



УДК: 54.057:544.77.051: 546.62

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА

**К.И. Киенская,
А.А. Кузовкова,
И.Н. Марченко**

*Российский химико-
технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Россия,
125047 Москва, А-47,
Миусская пл., 9
E-mail: anna-kaa@mail.ru*

Отработаны методики синтеза гидрозолей бемита из алкоксидов алюминия и из нитрата алюминия. Определены основные коллоидно-химические характеристики синтезированных золей – концентрация дисперсной фазы, фазовый состав частиц, величины дзета – потенциала, пороги электролитной коагуляции. Предложены различные области применения полученных гидрозолей.

Ключевые слова: нанотехнология, гидрозоли бемита, коллоидно-химические свойства, антибактериальная активность, каталитическая активность.

Введение

Гидрозоли (ультрамикрогетерогенные дисперсные системы с размером частиц не выше 100 нм) различных кислородсодержащих соединений металлов используются во многих отраслях промышленности, медицине и косметике. Благодаря минимальному размеру частиц они представляют собой объект широко развивающейся в настоящее время нанотехнологии и обладают рядом уникальных свойств [1, 2]. Гидрозоли бемита (оксогидроксида алюминия) могут представлять определенный интерес в плане создания новых высокоэффективных катализаторов различного назначения, а также антибактериальных композиций [3]. К сожалению, синтез гидрозолей бемита отечественными производителями осуществляется далеко не в полной мере, в основном, из-за отсутствия необходимого сырья – алкоколятов алюминия, выпуск которых практически прекращен.

Цель данной работы заключалась в разработке доступных методов получения гидрозолей алюминия из различного сырья и поиску новых областей их дальнейшего применения.

Объекты и методы исследования

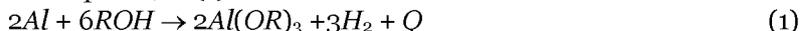
Алкоксиды алюминия – изопророксид, вторбутилат и изоамилат – синтезировались из алюминиевой стружки и соответствующих спиртов в присутствии катализаторов, согласно методике [4]. Гидрозоли бемита получали гидролизом соответствующих алкоксидов и дальнейшей пептизацией в присутствии азотной кислоты.

Основные коллоидно-химические характеристики гидрозолей определяли по стандартным методикам – фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» фирмы «Rigaku» с $\text{CuK}\alpha$ – излучением. При подготовке образцов полученные сушкой гидрозолей порошки промывали на стеклянном фильтре небольшими порциями дистиллированной воды до постоянного значения рН и электропроводности промывных вод, с целью удаления водорастворимых соединений. Промытые порошки сушили и повторно растирали в фарфоровой ступке до однородного состояния. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC; величины дзета-потенциала – при помощи макроэлектрофореза с подвижной границей; пороги коагуляции в присутствии некоторых электролитов – турбидиметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК - 3 в кюветах с толщиной слоя $l = 3,065$ мм. Измерения оптической плотности системы проводили через одинаковое время после смешения раствора электролита с гидрозодем, концентрация которого поддерживалась постоянной. При переменной концентрации электролита находили такую концентрацию, при которой оптическая плотность достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. В качестве электролитов использовали растворы натрия нитрата (NaNO_3) и натрия сульфата (Na_2SO_4) с различной концентрацией; размер частиц – методом динамического рассеяния света на установке ФК-22 включающей He-Ne лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью излучения 5 мВт, фотометр Ф-221 и цифровой коррелятор «UNICOR SP». Сигнал от коррелятора поступал в компьютер, где обрабатывался специально разработанной программой. Выходными данными расчета являются коэффициент диффузии, гидродинами-

ческий радиус частиц и параметры полидисперсности; удельную поверхность – методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics asap; антибактериальную активность исследовали для 4 видов микроорганизмов: *Candida albicans*, *Esherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлена блок-схема получения алкоксидов алюминия из соответствующих спиртов, согласно реакции (1):



Хлорид галлия и иод выступали в качестве катализатора и активатора поверхности, соответственно. Согласно данной блок схеме были получены изопророксид, вторбутоксид и изоамилат алюминия.

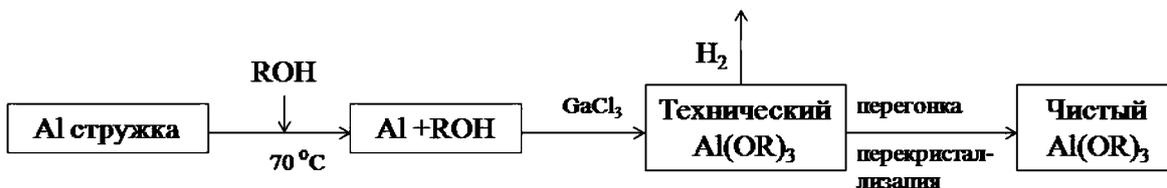


Рис. 1. Блок-схема получения алкоксидов алюминия из соответствующих спиртов

Необходимо отметить, что основные физико-химическим характеристики (температура плавления, температура кипения и показатель преломления) полученных продуктов хорошо совпадали с известными литературными данными [5]. Среди полученных алкоксидов, изопророксид представляет собой твердое кристаллическое вещество светлого серого цвета, остальные – вторбутоксид и изоамилат – вязкие, светло-желтые жидкости. Перед дальнейшим использованием полученные соединения были очищены перекристаллизацией из изопропанола в случае изопророксида алюминия и перегонкой в вакууме в случае двух других соединений.

Гидролиз полученных алкоксидов, протекающий по реакции (2), а также гидролиз нитрата алюминия осуществляли согласно схемам, представленным на рисунках 2 и 3, соответственно.

н+



Все полученные гидрозоли представляли собой опалесцирующие системы, стабильные в течение полугода и более.

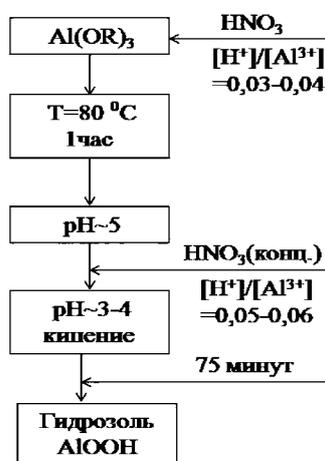
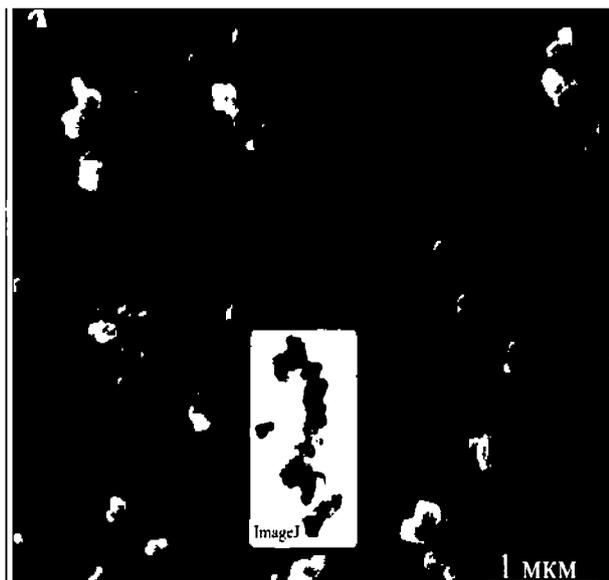


Рис. 2. Блок-схема процесса синтеза гидрозоля



Рис. 3. Блок-схема синтеза золя гидроксида алюминия из нитрата алюминия

Рис. 4. Микрофотография частиц золя $AlOOH$

Согласно данным РФА, фазовый состав частиц всех зелей, полученных гидролизом как алкоксидов, так и соли алюминия, представлен бемитом – $AlOOH$. Типичная микрофотография частиц золя представлена на рис. 4, из которого видно, что частицы представляют собой пластины правильной формы. Основные коллоидно-химические характеристики полученных зелей сведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные коллоидно-химические характеристики зелей бемита

Прекурсор (соединения Al)	pH*	C, % масс.	ζ, мВ	Ск (NO_3^-), ммоль/л	Ск (SO_4^{2-}), ммоль/л	$S_{уд}$, м ² /г	РФА	R, нм
Изопропоксид	3.5-4.2	4.5-5.5	45	350	20	175	бемит	90
Вторбутоксид	3.5-4.2	5.8-7.5	45	420	27	188		83
Изоамилат	3.5-4.5	3.0-3.5	40	400	25	180		75
Нитрат	2.7-3.0	1.2-2.0	30-35	320	16	151		55

Примечание: * – область агрегативной устойчивости зелей.

Анализируя данные этой таблицы, можно подвести некоторые итоги проведенных исследований. Области агрегативной устойчивости всех зелей достаточно узкие и располагаются в кислой области (pH=3.5–4.5); величины дзета-потенциалов близки между собой и не превышают 45 мВ. Все исследованные системы весьма устойчивы к электролитам – пороги коагуляции (S_k) в присутствии нитрата и сульфата натрия достаточно высоки. Необходимо отметить, что наиболее концентрированные гидрозоли получаются из вторбутоксид алюминия. По-видимому, это связано с тем, что в отличие изопропоксида, представляющего собой твердое соединение, гидролиз жидкого вторбутоксид протекает более легко и полно. Более того, отгонка выделившегося на последней стадии вторбутилового спирта осуществляется при более низких температурах, чем отгонка изоамилового спирта, что позволяет практически полностью удалить спирт из реакционной смеси. Наименьшей концентрацией и наименьшей устойчивостью к присутствию электролитов обладает гидрозоль, полученный из соли – нитрата алюминия. Вероятно, это объясняется неизбежным присутствием некоторого количества электролита при данном способе синтеза, что и приводит к снижению агрегативной устойчивости золя. Учитывая вышеизложенное, наиболее перспективным прекурсором для получения гидрозелей бемита можно считать вторбутоксид алюминия.

Таким образом, проведенные исследования позволили отработать методики синтеза устойчивых гидрозелей из алкоксидов и соли алюминия и установить их основные характеристики. Необходимо отметить, что по своим характеристикам синтезированные гидрозоли бемита не уступают гидрозолям, полученным авторами более ранних работ [6, 7].

Заключительный этап работы был посвящен возможному применению синтезированных зелей. Микробиологическими исследованиями было обнаружено, что синтезированные гидрозоли бемита проявляют антибактериальную активность.

Эксперименты проводились для четырех видов микроорганизмов: *S. albicans*, *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*. Данные культуры высевались на питательные среды в

стерилизованные чашки Петри. Далее небольшие диски фильтровальной бумаги пропитывались гидрозольми и в пламени горелки помещались в чашки Петри с культурами. Отдельно готовили питательные среды, на которые высевали микроорганизмы и помещали пропитанные диски. Типичная картина чашки Петри для одной культуры представлена на рисунке 5. Чем меньше радиус поражения вокруг диска фильтровальной бумаги (т.е. больше область вокруг исследуемого образца, в которой отсутствуют микроорганизмы – размер «чистого пятна», мм), тем более активно вещество по отношению к данному микроорганизму (табл. 2). Результаты таблицы 2 свидетельствуют о том, что все исследуемые золи проявляют неплохую антимикробную активность в отношении *B. subtilis* (Г+ бактерия), а также в отношении дрожжевой культуры *C. albicans* и бактерии *P. aeruginosa* (Г- бактерия). По отношению к *E. coli* ни одна из систем не проявила антимикробной активности.

Таблица 2

Результаты микробиологических исследований гидрозоль бемита

№	Прекурсор	Размер «чистого» пятна*, мм			
		<i>C. albicans</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>
1	Изопропоксид алюминия	10	5	10	1
2-3	Вторбутоксид алюминия	12	5	11	-
4	Изоамилат алюминия	10	6	12	-
5-6	Нитрат алюминия	9	5	8	-

Примечание: * – область вокруг исследуемого образца, в которой отсутствуют микроорганизмы.

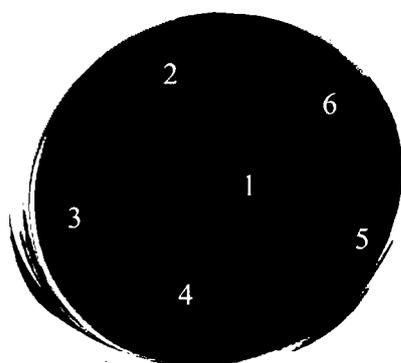


Рис. 5. Типичная картина чашки Петри для одной культуры

Учитывая положительные результаты, описанные выше, была предпринята попытка использования гидрозоль бемита в строительстве. При этом предполагалось, что, во-первых, введение бемита в цементные растворы может повысить прочность строительных блоков, а во-вторых, поможет избежать возникновения плесени на строительных материалах, благодаря антибактериальной активности бемита.

Для проведения испытаний образцов бетона на прочность, готовили цементный раствор согласно методике, указанной в ГОСТ 3044-2001, количество гидрозоль рассчитывали, исходя из массовой концентрации дисперсной фазы, так чтобы количество воды в растворе не превышало нормы. В качестве эталона рассматривали образец, не содержащий в своем составе гидрозоль. Из полученного раствора формировали образцы в виде брусков, с размерами 1.0×1.2×6.5 см.

Испытание образцов на изгиб проводили на специальной установке с предельной нагрузкой до 500 кН, обеспечивающей нагружение образца в режиме чистого сжатия. Погрешность измерения нагрузки не более ±1% в верхних 4/5 диапазона измерения. Установка имела подвижную шаровую опору для компенсации пространственных не параллельностей опорных граней образца. Машина была снабжена нажимными пластинками для передачи нагрузки на половинки образцов-брусков и приспособлением для центрированной установки нажимных пластинок, смещение которых относительно оси системы нагружения не превышало ±0.5 мм. Нажимные пластинки изготовлены из нержавеющей стали твердостью не менее 60 HRC. Результаты испытаний иллюстрирует таблица 3. Полученные результаты свидетельствуют о возможном повышении прочности на 20–25% в присутствии бемита в цементном растворе. Испытание образцов (брусков) во влажной атмосфере в течение полугода показало отсутствие возникновения плесневого заражения.



Таблица 3

Испытание эталонных образцов цемента на сжатие

№ образца	Возраст в днях	Условия твердения	Масса образца, г	Прочность на сжатие ($R_{сж}$), МПа	Средняя прочность, $R_{сж}$, МПа
Эталонные образцы (без добавок)					
1	2	н/у	564	16.5	16.5
2	2	н/у		16.1	
3	2	н/у		16.9	
Образцы модифицированные гидрозолем					
1	2	н/у	562	22.9	22.3
2	2	н/у		21.6	
3	2	н/у		22.5	

Заключительные исследования касались испытания синтезированных гидрозолей бемита на каталитическую активность в реакции окисления угарного газа (дожига угарного газа до углекислого). Предварительными исследованиями было установлено, что сами по себе нанесенные слои из гидрозолей бемита на высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) не проявляют каталитической активности. Однако, учитывая то, что ВПЯМ представляет собой высокопористый оксид алюминия (α - Al_2O_3), пропитка этого материала гидрозольями бемита перед нанесением каталитически-активных слоев, позволяет существенно повысить адгезию последних к материалу подложки. Учитывая это, совместно с авторами работы [8] был получен катализатор, состоящий из твердого раствора $Se_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, нанесенный на ВПЯМ, предварительно пропитанный гидрозолем бемита.

Таким образом, совокупность проведенных исследований позволила отработать методики синтеза устойчивых гидрозолей бемита, установить их основные свойства и показать возможные новые области применения данных гидрозолей.

Список литературы

1. Sakka S. Hand book of sol-gel science and technology processing characterization and applications. – Clower academic publishers Boston, 2005. – 680 pp.
2. Jones R.W. Sol preparation of ceramic and glasses // Metal and Matireals. – 1988. – Vol. 4. – №12. – Pp. 748–751.
3. Garcia-Guinea J. Luminescence of α - Al_2O_3 and α - $AlOOH$ natural mixtures // Radiation Meusurements. – 2001. – Vol.33 – Pp. 653–658.
4. Сударикова Е.Ю. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого алюминия: Автореф. дисс... канд. хим. наук. – М: 2009. – 22 с.
5. Способ очистки алкоксидов алюминия / Патент РФ № 2278850.
6. Назаров В.В., Павлова-Веревкина О.Б. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита // Коллоидный журанал. – 1998. – Том 60; №6. – С. 797–807.
7. Akselrod M.S. Optically stimulated luminescence of Al_2O_3 // Radiat. Meas. – 1996. – Vol. 29. – Pp. 391–399.
8. Синтез и исследование каталитических свойств $MEOX/CEO_2/\alpha$ - Al_2O_3 И $MEOX/CEO_2-ZRO_2/\alpha$ - Al_2O_3 / Е.Ю. Либерман, А.И. Михайличенко, Т.В. Конькова, Н.В. Нефедова // Депонировано ВИНТИ. – № 859-В2005. 20.06.2005.

SYNTHESIS AND SOME APPLICATIONS OF BOEHMITE HYDROSOL

**K.I. Kienskaya,
A.A. Kuzovkova,
I.N. Marchenko**

*D.Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, 9 Miusskaya sq.,
Moscow A-47, 125047, Russia*

E-mail: anna-kaa@mail.ru

The technique of synthesis of hydrosols boehmite and aluminum alkoxides of aluminum nitrate has been developed. The main colloid-chemical characteristics of synthesized sols - the concentration of the dispersed phase, the phase composition of the particles, the magnitude of the zeta - potential thresholds electrolyte coagulation have been determined. Several applications of obtained hydrosols have been proposed.

Key words: nanotechnology, hydrosols boehmite colloid-chemical properties of the antibacterial activity of the catalytic activity.