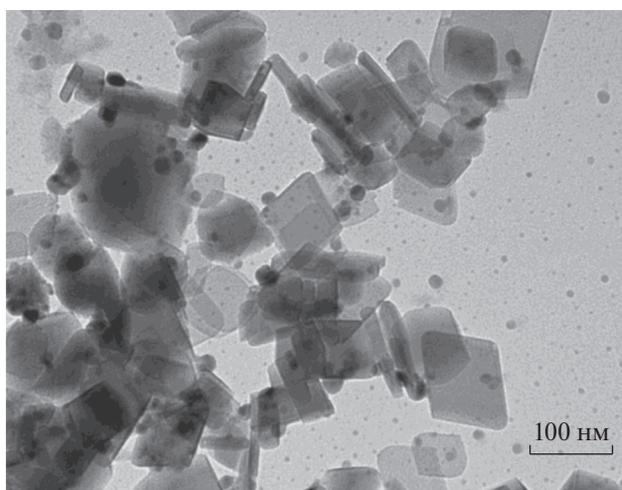


Рис. 4. ПЭМ-изображения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного после термической обработки при 800°C бемита, синтезированного гидротермальной обработкой гидрагиллита в кислой среде и модифицированного при барботировании углекислым газом в течение 30 мин.

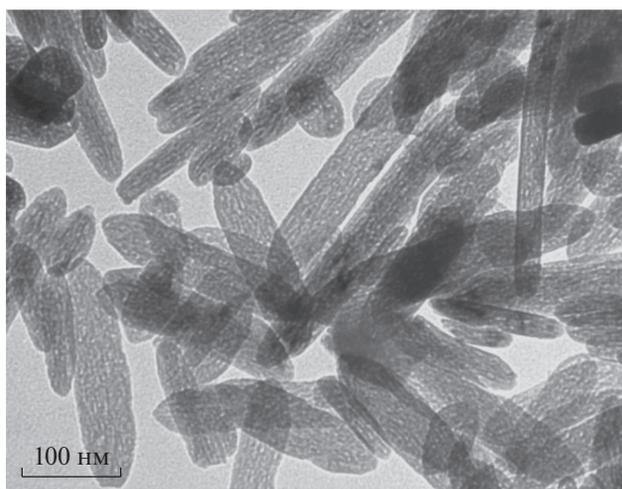


Рис. 5. ПЭМ-изображения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем модифицирования микрокристаллической целлюлозой бемита, синтезированного гидротермальной обработкой гидрагиллита при 200°C в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl в течение 24 ч.

разцов характерна пористость выше 98.3% и теплопроводность 0.18 Вт/(м К).

Предложенные методы дезагрегации наноразмерных порошков по простоте реализации являются перспективными решениями для нанотехнологической промышленности, они не требуют дорогостоящего оборудования и не наносят вреда окружающей среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены новые методы дезагрегации наноразмерных порошков, синтезированных в жидких средах, на примере суспензий порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке прекурсоров. Синтезированные порошки мелкодисперсного γ - Al_2O_3 технически охарактеризованы. Установлено, что лучшими техническими характеристиками обладают наноразмерные порошки, диспергированные с использованием цитрата или оксалата аммония.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kholodkova A.A., Smirnov A.V., Danchevskaya M.N. et al.* // *Inorganics*. 2020. V. 8. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.3390/inorganics8020008>
2. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1475. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
3. *Zhao G., Gong X.R., Wei G. et al.* // *Mater. Sci. Eng., B*. 2019. V. 246. № 7. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.014>
4. *Uchida T., Hamano A., Kawashima N. et al.* // *Electronics and Communications in Japan, Part III*. 2007. V. 90. № 12. P. 10. <https://doi.org/10.1002/ecjc.20268>
5. *Duszynska A., Danielewicz A., Kadlubowski S. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 169. № 4. P. 107796. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.03.009>
6. *Maleki-jirsaraei N., Kabi S., Azizi S.* // *Int. J. Nanoelectron. Mater.* 2019. V. 12. № 3. P. 291.
7. *Taltec K., Blard O., Gonzalez-Fernandez C. et al.* // *Chemosphere*. 2019. V. 225. № 6. P. 639. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.077>
8. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
9. *Nakach M., Authelin J.R., Voignier C. et al.* // *Int. J. Pharm.* 2016. V. 506. № 1–2. P. 320. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.04.043>
10. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 9. P. 920. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>
11. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>
12. *Yaroshchuk O., Tomylo S., Lebovka N.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2014. V. 595. № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1080/15421406.2014.917791>
13. *St Cholakov G., Toteva V.B., Janev S.D. et al.* // *Bulg. Chem. Commun.* 2012. V. 44. № 1. P. 31.
14. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040099>
15. *Carotenuto G., Valente M., Sciume G. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 17. P. 5587. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0253-y>
16. *Shakhov S.A., Rogova E.V.* // *Mag. Civ. Eng.* 2019. V. 88. № 4. P. 14. <https://doi.org/10.18720/MCE.88.2>
17. *Shakhov S.A., Rogova E.V.* // *Mag. Civ. Eng.* 2017. V. 71. № 3. P. 21. <https://doi.org/10.18720/MCE.71.3>
18. *Lee W.B., Widjaja E., Heng P.W.S. et al.* // *Int. J. Pharm.* 2020. V. 579. № 119128. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119128>
19. *Bersh A.V., Mazalov D.Yu., Solov'ev R.Yu. et al.* // *Refract. Ind. Ceram.* 2016. V. 57. № 4. P. 364. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9985-7>
20. *Bakina O.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V. et al.* // *Russ. Phys. J.* 2015. V. 57. № 12. P. 1669. <https://doi.org/10.1007/s11182-015-0436-6>
21. *Afonina G.A., Leonov V.G., Popova O.N.* // *Glass Ceram.* 2005. V. 62. № 7–8. P. 248. <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0083-4>
22. *Козерожец И.В.* Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей. Дис. ... канд хим. наук. М., 2011. 128 с.
23. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1303. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>
24. *Galwey A.K., Brown M.E.* Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. V. 86. 1999. 596 p.
25. *Radhakrishnan Nair M.N., Pai Verneker V.R.* // *Combust. Flame*. 1975. V. 25. P. 301. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(75\)90101-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(75)90101-7)
26. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 4. P. 415. <https://doi.org/10.1134/S0040579513040143>
27. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050202>
28. *Kairyte A., Kiziniyevich O., Kiziniyevich V. et al.* // *Composites: Part A*. 2019. V. 117. № 2. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.11.019>
29. *Liu H., Liu Z., Liu H. et al.* // *Industrial Crops and Products*. 2019. V. 130. P. 592. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.021>
30. *Nzihou A., Stanmore B., Lyczko N. et al.* // *Energy*. 2019. V. 170. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.174>
31. *Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T. et al.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 66. P. 631. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>