

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Марченко Иван Николаевич**

**Синтез и коллоидно-химические свойства  
гидрозолей бемита и смешанных дисперсий  
AlOOH-ZnO**

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.х.н. доцент Киенская К.И.

**Москва – 2017**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	6
1.1. Краткий обзор химических свойств алюминия .....	6
1.2. Кислородсодержащие соединения алюминия – оксиды, гидроксиды, оксогидроксиды .....	7
1.3. Алкоголяты алюминия и их свойства .....	10
1.4. Бемит, способы получения и физико-химические методы исследования....	13
1.4.1. Структура и свойства бемита.....	13
1.4.2. Получение бемита и исследование полученных образцов .....	16
1.4.3. Особенности коллоидно-химических свойств гидрозолей бемита .....	25
1.5. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО БЕМИТА.....	32
1.5.1. Смешанные системы бемит – оксид цинка .....	32
1.6. ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА .....	40
2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	41
2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	41
2.2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	43
2.2.1. Методика получения алкоголятов алюминия.....	43
2.2.2. Методика получения гидрозолей бемита гидролизом алкоголятов алюминия и гидролизом нитрата алюминия.....	43
2.2.3. Получение ультрафильтрата и определение концентрации гидрозолей бемита .....	44
2.2.4. Определение электрофоретической подвижности и расчет дзета ( $\zeta$ )- потенциала гидрозолей .....	44
2.2.5. Определение оптической плотности и агрегативной устойчивости золей.....	45
2.2.6. Методика определения размера и формы частиц золей .....	46
2.2.7. Получение ксерогелей. Определение химического состава ксерогелей. Термический анализ ксерогелей .....	46
2.2.8. Определение величины рН золей.....	47
2.2.9. Определение реологических характеристик золей .....	47
2.2.10. Определение удельной поверхности частиц дисперсной фазы и радиуса пор.....	47
2.2.11. Определение антимикробной активности гидрозолей .....	49
2.2.12. Определение прочности структуры цементных балок .....	50
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	51

3.1. СИНТЕЗ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ .....	51
3.2. СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА ИЗ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ.....	53
3.3. СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ИЗ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ .....	57
3.4. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОЗОЛЕЙ БЕМИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ .....	60
3.5. СМЕШАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ $AlO(OH)-ZnO$ .....	72
3.5.1. Совместное осаждение гидроксидов алюминия и цинка. Коллоидно- химические характеристики смешанного золя .....	73
3.5.2. Получение золя $AlO(OH)-ZnO$ смешением индивидуальных золь.....	84
бемита и оксида цинка.....	84
3.6. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ .....	88
3.6.1. Микробиологические исследования гидрозоль.....	88
3.6.2. Влияние золя бемита и смешанных систем на прочностные характеристики строительных материалов.....	90
4. ВЫВОДЫ .....	94
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	95

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделено нанотехнологиям – синтезу материалов с заданными характеристиками и уникальными свойствами. Несмотря на то, что получено большое количество соединений в ультрамикрорегетерогенном состоянии, интерес к данной технологии не ослабевает.

Особенное внимание уделяется сейчас созданию смешанных композиций, которые имеют более широкие области применения. В частности, смесям кислородсодержащих соединений алюминия и цинка. Такие композиции могут служить основой для оптоэлектроники, люминофоров, катализаторов, детекторов газов, изготовления композиционных и полимерных материалов, стекол, керамики, пигментов, красок и пленок. Помимо этого, композиции на основе бемита и оксида цинка проявляют антибактериальные свойства.

Получение водных дисперсий бемита, оксида цинка, а также смешанных композиций золь-гель методом представляет собой интересную и актуальную задачу и открывает широкие возможности для создания композиций с новыми уникальными свойствами.

Необходимо отметить, что создание таких композиций возможно только при знании основных коллоидно-химических свойств индивидуальных и смешанных гидрозолей, таких как состав и размер частиц, агрегативная устойчивость, электрокинетические свойства, реологические свойства и др.

**Цель работы** заключалась в синтезе агрегативно устойчивых гидрозолей бемита из различных перкурсоров и получении смешанных систем на основе бемита и оксида цинка, обладающих антибактериальными свойствами и используемыми в качестве добавок в бетонные композиции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать ряд алкоксидов алюминия из спиртов с различной длиной радикала;
- получить агрегативно устойчивые гидрозоли бемита из синтезированных алкоксидов алюминия и нитрата алюминия;
- отработать методику получения смешанных гидрозолей – бемит-оксид цинка;

- определить основные коллоидно-химические свойства всех полученных гидрозолей.

- исследовать синтезированные золи и смешанные дисперсии на антибактериальную активность;

- оценить влияние синтезированных гидрозолей и смешанных дисперсий в качестве добавок на прочность бетонных блоков.

**Научная новизна.** Получен ряд гидрозолей бемита из алкоксидов алюминия с различной длиной радикала; при этом установлено, что наиболее концентрированные и агрегативно устойчивые гидрозоли могут быть получены из втор-бутоксид алюминия. Предложено два способа получения смешанных дисперсий – бемит-оксид цинка – совместным осаждением из неорганических солей и смешиванием индивидуальных гидрозолей. Определены основные коллоидно-химические свойства всех синтезированных гидрозолей, такие как: фазовый состав, размер и форма частиц, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области pH агрегативной устойчивости и пороги быстрой коагуляции полученных гидрозолей в присутствии некоторых электролитов. Разработан состав бетонной композиции с повышенной прочностью и антибактериальной активностью.

**Практическая ценность.** Разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей бемита и органических и неорганических прекурсоров. Получена смешанная агрегативно устойчивая композиция на основе смешанного золя – бемита и оксида цинка. Показана возможность применения полученных гидрозолей в качестве основы для создания цементных блоков, не поддающихся развитию плесневых грибов.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных в списке ВАК и 3 тезиса докладов на различных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 114 страницах машинописного текста; содержит 49 рисунков и 20 таблиц; список литературы включает 104 источника.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Краткий обзор химических свойств алюминия

Алюминий (лат. Aluminium), Al, химический элемент III группы периодической системы Д.И. Менделеева; атомный номер 13, атомная масса 26,9815; серебристо-белый лёгкий металл. Состоит из одного стабильного изотопа  $^{27}\text{Al}$ . По распространённости в природе алюминий занимает третье место после кислорода и кремния и первое среди металлов. Его содержание в земной коре составляет по массе 8,80% . В свободном виде алюминий в силу своей химической активности не встречается. Известно несколько сотен минералов алюминия, преимущественно алюмосиликатов. Промышленное значение имеют боксит, алунит и нефелин. Нефелиновые породы беднее бокситов глинозёмом, но при их комплексном использовании получают важные побочные продукты: сода, поташ, серная кислота.

Внешняя электронная оболочка атома алюминия состоит из трёх электронов и имеет строение  $3s^23p^1$ . В обычных условиях алюминий в соединениях трехвалентен, но при высоких температурах может быть одновалентным, образуя так называемые субсоединения. При накаливании мелкоизмельчённый или порошкообразный алюминий энергично сгорает на воздухе. Сжиганием алюминия в токе кислорода достигается температура выше  $3000^\circ\text{C}$ . Свойством алюминия активно взаимодействовать с кислородом пользуются для восстановления металлов из их оксидов (алюминотермия). При темно-красном калении фтор энергично взаимодействует с алюминием, образуя  $\text{AlF}_3$ . Хлор и жидкий бром реагируют с алюминием при комнатной температуре, йод – при нагревании. При высокой температуре алюминий соединяется с азотом, углеродом и серой, образуя соответственно нитрид  $\text{AlN}$ , карбид  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и сульфид  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . С водородом алюминий не взаимодействует: гидрид алюминия  $(\text{AlH}_3)_x$  получен косвенным путём. Большой интерес представляют двойные гидриды алюминия и элементов I и II групп периодической системы состава  $\text{MeH}_n \cdot n\text{AlH}_3$  – алюмогидриды. Алюминий легко растворяется в щелочах, выделяя водород и образуя алюминаты. Большинство солей алюминия хорошо растворимо в воде. Вследствие гидролиза растворы солей алюминия показывают кислую реакцию [1].

Далее более подробно будут рассмотрены кислородсодержащие соединения алюминия, представляющие интерес с точки зрения получения ультрамикрорегетерогенных систем.

## 1.2. Кислородсодержащие соединения алюминия – оксиды, гидроксиды, оксогидроксиды

### Оксид алюминия

Оксид алюминия  $Al_2O_3$  – белый кристаллический порошок. Обладает следующими физическими свойствами: тугоплавкость (температура плавления  $2044^\circ C$ ); высокая твёрдость (9 по шкале Мооса); плотность  $3,97 \text{ г/см}^3$ ; имеет температуру кипения  $3530^\circ C$ . Проявляет амфотерные химические свойства.

Известны различные модификации оксида алюминия, в частности,  $\alpha-Al_2O_3$  - корунд. Крупные прозрачные кристаллы корунда (лейкосапфира) используются как драгоценные камни. Из-за примесей корунд бывает окрашен в разные цвета: красный корунд называется рубином, синий – сапфиром. Также корунд применяется как огнеупорный материал. Остальные кристаллические формы используются, как правило, в качестве катализаторов, адсорбентов, инертных наполнителей в физических исследованиях и химической промышленности.

Так называемый  $\beta$ -оксид алюминия в действительности представляет собой смешанный оксид алюминия и натрия.

$\gamma$ -модификации оксида алюминия применяются в качестве катализаторов, сырья для производства смешанных катализаторов, осушителей в различных процессах химических, нефтехимических производств [2, 3].

За счёт своей тугоплавкости  $Al_2O_3$  широко применяют при работе в условиях высоких температур, где невозможно использование смазочных материалов, а также в водной среде, которая существенно понижает коэффициент трения. Оксид алюминия применяют в виде как спечённых керамик, так и напылённых керамических покрытий [4].

Г.Д. Чукин показывает [5], что свойства оксидов алюминия определяются свойствами гидроксидов-предшественников, закономерно трансформированными посредством фазовых переходов в алюмоокислородной системе:



Наряду с гидроксилами, физико-химические и каталитические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяют активные центры поверхности оксида.

### Гидроксид и оксогидроксид алюминия

Состав гидроксида алюминия обычно выражают простой формулой  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , что не является корректным, так как он существует в нескольких модификациях. В настоящее время известно, что существует шесть гидратов, где на одну молекулу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приходится соответственно 3; 2,5; 2; 1,5; 1 и 0,5 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако, несмотря на наличие нескольких гидратов, рентгеноструктурные исследования не подтвердили наличия в их кристаллической решётке отдельно молекул оксида алюминия и воды: элементами структуры являются ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  либо  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$ . Эти соединения следует рассматривать как гидроксиды и оксогидроксиды алюминия.

Среди гидроксидов различают модификации байерит и гидралгиллит, а также плохо изученный нордстрандит; среди оксогидроксидов можно назвать модификации диаспор и бемит [6-8]. Эти соединения подвержены взаимным переходам при соответствующих режимах. Ниже, на рис. 1.1, приведена схема взаимных переходов в гидроксидах и оксидах алюминия.

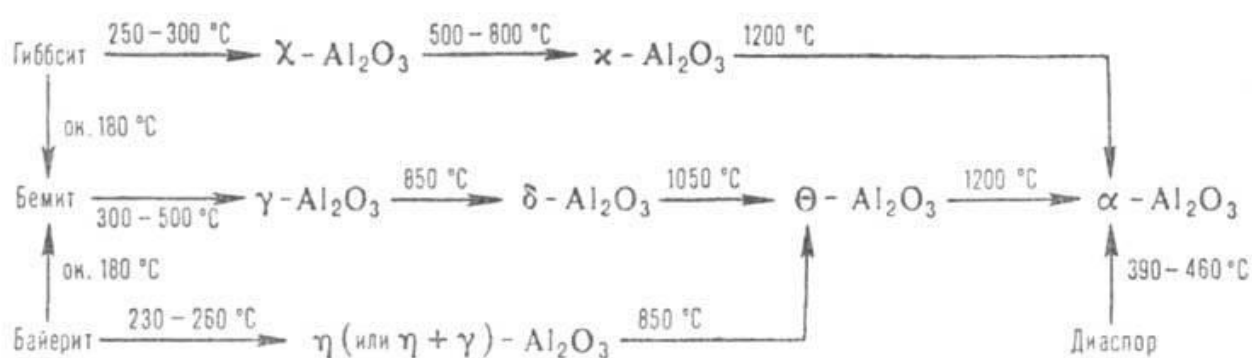


Рисунок 1.1. Взаимные превращения оксидов и гидроксидов алюминия [6].

В работе [9] рассмотрены результаты исследования гидролиза соли  $\text{ZrOCl}_2$  при получении прекурсора материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . В частности, в этой работе показано, что нагревание образцов рассматриваемого состава приводит к фазовым переходам. Нагревание образцов до  $250^\circ\text{C}$  усиливает кристаллизацию в них байерита –  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ . При дальнейшем повышении температуры происходит



постепенное дегидроксилирование гидроксида и оксигидроксида, как было показано на схеме выше.

В работе [10] рассмотрена рамановская спектроскопия байерита, гиббсита, диаспора и бемита. Гиббсит ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), бемит ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) и диаспор ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ) – важнейшие гидроксиды алюминия – находятся в природе в латеритных или глинистых почвах в осадочных отложениях. Байерит –  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  – моноклинная метастабильная модификация, является промежуточным продуктом между аморфным алюмогелем  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и моноклинной модификацией гиббсита или гидраргиллита.  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  редко встречается в природе, но легко синтезируется в лабораторных условиях. Исследователи провели рамановскую спектроскопию с преобразованием Фурье при помощи спектрометра SL 301, работающего на лазере Nd:YAG с длиной волны 1064 нм. Авторы отмечают, что вид рамановских спектров для различных гидроксидов имеет свои особенности. Характеризация зависит частично от вибраций структуры и поверхности гидроксильных групп.

В оксигидроксидах алюминия низкие частоты в области гидроксильного удлинения между 2800 и 3700  $\text{см}^{-1}$  соответствует меньшим расстояниям между атомами кислорода и гидроксильными группами. Вибрации структуры в интервале 700-2000  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о значительной доле ковалентности в связи Al-O в системе AlOH.

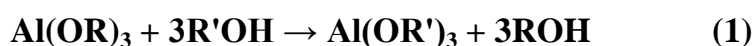
По мнению авторов публикации [10], сравнение полос спектра гиббсита, байерита, диаспора и бемита показывает, что положение полос зависит от молекулярной структуры. В частности, для бемита получены 4 слабые и широкие полосы 3371, 3220, 3085 и 2989  $\text{см}^{-1}$ . Наличие широких полос 3371 и 2989  $\text{см}^{-1}$ , возможно, связано с поверхностью гидроксильных групп. Такой тип OH-групп легко формируется при синтезе  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Сдвиги полос 3237 и 3423  $\text{см}^{-1}$  рамановского спектра на более низкие позиции можно объяснить эффектом связи Al-OH. Полосы 3085 и 2989  $\text{см}^{-1}$  соответствуют инфракрасным абсорбционным полосам 3096 и 2997  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 3220 и 3085  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к гидроксильному удлинению частот OH-групп внутри структуры. Низкочастотные области (200-1200  $\text{см}^{-1}$ ) спектра бемита состоят из деформационных (900-10520  $\text{см}^{-1}$ ) и трансляционных (400-800  $\text{см}^{-1}$ ) мод.

### 1.3. Алкоголяты алюминия и их свойства

Алкоголяты (алкоксиды) алюминия широко применяются для получения высокочистых гидроксидов и оксидов алюминия как прекурсоров при создании керамики специального назначения. Это обусловлено простотой их получения, низкой стоимостью, возможностью глубокой очистки дистилляционными методами, безотходностью (возвращение спирта в производство после гидролиза алкоксида), возможностью получения оксида и гидроксидов алюминия различного гранулометрического состава за счет изменения условий гидролиза. Кроме того, алкоксиды используются для получения золь бемита [11].

В детальном обзоре Р. Пенкось [12] подробно описывает методы получения, строение молекул, физические свойства и примеры применения различных алкоголятов алюминия в промышленности.

Называя известные способы получения алкоголятов алюминия, необходимо сказать о реакции амальгамированного алюминия с соответствующими спиртами. Однако активность спиртов по отношению к амальгаме различна и зависит от длины и разветвлённости радикала. Измеряя количество водорода, выделяющегося в реакции, В.Е. Тищенко пришёл к выводу, что скорость реакции уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта, а при равенстве молекулярных весов первичные спирты реагируют активнее вторичных. Позже был предложен ещё один метод получения алкоксидов – по реакции переэтерификации:



В 1945 году А.К. Шумейко [13] запатентовал еще один способ получения алкоголятов алюминия. Согласно изобретению, для получения алкоголята алюминия необходимо взять воздушносухие стружки алюминия любого сорта из его сплавов, применяемых в промышленности, добавить спирт (первичный или вторичный), около 10% алкоголята алюминия и 1% металлической ртути. Данную смесь необходимо нагреть до начала выделения водорода. Интенсивная реакция заканчивается за 45-60 минут. Указанный способ получения алкоголятов алюминия отличается тем, что для активирования алюминия процесс ведётся в присутствии предварительно полученного алкоголята и металлической ртути. Автор изобретения показал, что при таком методе отпадает необходимость активации алюминия с помощью раствора щёлочи.

Как сказано выше, алкоголяты металлов являются универсальными прекурсорами в золь-гель технологии. В настоящее время известны также алкоголяты других металлов, в том числе переходных элементов, а также лантанидов. Эти соединения чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным частицам. Основным достоинством алкоголятов является то, что в результате гидролиза не образуется никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть легко удалены путём промывания или термической обработкой. Другим достоинством является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкоксигрупп и концентрацией нуклеофильных агентов, что позволяет точно контролировать процессы гелеобразования. Кроме того, реакционную способность алкоголятов можно регулировать путем образования смешаннолигандных комплексов.

Как правило, в литературе проводят сравнение алкоголятов металлов и кремния, поскольку процессы гидролиза и поликонденсации наиболее изучены для алкоксидов кремния. Основные различия между этими соединениями заключаются в следующем [14]:

- атомы переходных элементов по сравнению с кремнием имеют более низкую электроотрицательность, следовательно, являются более сильными электрофилами;

- как правило, атомы переходных элементов в алкоголятах имеют ненасыщенную координационную сферу, и стремятся к её насыщению, что определяет их высокую активность.

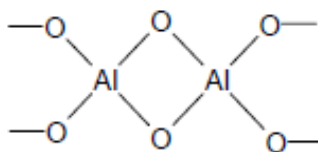
Алкоксильная группа OR (R – насыщенная или ненасыщенная органическая группа) является сильным  $\pi$ -донором и стабилизирует наивысшую степень окисления атома металла. Достаточно высокая электроотрицательность алкоксильной группы делает атом металла доступным для нуклеофильной атаки. Гидролиз алкоголятов происходит по механизму нуклеофильного замещения.

Алкоксигруппы оказывают значительное влияние на скорость гидролиза. Во-первых, в случае достаточно объёмных групп (например,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$ ), замена одной из них на OH- происходит достаточно медленно ввиду стерических ограничений. Во-вторых, реакционную способность алкоголятов может сильно различаться из-за мезомерного эффекта, выражающегося в смещении электронной

плотности с углеводородной части OR-группы на атом кислорода, что определяет электроотрицательность алкоксигруппы и, как следствие, величину положительного заряда на атоме металла. Еще одним фактором является склонность некоторых алкоксидов образовывать олигомерные частицы: это могут быть многоядерные частицы или сольватные комплексы.

Итогом гидролиза и поликонденсации алкоголятов является формирование гидратированных оксидов (гидроксидов). Поликонденсацию промежуточных продуктов можно контролировать путём подбора алкоксидных групп, pH среды, концентрации, растворителя и температуры.

Важнейшим вопросом, которым в той или иной степени задаются все исследователи алкоголятов алюминия и других металлов, является вопрос о строении этих соединений. Для подавляющего большинства алкоксидных соединений металлов вообще характерна ассоциированность в парах и растворах. В настоящее время считается общепринятым, что в структурах алкоголятов каждый атом алюминия координирует не менее четырёх атомов алкоксидного кислорода с образованием оксидных мостиков [15]:



При этом атом кислорода координирует два атома алюминия, а связи Al – O становятся неразличимыми.

Алкоголятные структуры, состоящие из мостиков O–Al–O, характерны практически для всех алкоголятов алюминия, ассоциированных в растворах. Их общая формула имеет вид  $[Al(RO)_3]_n$ .

Однако, характер координации и структурный мотив таких соединений различен. В частности, жидкий изопропилат существует в виде линейного тримера, который вначале кристаллизуется, а затем переходит в тетрамер линейного или циклического строения. В газовой фазе изопропилат существует в виде димеров, тримеров и тетрамеров, соответственно линейного и циклического строения. Аналогичная картина наблюдается и для структур алкоголятов других первичных и

вторичных жирных спиртов (пропилата, бутилатов, амилатов, гексилатов и др.), для которых величина  $n$  составляет не менее 3.

## 1.4. Бемит, способы получения и физико-химические методы исследования

### 1.4.1. Структура и свойства бемита

Бемит назван в честь немецкого минеролога И. Бёма (1857-1938 г.г.), установившего этот минерал в боксите путём рентгенометрических исследований. Представляет собой белое кристаллическое вещество. Является осадочным минералом, образуется в корах выветривания, при разложении и гидролизе силикатов алюминия (особенно при выветривании полевых шпатов) в условиях тропического климата. Совместно с диаспором, бемит слагает бокситы, развивающиеся на карбонатных породах, с гиббситом – на основных силикатных горных породах; вместе с другими гидроокислами алюминия является составной частью алюминиевой руды – бокситов. Сопутствующими минералами являются, соответственно, гиббсит (гидраргиллит), диаспор, каолинит [16].

Кристаллическая структура бемита определена в 1946 г. Эта модификация является орторомбической с параметрами элементарной ячейки  $a = 2.87$ ,  $b = 12.23$ ,  $c = 3.70$  Å. Пространственная группа **Cmmm**. В структуре бемита каждый ион  $Al^{3+}$  окружён шестью ионами  $O^{2-}$ , расположенными по вершинам искажённых октаэдров, связанных между собой рёбрами, за исключением одной из осей, где они соединены, образуя двойные слои. Такие двойные слои соединяются водородными связями, образуя непрерывные зигзагообразные цепи. Каждый кислородный анион, примыкающий к катиону водорода, связан с одной стороны с катионом алюминия и с тремя катионами водорода с другой. В результате этого достигается полное насыщение валентности иона  $O^{2-}$ . Заряд анионов  $O^{2-}$  внутри двойного слоя также полностью насыщен долями валентности окружающих его четырёх катионов  $Al^{3+}$ . Таким образом, в структуре бемита имеется два типа ионов кислорода, что соответствует формуле  $AlOОН$  [6, 16].

В работе [5] говорится, что в силу особенностей своего строения бемит не образует крупных кристаллов, достаточных для проведения рентгеноструктурного анализа. Автор приводит установленную косвенными методами общеприятную структуру бемита.

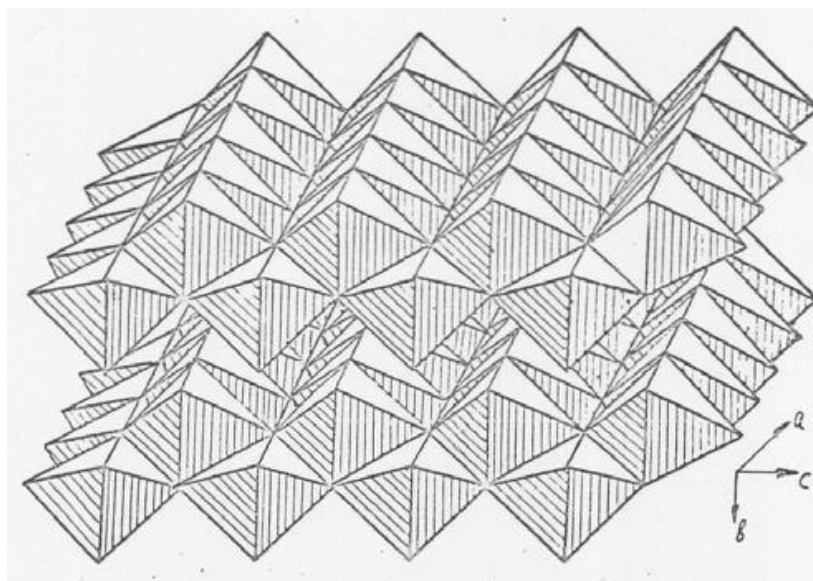


Рисунок 1.2. Строение бемита в октаэдрах Полинга [5].

От других модификаций  $\gamma$ -AlOOH легко отличить по характерной рентгенограмме, на которой присутствует самая сильная линия (020), отвечающая межплоскостному расстоянию  $6,11\text{\AA}$ , а также по ИК-спектру поглощения, имеющему две полосы валентного колебания  $3262\text{--}3290$  и  $3079\text{--}3085\text{ см}^{-1}$ .

Свежие осадки гидроокиси алюминия, полученные из растворов его солей при осаждении щёлочью или аммиаком также считаются бемитом, несмотря на их рентгенограммы с самой заметной линией  $6,6\text{--}6,7\text{\AA}$  вместо вышеупомянутых  $6,11$ . Поэтому такие осадки с малыми размерами кристалликов – высокодисперсный бемит – принято называть псевдобемитом [6, 17].

Псевдобемит — дисперсный гидроксид алюминия, который используют для получения  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наиболее технически важного оксида. В отличие от кристаллического бемита AlOOH в структуре псевдобемита дополнительно содержится до одной молекулы воды на формульную единицу.

Структура псевдобемита считается похожей на структуру кристаллического бемита, поскольку на его дифракционной картине присутствуют максимумы, расположение которых сходно с положением основных максимумов кристаллического  $\gamma$ -AlOOH. Кроме того, что пики на дифракционной картине псевдобемита уширены, изменяется соотношение их интенсивностей, а максимум 020 смещается в сторону меньших углов и в некоторых случаях отсутствует. Такое смещение дифракционного пика 020 в область малых углов на дифрактограмме

псевдобемита часто объясняют увеличением межслоевого расстояния из-за размещения молекул воды между слоями [17, 18].

К аналогичному мнению приходят и авторы публикации [19]. В работе резюмируется, что бемит и псевдобемит непрерывны по своей структуре и физическим свойствам, любое различие между ними произвольно. Псевдобемит, по существу, представляет собой тонкокристаллический бемит, состоящий из тех же самых либо подобных октоэдрических слоёв в направлении  $xz$ . В направлении  $y$  отсутствует трехмерный каркас по причине недостаточного количества элементарных ячеек. Наличие водных молекул между слоями снижает интенсивность линии (020).

Ниже, на рисунке 1.3, приведены дифрактограммы гидраргиллита и бемита, образованного при фазовом переходе.

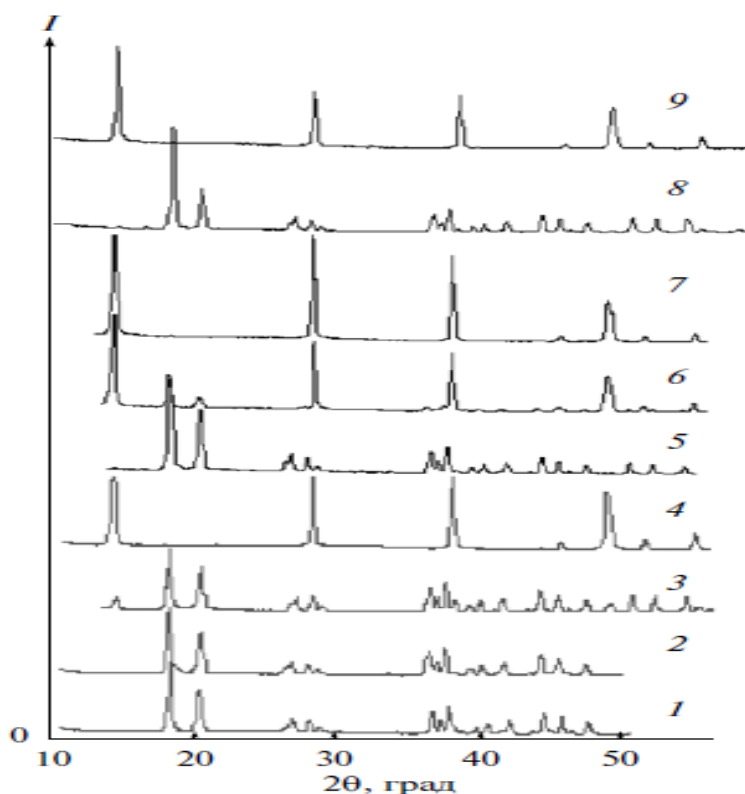


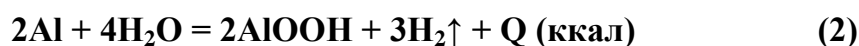
Рисунок 1.3. Дифрактограммы исходного гидраргиллита (1) и образцов, полученных при его обработке в автоклаве: в воде при 200°C и  $p = 1.6$  МПа в течение 0.5 ч (2) (гидраргиллит), 1.5 ч (3) (гидраргиллит и бемит), 2 ч (4) (бемит); в водяном паре при 200°C и  $p = 1.6$  МПа в течение 1 ч (5) (гидраргиллит), 2 ч (6) (бемит и гидраргиллит), 3 ч (7) (бемит); в воде при 250°C и  $p = 4.0$  МПа в течение 0.5 ч (8) (гидраргиллит), 1 ч (9) (бемит) [20].

#### 1.4.2. Получение бемита и исследование полученных образцов

Существует четыре основных процесса получения гидроксидов и оксидов алюминия: подкисление алюмината, нейтрализация солей алюминия, золь-гель метод и быстрое термическое разложение гиббсита. Наиболее современный из них — золь-гель метод [18].

##### Получение бемита из порошкообразного алюминия

В работе [21] показан способ непрерывного получения химически чистого, полностью окристаллизованного по своей структуре гидроксида алюминия – бемита ( $\gamma$ -AlOOH) и водорода при использовании порошков алюминия с размерами частиц до 60 микрон. Взаимодействие порошкообразного металлического алюминия с водой по реакции:



при тонком распылении суспензии порошка алюминия с водой в соотношении  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}=1/7\div 1$  из источника, в котором имеются вода и её пары при температуре  $T=330\text{-}350^\circ\text{C}$  и давлении  $P=15\text{-}17$  МПа в присутствии растворимого в воде катализатора в концентрации не более 0,1М – гидроксида щелочного металла.

Размер капель впрыскиваемой суспензии должен быть не более 100 мкм. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения (активированные комплексы) – ионы алюмината

$[\text{Al}(\text{OH})_4]_n(\text{OH})_2^{-n-2}$ , распад которых приводит к образованию продуктов реакции.

Таблица 1.1.

*Физико-химические свойства бемита, полученного гидролизом порошкообразного алюминия в присутствии 0,1-молярного едкого натра [21].*

№ п/п	Наименование	Значение
1	Внешний вид	Высокодисперсный порошок белого цвета
2	Структура кристалла	Бемит
3	Размер кристаллов, Å, не более	1000
4	Массовая доля воды, %, не более	1,5
5	Массовая доля примесей(в пересчёте на прокалённое вещество), %, не более - диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) - оксид железа (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) - оксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0,05 0,05 0,05
6	Удельная истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ , не более	3,06
7	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ , не более	600
8	Показатель pH водной суспензии, не более	9



В таблице 1.1 представлены физико-химические свойства бемита, полученного гидролизом порошкообразного алюминия в присутствии 0,1-молярного едкого натра.

#### Гидротермальный способ

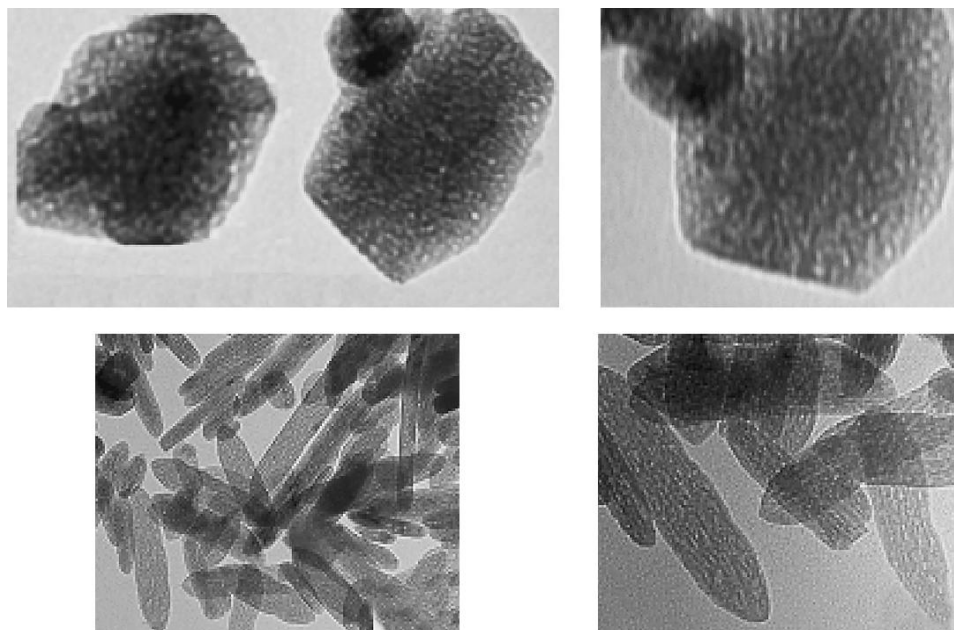
Авторами работы [21] исследуется процесс перехода тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в частично дегидратированный гидроксид алюминия – бемит – при гидротермальной обработке. Исходный гидраргиллит образуется в байеровском процессе или его разновидностях в ходе переработки бокситов.

Необходимо отметить, что процессом Байера сегодня называют процесс получения гидроксида алюминия. Он включает в себя две стадии:

- выщелачивание бокситов с помощью раствора гидроксида натрия для получения раствора алюмината натрия;
- осаждение чистого гидроксида алюминия из полученной соли с образованием мелких кристаллов  $Al(OH)_3$  [22].

В работе [20] гидротермальную обработку проводили в автоклавах объёмом  $18\text{ см}^3$  при температурах 200 и  $250^\circ\text{C}$ . Исследуемый материал помещали в стальной контейнер, который располагали в автоклаве и заливали водой с учётом постоянства уровня мениска. В случае обработки в водяном паре требуемое количество воды заливали между стенкой автоклава и контейнером с веществом. Полученные образцы были исследованы при помощи различных физико-химических методов анализа. Авторы делают выводы, что переход гидраргиллит  $\rightarrow$  бемит является твердофазным превращением и не определяется процессом растворения гидраргиллита и кристаллизацией бемита. Определяющими процессами являются диффузия воды в структуру частиц гидраргиллита, разложение частиц по плоскостям спайности, взаимодействие воды с микрокристаллами гидраргиллита, составляющими структуру первичных частиц, дегидратация микрокристаллов с быстрым переходом гидраргиллит  $\rightarrow$  бемит, формирование частиц бемита из образовавшихся микрокристаллов. Для доказательства этого было проведено исследование методом просвечивающей электронной микроскопии как частиц исходного гидраргиллита, так и частиц образующегося в гидротермальных условиях бемита. На рисунке 1.4 приведены

ПЭМ-изображения исходного гидраргиллита и частиц бемита, полученного в ходе эксперимента.



*Рисунок 1.4. ПЭМ-изображения исходного гидраргиллита МДГА (вверху) и частиц бемита, прогретого при 800°С в течение 1 ч (внизу) [20].*

Ограниченные частицы гидраргиллита имеют размер 100–200 нм. Эти частицы состоят из более мелких одинаково ориентированных кристаллов размером 1–5 нм. Аналогичная картина наблюдается на ПЭМ-изображениях частиц бемита (200°С, 1.6 МПа, 4.5 ч), прогретого на воздухе при 850°С, 1 ч.

Гидротермальный способ даёт также возможность получения бемита с нановолокнистой структурой [23]. Действительно, тонковолокнистый бемит – ценный продукт благодаря высокой удельной площади поверхности и возможного применения в разнообразных инженерных решениях. В исследовании [24] тонковолокнистый наноразмерный бемит (10-20 нм) был получен гидротермальным способом при 105°С из приготовленной суспензии – эфира сульфата или нитрата алюминия в нейтральной среде. Для производства продукта в данном случае отдали предпочтение неорганическим солям в качестве исходного сырья из-за их относительно низкой стоимости.

Формирование волокон – процесс самопроизвольный и термодинамически благоприятный. Направление роста кристаллов в волокнах соответствует нормали к плоскости (020) бемита. Благодаря кинетическому ограничению образование тонковолокнистого бемита удачно проходит в кислой среде и при малой

температуре. Ближайшие по структуре продукты, полученные из сульфата алюминия и нитрата алюминия, были различны, возможно, из-за более сильной адсорбции сульфат-ионов на поверхности желеобразных агломератов. Волокна, полученные из зерен осажденного и коагулированного аморфного гидроксида алюминия, претерпели ряд структурных изменений, в которых со временем они преобразовывались из губчатой в волокнистую структуру.

По результатам РФА было установлено, что бемит, несмотря на низкую степень кристалличности, может быть образован только при значении рН больше 9. С ростом кислотности образуются только аморфные фазы. Однако снимки на СЭМ и ПЭМ показывают, что частицы бемита, образованные с повышенным значением рН, имеют пористую структуру, составленную из сцепленных тонких плёнок. Пористость обеспечивает частицы большой удельной поверхностью, приблизительно  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . При использовании в качестве прекурсора нитрата алюминия, бемит образуется также при рН более 9. Дальнейшее повышение рН сопровождается образованием в конечном продукте кристаллов байерита. Образцы же, полученные гидротермальным способом, имели низкие значения рН, что объясняется результатом гидролиза: в момент перехода метастабильного полимера  $\text{Al}_{13}$  в гидроксид или бемит происходит генерация протонов, что приводит к снижению значения рН. Исследования полученных образцов показали, что кислая среда и низкие температуры взаимодействия значительно уменьшают образование волокон бемита. В целом, благодаря более сильной адсорбции  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов, наблюдался более ограниченный рост волокон бемита в случае прекурсора сульфата алюминия. Промежуточный продукт имел большую площадь удельной поверхности и пористую структуру, и бемит с низкой степенью кристаллообразования доминировал над аморфной фазой.

Публикация [25] посвящена комплексному физико-химическому исследованию морфологических параметров наночастиц бемита и их агломератов. Нанокристаллы бемита получены гидротермальным методом. Приведём некоторые результаты экспериментов, проведённых авторами с образцами бемита.

Рисунок 1.5 отображает рентгеновскую дифрактограмму нанопорошка бемита.

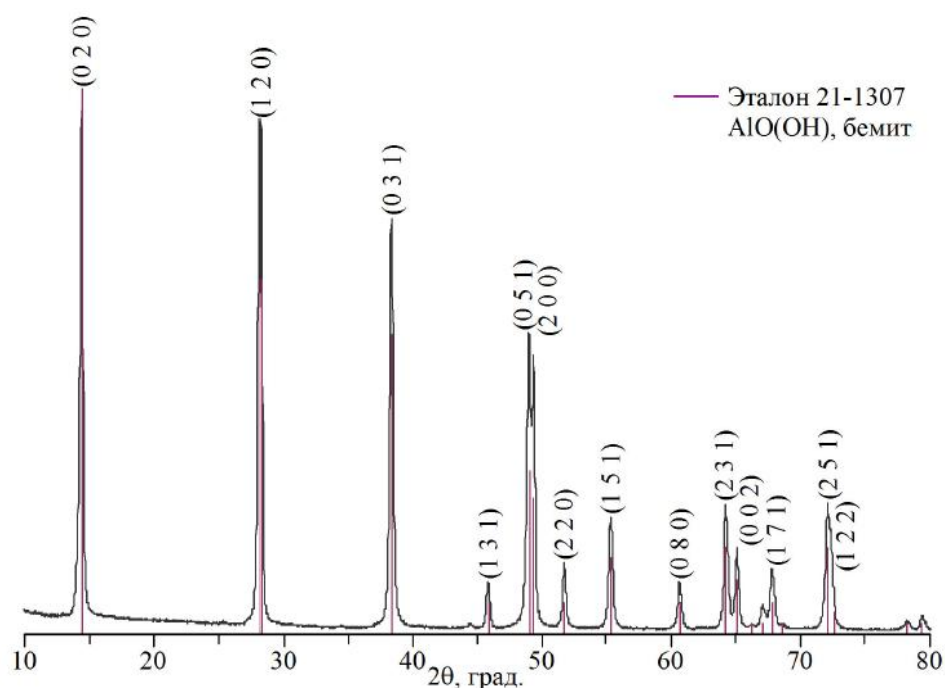


Рисунок 1.5. Дифрактограмма исследуемого нанопорошка  $\gamma$ - $\text{AlO(OH)}$  ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение) [25].

Как видно из рисунка, рентгенофазовый анализ подтверждает, что пики исследуемого порошка совпадают с эталонными.

По данным атомно-силовой микроскопии авторы публикации [25] заключили, что толщина наночастиц бемита составляет  $24 \pm 7$  нм, а средний размер ребра –  $100 \pm 20$  нм. Сканирующая электронная микроскопия позволяет определить форму частиц и получить распределение частиц и агломератов по размеру ребра, как это представлено на рисунках 1.6 и 1.7, соответственно.

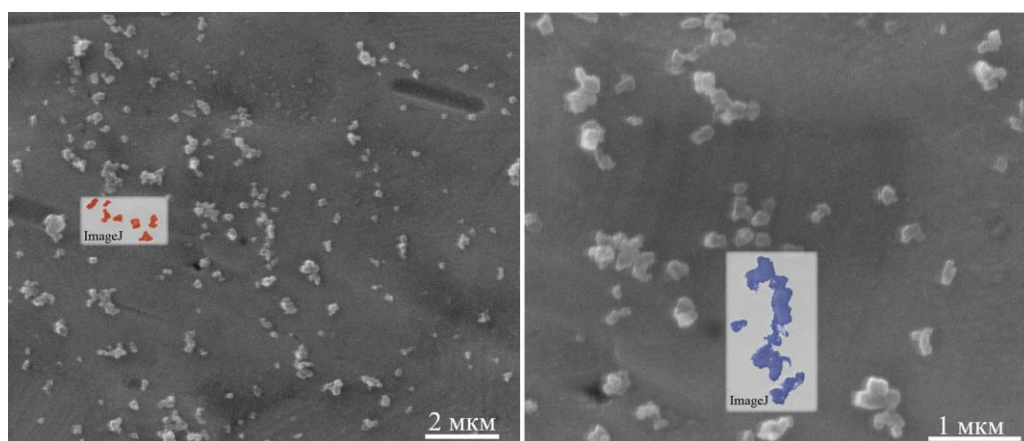
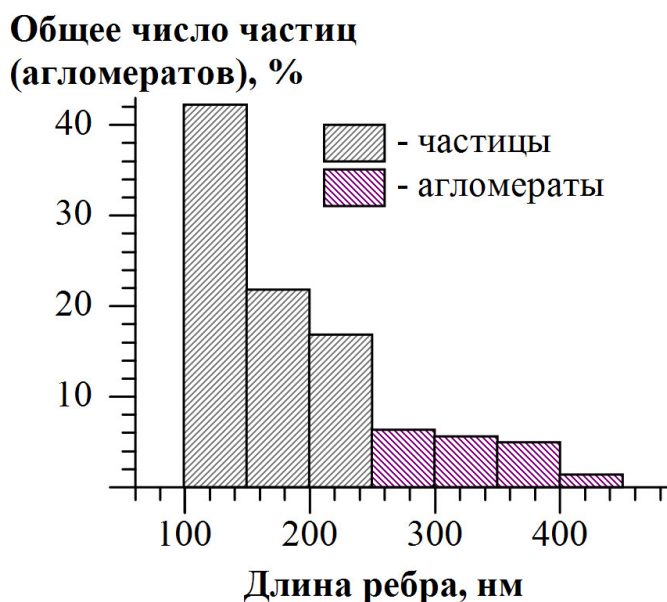


Рисунок 1.6. Микрофотографии поверхности исследуемого нанопорошка (электронный микроскоп FEI Quanta 200); на врезках результат обработки микрофотографий [23].



*Рисунок 1.7. Распределение частиц и их агломератов по размерам ребра с помощью программы ImageJ [25].*

Авторы данной статьи резюмируют, что для повышения достоверности результатов необходим комплексный подход к исследованию материала. Помимо упомянутых методов, исследователи успешно применили метод малоуглового рентгеновского рассеяния с проведением оценки гладкости поверхности ламелл бемита и расчётом их средней толщины – 24,8 нм.

Примером получения наноструктуры  $\gamma$ -AlOOH без добавления каких-либо ПАВ служит процесс, описанный в работе [26]. Исследователи решили отказаться от поверхностно-активных веществ, так как они придают среде гетерогенность и их применение ограничено по причине возможной адсорбции. В основе предложенных условий лежит реакция хлорида алюминия и амида натрия при гидротермальных условиях. Безводный хлорид алюминия интенсивно взаимодействует с водой с образованием аморфного гидроксида алюминия и соляной кислоты, тогда как амид натрия подвергается гидролизу с образованием щёлочи и аммиака, который даёт равновесную реакцию с соляной кислотой. Полученная кислая среда способствует гидролизу гидроксида алюминия, что приводит к образованию оксигидроксида алюминия – бемита. Полученные образцы преимущественно имеют слоистую структуру, но содержат некоторое количество нанотрубок, по данным просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп НІТАСНІ Н-800 с высоким разрешением). Авторы предполагают, что слои бемита при определённых условиях могут слипаться, скручиваться, образуя трубки, и при изучении процесса образования таких наноструктур можно добиться

удовлетворительных результатов в получении нанотрубок и наностержней  $\gamma$ -AlOOH.

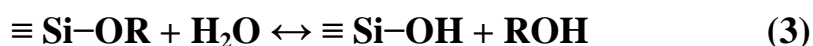
### Золь-гель метод и его особенности при получении кристаллического бемита

Золь-гель процесс представляет собой низкотемпературный метод с использованием неорганических прекурсоров (чаще алкоксидов), переходящих из жидкой фазы золя в твёрдую гелевую фазу. Феномен данного процесса известен уже более 150 лет. Золь-гель метод успешно применяется для получения стёкол, оптического волокна, специальных покрытий, сверхчистых порошков и других современных материалов [27].

Публикация [28] посвящена коллоидно-химическим основам золь-гель технологии материалов на основе нанодисперсного кремнезёма. Учитывая близкое нахождение в периодической системе Д.И. Менделеева элементов кремния и алюминия, возможно обратиться к опыту золь-гель технологии кремнезёма.

Процесс получения материалов и композиций на основе золь-гелей состоит из нескольких стадий.

*Первая стадия.* Гидролиз мономерных соединений кремния – галогенидов, сложных эфиров кремниевых кислот или неорганических солей (силикаты щелочных металлов). Часто используются жидкие алкилпроизводные кремниевых кислот (в нашем случае, это алкоксиды алюминия) – схема реакции.



В результате гидролиза и поликонденсации происходит образование золя (схемы реакций (3) и (4) [27].

*Вторая стадия.* Формование. Золь заливают в форму, материал которой должен быть подобран таким образом, чтобы увеличить (уменьшить) адгезию на стенках.

*Третья стадия.* Образование геля – превращение свободнодисперсной системы (золя) в связнодисперсную. Этому предшествует повышение вязкости системы. Продукты гидролиза (вода, спирт, соли) остаются в трехмерной пространственной структуре геля. На ранних стадиях процесса, когда система

сохраняет вязкотекучие свойства, из гелей можно формовать основу волокнистых материалов.

*Четвёртая стадия.* Старение (созревание) геля. Происходит выделение воды, или синерезис, в ходе продолжающейся химической реакции поликонденсации, уплотнение структуры геля. Его прочность возрастает. Стадия заканчивается, когда образуется достаточно прочная структура геля.

*Пятая стадия.* Сушка геля – удаление жидкости из его пространственной структуры.

Капиллярные силы приводят к растрескиванию геля на стадии сушки. Для снижения капиллярного давления сушку геля предпочтительно проводить под вакуумом, либо путём введения реагентов – поверхностно-активных веществ, органических кислот, спиртов, формамида и пр. Эти соединения уменьшают межфазное натяжение в порах и снижают действие капиллярных сил.

*Шестая стадия.* Дегидратация, в частности, кремнезёма, путём удаления поверхностных силанольных сил.

*Седьмая стадия.* Уплотнение геля. Гель подвергают термообработке при высоких температурах. Происходит удаление хемосорбированных молекул воды. Процесс сопровождается вязким течением, происходит спекание системы.

В зависимости от целевого назначения получаемого материала процесс может быть остановлен на любой стадии.

Авторы монографии [28] в разделе «Заключение» говорят о ключевых моментах золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма, в частности, о появлении зародышей новой фазы в коллоидной системе. Появление новой фазы приводит к локализации химического процесса в поверхностном слое. Эту стадию роста частиц называют молекулярным отложением. Рост частиц по такому механизму возможен при сохранении агрегативной устойчивости золя, зависящей от рН системы и присутствия электролитов. Даже незначительные количества электролитов в дисперсионном кремнеземе в водной среде вызывают изменения в структуре межфазных поверхностных слоев и заметно ускоряют процесс поликонденсации. Поликонденсация имеет место на всех стадиях золь-гель процесса. В ходе поликонденсации происходит образование флуктуационных ассоциатов (микрогелевых структур), содержащих молекулы различной массы – от

мономеров до полимеров. Поликонденсация в объеме частиц приводит к их уплотнению. На стадии гелеобразования эта реакция способствует упрочнению коагуляционных контактов между частицами, служит причиной синерезиса.

Популярность классического варианта золь-гель метода, связана, в первую очередь, с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств, например, высокой химической однородностью, позволяющей существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики. Другим важным преимуществом является возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон, плёнок и композитов нанесением золя на подложку или с помощью пропитки пористого материала. Высокая подвижность низкомолекулярного прекурсора позволяет получать уникальные нанокompозитные материалы, например, при его гидролизе в межслоевом пространстве в слоистых структурах. Однако, контроль формы и размера частиц при высушивании и термообработке гелей – задача трудная. Зачастую в результате образуются микропористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности около  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  [28, 29].

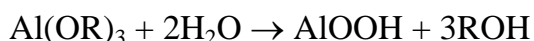
Во многом улучшение функциональных свойств наноматериалов становится возможным благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов реакции.

Следует отметить, что метод имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, в отличие от синтеза в нанореакторах, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. В-третьих, этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы. Наконец, в ряде случаев получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом [30, 31].



### 1.4.3. Особенности коллоидно-химических свойств гидрозолей бемита

С точки зрения коллоидно-химического поведения гидрозоль бемита имеют ряд особенностей. Несмотря на многообразие существующих и описанных выше методов синтеза гидрозолей бемита, в большинстве случаев используется способ, базирующийся на гидролизе алкоксидов алюминия с последующей пептизацией полученного осадка добавками сильных кислот. Это приводит к образованию высокодисперсного кристаллического бемита практически со 100%-ным выходом [32]:



#### Особенности синтеза гидрозолей бемита из алкоксидов

Авторами работ [32, 33] в качестве исходного соединения – прекурсора – для синтеза гидрозоля бемита был выбран вторбутоксид алюминия. Пептизация осадка после гидролиза проводилась разными количествами азотной кислоты. В качестве оптимизирующего параметра при проведении синтеза было выбрано мольное соотношение кислота/бемит, обозначенное как R. Концентрация добавленной кислоты изменялась в интервале 20 – 70 ммоль/л.

В результате экспериментов было установлено, что повышение концентрации кислоты вызывает закономерное увеличение концентрации растворенных форм алюминия в дисперсионной среде (в ультрафильтрате золя), особенно при  $[\text{HNO}_3] > 50$  ммоль/л, что соответствует величине  $R=0,1$  (концентрация золя при этом равна 3 мас.%). Было установлено, хотя частичное растворение бемита и происходит, основное количество кислоты расходуется на разрыхление поверхностного слоя частиц и создания заряда. Результатом этого, очевидно, является образование полиядерных катионов алюминия, наличие которых наблюдалось авторами данных работы. Учитывая почти полное поглощение кислоты частицами золя, так же следует сделать вывод о том, что выбор соотношения кислота/бемит (величины R) в качестве регулируемого параметра является верным, что также подтверждается в работе [33]. При дальнейшем увеличении содержания кислоты коагуляция не наблюдается, а заметно формирование тиксотропного геля, легко разрушающегося при встряхивании, что отмечают авторы [33, 34].

Аналогичные результаты были получены и в случае получения гидрозоля бемита из метилцеллозольвата алюминия. Так, авторами работы [35] была отработана методика получения наночастиц бемита и из метилцеллозольвата алюминия (МЦА). В качестве исходного раствора использовался 4%-ный (по Al) раствор МЦА в метилцеллозольве. Раствор при перемешивании вводился в нагретую до 90°C воду при молярном отношении  $H_2O/Al=180$  и затем к смеси добавлялась концентрированная  $HNO_3$  при молярном соотношении  $H/Al=0.1$ . Через полчаса термообработки (при 90°C) образовывался опалесцирующий золь, который дополнительно прогревали еще 30-40 минут для более полного завершения пептизации. Полученный золь имел концентрацию бемита около 2% и  $pH = 4$ .

Как было показано выше на примере гидролиза вторбутоксид алюминия, соотношение  $H/Al$  можно изменять в довольно широких пределах. В данном случае было исследование влияние сильного повышения концентрации кислоты на свойства золя. Было установлено, что увеличение количества введенной кислоты заметно ускоряет пептизацию осадка и практически не влияет на  $pH$ .

Таким образом, оптимальная величина параметра  $R$  (независимо от способа синтеза золя – из вторбутоксид алюминия или метилцеллозольвата алюминия) лежит в пределах 0,07-0,10 [33-35].

При получении золь бемита синтез зачастую проводится при повышенных температурах. С целью проверки влияния термообработки на свойства золь бемита, авторы работы [34] выдержали синтезируемый золь дополнительно 16 ч при температуре кипения ( $R = 0.07$  и  $[AlOON] = 3.3$  мас.%). Было обнаружено, что увеличение времени термообработки ведет к небольшому снижению  $pH$  золя. При этом, величины  $pH$ , измеренные сразу после отбора проб, ниже, чем значения  $pH$  проб золя, выдержанный при комнатной температуре в течение суток. Последний факт, возможно, обусловлен тем, что с повышением температуры обратимо возрастает степень гидролиза поверхностных катионов алюминия. Необходимо отметить также, что в процессе термообработки размер частиц золя несколько уменьшается с 21 нм до 19 нм.

Гидролиз алкоксида алюминия в большом избытке воды при 80°C приводит к осаждению волокон бемита. Это может быть следствием пептизации с азотной кислотой, которая изменяет волокнистую структуру на зернистую. Однако, если

количество кислоты недостаточно, пептизация может привести к линейной форме частиц – пластин и игл. Равно как избыток кислоты может спровоцировать образование высокомолекулярных несимметричных структур.

Учитывая все вышесказанное, при синтезе гидрозолей бемита из алкоксидов необходимо учитывать оптимальные соотношения  $N/Al$ , контролировать величину  $pH$  и проводить синтез при повышенных температурах.

#### Некоторые коллоидно-химические характеристики гидрозолей бемита

Многочисленные исследования показали [33-36], что, независимо от исходного алкоксида частицы зольей представляют собой бемит. В дисперсионной среде находятся в основном гидратированные катионы  $Al^{3+}$ , а также небольшое количество гидроксированных катионов с общей формулой  $Al_x(OH)_y^{+3x-y}$ . Однако необходимо отметить, что есть малочисленные работы [37, 38], в которых авторы считают, что в результате гидролиза алкоксидов получаются золи, частицы которых представляют собой оксид алюминия  $Al_2O_3$  или даже гидроксид  $Al(OH)_3$ .

При исследовании зольей бемита было установлено, что увеличение количества введенной кислоты на стадии пептизации заметно ускоряет пептизацию осадка и практически не влияет на величину  $pH$  полученных зольей. Факт независимости конечного значения  $pH = 4$  зольей бемита от количества кислоты означает, что практически все ионы водорода, введенные в систему сверх некоторого критического значения ( $N/Al = 0,05$ ), необходимого для стабилизации золя, связываются дисперсной фазой. Поскольку в золях с высокими соотношениями  $N/Al$  поверхность кристаллитов не может связать всю кислоту, кристаллиты должны частично диспергироваться, что подтверждают исследования, описанные в предыдущем разделе. Таким образом, можно считать, что гидрозоли бемита наиболее устойчивы при  $pH$  около 4,0.

На размер частиц влияет концентрация золя и величина  $pH$  дисперсионной среды. С понижением  $pH$  коллоидные частицы становятся не пластинчатыми с диаметром в несколько нм, а зерноподобными или сферическими с диаметром 10-20 нм. Таблица 1.2 показывает зависимость размера частиц от  $pH$  и концентрации золя.

Таблица 1.2.

Данные малоугловой лазерной фотометрии светорассеяния для одного из образцов золя бемита [39].

А	pH = 4,3	Конц. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	2,6	3,3	5,1	7,7	10
		Размер частиц, нм	65	59	72	107	107
Б	C = 3,6%	pH	4,42	3,7	3,56	3,4	3,22
		Размер частиц, нм	114	124	72	163	235

С дальнейшим увеличением кислотности наблюдается нерегулярная структура, похожая на цепочки, что также отражает тенденцию к гелеобразованию.

Для более глубокого понимания коллоидно-химических свойств гидрозолей бемита важным является определение природы потенциалопределяющих ионов (ПОИ) двойных электрических слоев (ДЭС), возникающих на частицах золя. Учитывая, что в щелочной среде и при малых концентрациях алюминий в растворе присутствуют в основном в форме Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, можно полагать, что при pH > pH<sub>ИЭТ</sub> отрицательный заряд на поверхности всех частиц обусловлен адсорбцией ионов гидроксила. Относительно природы ПОИ частиц бемита при pH < pH<sub>ИЭТ</sub> можно высказать несколько предположений. Во-первых, причиной появления положительного заряда на частицах бемита может являться адсорбция ионов водорода. Во-вторых, положительный заряд на частицах могут создавать ионы Al<sup>3+</sup>. Однако наиболее вероятными ПОИ являются, по-видимому, полиядерные катионные комплексы алюминия, среди которых наиболее устойчивым является ион [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>. Эти комплексы могут сформироваться в дисперсионной среде в результате растворения частиц бемита в кислоте-пептизаторе, сопровождающегося повышением pH. Значит, возможна и их адсорбция на поверхности частиц золя, поскольку большие полиядерные ионы обладают повышенной адсорбционной способностью. Доказательством наличия таких ионов на поверхности частиц бемита стали результаты работы [40] в которой гидрозоли бемита исследовали методом ЯМР, а также спектроскопией комбинационного рассеяния и доказали присутствие ионов [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>.

Дополнительную информацию о коллоидно-химическом поведении гидрозоля дают исследования коагуляции частиц золя в присутствии электролитов. Так, авторы работы [35], определили пороги коагуляции гидрозоля в присутствии нитрата и сульфата натрия. Было установлено, что оба электролита вызывают

коагуляцию золя, но пороги быстрой коагуляции в присутствии нитрата и сульфата натрия различаются примерно на два порядка.

При этом наблюдается совершенно разная зависимость порога коагуляции от концентрации золя. В случае сульфата натрия эта зависимость практически линейна, что указывает на определяющую роль адсорбции ионов сульфата на поверхности частиц золя (нейтрализационная коагуляция). Повышенная адсорбционная способность ионов сульфата на частицах золя бемита очевидно объясняет и тот факт, что попытки использовать серную кислоту при синтезе золь бемита не привело к успеху, то есть это кислота не обеспечивает необходимой пептизации.

Авторами этой же работы была показана обратимость коагуляции гидрозоля в присутствии нитрата и сульфата натрия (таблица 1.3).

Таблица 1.3.

*Условия проверки обратимости коагуляции [35].*

Электролит	Концентрация золя, масс. %	Концентрация электролита, моль/л		Оптическая плотность, D	
		после введения	после разбавления	до введения электролита	после введения
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	6	0.86	0.038	0.45
NaNO <sub>3</sub>	1.6	375	47	0.05	0.38

Обратимость электролитной коагуляции гидрозоля бемита также свидетельствует о том, что эту дисперсную систему нельзя отнести к чисто лиофобным. В пользу этого говорит также способность к самопроизвольному диспергированию ксерогелей, получаемых сушкой золь бемита, и сам уровень лиофильности поверхности частиц золь бемита.

В заключение необходимо отметить, что гидрозоли бемита подвергаются гелированию, что отражает реологические свойства золь бемита, представленные далее.

В работе [39] авторы предварительно получали золь  $\gamma$ -AlOOH, используя в качестве прекурсора тригидроксид алюминия. Исходный алкоксид растворяли в дистиллированной воде. При температуре 80°C смесь тщательно перемешивали. Затем в раствор добавляли разбавленную азотную кислоту. Полученную суспензию

нагревали до тех пор, пока большая часть спирта не испарилась. После этого коллоидный раствор кипятили при 80°C в течение 16-20 часов до образования стабильного золя. Концентрацию золя регулировали выпариванием либо добавлением кислоты, которую использовали для создания кислой среды.

В ходе работы с полученными образцами были измерены вязкость и кислотность золь. На рисунке 1.8 представлены зависимости вязкости от концентрации.

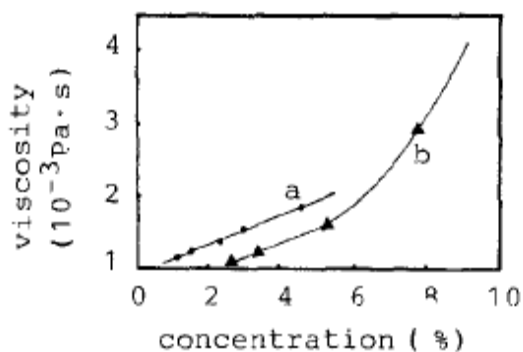


Рисунок 1.8. Влияние концентрации золя на его вязкость:  
 а) рН = 4,2, 20,0 °С; б) рН = 4,3, 30,0 °С [39].

Сначала очевидна практически линейная зависимость. Резкое возрастание функции указывает на тенденцию к гелеобразованию. Анализируя данную зависимость, авторы отмечают, что в таком золе частицы должны иметь сферическую форму. Однако по данным ПЭМ можно сделать вывод о довольно грубой сферичности частиц золя бемита. Рисунок 1.9 отображает результаты просвечивающей электронной микроскопии для образца при рН среды 4,2.



Рисунок 1.9. Изображение ПЭМ частиц золя бемита

(рН = 4,2, концентрация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 1.1 до 4.5%, размер частиц примерно 10 нм) [39].

Особенно заметно возрастает вязкость гидрозолей бемита при R>0.5. При дальнейшем увеличении параметра R золи превращаются в легко разрушаемые

тиксотропные гели [41]. Таким образом, повышение ионной силы дисперсионной среды, вызванное избытком азотной кислоты, также отрицательно сказывается на агрегативной устойчивости золя бемита, как и повышение ионной силы, вызванное введением электролитов.

Авторами работы [42] была предпринята попытка определить оптимальный состав дисперсионной среды гидрозоля бемита с точки зрения его агрегативной устойчивости. В качестве параметра, характеризующего взаимодействие частицы со средой, использовали вискозиметрическую константу уравнения Хаггинса [43]:

$$\eta_{уд} / C = [\eta] + K[\eta]^2 C ,$$

где -  $\eta_{уд}$  и  $[\eta]$  – удельная и характеристическая вязкость, соответственно;  $K$  – вискозиметрическая константа;  $C$  – концентрация золя.

Данное уравнение было выбрано потому, что константа  $K$  очень чувствительна к изменению агрегативной устойчивости разбавленных гидрозолей.

С целью исключения межчастичных взаимодействий, определение констант уравнения Хаггинса проводилось только для разбавленных золей, синтезированных при отношении  $R = 0,07$  и  $0,09$  (концентрация  $Al(OH)_3$  составляла 4 мас.%).

Результаты расчета констант уравнения Хаггинса при разных температурах приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4.

*Влияние температуры на константы уравнения Хаггинса для гидрозолей бемита [42].*

R	Температура, °C	$K$	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг
0,06	25	2,1	17,0
	60	2,9	14,6
	75	6,1	11,1
0,08	25	1,3	9,1
	50	1,9	8,1
	75	5,8	5,4

В заключение можно привести данные о коллоидно-химических свойствах гидрозолей бемита, полученных гидролизом неорганической соли – нитрата алюминия.

В публикации [44] для синтеза исходного золя брали водный раствор  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , осаждали аммиаком гидроксид алюминия, который далее пептизировали уксусной кислотой. Полученный гидрозоль стабилизировали ПАВ (Span 80). Было установлено, что добавление 2,5% ПАВ способствует образованию оформленных микросфер. Концентрация ПАВ ниже 2,5 объёмных % неэффективна при формировании сферических частиц (таблица 1.5.).

Таблица 1.5.

*Форма частиц в зависимости от концентрации ПАВ и вязкости золя [44].*

№ п/п	Концентрация ПАВ, об. %	Вязкость золя, мПа·с	Результаты ПЭМ
1	2,0	14-15	Преимущественно большие разбитые сфероиды
2	2,0	21-22	Преимущественно разбитые сферы + частицы нерегулярной формы
3	2,5	10-12	Практически все частицы сферические
4	2,5	15-16	Практически все частицы сферические
5	2,5	20-21	Преимущественно сферы + небольшое количество разбитых сфер
6	2,5	25-26	Сферы + разбитые сферы
7	2,5	28-30	Преимущественно крупные разбитые сферы

## **1.5. Применение высокодисперсного бемита.**

### **1.5.1. Смешанные системы бемит – оксид цинка**

Бемит высокой степени чистоты используется в электронной и оптической промышленности в виде тонкого порошка, в частности, для жёстких дисков или магнитных головок как абразив [21], а также в виде антибактериального компонента. Последнее свойство – антибактериальная активность бемита раскрывает широкие перспективы для использования золь на его основе. Так, в частности, один из проектов в области медицины был направлен на расширение уже существующего производства и развитие системы сбыта медицинских покрытий для ран, пролежней и ожогов "ЛОКУС" с наноразмерными частицами.



Работа над созданием покрытий началась 20 лет назад в военно-медицинском институте ФСБ. Клинические исследования проходили в ведущих научно-исследовательских учреждениях — Институте хирургии им. А.В. Вишневского, Институте медицинской помощи им. Н.В. Склифосовского и Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова. По сравнению со стандартными перевязочными материалами покрытия "ЛОКУС" сокращают сроки лечения пациентов в среднем с 28 до 16 дней. Используемый в материале нанокристаллический бемит, обладает высокими бактерицидными и сорбционными свойствами, обеспечивает термоизоляцию и повышает газопроницаемость повязки [45, 46]. Кроме того, благодаря высоким сорбционным свойствам нанокристаллический бемит входит в состав кровеостанавливающего препарата [47].

В работе [48] рассмотрено широкомасштабное получение наночастиц  $\gamma$ -AlOOH при гидротермальном процессе в присутствии кислот серной, уксусной и соляной без органических добавок и ПАВ. Частицы имеют постоянную форму: наностержни, нанопластины, наноленты. Кислоты играют роль формообразователей. Кроме того, авторы утверждают, что выход продукта по указанному методу получения можно легко увеличить до нескольких килограммов, что приводит к простому и дешёвому контролируемому способу приготовления наноматериалов на основе  $\gamma$ -AlOOH с регулярной формой частиц. В данной работе также были рассмотрены адсорбционные свойства продуктов. Полученные наноматериалы бемита проявляют адсорбционную способность по отношению к  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иону. Бихромат-ион — самый главный токсичный загрязнитель воды, угрожающий жизни человека. Бемит эффективно очищает водные растворы от  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  благодаря относительно большой площади поверхности, структуре мезопор; однако влияние кристаллического аспекта авторами не рассматривалось. Был исследован эффект адсорбционных свойств поверхностной грани, и было показано, что грань (100) обладает большой адсорбционной способностью к  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в водном растворе, в которых частицы в форме нанолент демонстрируют адсорбцию 95,5%.

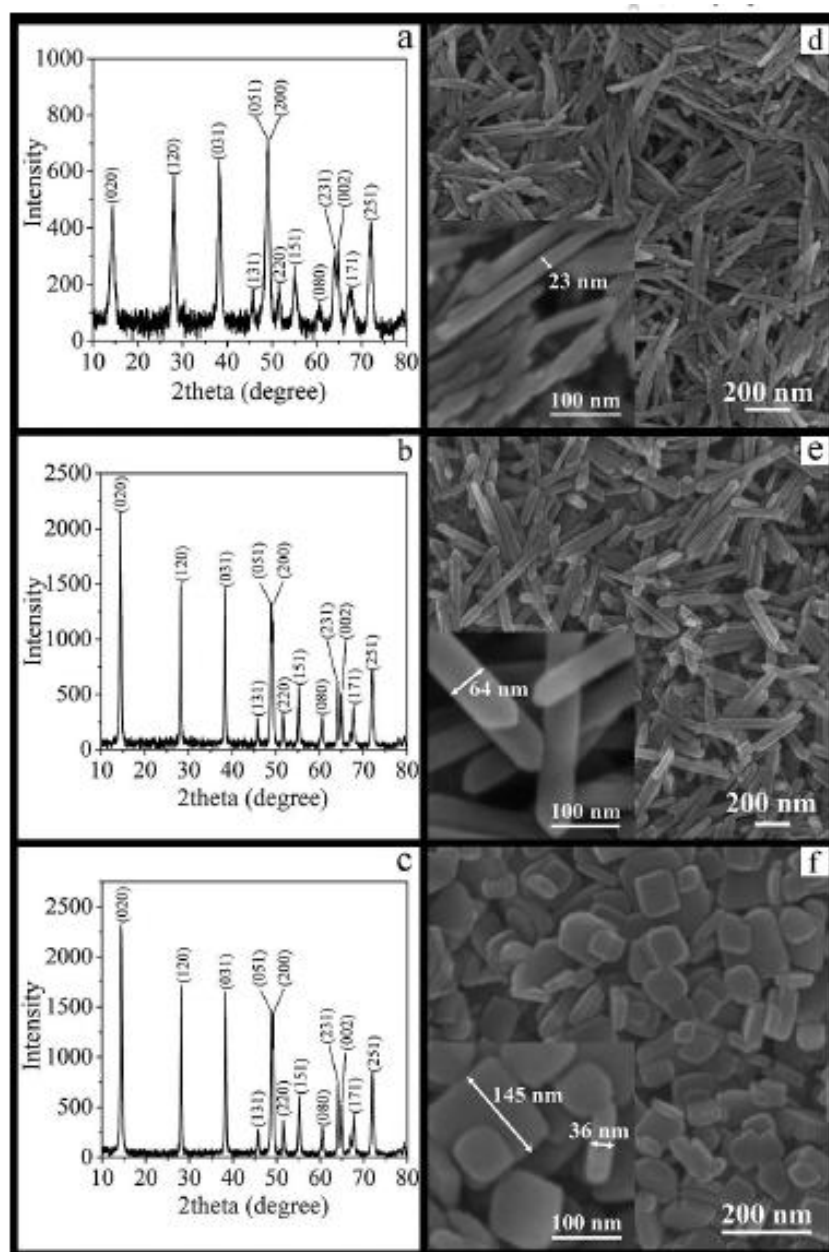


Рисунок 1.11. Результаты РФА и снимки СЭМ образцов, полученных в присутствии серной (a,d), уксусной (b, e) и соляной (c, f) кислот [48] .

В ромбической фазе бемита установлено присутствие всех продуктов при отсутствии характеристических пиков примесей, пики продуктов, полученных в присутствии серной кислоты намного слабее, чем образцов, полученных в присутствии других кислот. Это показывает, что кислота влияет на кристалличность продукта; низкую интенсивность и ширину пиков в случае образца можно объяснить небольшим размером кристаллов. Снимки СЭМ указывают, что в системе с серной кислотой получены наностержни диаметром 8-35 нм и длиной 100-400 нм. В присутствии уксусной кислоты получены наноленты со стреловидным концом толщиной 15-25 нм, шириной 30-70 нм и длиной 100-800

нм. В случае f (соляная кислота) получены квадратные нанопластины толщиной 20-40 нм при длине ребра 55-155 нм.

Говоря о водоочистке, следует упомянуть, что в случаях применения сорбционных и коагуляционных технологий в качестве коагулянтов обычно используют минеральные соли с гидролизующимися катионами, например,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , которые в щелочной среде образуют гидроксиды с высокими адсорбционными свойствами. Однако последующая утилизация осадков становится важной проблемой при получении питьевой воды: необходима пептизация осадков. Авторы [49] предлагают метод воздействия на образующиеся осадки без использования прочих реагентов. Формирование и осаждение смеси можно ускорить, применив ультразвуковое, механическое, электрохимическое или импульсное воздействие. Было показано, что применение электромагнитного воздействия приводит к увеличению размера коллоидных частиц, изменению их заряда при возрастании устойчивости зольей  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это позволяет легко пептизировать осадки на фоне замедления коагуляции. Таким образом, при электромагнитном воздействии возможна быстрая (10-30 мин) пептизация осадков без применения нагревания и химических реагентов.

#### Наноматериалы на основе оксида цинка

Наноматериалы на основе  $\text{ZnO}$ , например, нанотрубки, представляют большой интерес с точки зрения их применения в устройствах оптоэлектроники, таких как лазеры, работающие при комнатной температуре, светодиоды, ультрафиолетовые датчики, дисплеи, фотокристаллов, солнечные элементы. Оксид цинка является полупроводником с широкой запрещённой зоной (3,37 эВ), энергией возбуждения 60 мэВ, демонстрирующий люминисценцию вблизи УФ-области спектра.  $\text{ZnO}$  обладает оптической прозрачностью и проявляет пьезоэлектрические свойства [50].

В работе [51] были получены тонкие плёнки оксида цинка методом центрифугирования с использованием золь-гель процесса. Исходные соединения: двухводный ацетат цинка, 2-метоксиэтанол как растворитель и моноэтаноламин (МЭА) в качестве стабилизатора. После активного перемешивания в течение 2 часов при температуре  $60^\circ\text{C}$  образуется чистый гомогенный раствор. Капли раствора помещаются на предварительно подготовленную стеклянную подложку,

которая вращается затем со скоростями 3000, 4000, 5000 об/мин по 30 секунд в центрифуге.

После центрифугирования плёнки высушивали при 300°C с целью выпарить растворитель и удалить органические остатки. Центрифугирование и сушку повторяют 10 раз, затем отжигают продукт 1 час при температуре 550°C. Проведённый рентгенофазовый анализ (автоматический дифрактометр RIGAKU RINT 2200 Series X-Ray, CuK  $\alpha$  излучение) тонких плёнок, полученных центрифугированием, показал наличие пиков (100), (002) и (100), из которых наиболее интенсивна полоса (002).

На рисунке 1.12. представлены оптические спектры пропускания тонких плёнок оксида цинка в видимой области (спектрофотометр Shimadzu UV-VIS 2450)

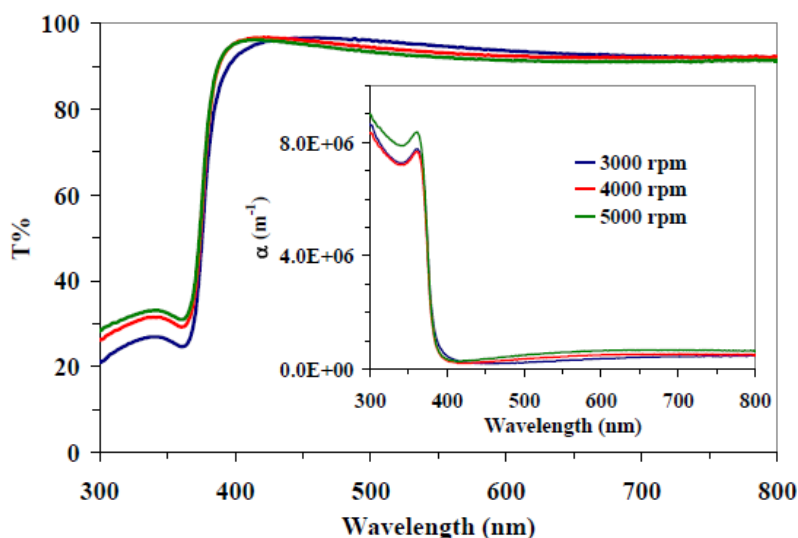


Рисунок 1.12. Спектры пропускания тонких плёнок ZnO [51].

Очевидно, прозрачность всех исследованных образцов в видимой области спектра превышает 90%.

Авторы публикации [51] установили ширину запрещённой зоны для каждого из образцов. Для тонких плёнок, полученных центрифугированием со скоростью 3000 об/мин, эта величина составила 3,280 эВ; для образцов, вращавшихся при 4000 об/мин – 3,287 эВ; для образцов при центрифугировании со скоростью 5000 об/мин ширина запрещённой зоны равна 3,290 эВ.

Также отмечено, что тонкие плёнки оксида цинка проявляют электрические, оптические и акустические свойства, что делает этот материал привлекательным с точки зрения оптоэлектронного и сенсорного производства. Высокий коэффициент

оптического пропускания в видимой области делает этот материал ценным при изготовлении таких устройств, как акустические резонаторы.

Будучи широкозонным полупроводниковым материалом, оксид цинка перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой области (УФ) спектра. Большая энергия связи экситона позволяет получать интенсивное свечение благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре и выше [52]. ZnO может применяться в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов [53, 54].

Установлено, что пленки оксида цинка обладают чувствительностью к детектированию различных паров и газов:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2$ , паров этанола [55-57]. Применение оксида цинка в качестве сенсоров основано на изменении тока протекающего через ZnO при адсорбции газовых молекул. Оксид цинка имеет высокую биосовместимость и высокую скорость передачи электронов. Эти особенности позволяют использовать этот материал и в качестве биосенсоров [58, 59].

#### Получение и применение систем оксид алюминия-оксид цинка

Одним из важных направлений исследования оксида цинка является изучение зависимости строения и морфологии частиц от условий синтеза и содержания различных добавок. Допирование – эффективный способ регулирования оптических, электрических и магнитных свойств, что позволяет получать материалы с заданными свойствами для конкретного применения. Типичными допантами, увеличивающими концентрацию носителей заряда ZnO, являются элементы III группы (Al, In, Ga) [60-62].

Удовлетворительные результаты показаны в работе [63]. Авторы использовали легированный ганит – алюминат цинка; в качестве допантов выступали церий и барий; а также медь и барией с оксидом меди на поверхности. Исследуя механизмы образования ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , авторы приходят к выводу, что процесс протекает двухстадийно. Сначала при  $200^\circ\text{C}$  образуется бемит. При более высоких температурах начинается внедрение второго компонента (ионов цинка) в глинозёмную матрицу бемита и диффузия его по матрице. При дегидратации бемита в водном флюиде из гофрированных кубически плотно упакованных слоев

алюмокислородных октаэдров начинает формироваться кубическая анионная подрешётка шпинельного типа. В это время по межслоевому пространству осуществляется интенсивная диффузия ионов цинка с последующей оккупацией тетраэдрических и октаэдрических пустот в кубической кислородной упаковке. В результате возникает структура алюмината цинка. Лабильность кислородного каркаса и наличие значительного количества кислородных вакансий на стадии дегидратации бемита способствуют также диффузии легирующего компонента по алюмокислородной матрице образующегося ганита. Способ размещения легирующего катиона в структуре алюмината цинка зависит от химической природы легирующего компонента. Таким образом, материалы на основе ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют структуру, позволяющую удачно проводить легирование активных компонентов [64, 65].

Помимо твердофазных продуктов известны материалы, полученные в виде тонких плёнок, а также содержащие нановолокна [66].

В публикации [67] рассмотрено получение тонких плёнок ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Этот материал со структурой шпинели прозрачен в видимом свете и подходит для использования в оптоэлектронике, а также при изготовлении термोकонтролируемых обшивок космических кораблей. Среди методов получения таких плёнок известны: химическое парофазное осаждение (CVD), гидротермальный метод, твердофазный синтез, пиролиз, микроэмульсионный метод, золь-гель метод с применением центрифугирования, а также осаждение в химической ванне (CBD), магнетронное напыление [67, 68].

В лобовых стёклах автомобилей сегодня используют прозрачные проводящие тонкие плёнки (ППТП). В полупроводниковой технологии приобрели популярность оксидные проводящие тонкие плёнки (ППО). Такие материалы проявляют электролюминесцентные свойства, обладают высокой прозрачностью, используются в качестве фотоэлементов, электродов для передачи сигналов в электрических устройствах. Другие варианты применения ППТП – оптические фильтры, теплоотражатели, плёнки с низким коэффициентом излучения для получения покрытий, защитных или декоративных.

Общеизвестно, для этих целей применялись оксиды индия и цинка, легированные металлами, например, ZnO:Sn, ZnO:Al, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ОИО).

Предпринимались усилия для получения многослойных проводящих оксидных тонких плёнок типа оксид/металл/оксид: использовали Ag/ZnO и ОИО/Ag/ОИО и ОИО/CuAg/ОИО [69] – для отражающих покрытий, ZnS/Ag/ZnS – в электрохромном материаловедении, TiO<sub>2</sub>/Ag/ TiO<sub>2</sub> – для использования в качестве солнечных элементов.

Публикация [70] посвящена получению и исследованию многослойных наноразмерных тонких оксидных плёнок состава ZnO/Al/ZnO (ZAZ). Допировать оксид цинка алюминием дешевле, нежели использовать в качестве допантов медь и серебро.

Авторам удалось получить наноразмерные слоистые структуры из двух внешних слоёв оксида цинка и внутреннего ультратонкого слоя алюминия.

Методом магнетронного напыления под вакуумом на толстое стекло-подложку последовательно наносили слои. Для исследования и сравнения результатов получали тонкие плёнки оксида цинка, металла алюминия и многослойные тонкие плёнки ZnO/Al/ZnO с различными толщинами слоёв.

С помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что наноразмерные слои оксида цинка непрерывны и зернисты. Толщина плёнки составила от 5 до 180 нм, размер зёрен – 14-19 нм. Для наноразмерных алюминиевых слоёв минимальная толщина составила 30-210 Å. Для тонких плёнок типа ZAZ установлена гладкая поверхность без пустот, толщина слоя порядка 15 нм. Возможная внутренняя диффузия между слоями ZnO/Al в тонких плёнках ZAZ была исследована с помощью Оже-спектроскопии, которая показала возможность незначительного окисления алюминия.

Далее кратко резюмируем результаты авторов [69] при сравнении оптических свойств и электрического сопротивления полученных тонких плёнок.

Тонкие плёнки оксида цинка прозрачны в видимой области спектра более 80% и непрозрачны в ультрафиолетовой области при толщине плёнки от 180 нм. Более тонкие слои – 10-110 нм – прозрачны и в диапазоне УФ, то есть в случае, когда толщина плёнки меньше оптического слоя (скин-слоя) материала, которая, в данном случае, составляет ≈ 160 нм. В случае тонких плёнок алюминия уровень прозрачности как в видимой, так и в УФ-области спектра составляет около 50%, что характерно для непрозрачного металла. Тонкие плёнки ZnO толщиной 43 Å

прозрачны на 100% как в видимой, так и в УФ-областях спектра. Присутствие алюминиевого слоя толщиной  $67\text{\AA}$  в плёнках ZAZ снижает прозрачность слоя ZnO примерно на 80%. Прозрачность ZnO/Al/ZnO также уменьшается с увеличением толщин слоёв. Пик при длине волны 400 нм на спектрах пропускания доказывает конструктивную интерференцию.

Электрическое сопротивление наноразмерных тонких плёнок обратно пропорционально их толщинам и увеличивается, когда толщина плёнки становится меньше длины свободного пробега электронов материала плёнки. Так, в случае алюминия это  $149\text{\AA}$ . Сопротивление тонких плёнок ZAZ не превышает сопротивления чистого оксида цинка. Несомненно, влияние среднего ультратонкого слоя алюминия на свойства материала в целом велико.

В другом исследовании [70] получены тонкие плёнки AZO методом импульсного лазерного напыления (PLD). Исследование оптических и электрических свойств образцов показало, что такие материалы могут использоваться в качестве электродов в органических светодиодах OLED. Прозрачность полученных тонких плёнок в видимом диапазоне составляет 91% .

### **1.6. Выводы из литературного обзора**

1. Разработано большое количество способов получения высокодисперсного бемита, однако, в литературе отсутствуют данные о влиянии длины радикала алкоксидов алюминия на коллоидно-химические характеристики гидрозолей бемита.
2. Смешанные системы бемит-оксид цинка представляют собой весьма перспективную композицию для создания новых материалов, однако, отсутствуют литературные данные о способах синтеза смешанных гидрозолей бемит-оксид цинка.
3. Не исследовано направление получения антибактериальных композиций на основе смешанных систем бемит-оксид цинка.



## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Объекты исследования

В качестве исходных реактивов в работе использовались: алюминиевая стружка, нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , квалификация «ч», ГОСТ 5106-77; квалификация «хч», ГОСТ 5823-78, аммиак водный концентрированный  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , квалификация «осч 23-5», ГОСТ 24147-80; кислота азотная  $\text{HNO}_3$ , квалификация «хч», ГОСТ 4461-77; нитрат цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; хлорид галлия, иод кристаллический, низкомолекулярные спирты – изоамиловый, изопропиловый, втор-бутиловый.

#### Алюминий азотнокислый 6-водный

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 5106-77, квалификация «ч»; содержание не менее 98%. Молекулярная масса – 321 г/моль. Алюминий азотнокислый 6-водный представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы растворимые в воде и спирте,  $T_{\text{пл.}} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$  [71].

#### Хлорид галлия

$\text{GaCl}_3$ , квалификация «х.ч», бесцветные игольчатые кристаллы. Молекулярная масса - 176,08. Температура плавления (в  $^\circ\text{C}$ ) - 78. Температура кипения -  $201^\circ\text{C}$ , плотность –  $2,47 \text{ г/см}^3$ . Стандартная энтальпия образования  $\Delta\text{H}$  (298 К, кДж/моль): -524,7 (т) Энтальпия плавления  $\Delta\text{H}_{\text{пл}}$  (кДж/моль): 11,5 [72].

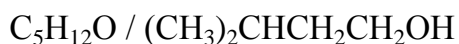
#### Цинк азотнокислый 6-водный

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 5106-77, квалификация «ч»; содержание не менее 98%. Молекулярная масса - 297,47. Цинк азотнокислый 6-водный представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы растворимые в воде и спирте,  $T_{\text{пл.}} = +36,4 \text{ }^\circ\text{C}$ . В условиях синтеза оксида цинка нитрат – анион легко удаляется при промывке. Образующийся при гидролизе нитрата цинка гидроксид модификации  $\epsilon$  [ $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH}_2)$ ] [73], полностью переходит в оксид цинка при последующей термообработке.

Алюминиевая стружка – использовалась стружка марки «сыпучая». Металлургический выход – не менее 75%; содержание черных металлов – не более 5%; содержание влаги – не более 12%.

Перед использованием стружку промывали техническим спиртом для удаления возможных следов масляных загрязнений.

### Спирт изоамиловый



Молекулярная масса – 88,2. Прозрачная жидкость, с характерным запахом. Температура кипения – 132 °С; температура плавления: -117°С; относительная плотность – 0,8 г/см<sup>3</sup>.

Спирт втор-бутиловый – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН. Прозрачная жидкость с характерным запахом. Молекулярная масса (в а.е.м.): 74,12; температура плавления (в °С): -114,7; температура кипения (в °С): 99,5.

Растворимость (в г/100 г или характеристика): хорошо растворим в ацетоне, этаноле; ограниченно – в воде и бензоле.

Спирт-изопропиловый – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Н. Прозрачная жидкость с характерным запахом. Плотность – 0,7851 г/см<sup>3</sup>; температура кипения достигает почти 83 градусов по Цельсию. Температура плавления достигает почти 90 градусов по Цельсию. Предел взрываемости достигает 2,5%, но только при определенной температуре воздуха [74].

Иод кристаллический. Плотность йода 4,94 г/см<sup>3</sup>, t<sub>пл</sub> 113,5 °С, t<sub>кип</sub> 184,35 °С. Плохо растворим в воде (0,33 г/л при 25 °С), хорошо - в сероуглероде и органических растворителях (бензоле, спирте), а также в водных растворах йодидов [75].

### Аммиак водный особой чистоты

NH<sub>3</sub>, ГОСТ 24147-80, квалификация «осч 23-5», содержание – не менее 25%. Молекулярная масса - 17,03. Водный раствор аммиака особой чистоты представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным острым запахом, не содержащую механических включений. Водный раствор аммиака использовался для осаждения цинка гидроксида и для изменения рН дисперсионной среды гидрозолей оксида цинка. При последующем прокаливании или сушке осадка побочные соединения разлагаются с образованием только газообразных продуктов, не оставляющих примесей щелочных металлов, что происходит при использовании натрия гидроксида или калия гидроксида [76].

### Кислота азотная

HNO<sub>3</sub>, ГОСТ 4461-77, квалификация «ч», массовая доля не менее 65%. Молекулярная масса - 63,01, плотность при 20 °С 1,40 г/см<sup>3</sup>. Кислота азотная

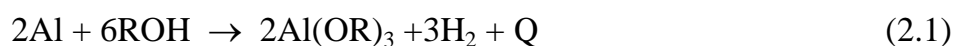
представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с характерным удушливым запахом. Кислота азотная использовалась для растворения порошков оксида цинка и для изменения рН дисперсионной среды гидрозолей оксида цинка [77].

Все исходные реактивы (за исключением спиртов) имели соответствующую квалификацию и дополнительной очистке не подвергались. При проведении экспериментов использовались только свежеприготовленные растворы и свежеперегнанные спирты.

## **2.2. Методики проведения экспериментов**

### **2.2.1. Методика получения алкоголятов алюминия**

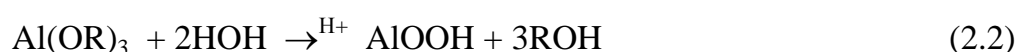
Для получения алкоголятов использовалась методика, описанная в работе [78]. Реакция протекает согласно уравнению:



Хлорид галлия и иод выступали в качестве катализатора и активатора поверхности, соответственно. Таким образом были получены изопророксид, вторбутоксид и изоамилат алюминия. Необходимо отметить, что основные физико-химические характеристики (температура плавления, температура кипения и показатель преломления) полученных продуктов хорошо совпадали с известными литературными данными [79]. Среди полученных алкоксидов, изопророксид представляет собой твердое кристаллическое вещество светло-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.

### **2.2.2. Методика получения гидрозолей бемита гидролизом алкоголятов алюминия и гидролизом нитрата алюминия**

Гидролиз полученных алкоксидов, протекающий по реакции (2), а также гидролиз нитрата алюминия осуществляли при кипячении с обратным холодильником в присутствии азотной кислоты.



В процессе синтеза необходим контроль pH. При достижении pH = 3, нагревание и перемешивание осуществляют еще в течение часа, затем отгоняют выделившийся спирт. В результате охлаждения получают опалесцирующий золь, устойчивый в течение полугода и более.

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

### **2.2.3. Получение ультрафильтрата и определение концентрации гидрозолей бемита**

Получение ультрафильтрата дисперсионной среды исследуемых золь проводили с помощью ультрафильтрационной ячейки с использованием мембраны УПМ-20 фирмы «Владипор», с минимальной производительностью по дистиллированной воде 0,60 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>ч и рабочим диапазоном pH 2 - 12.

Концентрацию оксида алюминия в золе, а также концентрацию в пересчете на [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] в ультрафильтрате определяли гравиметрическим методом. Аликвоту золя (ультрафильтрата золя) (~ 5 мл), помещали в прокаленные до постоянной массы фарфоровые тигли. После выпаривания влаги при 105 °С на воздухе тигли прокаливали в муфельной печи при 550 °С на воздухе в течение 1 часа. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном золе и в ультрафильтрате определяли по разности масс исходных и прокаленных тиглей. Расчетная формула представлена ниже (уравнение 2.3).

$$X_z, X_y = \frac{(m_1 - m_3)}{(m_2 - m_3)} \times 100\% \quad (2.3)$$

*X<sub>z</sub> – концентрация золя, % масс; X<sub>y</sub> – концентрация ультрафильтрата, % масс; m<sub>1</sub> – масса тигля с прокаленным образцом, г; m<sub>2</sub> – масса тигля с аликвотой, г; m<sub>3</sub> – масса тигля, г.*

### **2.2.4. Определение электрофоретической подвижности и расчет дзета (ζ)-потенциала гидрозолей**

Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей [80]. Электрофорез проводили в U-образной градуированной стеклянной трубке. В качестве контактной жидкости использовали дисперсионную среду, полученную ультрафильтрацией гидрозоля.

Время эксперимента составляло 30 минут. Напряженность электрического поля составила 476В/м, напряжение, соответственно, составило 180 В. Расстояние между электродами 0,42 м. Сила подаваемого тока составляла 180 мА.

Электрофоретическую подвижность рассчитывали по уравнению 2.4:

$$U_{\text{эф}} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot E} \quad (2.4)$$

где  $U_{\text{эф}}$  - электрофоретическая подвижность,  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ;  $a$  - перемещение границы раздела золь/контактная жидкость, м;  $L$  - расстояние между электродами, м;  $E$  - напряженность электрического поля, В/м;  $\tau$  - время, с.

Значение  $\zeta$  - потенциала определяли по уравнению Гельмгольца – Смолуховского (2.5):

$$\zeta = \frac{\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (2.5)$$

где  $\zeta$  - электрокинетический потенциал, В;  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды, Па·с;  $U_{\text{эф}}$  - электрофоретическая подвижность,  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ;  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая константа,  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м;  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды  $\varepsilon = 80,2$ .

### 2.2.5. Определение оптической плотности и агрегативной устойчивости золей

Измерение оптической плотности и агрегативной устойчивости проводили на фотоэлектроколориметре КФК - 3 с использованием светофильтра №6 (длина волны  $\lambda_{\text{вак}} = 440$  нм), в кюветах с толщиной слоя  $l = 3,065$  мм. Для каждого образца измерения проводили три раза и по результатам трех измерений определяли среднее значение оптической плотности.

Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей по отношению к растворам электролитов проводилось турбидиметрически. Измерения оптической плотности системы проводили через одинаковое время после смешения раствора электролита с гидрозолем, 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. Данную концентрацию принимали за порог быстрой коагуляции.

В качестве электролитов использовали растворы натрия нитрата ( $\text{NaNO}_3$ ) и натрия сульфата ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) с различной концентрацией.

### **2.2.6. Методика определения размера и формы частиц золей**

Размер и форму частиц гидрозолей определяли на основании анализа микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ( $d=3,05$  мм), которую затем сушили на воздухе. Разрешающая способность прибора составляет 0,5 нм, однако, поскольку размер зерна полимерной подложки составляет 0,7 - 0,8 нм, то данный метод позволяет определять с высокой точностью размеры частиц, превышающие 0,8 нм. Определение размеров частиц проводили как на базе программного обеспечения микроскопа, так и с помощью программы UTHSCSA ImageTool 3.0. Статистическую обработку эксперимента проводили с помощью пакета программ Origin 8.0. Репрезентативность результатов обеспечивалась использованием нескольких фотографий, полученных в разных участках нанесенного образца.

### **2.2.7. Получение ксерогелей. Определение химического состава ксерогелей. Термический анализ ксерогелей**

Ксерогели исследуемых гидрозолей получали высушиванием в стеклянной или фарфоровой чашке при комнатной температуре до полного удаления дисперсионной среды. После сушки полученный порошок подвергали измельчению в фарфоровой ступке с целью разрушения образовавшихся в ходе сушки агрегатов и получения однородного порошка.

Исследования химического состава образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. При подготовке образцов полученные ксерогели промывали на стеклянном фильтре небольшими порциями дистиллированной воды до постоянного значения рН и электропроводности промывных вод, с целью удаления водорастворимых соединений. Промытые ксерогели сушили и повторно растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка.

Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

### 2.2.8. Определение величины рН золей

Определение рН проводили на приборе «рН-meter CG 825» фирмы «Schott-Gerate GmbH» с использованием стеклянного электрода. Калибровку прибора проводили с использованием буферных растворов с рН = 4,0 и рН = 6,86. Точность измерения составила  $\pm 0,01$ ед.

### 2.2.9. Определение реологических характеристик золей

Измерение динамической вязкости ньютоновских систем проводили с помощью термостатируемого капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 [81]. Динамическую вязкость рассчитывали с помощью следующего уравнения:

$$\eta = k\tau = \frac{\eta_0}{\tau_0} \tau \quad (2.6)$$

где  $\eta$  - динамическая вязкость исследуемого раствора, Па.с;  $\tau$  - время истечения исследуемого раствора через капилляр, с;  $k$  - константа прибора, Па.

Константу прибора находили по данным о вязкости воды:

$$k = \frac{\eta_0}{\tau_0} \quad (2.7)$$

где  $\eta_0$  - динамическая вязкость воды при рабочей температуре, Па.с;  $\tau_0$  - время истечения воды через капилляр, с.

Измерение реологических свойств смешанных композиций осуществляли на ротационном вискозиметре марки «Rheotest - 2» (Medingen Prufgerat, Германия) в диапазоне скоростей 3 – 1312 (0,333 – 145,8) с<sup>-1</sup>. Значение постоянных внутренних цилиндров  $z_1=5,61$ ,  $z_2= 56,2$  в зависимости от вязкости системы. Рабочий узел вискозиметра представляет собой два коаксиальных цилиндра, в зазор между которыми наливается исследуемая композиция. Внутренний цилиндр подвижен, внешний – нет. На основании полученных данных строились зависимости скорости течения от прилагаемой нагрузки и эффективной вязкости от прилагаемой нагрузки.

### 2.2.10. Определение удельной поверхности частиц дисперсной фазы и радиуса пор

Определение удельной поверхности проводилось с помощью низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> с использованием автоматического анализатора

удельной поверхности и пористости Gemini VII Micromeritics (США). Предварительно образец подвергается дегазации при температуре 350°C в течение 6 часов в токе азота.

Значение удельной поверхности определяли по методу БЭТ. Для определения использовали линейную форму уравнения:

$$\frac{1}{\left(A\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.8)$$

где  $P$  – давление газа, атм.,  $P_0$  – давление его насыщенных паров, атм.,

$A$  – величина адсорбции, моль/г,  $A_\infty$  – емкость монослоя на поверхности адсорбента, моль/г,  $C$  – константа уравнения БЭТ.

Величину  $A_\infty$  можно определить из угла наклона  $\alpha$  и отрезка  $i$ , отсекаемого прямой на оси ординат. Из уравнения (2.9):

$$\alpha = \frac{C-1}{A_\infty C} \quad (2.9)$$

$$i = \frac{1}{A_\infty C} \quad (2.10)$$

Решением системы можно рассчитать  $A_\infty$ . Удельная поверхность рассчитывается по формуле:

$$S = A_\infty N_A \omega \quad (2.11)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль,  $\omega$  – молекулярная площадка,  $\text{нм}^2$ . Для азота молекулярная площадка составляет  $0,162 \text{ нм}^2$ .

Мезопоры представляют собой поры, размеры которых лежат в интервале от 2 до 60 нм. Распределение мезопор по размерам рассчитывается согласно методу Пирса на основании уравнении Кельвина:

$$\left(\frac{P}{P_0}\right) = \exp\left(\frac{2\sigma V}{rRT}\right) \quad (2.12)$$



где  $r$  - радиус мениска, м,  $\sigma$  - поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>,  $V_M$  - молярный объём конденсированной фазы, м<sup>3</sup>/моль,  $R$  - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К.

Метод Пирса основан на выборе по форме петли гистерезиса модельной формы пор и соответствующего уравнения для расчета. При этом, данный метод позволяет учитывать толщину адсорбционной пленки на стенках поры.

Значение объема микропор ( $V_0$ ) определяли по методу Дубинина-Радушкевича:

$$V_0 = A_0 V_M \quad (2.13)$$

где  $A_0$  - величина адсорбции при полном заполнении микропор адсорбента, моль/г.

Величину  $A_0$  определяют как отрезок, отсекаемый на оси ординат в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (2.10)$$

где  $E$  - характеристическая энергия адсорбции, Дж.

### 2.2.11. Определение антимикробной активности гидрозолей

Исследования антимикробной активности для четырех микроорганизмов: *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*. Данные культуры высевались на питательные среды (*C. albicans* на сабуро, остальные на L-бульон) в стерилизованные чашки Петри. Далее небольшие диски фильтровальной бумаги пропитывались гидрозолями и в пламени горелки помещались в чашки Петри с культурами. Для каждой культуры исследования проводились дважды.

Все образцы находились в сушильном шкафу при температуре 30°C в течение 48 часов.

Среда «Сабуро» содержит 40 г глюкозы, 10 г пептона и 18-20 г агар-агара на литр воды. Все компоненты растворяют в воде при перемешивании и помещают в автоклав при давлении 1 ати для стерилизации.

Среда «L-бульон» состоит из 20 г глюкозы, 5 г дрожжевого экстракта, 10 г пептона, 2 г поваренной соли и 10-15 г агар-агара на литр воды. Компоненты растворяют в воде, перемешивают и помещают в автоклав при давлении 0,7 ати для стерилизации.

#### **2.2.12. Определение прочности структуры цементных балок**

Цементный раствор изготавливали согласно методике, указанной в ГОСТ 30744-2001, количество гидрозоль рассчитывали исходя из массовой концентрации дисперсной фазы, так чтобы количество воды в растворе не превышало нормы.

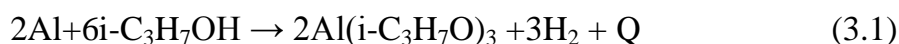
Испытание образцов (балок) на изгиб проводили на специальной установке с предельной нагрузкой до 500 кН, обеспечивающей нагружение образца в режиме чистого сжатия. Погрешность измерения нагрузки не более  $\pm 1$  % в верхних 4/5 диапазона измерения. Установка имела подвижную шаровую опору для компенсации пространственных непараллельностей опорных граней образца. Машина была снабжена нажимными пластинками для передачи нагрузки на половинки образцов-балочек и приспособлением для центрированной установки нажимных пластинок, смещение которых относительно оси системы нагружения не превышало  $\pm 0,5$  мм. Нажимные пластинки изготовлены из нержавеющей стали твердостью не менее 60 HRC.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1. Синтез алкоксидов алюминия

Алкоксиды алюминия – изопропоксид, втор-бутоксид и изоамилат представляют собой прекурсоры для получения гидрозолей бемита. Для того, чтобы проследить взаимосвязь между свойствами прекурсоров (в частности, длиной цепи спиртового радикала) и характеристиками конечного гидрозоля из всех трех перечисленных алкоксидов были получены гидрозоли и исследованы их основные коллоидно-химические свойства. Данная взаимосвязь не описана в литературе, не смотря на то, что довольно широко описаны способы получения золей из различных алкоксидов алюминия.

Синтез исходных алкоксидов проводился согласно методике, описанной в работе [78] В качестве исходных материалов использовались алюминиевая стружка и соответствующий спирт, активатором поверхности служил кристаллический иод, катализатором – хлорид галлия. Данный синтез протекает по следующему уравнению на примере получения изопропоксида алюминия:



Процесс очень экзотермичный и протекает с большим выделением теплоты.

Блок схема процесса синтеза алкоксидов иллюстрирует блок схема рисунка 2.1.

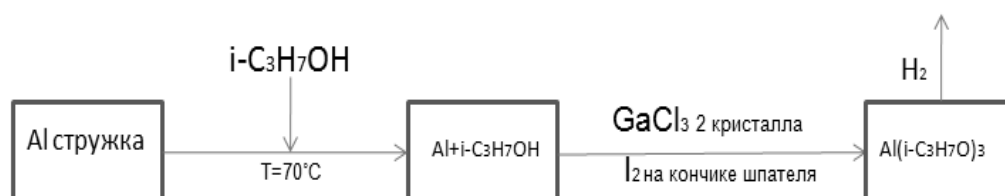


Рисунок 2.1. Блок-схема синтеза алкоксидов алюминия

(на примере изопропоксида алюминия).

Необходимо отметить, что изопропоксид алюминия представляет собой твердое, кристаллическое вещество, втор-бутоксид и изоамилат – вязкие жидкости.

После синтеза изопророксид дополнительной очистке не подвергался, жидкие алкоксиды были перегнаны в вакууме. В результате были получены прозрачные, вязкие жидкости, не содержащие следов иода, придающего коричневую окраску.

Контроль качества полученных соединений проводили по измерениям температур плавления и кипения, а также по показателю преломления и плотности. Полученные данные сведены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

*Физико-химические характеристики некоторых алкоксидов алюминия*

Алкоксид алюминия	Литературные данные [79, 82]				Экспериментальные данные			
	T <sub>кип</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C	ρ, кг/м <sup>3</sup>	N	T <sub>кип</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C	ρ, кг/м <sup>3</sup>	n
Изопророксид	141/5 мм.рт.ст	118	1,035	1,4321	110/14	---	---	---
Втор-бутоксид	181/14 мм.рт.ст	154	0,967	1,4443	187/14 мм.рт.ст	149	0,960	1,4440
Изоамилат	205/14	172	0,982	1,4512	200/14	168	0,979	1,4500

Анализ результатов, представленных в таблице, позволяет предположить, что полученные алкоксиды являются чистыми, индивидуальными соединениями. Выход для всех соединений составлял не менее 85-90%. При изучении зависимости величины выхода продукта от следов влаги в изопроропиловом спирте, было установлено, что увеличение содержания влаги в нем значительно уменьшает выход изопроропилата алюминия за счет его гидролиза и пассивации поверхности алюминия.

К сожалению, в настоящий момент в России прекращен промышленный выпуск алкоксидов алюминия, именно поэтому в данной работе и были отработаны методики получения алкоксидов из спиртов с различной длиной радикала.

### 3.2. Синтез гидрозолей бемита из алкоксидов алюминия.

Из всех ранее синтезированных алкоксидов алюминия – изопропоксида, втор-бутоксида и изоамилата алюминия были получены гидрозоли.

Получение гидрозолей из алкоксидов основано на реакции гидролиза алкоксида в кислой среде, с последующей пептизацией и отгонкой выделившегося спирта [83-85]. Данный метод получил название в литературе как метод Йолдаса (Yoldas-method) [86-88]. Данный процесс можно представить в виде уравнения (3.2) и блок-схемы рисунка 2.2.

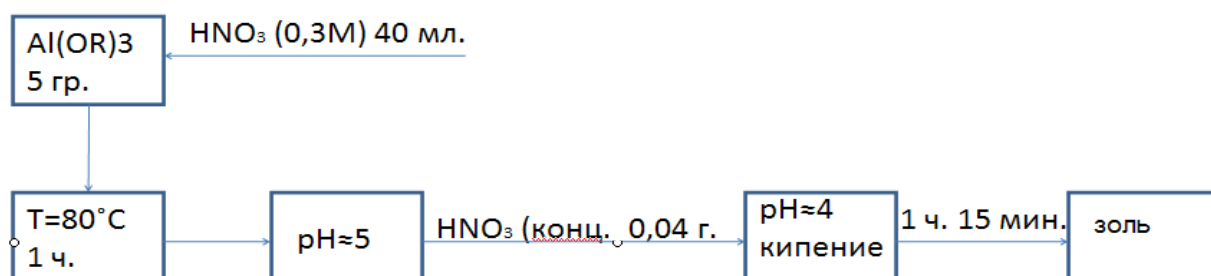
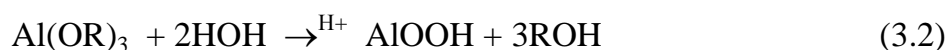


Рисунок 2.2. Блок-схема гидролиза алкоксидов алюминия на примере гидролиза изопропоксида алюминия.

Гидролиз всех алкоксидов проводили, согласно данной блок-схеме. В результате были получены опалесцирующие прозрачные системы, устойчивые в течение полугода и более.

Для контроля полноты пептизации гидроксида алюминия методом ультрафильтрации получали пермеат, затем измеряли его электропроводность. Контроль концентрации дисперсной фазы в золях (в пересчете на оксид алюминия) определяли гравиметрически. В таблице 2.2 сведены результаты проведенных исследований по всем синтезированным гидрозолям.

*Некоторые характеристики синтезированных гидрозолей бемита*

Гидрозоль	Концентрация, % масс. (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) в золе	Пермеат, ае, мкСм/м	Пермеат, % масс. (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Из изопропоксида	4,5-5,5	6,2-6,6	0,05-0,1
Из втор-бутоксида	5,8-7,5	5,8-6,0	<0,05
Из изоамилата	3,0-3,5	7,0-7,1	0,1-0,15

Из представленных результатов видно, что наиболее концентрированные гидрозолы могут быть получены из втор-бутоксида алюминия. Это может быть объяснено тем, что, во-первых, в отличие от изопропоксида, втор-бутоксид является жидкостью, что позволяет более полно провести его гидролиз (более легко протекающий в объеме), а во-вторых, в отличие от изоамилового спирта, втор-бутиловый спирт легче удаляется из реакционной массы вследствие более низкой температуры кипения. Таким образом, с технологической точки зрения, наиболее удобным прекурсором для получения гидрозолей бемита является втор-бутоксид алюминия. Данное предположение будет подтверждено далее некоторыми проведенными исследованиями.

Важнейшей характеристикой гидрозолей является фазовый состав частиц. Необходимо отметить, что в литературе достаточное количество противоречивых данных о фазовом составе частиц гидрозолей алюминия. Несмотря на то, что золи получаются, в основном, гидролизом различных алкоксидов, авторы по-разному интерпретируют фазовый состав образующихся частиц. Так, авторы работы [89] считают, что гидрозолы содержат частицы гидроксида алюминия – Al(OH)<sub>3</sub>; тогда как авторы работы [90] предполагают, что частицы состоят из оксида алюминия – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Несмотря на такие разногласия, большинство авторов считает, что частицы золь, полученных из алкоксидов алюминия, представляют собой оксогидроксид алюминия – бемит – AlOOH.

Фазовый состав зольей, полученных из трех описанных алкоксидов алюминия, определяли рентгенографическим методом. На рисунке 2.3 приведена типичная рентгенограмма образца порошка, полученного при сушке гидрозоля при комнатной температуре.

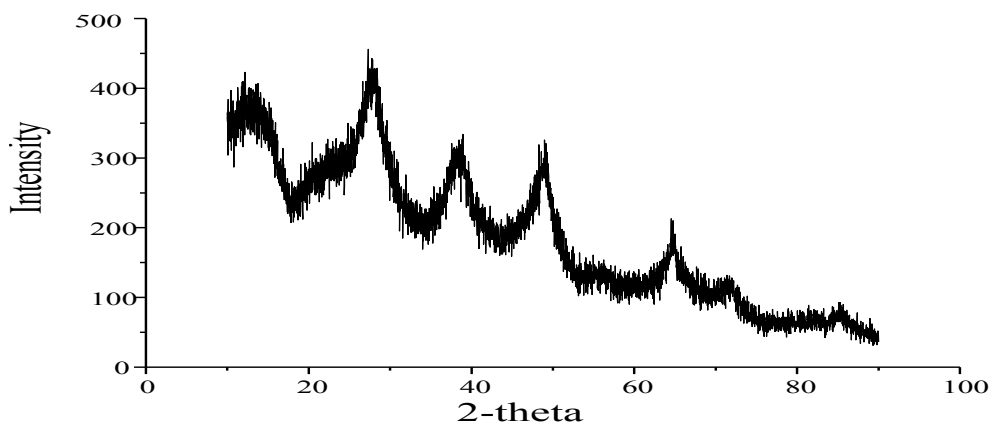


Рисунок 2.3. Рентгенограмма порошка, полученного сушкой гидрозоля из изопророксида алюминия.

Расшифровка рентгенограммы свидетельствует в пользу того факта, что частицы зольей представлены бемитом, что и подтверждается большинством литературных источников.

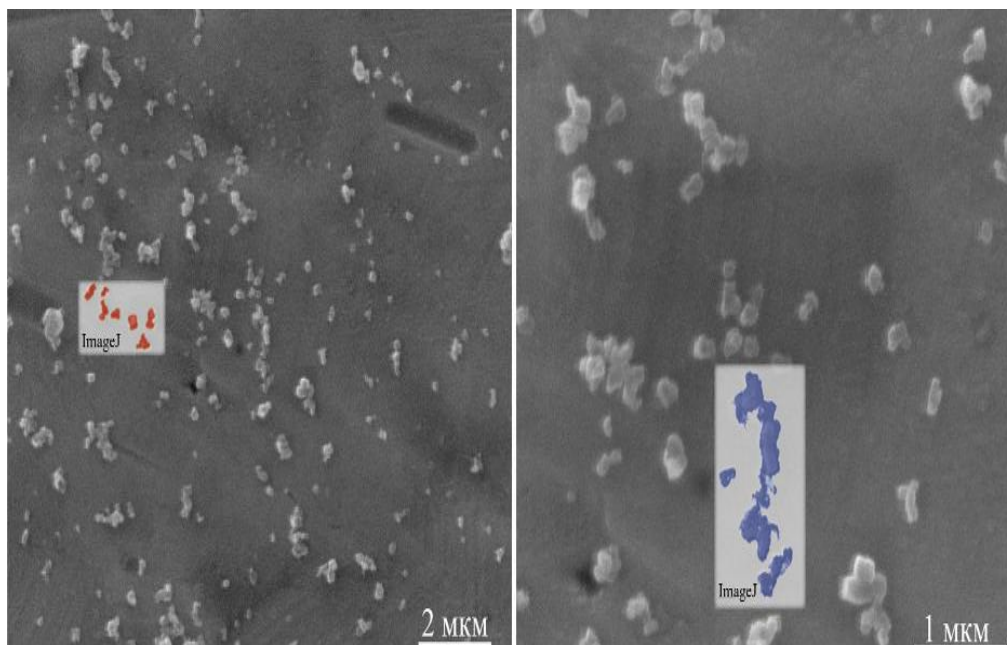
**A Boehmite**

<b>Formula</b>	AlO(OH)
<b>Pdf Number</b>	21-1307

**List of Peaks**

<i>2-Theta</i>	<i>Intensity</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
14.1	91	90%	A
27.8	100	65%	A
38.6	63	88%	A
49.1	72	65%	A
55.4	33	57%	A
64.8	49	63%	A
71.5	29	65%	A
85.3	19	57%	A

Расшифровка остальных рентгенограмм, записанных для частиц золей, синтезированных из втор-бутоксида и изоамилата алюминия, позволила утверждать, что, независимо от исходного алкоксида, частицы всех золей представляют собой бемит. Все рентгенограммы приведены в Приложении 1.



*Рисунок 2.4. Микрофотография частиц золя бемита, синтезированного из втор-бутоксида алюминия.*

Помимо фазового состава частиц золей, также необходима информация не только о составе, но и о форме частиц. Микрофотография частиц гидрозоль, полученного из втор-бутоксида алюминия, представленная на рисунке 2.4, позволяет считать, что частицы бемита имеют не сферическую, а пластинчатую формы. Дополнительными исследованиями было установлено, что форма частиц не меняется при замене втор-бутоксида на изопропилат или изоамилат.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что, независимо от исходного прекурсора, фазовый состав гидрозоль представлен бемитом, а частицы золей имеет пластинчатую форму.

В следующем разделе будет описан синтез гидрозоль из нитрата алюминия – из неорганической соли алюминия – с целью сравнения такого золя в описанными ранее и полученными из алкоксидов алюминия.



### 3.3. Синтез гидрозолей из нитрата алюминия

Помимо алкоксидов – достаточно дорогих и трудоемких в получении – синтез гидрозолей может быть осуществлен и из неорганических солей, в частности, из нитрата алюминия. Однако литературные данные по получению и исследованию характеристик золей, полученных из неорганических солей алюминия, немногочисленны.

Гидролиз нитрата алюминия раствором аммиака осуществлялся при следующих условиях: концентрация  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  - 0,2М; температура - 80-90 °С; рН=8-8,5.

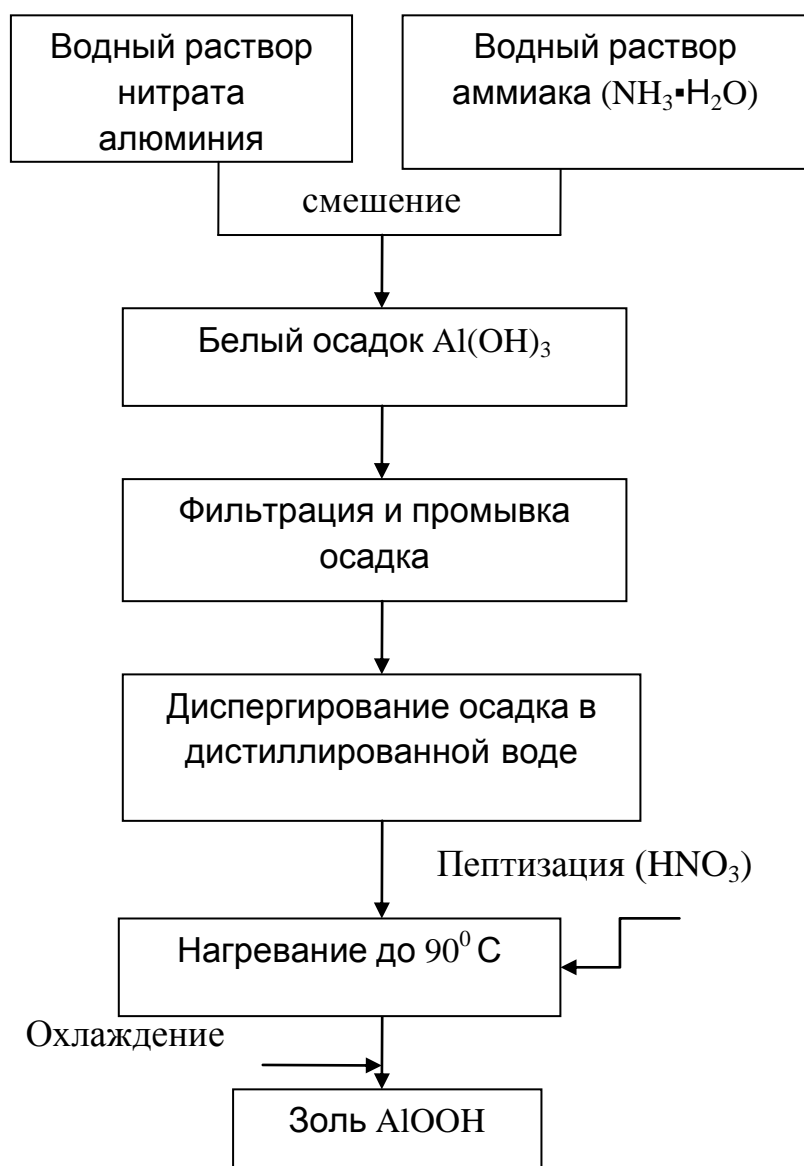


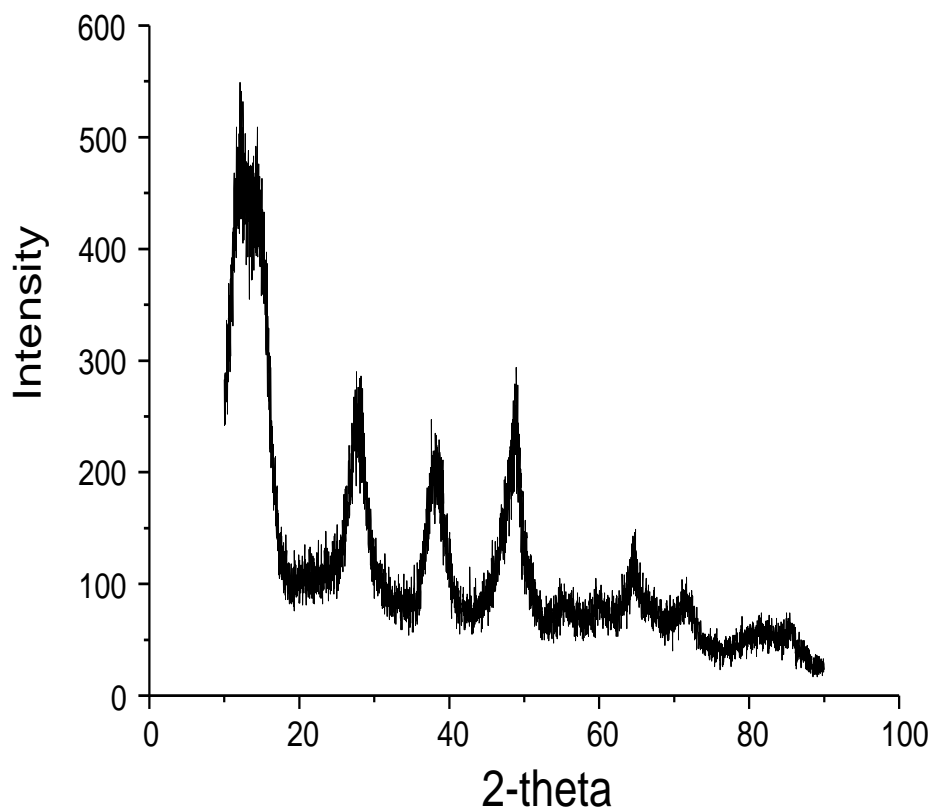
Рисунок 2.5. Блок-схема синтеза гидрозоля бемита из нитрата алюминия.

Полученный гидроксид отмывали водой до нейтральной величины рН промывных вод; далее осадок переносили в колбу с дистиллированной водой,

перемешивали и пептизировали разбавленной азотной кислотой при интенсивном перемешивании и нагревании до 90 °С в течение 1,5 часа. В результате получался опалесцирующий золь рН=3,8-4,2. Блок-схема процесса представлена на рисунке 2.5.

Концентрация дисперсной фазы, определенная гравиметрически в пересчете на оксид алюминия составила 1-2 % масс. Необходимо отметить, что такие золи легко упариваются, т.е. при удалении дисперсионной среды кипячением возможно повышение концентрации до 5%. Дальнейшее концентрирование приводит к резкому гелированию. Полученные гели проявляют четко выраженные тиксотропные свойства. Легко разрушаются и обратимо восстанавливаются.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 2.6), частицы золя, полученного гидролизом нитрата алюминия, также представляют собой бемит.



*Рисунок 2.6. Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя из нитрата алюминия.*

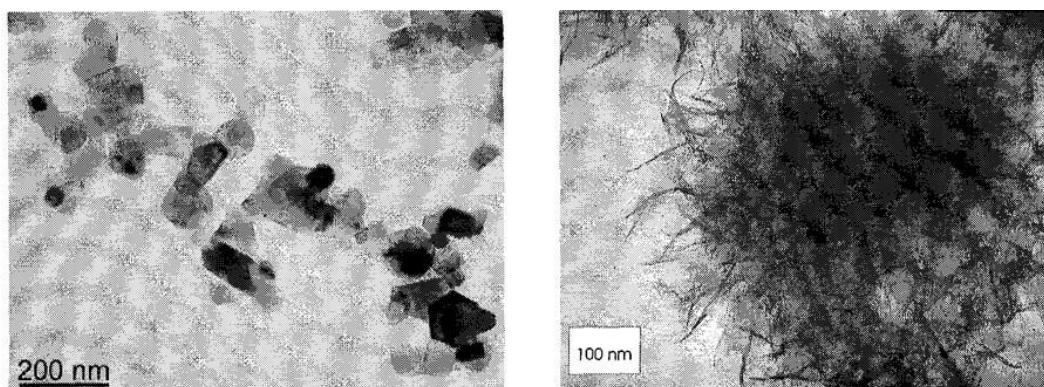
Размеры частиц дисперсной фазы иллюстрирует таблица 2.3, из которой видно, что размер частиц золя слабо зависит от величины рН дисперсионной среды. При этом необходимо отметить, что область агрегативной устойчивости такого золя достаточно широкая – от 2 до 4 единиц рН.

Таблица 2.3.

*Зависимость размера частиц гидрозолей бемита (полученных нитрата алюминия) от величины рН дисперсионной среды.*

рН	Радиус частиц, нм
4,2	54,0+-2,1
3,6	75,1+-2,3
2,8	53,1+-2,7
2,4	53,2+-2,6
2,0	51,1+-1,6

По результатам микрофотографии (рисунок 2.7) видно, что, как и в случае других золей бемита, частицы имеют неправильную форму и представляют собой пластинки (рисунок а). При большой концентрации гидрозоля (в случае гелирования) пластинки срастаются с образованием структуры (рисунок б).

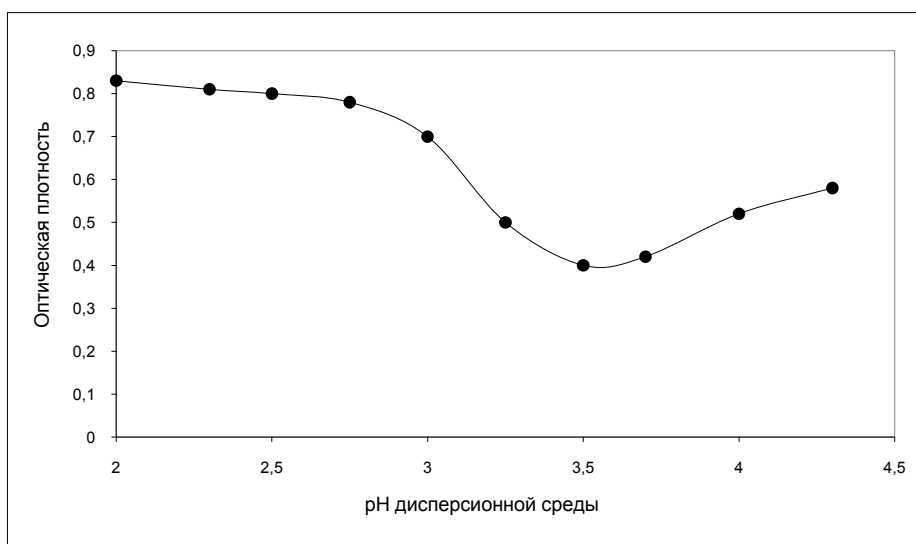


*Рисунок 2.7. Микрофотография частиц бемита, полученных гидролизом нитрата алюминия.*

### 3.4. Сравнительная характеристика коллоидно-химических свойств гидрозолей бемита, полученных из различных прекурсоров

В данном разделе будут представлены основные коллоидно-химические характеристики всех синтезированных золей, а именно – размер частиц и области агрегативной устойчивости золей, электрокинетические свойства, а также устойчивость к электролитам – и проведен сопоставительный анализ этих характеристик.

На рисунке 2.8 представлена зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды золя, полученного из изопророксида алюминия.



*Рисунок 2.8. Зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды золя. Прекурсор – изопророксид алюминия;*

*концентрация золя – 2,5 % масс.*

Как видно из рисунка, область агрегативной устойчивости лежит в кислой области, в интервале рН = 3,3-3,6; что согласуется с неплохо литературными данными [91]. Аналогичные исследования были проведены и для других золей, что иллюстрирует рисунок 2.9.

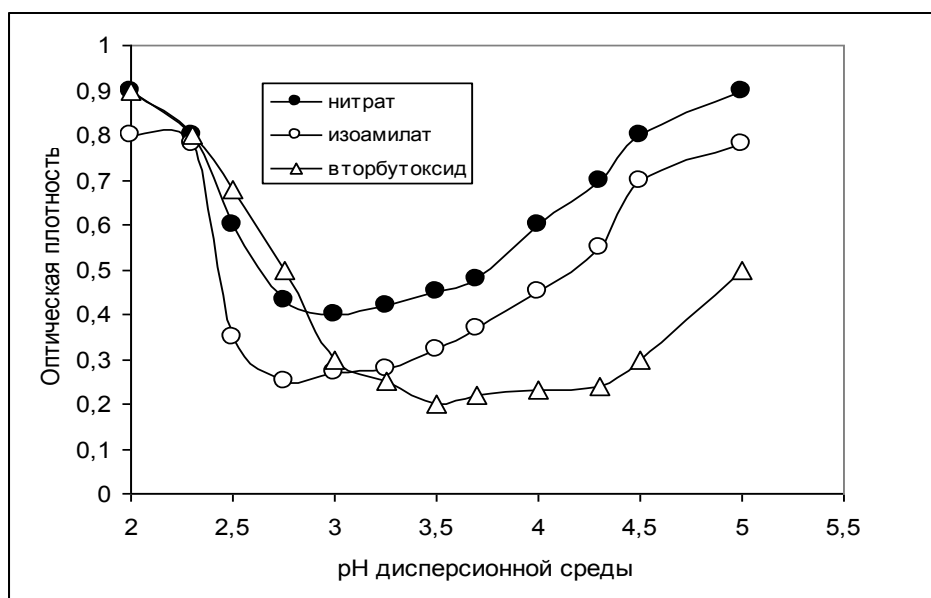


Рисунок 2.9. Зависимость оптической плотности от величины pH дисперсионной среды золя. концентрация золь – 2,5 % масс.

Для всех исследованных зольных систем область агрегативной устойчивости, где оптическая плотность минимальна, лежит в кислой области и не превышает величину  $pH = 4,7$ . В более кислой и более щелочной областях происходит укрупнение частиц золя из-за высокой ионной силы и протекающих процессов коагуляции.

Интересно отметить, что у зольных систем, полученных из втор-бутоксида алюминия (рисунок 2.9) область агрегативной устойчивости наиболее широкая – от 3,5 до 4,7 единиц pH. По-видимому, данный золь содержит наименьшее количество примесей, в частности, спирта, присутствие которого отрицательно сказывается на стабильности золя.

Размер частиц гидрозольных систем определяли методом динамического рассеяния света на фотон-корреляционном спектрофотометре. В таблицах 2.4 -2.6 представлены результаты измерения размеров частиц зольных систем в зависимости от величины pH дисперсионной среды. Как видно, размеры частиц достаточно велики, что может быть объяснено тем, что частицы окружены довольно толстыми гель-слоями, образованными полимерными формами алюминия на поверхности, что хорошо согласуется с литературными данными [92]. Однако размер частиц зольных систем практически не зависит от величины pH в кислой области. Выход за пределы

кислой области приводит к заметной коагуляции, росту размеров частиц и к выпадению отдельной фазы.

Таблица 2.4

*Зависимость диаметра частиц гидрозоля бемита  
(полученного из изопропоксида алюминия) от величины рН*

<b>рН</b>	<b>Диаметр, нм</b>
2,0	128,86±3,71
2,4	127,04±1,21
2,8	132,08±1,55
3,6	130,49±1,87

Таблица 2.5

*Зависимость диаметра частиц гидрозоля бемита  
(полученного из втор-бутоксида) от величины рН*

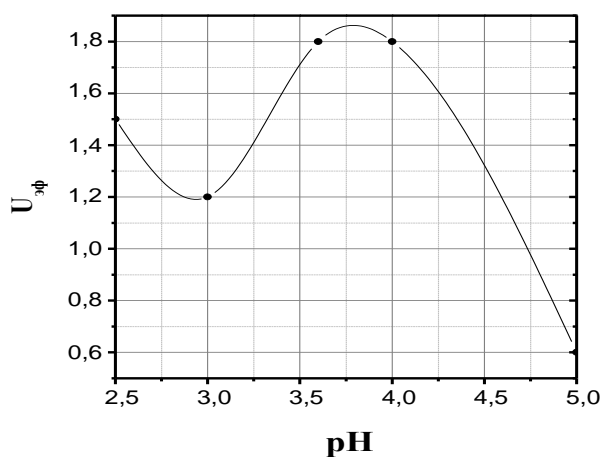
<b>рН</b>	<b>Диаметр, нм</b>
2,0	121,96±3,25
2,4	102,06±2,64
2,8	118,82±3,10
3,6	126,15±1,97

*Зависимость диаметра частиц гидрозоля бемита  
(полученного из изоамилата алюминия) величины от рН*

<b>рН</b>	<b>Диаметр, нм</b>
2,0	151,96±3,25
2,4	132,06±2,64
2,8	128,82±3,10
3,6	116,15±1,97

Необходимо отметить, что в присутствии небольших количеств индифферентного электролита, например, хлорида натрия, размер частиц золь существенно уменьшается до 45-50 нм, что свидетельствует о сжатии гель-слоев на поверхности частиц.

Помимо размера частиц, важной характеристикой гидрозолей является знак заряда частиц, а также величина электрокинетического потенциала. Эти данные позволяют судить об агрегативной устойчивости гидрозолей и о факторах агрегативной устойчивости.



*Рисунок 2.10. Зависимость электрофоретической подвижности частиц золь, полученного из изопропоксида алюминия, от величины рН.*

*Концентрация золь 2,5 % масс.*

Электрофоретические измерения проводились методом макроэлектрофореза. На рисунке 10 представлена типичная зависимость электрофоретической подвижности от величины рН. Максимум на данной зависимости отвечает наибольшей агрегативной устойчивости золя. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рисунка 9 – при максимальной величине электрофоретической подвижности наблюдается минимальная величина оптической плотности, т.е. минимальный размер частиц и, как следствие, наибольшая агрегативная устойчивость золя.

Оценка величины зета-потенциала по уравнению Гельмгольца-Смолуховского с использованием данных рисунка 2.10 представлена в таблице 2.7.

Таблица 2.7

*Зависимость величины дзета-потенциала частиц золя, полученного из изопророксида алюминия, от величины рН*

<b>Значение рН</b>	<b>Значение <math>\zeta</math> - потенциала, мВ</b>
2,5	21,0
3,0	16,7
3,6	25,1
4,0	25,1
5,0	8,4

Рассчитанные данные свидетельствуют о том, что частицы золя заряжены положительно, а величина  $\zeta$ -потенциала для частиц данного золя не превышает 25 мВ.

Аналогичные результаты были получены и для остальных зелей, полученных из разных прекурсоров (рисунок 2.11). Интересно отметить, что в случае золя, полученного из втор-бутоксида алюминия, величина электрофоретической подвижности максимальна. По-видимому, это еще раз подтверждает чистоту данного золя.



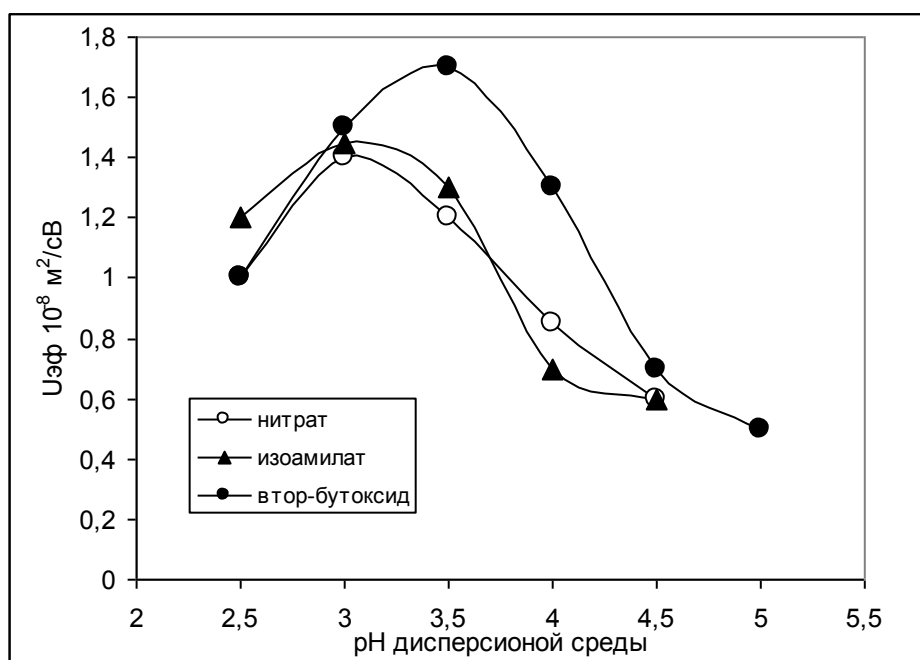


Рисунок 2.11. Зависимость электрофоретической подвижности частиц золя, полученного из различных прекурсоров, от величины рН.

Концентрация золя 2,5 % масс.

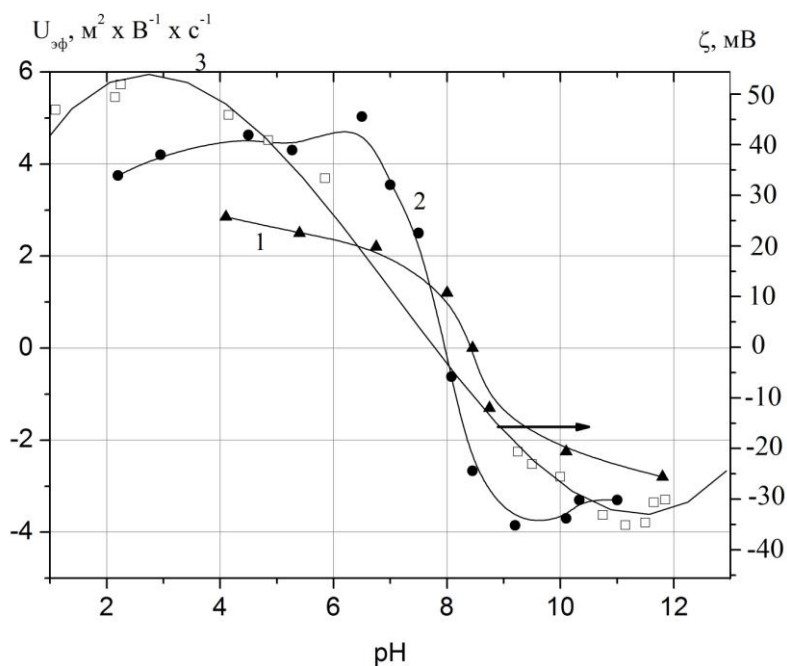


Рисунок 2.12. Влияние рН дисперсионной среды на электрофоретическую подвижность частиц бемита. Кривые 1 и 2 получены авторами работ [93,94].

Кривая 3 – получена авторам настоящей работы для золя из втор-бутоксида.

Измерения  $\zeta$ -потенциала в зависимости от величины рН позволяют определить изоэлектрическую точку (ИЭТ). На рисунке 2.12 приведены зависимости электрофоретической подвижности золь бемита (кривые 1 и 2), полученные в работах [93, 94], а также (кривая 3), полученная автором настоящего исследования.

Анализ кривых рисунка 12 позволяет определить величину ИЭТ, которая лежит в интервале 7,5-8,2 величин рН. Это совпадает с данными и других работ [95].

Для более глубокого понимания коллоидно-химических свойств гидрозолей бемита важным является определение природы потенциалопределяющих ионов (ПОИ) двойных электрических слоев (ДЭС), возникающих на частицах золя. Учитывая, что в щелочной среде и при малых концентрациях алюминий в растворе присутствует в основном в форме  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , можно полагать, что при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  отрицательный заряд на поверхности всех частиц обусловлен адсорбцией ионов гидроксила. Относительно природы ПОИ частиц бемита при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  можно высказать несколько предположений. Во-первых, причиной появления положительного заряда на частицах бемита может являться адсорбция ионов водорода. Во-вторых, положительный заряд на частицах могут создавать ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Однако наиболее вероятными ПОИ являются, по-видимому, полиядерные катионные комплексы алюминия, среди которых наиболее устойчивым является ион  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ . Эти комплексы могут сформироваться в дисперсионной среде в результате растворения частиц бемита в кислоте-пептизаторе, сопровождающегося повышением рН. Значит, возможна и их адсорбция на поверхности частиц золя, поскольку большие полиядерные ионы обладают повышенной адсорбционной способностью. Доказательством наличия таких ионов на поверхности частиц бемита стали результаты работы [96], в которой гидрозоли бемита исследовали методом ЯМР, а также спектроскопией комбинационного рассеяния и доказали присутствие ионов  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .

Зная знак заряда частиц золя, можно изучать его устойчивость в присутствии различных электролитов. Эта информация полезна, как с теоретической стороны (позволяет судить о факторах агрегативной устойчивости и механизме

коагуляции), так и с практической стороны, т.к. в составе различных композиций на основе золь зачастую присутствуют соли.

В качестве электролитов были выбраны сульфат и нитрат натрия, как наиболее широко применяемые в различных технологических процессах.

Определение порогов коагуляции осуществляли турбидиметрически, на основании зависимости оптической плотности от концентрации электролитов.

Исследуемый золь был получен гидролизом втор-бутоксида алюминия и состоял из положительно заряженных частиц со средним радиусом приблизительно 60 нм (величина рН дисперсионной среды = 4,2). Пороги быстрой коагуляции ( $C_{эл}$ ) в присутствии сульфата и нитрата натрия определялись при комнатной температуре и переменной концентрации золь. Типичная зависимость представлена на рисунке 2.13. За порог коагуляции принималась концентрация электролита, после которой величина оптической плотности не менялась.

Для данного гидрозоля в присутствии сульфата натрия была получена зависимость порога быстрой коагуляции от величины рН (рисунок 2.14). В зоне максимальной агрегативной устойчивости (при рН = 3,7-4,4) величина порога коагуляции максимальна.

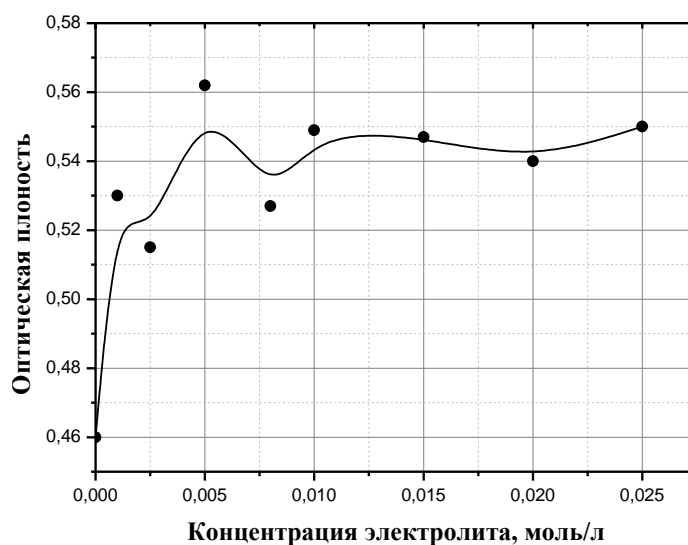


Рисунок 2.13. Зависимость оптической плотности золь (из втор-бутоксида алюминия) от концентрации сульфата натрия. рН = 4,0

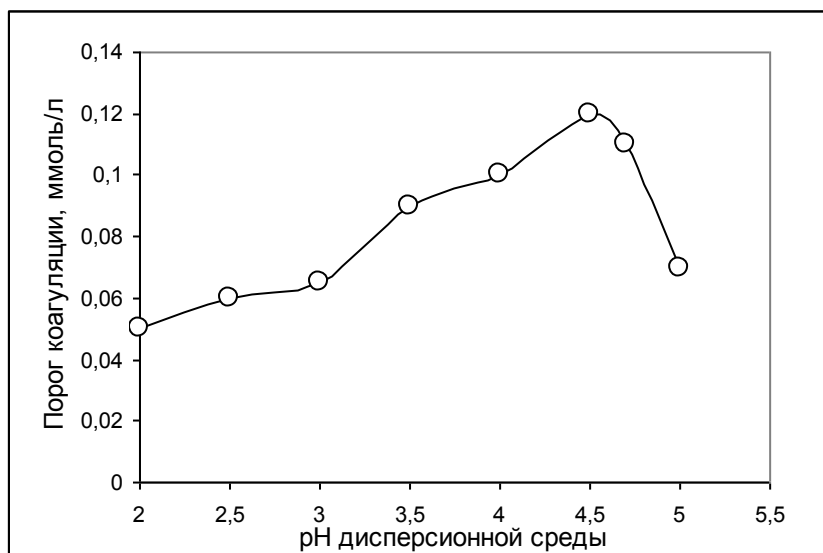


Рисунок 2.14. Зависимость порога коагуляции золя в присутствии сульфата натрия от величины pH.

Для данного золя, полученного из втор-бутоксида алюминия, была исследована зависимость порогов коагуляции в присутствии нитрата и сульфата натрия в зависимости от концентрации золя (рисунок 2.15).

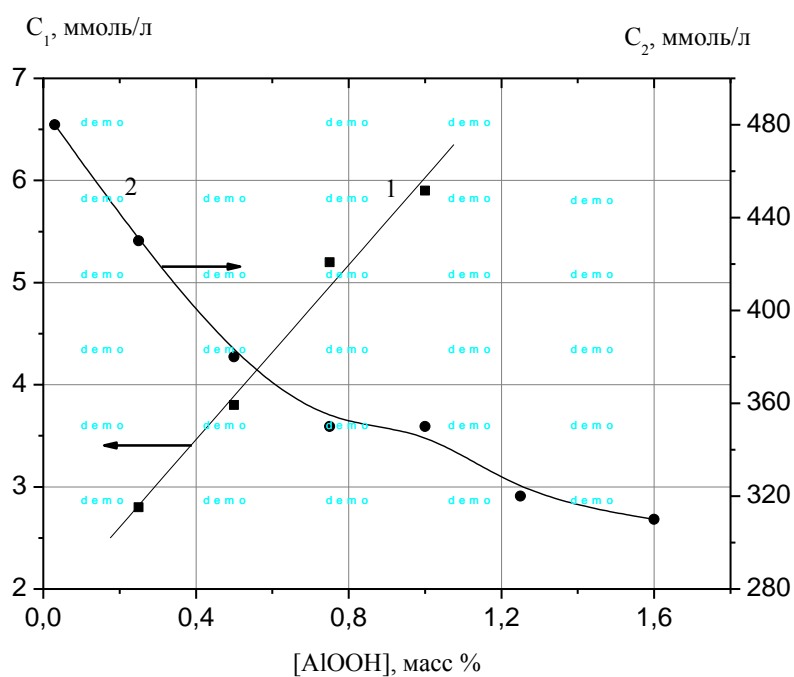


Рисунок 2.15. Влияние концентрации золя на порог быстрой коагуляции в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и NaNO<sub>3</sub> (2). Концентрация золя 4 % масс. ; pH = 4,2

Из рисунка 2.15 видно, что оба электролита вызывают коагуляцию золя, но пороги быстрой коагуляции в присутствии нитрата и сульфата натрия различаются примерно на два порядка.

При этом наблюдается совершенно разная зависимость порога коагуляции от концентрации золя. В случае сульфата натрия эта зависимость практически линейна, что указывает на определяющую роль адсорбции ионов сульфата на поверхности частиц золя (нейтрализационная коагуляция). Повышенная адсорбционная способность ионов сульфата на частицах золя бемита очевидно объясняет и тот факт, что предварительные попытки использовать серную кислоту при синтезе золь бемита не привело к успеху, то есть эта кислота не обеспечивает необходимой пептизации.

Более высокая агрегативная устойчивость золя бемита в присутствии нитрата натрия вполне очевидна, и коагуляцию в присутствии этого электролита можно было бы рассматривать как концентрационную, то есть обусловленную сжатием диффузной части ДЭС. Однако высокие значения порогов быстрой коагуляции и их падение с ростом концентрации золя свидетельствуют о том, что последствия введения  $\text{NaNO}_3$  нельзя сводить только к сжатию ДЭС. Вероятно, добавки нитрата натрия оказывают воздействие и на состояние гидратного слоя частиц золя, который играет не последнюю роль в обеспечении агрегативной устойчивости рассматриваемой дисперсной системы. Этот факт уже обсуждался ранее, когда было обнаружено, что в присутствии этого электролита размер частиц, определенный методом ФКС, заметно уменьшается.

Исследования, описанные выше, в присутствии электролитов были проведены и для всех других золь. Принципиальной разницы замечено не было, т.е. в присутствии хлорида и сульфата натрия все золи коагулировали, причем, пороги коагуляции в присутствии сульфата натрия были существенно ниже, чем в присутствии хлорида.

На заключительной стадии исследования коллоидно-химических характеристик всех синтезированных золь, была измерена удельная поверхность порошков, полученных при сушке золь при комнатной температуре. Эти исследования представляют определенный интерес, поскольку такие порошки

могут быть использованы в качестве адсорбентов, катализаторов и т.д. Кроме того, далее будет показано, что на основе гидрозоль бемита могут быть получены композиции, обладающие антибактериальной активностью.

Удельная поверхность, определенная по методу низкотемпературной адсорбции, для гидрозоля бемита, синтезированного из втор-бутоксида алюминия, составляет 188 м<sup>2</sup>/г. Типичная изотерма представлена на рисунке 2.16. Петля гистерезиса свидетельствует о наличии мезопор. На следующем рисунке 2.17 представлена дифференциальная кривая распределения пор по размерам.

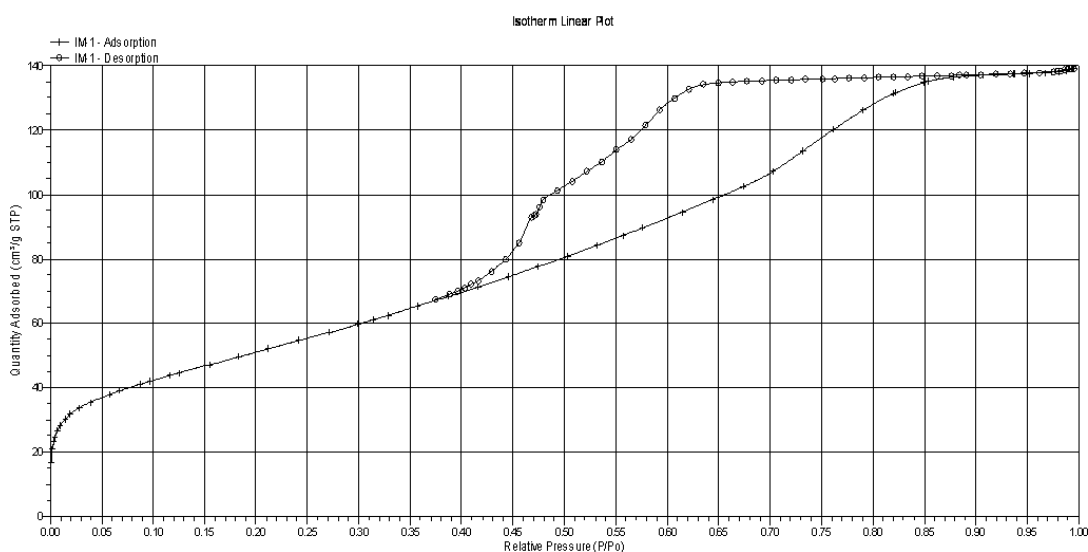


Рисунок 2.16. Типичная изотерма адсорбции на частицах бемита, полученных при сушке золя из втор-бутоксида алюминия.

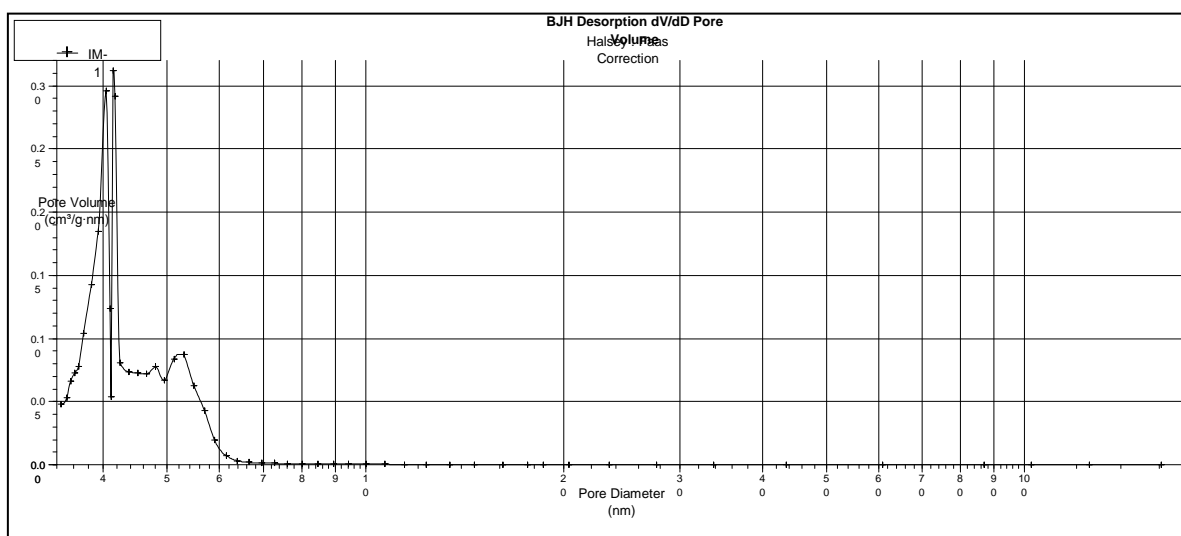


Рисунок 2.17. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам (по результатам рисунка 2.16).

Данные по определению удельной поверхности для других золей представлены в Приложении 2.

В таблице 2.8 представлена сводная информация по основным коллоидно-химическим характеристикам исследованных гидрозолей.

Таблица 2.8.

*Основные коллоидно-химические характеристики золей бемита\**

рекурсор (соединения Al)	pH**	C, % Масс.	$\zeta$ , мВ	Ск (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> ммоль/л	Ск (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ммоль/л	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /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	бемит	83
Изоамилат	3,5-4,5	3,0-3,5	40	400	25	180	бемит	75
Нитрат	2,7-3,0	1,2-2,0	30-35	320	16	151	бемит	55

\*- пороги коагуляции (Ск) золей определены при pH = 4,2 и при концентрации золей – 2% масс.

\*\* - область агрегативной устойчивости золей.

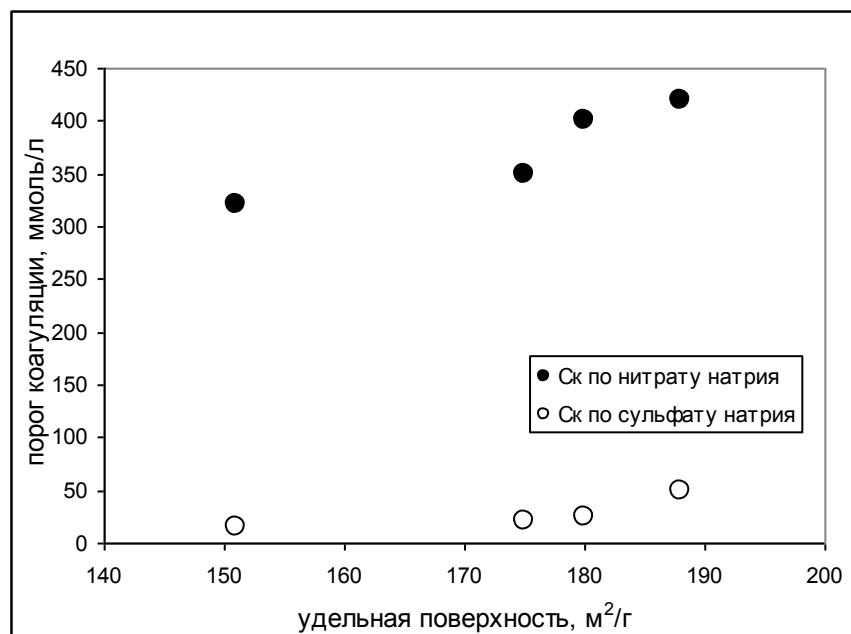


Рисунок 2.18. Зависимость порога коагуляции золей от удельной поверхности.

Анализируя данные таблицы 2.8 и рисунка 2.18, можно подвести некоторые итоги проведенных исследований. Области агрегативной устойчивости всех золей достаточно узкие и располагаются в кислой области ( $\text{pH} = 3,5-4,5$ ); величины дзета-потенциалов близки между собой и не превышают 45 мВ. Все исследованные системы весьма устойчивы к электролитам - пороги коагуляции ( $C_k$ ) в присутствии нитрата и сульфата натрия достаточно высоки. Необходимо отметить, что наиболее концентрированные гидрозолы 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 гидрозолей бемита можно считать вторбутоксид алюминия.

### **3.5. Смешанные системы на основе $\text{AlOOH-ZnO}$**

Несмотря на то, что гидрозолы алюминия являются весьма перспективным материалом различного назначения, еще более уникальными свойствами обладают смешанные системы, содержащие в своем составе бемит и оксид цинка. Как уже упоминалось в литературном обзоре, такие смешанные системы могут быть использованы для получения пленок, каталитически активных покрытий и т.д. Однако литературные данные по получению и исследованию свойств таких смешанных систем, полученных золь-гель методом, практически отсутствуют. В данной работе будут представлены результаты по получению высокодисперсных композиций на основе  $\text{AlOOH-ZnO}$ , а также определены их основные коллоидно-химические характеристики.



Получение смешанных систем с использованием золь-гель метода может осуществляться, как минимум, двумя путями. Первый – совместное осаждение гидроксидов из солей (или алкоксидов) соответствующих металлов с последующей пептизацией осадка; второй – смешение заранее полученных гидрозолей кислородсодержащих соединений каждого металла. Далее последовательно будут рассмотрены эти два варианта.

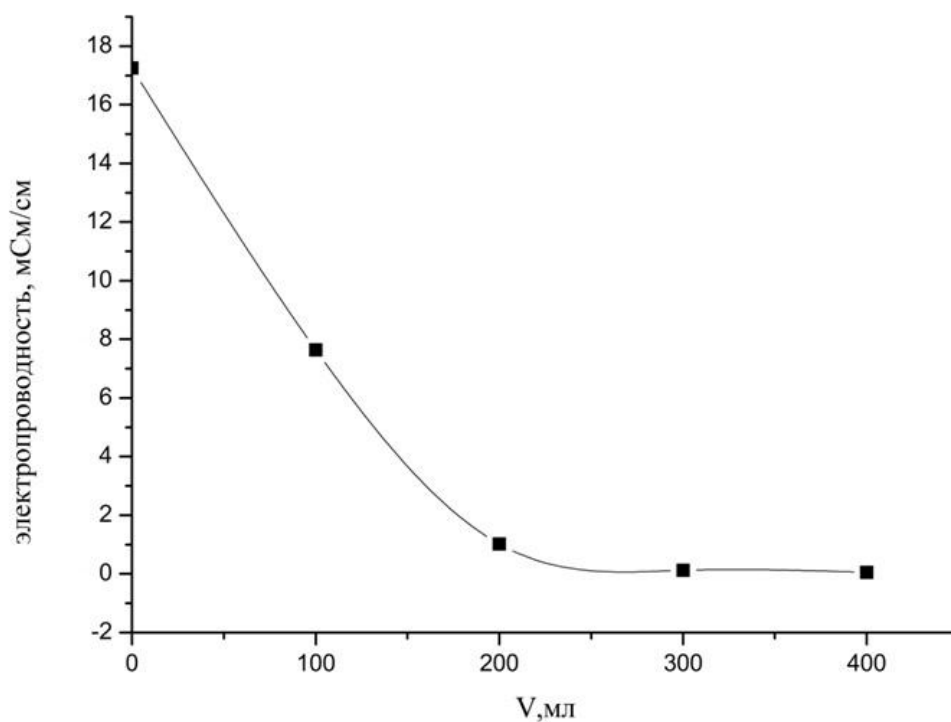
### **3.5.1. Совместное осаждение гидроксидов алюминия и цинка. Коллоидно-химические характеристики смешанного золя**

В качестве исходных реагентов для совместного осаждения гидроксидов алюминия и цинка были выбраны неорганические соли – нитраты алюминия и цинка. Алкоксиды в данном случае не использовались в силу того, что, во-первых, алкоксиды цинка синтезируются значительно сложнее, чем алкоксиды алюминия, и, во-вторых, при гидролизе солей отпадает дополнительная стадия отгонки спирта.

Известно, что для получения золь с наименьшим размером частиц необходимо контролировать скорость образования частиц уже на стадии образования осадка [97]. В случае химического осаждения большое значение имеет скорость добавления реагентов. Если добавлять раствор осадителя постепенно, то образуется небольшое количество крупных частиц, а резкое добавление реагента приводит к образованию большого числа мелких частиц. Также на размер образующихся частиц влияет интенсивность перемешивания, то есть, чем выше скорость перемешивания, тем меньше размер образующихся частиц.

Исходя из вышеупомянутых литературных данных, при получении золь в дистиллированную воду сначала добавляли рассчитанные объемы растворов нитратов цинка (0,1 М) и алюминия (0,5 М), а затем резко при перемешивании на магнитной мешалке вливали 0,1 М раствор аммиака (избыток).

Для удаления избытка аммиака осадок промывали с помощью центрифуги при скорости вращения 3500 об/мин в течение 10 минут, операцию повторяли 4-5 раз. После каждой промывки измеряли электропроводность промывной жидкости (рисунок 2.19).



*Рисунок 2.19. Зависимость удельной электропроводности промывных вод промывной жидкости.*

Для пептизации полученного осадка рассматривалось несколько вариантов пептизирующего агента. Попытка использования традиционного пептизирующего агента – азотной кислоты (кислота с тем же анионом, что и исходные соли) – успехом не увенчалась. Осадок либо не пептизировался (при недостатке кислоты), либо быстро растворялся в ее избытке. Учитывая тот факт, что при синтезе гидрозолей оксида цинка [98] в качестве пептизирующего агента используется электролит, данный способ был выбран и для смешанной системы.

Промытый осадок гидроксидов цинка и алюминия (при минимальной величине электропроводности промывных вод) помещали в колбу на 250 мл, добавляли 50-150 мл воды (в зависимости от количества осадка), нагревали до кипения и в течение 5 минут по каплям добавляли смесь нитратов цинка и алюминия (1:1). Затем полученный золь охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали ультразвуком в течение 4 минут для дополнительной стабилизации.

Таким образом, были синтезированы гидрозоль с различным мольным соотношением Al-Zn, а именно 1:1; 3:1 и 5:1. Необходимо отметить, что предварительные опыты показали, что избыток цинка приводит к быстрой потере агрегативной устойчивости системы и золи, содержащие больше цинка, устойчивы максимум в течение недели.

Для выбора наиболее удачного соотношения для синтезированных систем были определены некоторые коллоидно-химические характеристики (таблица 2.9).

Таблица 2.9.

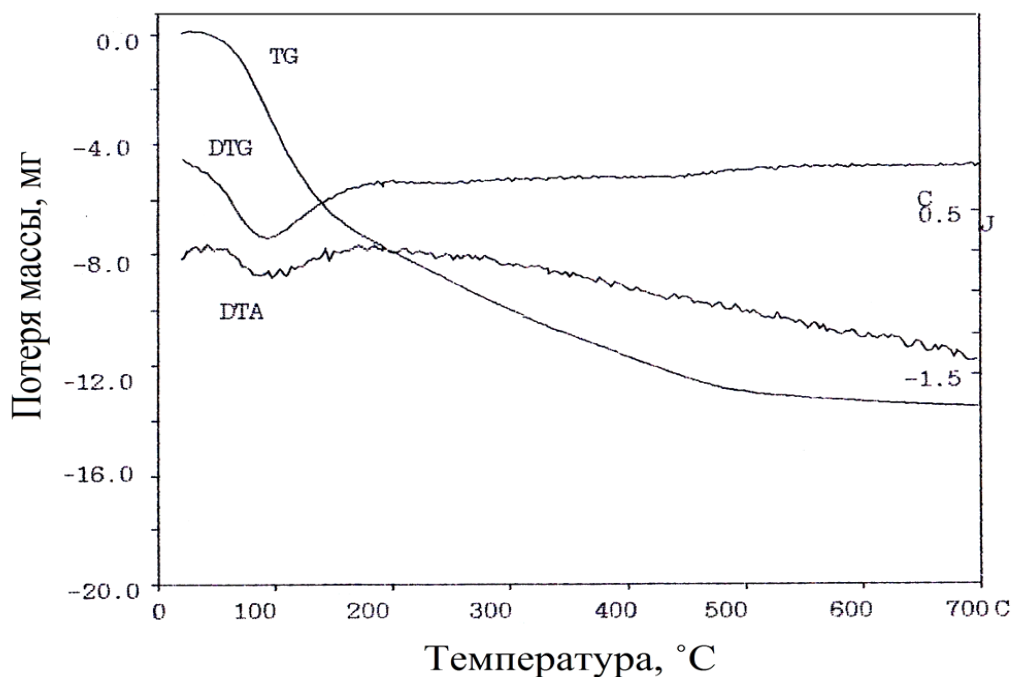
*Некоторые коллоидно-химические характеристики гидрозолей при различных мольных соотношениях.*

Свойство соотно- шение Al:Zn	Радиус частиц, нм	Концентрация, мас. %	pH	Интервал pH агрегативной устойчивости
1:1	98,1	0,30	5,72	5,01-5,87
3:1	76,0	0,47	5,48	5,25-6,12
<b>5:1</b>	<b>42,1</b>	<b>0,53</b>	<b>5,97</b>	<b>4,1-6,0</b>

Как видно из таблицы, золь с соотношением Al:Zn равным 5:1, может представлять больший практический интерес, так как интервал pH агрегативной устойчивости у него шире, чем у золь с другими соотношениями. Также следует отметить, что размер частиц дисперсной фазы данной системы меньше, при большей концентрации. Поэтому далее будет детально исследован именно этот золь.

Для того чтобы определить температуру начала образования оксидов алюминия и цинка и завершения процесса кристаллизации был проведен

термический анализ ксерогеля, полученного сушкой гидрозоля при 20°C. Дериватограмма представлена на рисунке 2.20.



*Рисунок 2.20. Результаты дериватографического исследования ксерогеля кислородсодержащих соединений алюминия и цинка, полученного сушкой при 20 °С.*

Как видно из полученных данных, изменение массы прекращается при температуре порядка 600 – 700 °С. На кривой ДТА есть только один эндотермический эффект: при температуре около 98,3 °С происходит удаление воды.

Рентгенограмма порошка, полученного сушкой смешанного золя, представлена на рисунке 2.21. Рентгенографически установлено, что частицы смешанного золя состоят из смеси оксида цинка и бемита, т.е. химического взаимодействия не протекает и новое соединение не образуется.

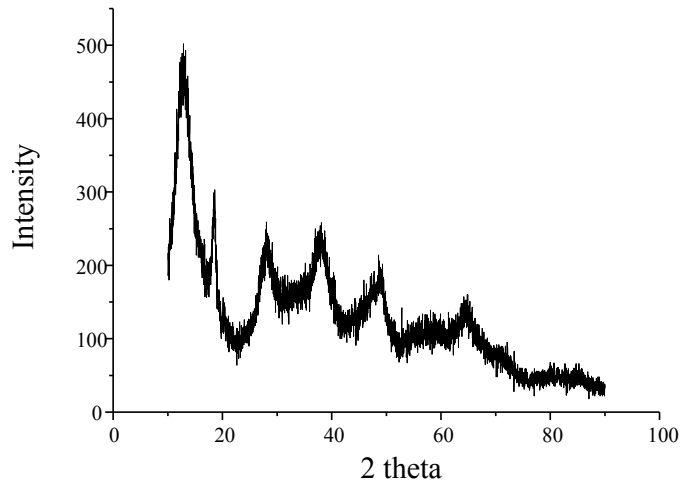


Рисунок 2.21. Рентгенограмма порошка, полученного сушкой смешанного золя.

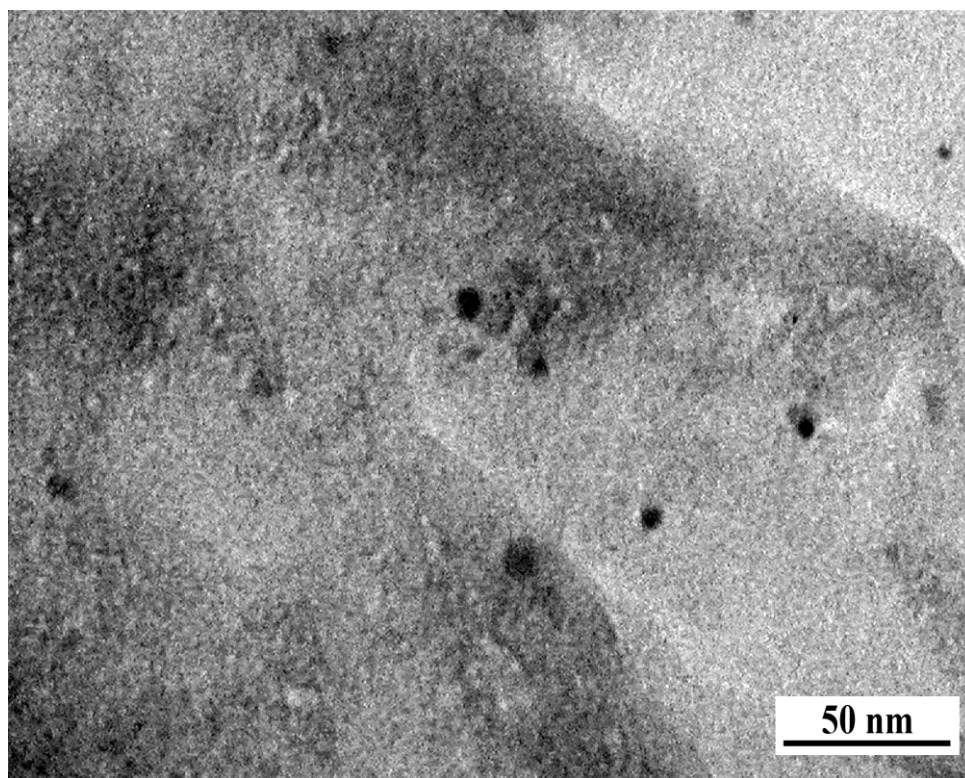
Formula	AlO(OH)	Formula	ZnO
Pdf Number	21-1307	Pdf Number	05-0664

#### List of Peaks

2-Theta	Intensity	Confidence	Matches
14.6	100	100%	A
27.9	34	84%	A
31,4	30	30%	B
36,2	30	30%	B
37.9	26	82%	A
49.1	30	100%, 30%	A,B
56,5	30	30%	B
60.1	13	68%, 30%	A,B
64.8	16	100%, 30%	A,B
71.4	11	100%	A
83.4	7	100%	A

Возвращаясь к результатам, представленным в таблице 2.8, можно отметить, что концентрация полученного золя не велика и составляет менее 1 % масс. Однако концентрацию можно существенно увеличить (до 2% масс.) при упаривании золя. При более высоких концентрациях наблюдается гелирование, по-видимому, из-за образования полимерных форм алюминия.

При помощи просвечивающей электронной микроскопии были получены микрофотографии частиц смешанного золя, а также более концентрированного геля (рисунки 2.22, 2.23).

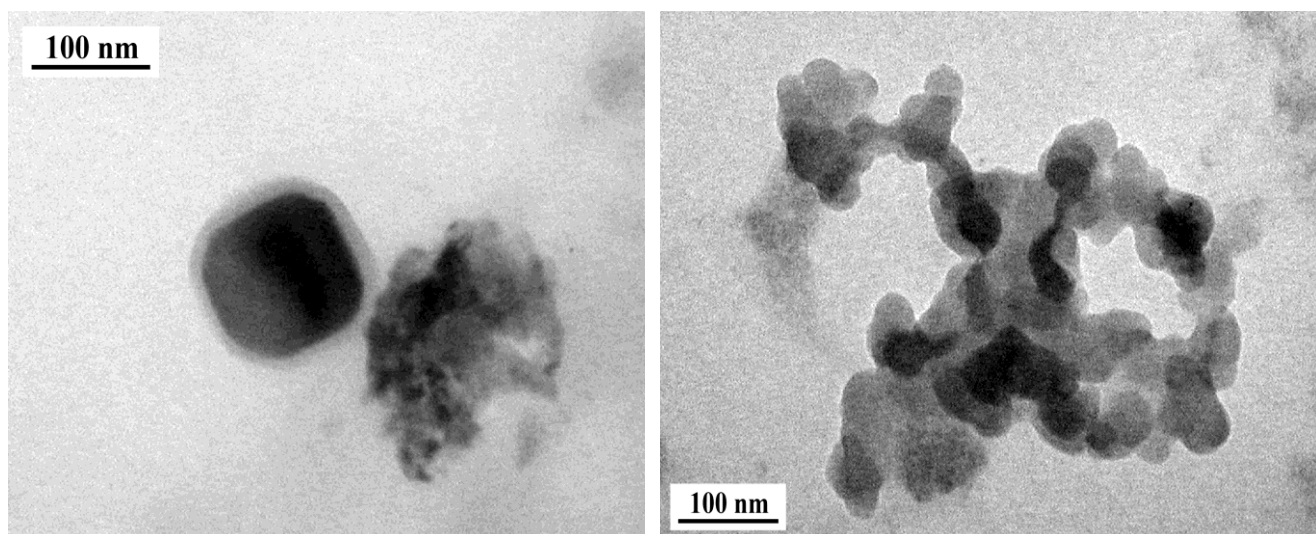


*Рисунок 2.22. Микрофотография частиц дисперсной фазы гидрозоля.*

На рисунке 2.22 представлена микрофотография частиц гидрозоля, из которой видно, что в дисперсной фазе присутствуют как аморфные, так и кристаллические структуры. Размер частиц не превышает 50 нм. По представленной фотографии также видно, что концентрация дисперсной фазы не велика.

На микрофотографиях образца геля отчетливо видны крупные кристаллические частицы, покрытые заметными гидратированными гель-слоями

(рисунок 2.23, а), а также структуры, образованные несколькими частицами (рисунок 2.23, б).

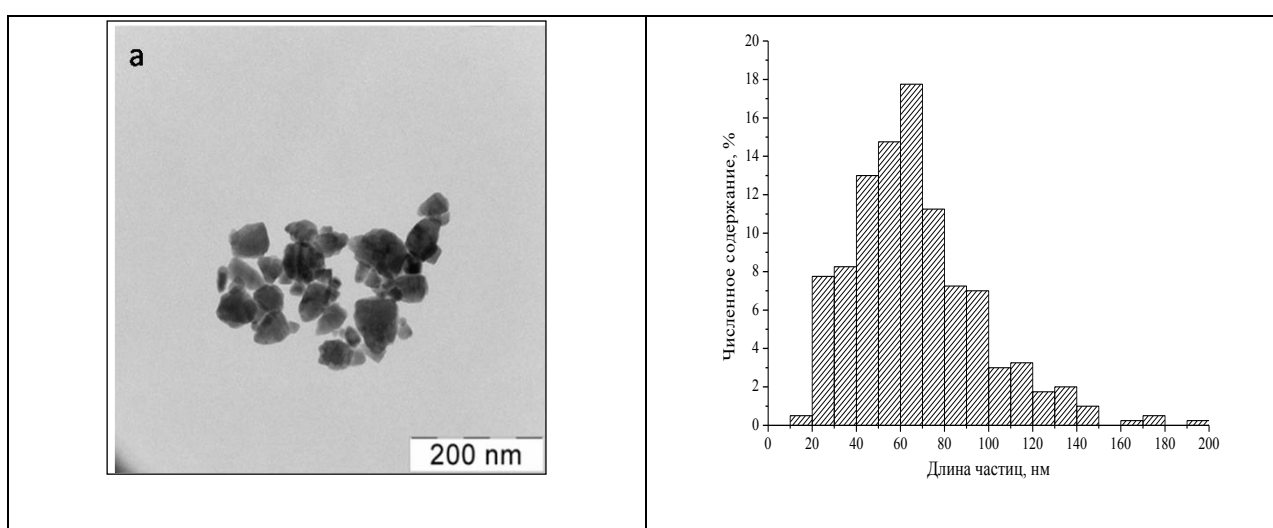


а

б

*Рисунок 2.23. Микрофотография частиц дисперсной фазы геля.*

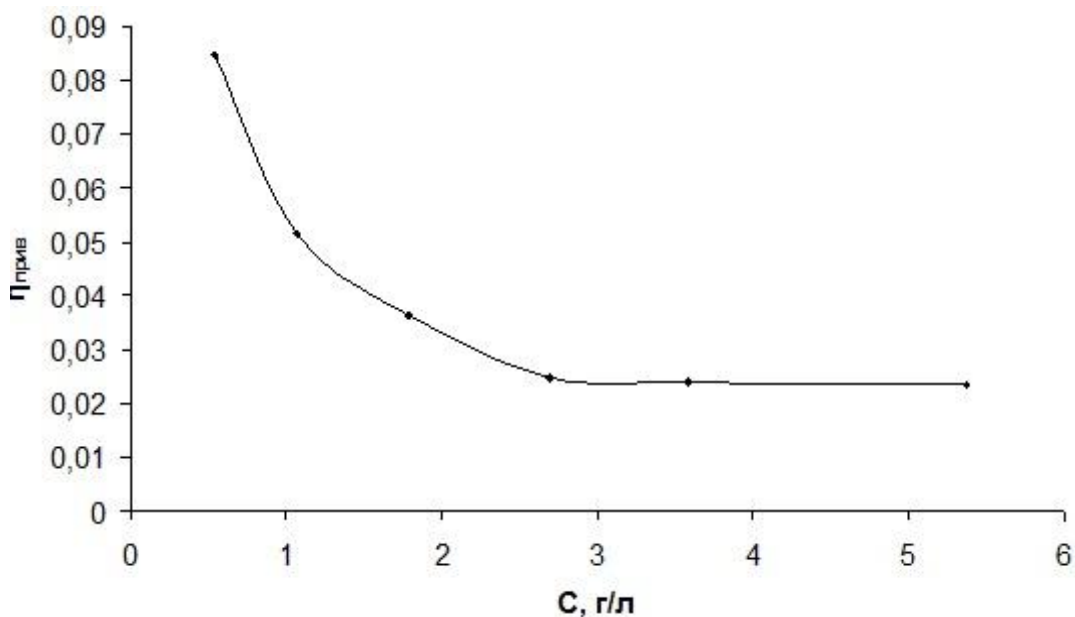
Анализ микрофотографий частиц смешанного золя позволяет обратить внимание на одно интересное обстоятельство. Частицы индивидуальных зольей бемита и оксида цинка не являются сферическими, а представляют собой пластинки (бемит) и палочки (оксид цинка), что иллюстрируют данные на рисунке 2.24. Микрофотография частиц оксида цинка опубликована в работе [99].



*Рисунок 2.24. Микрофотография частиц оксида цинка и распределение частиц по размерам [99].*

Однако частицы смешанного золя представляют собой частицы правильной формы, которая, судя по фотографии рисунка 2.23, ближе к сферической. Найти однозначное объяснение этому факту в рамках данной работы не удалось. Может быть, это связано с тем, что вокруг частиц формируются смешанные гель-слои, как полимерных форм алюминия, так и цинка. То, что ионы алюминия способны к полимеризации, факт общеизвестный [100], однако, и полимеризация ионов цинка описана в работе [101]. Может быть, формирование смешанных, более мощных гель-слоев и способствует более правильной форме частиц.

Дополнительным подтверждением наличия гель-слоя на поверхности смешанных частиц является кривая приведенной вязкости (рисунок 2.25). Резкий рост приведенной вязкости при низких концентрациях дисперсной фазы свидетельствует о наличии полиэлектролитного эффекта, присущего полимерам [102], что свидетельствует в пользу развитых гель-слоев.



*Рисунок 2.25. Зависимость приведенной вязкости гидрозоля от концентрации дисперсной фазы.*

Агрегативная устойчивость данного гидрозоля лежит в достаточно широком интервале рН (рисунок 2.26).



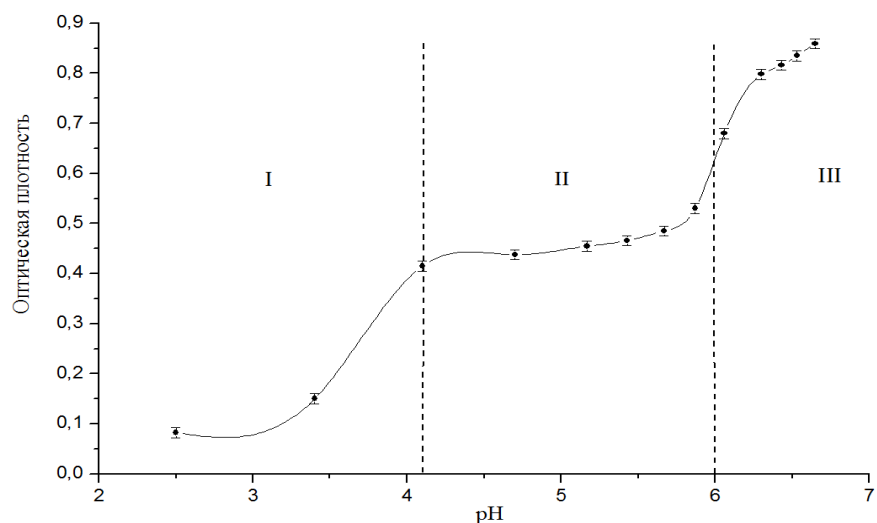


Рисунок 2.26. Зависимость оптической плотности гидрозоля от pH дисперсионной среды.

Интервал составляет 4,1-6,0 единиц pH, растворение частиц золя было заметно при pH=3,5 и ниже, а при pH > 6,2 происходит резкий рост оптической плотности и заметное выпадение осадка. Данный интервал устойчивости выходит на пределы интервалов устойчивости для индивидуальных золь бемита (3,5-4,5) и оксида цинка (5,5-6,7). По-видимому, устойчивость гидрозоля в более широком интервале pH также обусловлена наличием гель-слоев, т.е. структурная составляющая расклинивающего давления играет существенную роль в обеспечении устойчивости смешанного золя.

Таблица 2.10

*Результаты электрокинетических исследований смешанного золя*

pH	$U_{\phi} \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\zeta, \text{ мВ}$
5,90	2,1	29,3
6,01	2,2	30,7
6,15	2,7	37,7
6,35	2,4	33,5
6,55	1,5	20,9
6,70	1,5	20,9
6,80	1,5	20,9

Для определения знака заряда смешанных частиц были проведены электрокинетические исследования. Было установлено, что величина  $\zeta$ -потенциала смешанных частиц ниже, чем для частиц индивидуального золя бемита (таблица 2.10).

В исследованном интервале рН частицы золя заряжены положительно. Максимальное значение  $U_{эф}$  сдвинуто в область значений рН 6,0 – 6,3, что не соответствует области агрегативной устойчивости, по-видимому, опять же из-за наличия гель-слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. При значениях рН 6,55 – 6,8 электрофоретическая подвижность не изменяется, что не позволило определить величину ИЭТ.

Дальнейшие исследования показали, что смешанный золь менее устойчив в присутствии электролитов, чем индивидуальный золь бемита (рисунки 2.27, 2.28).

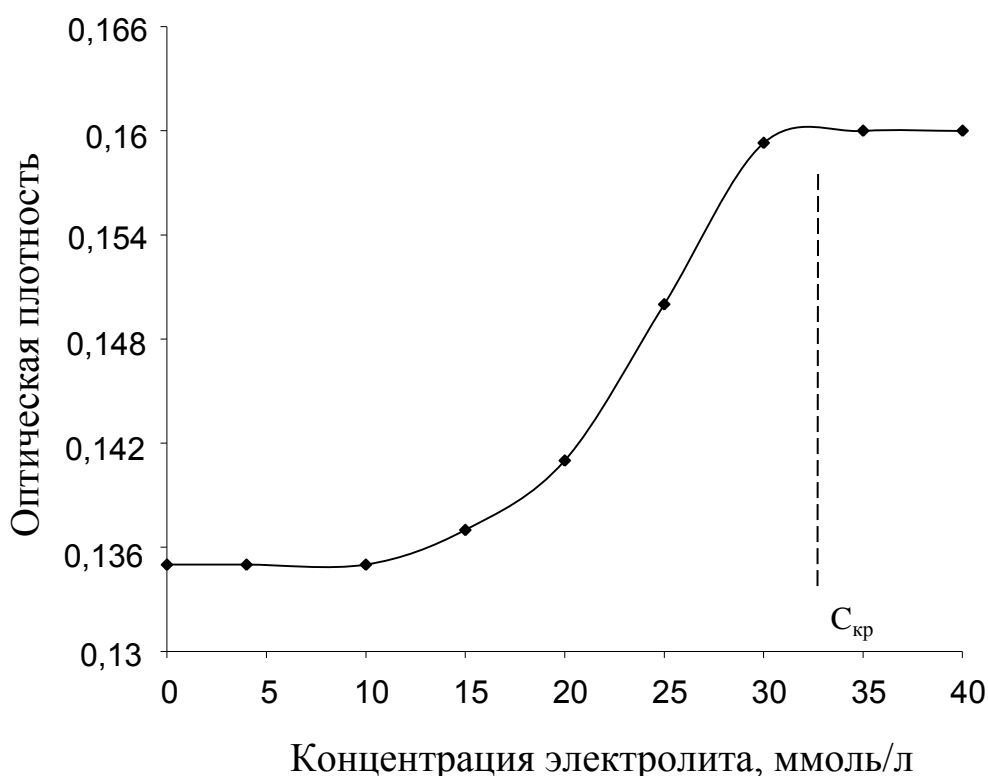


Рисунок 2.27. Зависимость оптической плотности гидрозоля от концентрации  $\text{NaNO}_3$ .

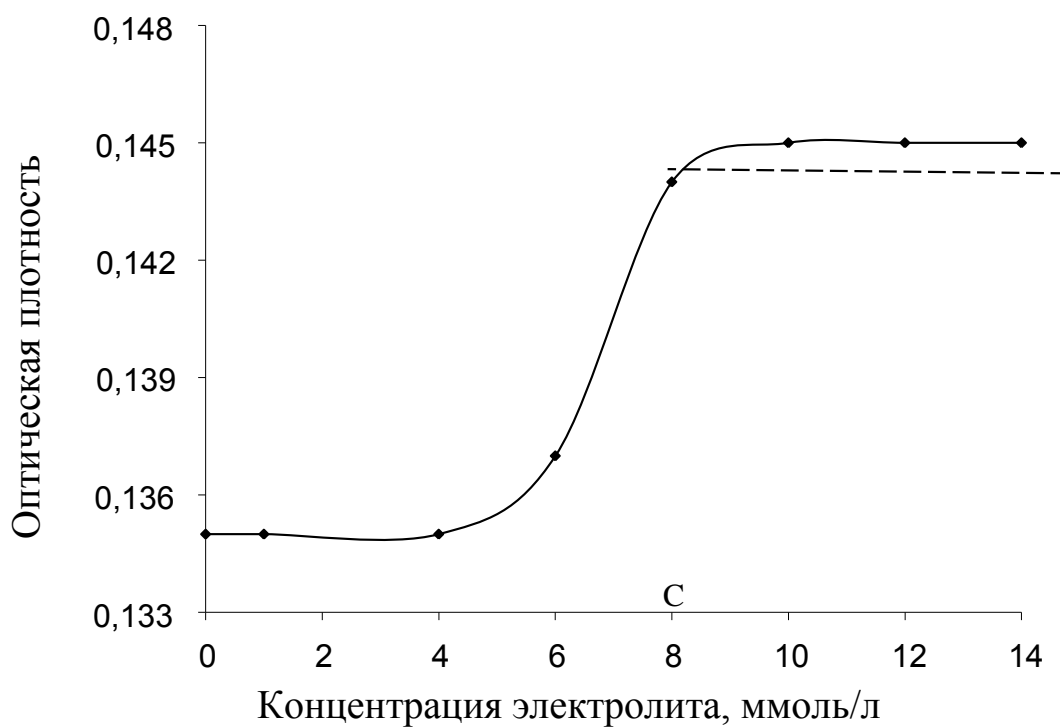


Рисунок 2.28. Зависимость оптической плотности гидрозоля от концентрации  $Na_2SO_4$ .

Основные коллоидно-химические характеристики гидрозоля, полученного совместным осаждением, представлены в таблице 11.

Таблица 2.11

Свойства гидрозоля, полученного совместным осаждением (соотношение прекурсоров 5:1)

Прекурсор	рН	С, % масс	$\zeta$ , мВ	Ск ( $NO_3^-$ ), ммоль/л	Ск, ( $SO_4^{2-}$ ) ммоль/л	$S_{уд}$ м <sup>2</sup> /г	РФА	R min, нм
$Al(NO_3)_3 + Zn(NO_3)_2$	4.2-	0.5-	30-	30	9	210	$AlOOH/ZnO$	42
	6.0	0.7	40					

### 3.5.2. Получение золя $\text{AlOOH-ZnO}$ смешением индивидуальных зольей бемита и оксида цинка

Другим возможным способом получения смешанных зольей бемит-оксид цинка является вариант смешения заранее полученных индивидуальных зольей бемита и оксида цинка, соответственно.

На основании исследований, описанных выше, золи были смешаны в соотношении 5:1, т.е. при пятикратном избытке гидрозоль алюминия. В результате была получена опалесцирующая система, устойчивая в течение длительного времени. Необходимо отметить, что исходные золи бемита и оксида цинка были получены гидролизом нитратов соответствующих металлов. Методика получения золя оксида цинка подробно описана в работе [99].

Однако дальнейшие исследования показали, что частицы оксида цинка практически полностью растворяются в золе бемита, о чем свидетельствуют результаты исследования пермеата смешанного золя. Концентрация ионов цинка в нем практически совпадает с концентрацией ионов в исходной соли (определено с помощью ион-селективного электрода). Полученный факт имеет достаточно простое объяснение. Области агрегативной устойчивости исходных зольей различаются весьма существенно – золь бемита устойчив в кислой области – при 3-4 рН; а золь оксида цинка – в практически нейтральной - 6,5-7 рН. При попадании в кислую среду – частицы оксида цинка практически полностью растворяются в золе бемита. Это косвенно подтверждает рисунок 2.29, на котором показана зависимость порога коагуляции смешанного золя в присутствии сульфата натрия в зависимости от рН. Кривые практически совпадают, что свидетельствует в пользу того, что это один и тот же золь бемита, а не смешанная система.

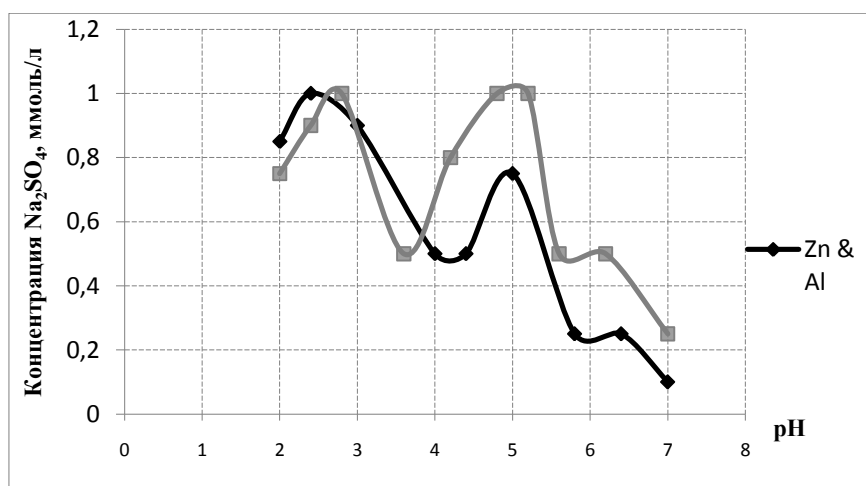


Рисунок 2.29. Зависимость порога коагуляции золей в присутствии сульфата натрия от pH дисперсионной среды.

Таким образом, получить смешанную систему простым смешением индивидуальных золей, полученных гидролизом солей, не удалось.

Однако полученные положительные результаты по получению устойчивых золей бемита из алкоксидов позволили предположить, что эти золи более устойчивы, чем золи, синтезированные из нитрата алюминия. Это связано с тем, что в золях, полученных из неорганических солей, обязательно присутствует электролит (как не прореагировавший, так и образующийся при пептизации). В золях, полученных из алкоксидов, электролита меньше, что дает возможность предположить тот факт, что изменив условия гидролиза, можно получить золь с более широкой областью агрегативной устойчивости. Данное предположение было проверено на гидрозоль, полученным из втор-бутоксида алюминия, как наиболее концентрированного и агрегативно устойчивого.

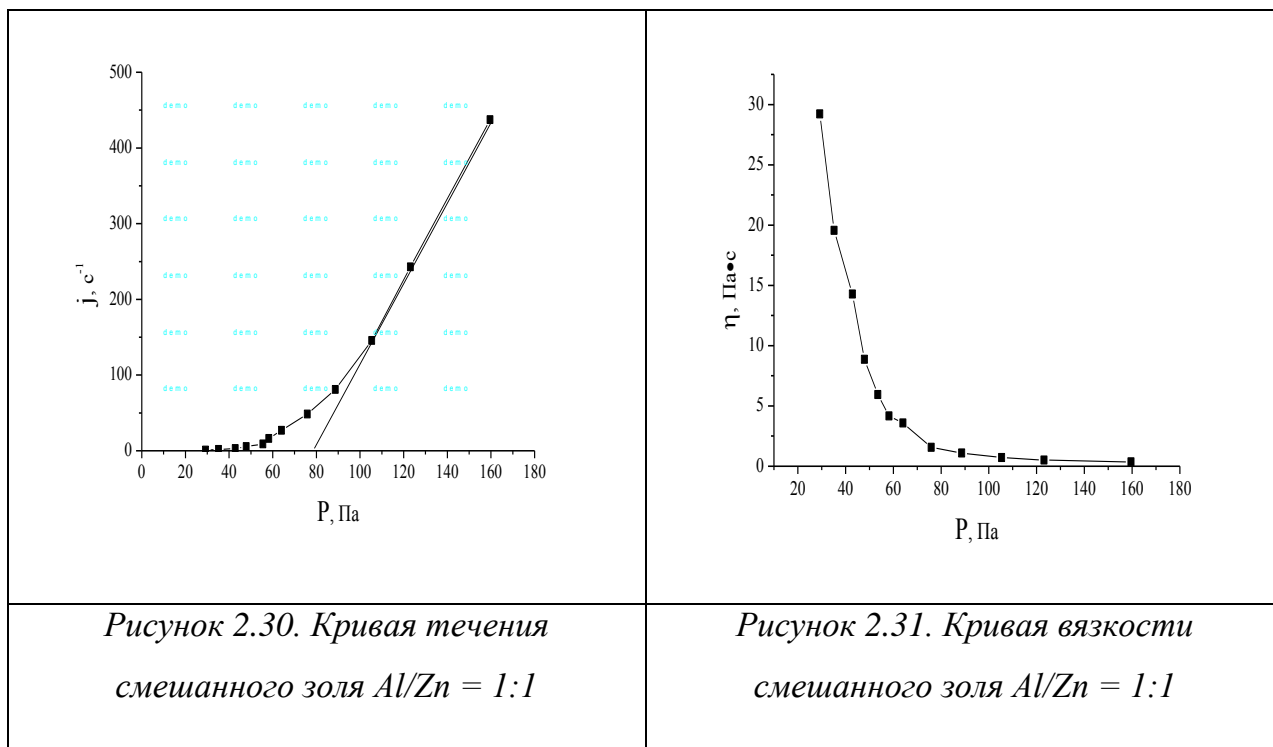
С этой целью гидролиз втор-бутоксида алюминия проводился в более мягких условиях, что дало возможность получить устойчивый золь с величиной pH = 5,5. Смешение данного золя с золью оксида цинка привело к положительным результатам (таблица 2.12).

Таблица 2.12.

*Результаты визуальных наблюдений смешанных золь Zn/Al*

Объемные соотношения Al:Zn	Оптическая плотность	Визуальные наблюдения	pH
0:1 (золь ZnO)	0,99	молочно-белый золь	6,8-7,2
1:0 (золь AlOOH)	0,35	опалесцирующий золь	5,5-5,8
4:1	0,28	почти прозрачная система	5,2
3:1	0,24	почти прозрачная система	5,2
2:1	0,24	почти прозрачная гелевая структура	5,5
1:1	0,26	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:2	0,39	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:3	0,47	молочно-белая гелевая структура	6,1
1:4	0,61	молочно-белая гелевая структура	6,2
1:5	0,80	молочно-белая гелевая структура	6,0
1:6	0,95	белая гелевая структура	6,0
1:7	0,99	белая гелевая структура с небольшим расслоением	6,0
1:8	1,05	белая гелевая структура с небольшим расслоением	6,0
1:9	0,67	белая гелевая структура с небольшим расслоением	6,5

Во-первых, при определенных соотношениях, полученная система обладала заметной мутностью, что свидетельствовало об отсутствии процессов растворения оксида цинка, а во-вторых, при определенных соотношениях обладала повышенной вязкостью. Высокие значения оптической плотности позволяют предполагать, что растворение оксида цинка в данных молочно-белых композициях не происходит. Положительным является и тот факт, что такие устойчивые системы существуют в достаточно широком интервале соотношений исходных зелей. Величина pH полученных композиций лежит в интервале 6,0-6,5. Интересно отметить, что при хранении гелевые структуры подвергаются структурообразованию с формированием высоковязкой системы с незначительным синерезисом. На рисунках 2.30-2.31 показаны кривая течения и кривая вязкости гелевой системы при соотношении зелей 1:1.



Как видно из рисунков, система является псевдопластичной с достаточно заметной вязкостью. Такие системы могут быть использованы при получении каких-либо покрытий и пленок.

### 3.6. Некоторые новые области применения исследованных гидрозолей



В данном разделе будут представлены новые возможности использования, как индивидуальных золей бемита, так и смешанных золей бемит-оксид цинка. В частности, было обнаружено, что такие золи проявляют антимикробную активность, что открывает широкие возможности для их дальнейшего применения.

#### 3.6.1. Микробиологические исследования гидрозолей

Для проведения микробиологических испытаний были выбраны следующие системы (номера систем указаны номерами на последующих рисунках):

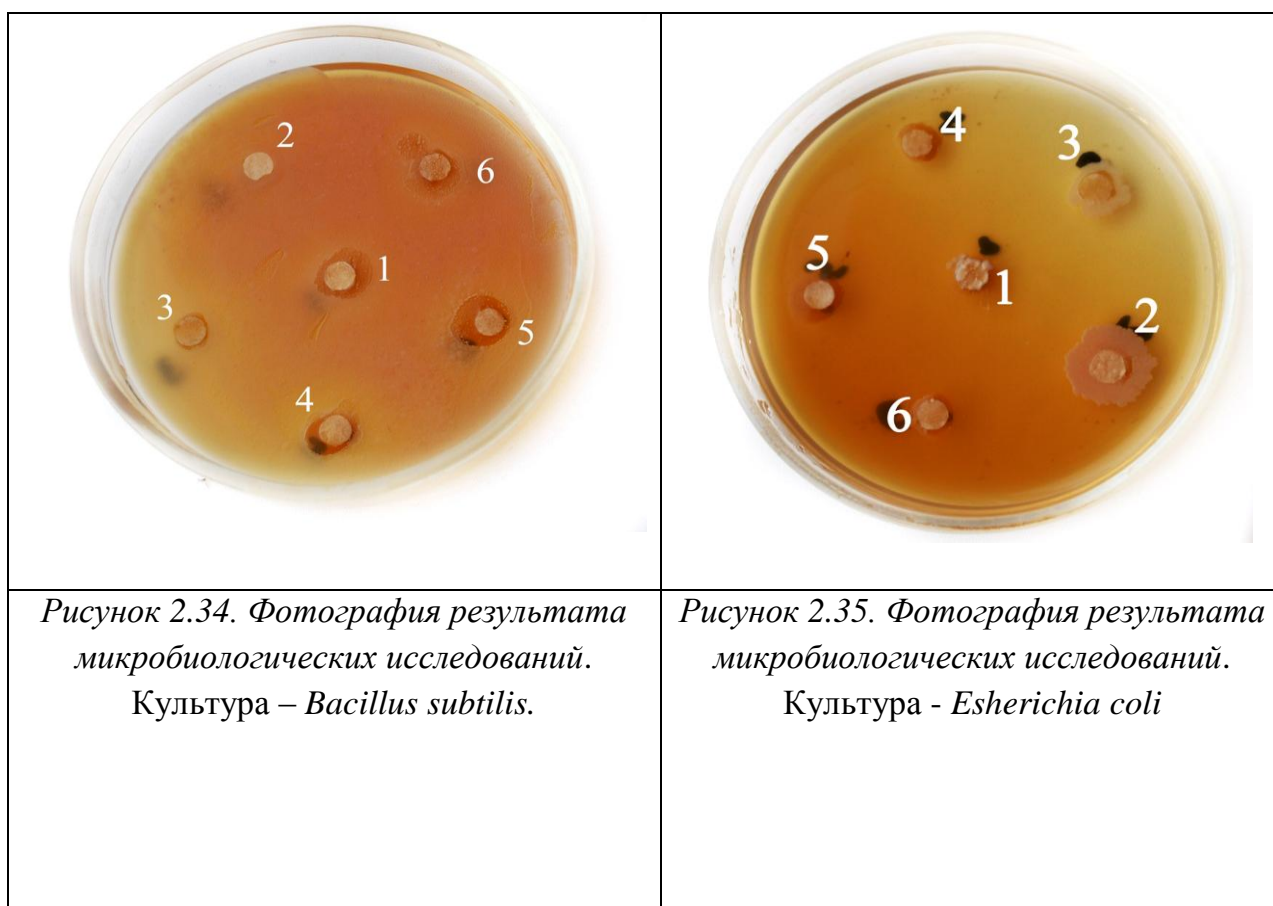
1. Гидрозоль Al/Zn, полученный методом совместного осаждения;
2. Гидрозоль оксида цинка;
3. Гидрозоль бемита, полученный синтезом из нитрата алюминия;
4. Гидрозоль бемита, полученный синтезом из втор-бутоксида алюминия;
5. Гидрозоль бемита, полученный синтезом из изопропоксида;
6. Гидрозоль Al/Zn, полученный смешением системы 2 и 3. Соотношение 1:1.

Исследования проводились на четырех культурах [103]. Результаты представлены на рисунках 2.32-2.35.

	
<p>Рисунок 2.32. Фотография результата микробиологических исследований. Культура – <i>Candida albicans</i>.</p>	<p>Рисунок 2.33. Фотография результата микробиологических исследований. Культура – <i>Pseudomonas aeruginosa</i>.</p>



Как видно из фотографий и таблицы, исследуемые системы проявляют неплохую антимикробную активность в отношении *B.subtillis* (Г+ бактерия), в меньшей степени по отношению к дрожжевой культуре *C.albicans* и бактерии *P.aeruginosa* (Г- бактерия). Следует отметить, что системы 3-6 имеют большую активность в отношении этих культур, так как их рН (от 3 до 4) не является благоприятным для данных микроорганизмов. В отношении *E.coli* ни одна из систем не проявила антимикробной активности.



Таким образом, на основе данных зольей можно создавать косметические и фармацевтические композиции, обладающие противомикробными свойствами.

Помимо косметического направления, была оценена возможность использовать данные золи в качестве антибактериальной добавки к строительным блокам. При этом предполагалось, что, во-первых, может быть предотвращено разрастание плесени на стенах, обработанных зольем, а, во-вторых, добавка зольей позволит повысить прочность бетонных блоков.

Таблица 2.13.

## Результаты микробиологических исследований

№	Система	Размер «чистого» пятна <sup>1</sup> , мм			
		<i>C.albicans</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>B.subtillis</i>	<i>E.coli</i>
1	Гидрозоль Al/Zn, полученный методом совместного осаждения	7	-	10	-
2	Гидрозоль оксида цинка	-	-	10	-
3	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из нитрата алюминия	9	5	8	-
4	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из VBA	12	5	9	-
5	Гидрозоль бемита, полученный синтезом из изопропоксида	12	7	11	-
6	Гидрозоль Al/Zn, полученный смешением системы 2 и 3	10	5	10	-

### 3.6.2. Влияние золя бемита и смешанных систем на прочностные характеристики строительных материалов

Одна из ключевых характеристик строительных материалов является способность к релаксации внутренних напряжений, которые могут возникать вследствие воздействия изнутри и снаружи. Основная причина разрушения строительных материалов – это коррозия. В условиях повышенной влажности и увеличивающегося количества переходов через ноль, возникла потребность в изучении свойств строительных материалов, обладающих повышенной прочностью и антимикробным действием. Особенно актуальны эти характеристики при возведении высотных зданий, с подземным многоуровневым паркингом, при устройстве стилобата, например.

---

<sup>1</sup> Область вокруг исследуемого образца, в которой отсутствуют микроорганизмы.

Для снижения коррозии активно применяется способ увеличения плотности строительных материалов и, как следствие, увеличение прочности на сжатие. Одним из способов повышения прочности является добавление определенных компонентов в раствор цемента. Гидрозоля кислородсодержащих соединений алюминия и цинка был использован в качестве такой модифицирующей добавки. Результаты испытаний образцов (балочек) без добавки (эталонный образец) и с добавкой гидрозоля представлены в таблицах 2.14 и 2.15, соответственно. Определение прочностных характеристик проводили согласно [104]

Таблица 2.14.

*Значение прочности на сжатие эталонных образцов цемента.*

№ образца	Возраст в днях	Условия твердения	Масса, г	Прочность, МПа		Средняя $R_{сж}$ , МПа
1	2	н/у <sup>2</sup>	564	19,5	16,1	18,9
2	2	н/у	566	18,4	18,6	
3	2	н/у	566	17,4	19,2	

Таблица 2.15.

*Значение прочности на сжатие образцов цемента, модифицированных гидрозолям.*

№ образца	Возраст в днях	Условия твердения	Масса, г	Прочность, МПа		Средняя $R_{сж}$ , МПа
1	2	н/у	578	22,2	21,6	23,2
2	2	н/у	578	22,6	22,8	
3	2	н/у	580	23,9	23,7	

Как видно из таблиц 2.14 и 2.15, при добавлении гидрозоля в раствор цемента прочность образцов увеличивается на 23 %. Также были проведены испытания на

<sup>2</sup> н/у - нормальные условия

противомикробную активность в одной из подземных галерей, расположенной на уровне минус 5 метров (рисунки 2.36, 2.37). Данная галерея не отапливается, и используется для приема и перемещения инертных материалов. При реконструкции этой галереи и был использован бетон, с применением в качестве добавки модифицированным гидрозолем. В течение 2 лет с момента эксплуатации, наличие плесени и грибка отмечено не было.



*Рисунок 2.36. Образец без введения гидрозолей бемита.*



*Рисунок 2.37. Образец с использованием гидрозолей бемита.*

Следовательно, изучаемая система является добавкой, улучшающей эксплуатационные свойства строительных материалов, в частности материалов, на основе цементного вяжущего. Влияние в других системах требует дополнительных исследований.



*Информационное письмо.*

В настоящее время проводятся испытания эффективности образцов бемита и смешанных систем бемит-оксид цинка на предприятиях ОАО «Комбинат «Мосинжбетон» в качестве добавки при изготовлении бетонной смеси. Получены результаты, доказывающие увеличение прочностных характеристик, снижение водоцементного отношения. На образцах контрольных образцов кубов, с использованием золя бемита в качестве добавки, не были обнаружены признаки образования грибков и плесени.

Директор по развитию  
ОАО «Комбинат «Мосинжбетон»



/ Стржалковская Н.В. /

*Рис. 2.38. Информационное письмо о проведении испытаний.*

Таким образом, полученные в работе результаты, могут быть полезными при разработке различных композиций на основе гидрозолей бемита и смешанных золей бемит-оксид цинка.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд гидрозолей бемита из органических и неорганических прекурсоров. Установлено, что наиболее агрегативно устойчивые и концентрированные (до 8% масс.) гидрозолы бемита могут быть получены гидролизом втор-бутоксид алюминия.

2. Синтезированы смешанные гидрозолы бемит-оксид цинка. Показано, что при соотношении  $Al:Zn = 1:5$  методом совместного осаждения могут быть получены агрегативно устойчивые золи с концентрацией до 1% масс.

3. Определены фазовый состав, размер и форма частиц всех синтезированных золей. Показано, что независимо от способа синтеза частицы всех золей представляют собой частицы бемита; в случае смешанных золей - дисперсная фаза представлена бемитом и оксидом цинка.

4. Определены области агрегативной устойчивости золей и показано, что все исследуемые золи устойчивы в слабокислой среде. Наиболее широкая область агрегативной устойчивости наблюдается у гидрозоля бемита, синтезированного из втор-бутоксид алюминия ( $pH = 3,6-4,7$ ). Электрофоретическими исследованиями установлено, что частицы золей заряжены положительно, а величина  $\zeta$ -потенциала не превышает 45 мВ. Обнаружено, что в присутствии нитрата и сульфата натрия золи коагулируют по концентрационному и нейтрализационному механизмам, соответственно.

5. На основании синтезированных золей получена базовая композиция, обладающая высокими прочностными и антибактериальными свойствами.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.Л. Глинка «Общая химия: учебное пособие для вузов» 20-е изд., испр./ Под ред. Рабиновича В.А. Л.: Химия, 1979. – 720 с., ил.
2. ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный. Технические условия // ИПК Издательство стандартов, 2004, 10 с.
3. А.Г. Бетехтин «Курс минералогии: учебное пособие». М.: КДУ, 2007. – 720 с.
4. Ю.А. Фадин, О.Ф. Кириенко, В.М. Крымов, С.П. Никаноров Трибологические свойства монокристаллов оксида алюминия, полученных методом Степанова // Известия РАН. Серия физическая, 2009, Том 73, №10, с. 1466 – 1469.
5. Г.Д. Чукин «Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций». М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
6. В.П. Чалый «Гидроокиси металлов. (Закономерности образования, состав, структура и свойства)». Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.
7. J. Garcia-Guinea, J. Rubio, V. Correcher, F.-J. Valle-Fuentes Luminescence of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$  natural mixtures // Radiation Measurements 33 (2001) 653-658.
8. B. Winkler, M. Nytha, C. Pickard, V. Milman, M. Warren, M. Segall Theoretical investigation of bonding in diasporite // Eur. J. Mineral, 2001, 13, 343-349.
9. В.В. Вольхин, Д.А. Казаков, Г.В. Леонтьева, А.Л. Жарныльская Определение условий гидролиза  $\text{ZrOCl}_2$  при получении прекурсора материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  методом золь-гель синтеза // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология неорганических веществ и материалов, 2010, с. 15 – 21.
10. H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge Comparison of the Raman spectra of Bayerite, Boehmite, Diasporite and Gibbsite // Journal of Raman spectroscopy, 2001, 32(9), 745 – 750.
11. В.В. Дроботенко, С.С. Балабанов, Т.И. Сторожева Влияние лигандного окружения на физико-химические свойства смесей алкоксидов алюминия // Неорганические материалы, 2010, том 46, № 3, с. 345 – 348.

12. Р. Пенкось Алкоголяты алюминия // Успехи химии, 1968, том 37, №4, с. 647 – 676.
13. А.К. Шумейко Патент на изобретение «Способ получения алкоголятов алюминия». Заявлено 19 февраля 1945 года в Наркомпищепром за № 4171 (336654). Опубликовано 31 декабря 1945 года. Калуга: Типография Госпланиздата им. Воровского, 1947.
14. И.В. Колесник Мезопористые материалы на основе диоксида титана: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук: 02.00.21, 02.00.01, Москва, 2010, 155 с.
15. Ю.С. Матвеев, Н.А. Катаева, А.В. Кучин Хиральные терпеновые алкоголяты алюминия (ментилат и борниллаты) // Химия растительного сырья, 1999. №1, с. 13 – 26 .
16. D. Shelley, D. Smale, A. J. Tulloch Boehmite in syenite from New Zealand// Mineralogical Magazine 41, 1977, pp. 398-400.
17. К.И. Шефер, С.В. Черепанова, Э.М. Мороз, Е.Ю. Герасимов, С.В. Цыбуля Особенности реальной структуры псевдобемитов: нарушения структуры и упаковки слоёв, связанные с кристаллизационной водой // Журнал структурной химии, 2010, том № 51, №1, с. 137 – 147.
18. К.И. Шефер, Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля, Э.М. Мороз, Е.Ю. Герасимов Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом // Журнал структурной химии. 2010, том № 51, №2, с. 337 – 341.
19. R. Tettenhorst, D. A. Hoffman Crystal chemistry of boehmite // Clays and Clay Minerals, 1980, vol. 28. No.5, pp. 373 – 380.
20. Г.П. Панасюк, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец Превращение гидраргиллит → бемит // Неорганические материалы, 2010, том № 46, №7, с. 831 – 837.
21. А.В. Берш, Ю.Л. Иванов, Ю.А. Мазалов, С.И. Корманова, А.В. Лисицын Патент на изобретение «Способ получения бемита и водорода» // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (Заявка 2007146570/15, 18.12.2007// Описание изобретения к патенту. Опубликовано 10.08.2009.



22. F. Habashi Bayer's process for alumina production: Historical perspective // Bull. Hist. Chem. 17/18 (1995), 15 – 19.
23. Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Г.Л. Лобанова Получение нановолокон оксигидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия // Перспективные материалы, 2008, №4, с. 74 – 80.
24. Xiao-Mao Wang, xiao-Yan Li, Kaimin Shin Spontaneous formation of nano-fibrillar boehmite and the enhancement effect of polyethylene glycol // Journal of American Ceramic Society, 2001, vol. 94, No. 12, pp. 4435 – 4443.
25. С.А. Кириллова, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, А.А. Красилин, А.Н. Бугров, К.Г. Гареев, И.Е. Грачева, В.И. Альмяшев Морфология и размерные параметры нанокристаллов бемита, полученных в гидротермальных условиях // Наноститемы: физика, химия, математика, 2012, 3(4), с. 101 – 113.
26. Hongwei Hou, Yi Xie, Qing Yang, Qixun Guo, Chenrong Tan Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH nanotubes and nanorods // Nanotechnologie 16 (2005), 741 – 745.
27. N.K. Chaudhury, R. Gupta, S. Gulia Sol-gel technologie for sensor applications // Defense Science Journal, vol. 57, No. 3, May 2007, pp. 241 – 253.
28. Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
29. F. Šveglund, B. Orel, M. Hutchins Structural and electrochromic properties of Co-oxide and Co/Al/Si-oxide films prepared by the sol-gel dip coating technique // Journal of Sol-Gel Science and Technology 8,765-769 (1997).
30. А.В. Лукашин, А.А. Елисеев Химические методы синтеза наночастиц (методические материалы) // Государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, 2007, 41 с.
31. H. M. Wyss, S. Romer, F. Scheffold, P. Schurtenberger, L.J. Gauckler Diffusing-wave spectroscopy of concentrated alumina suspensions during gelation // Journal of Colloid and Interface Science 240, 89-97 (2001).
32. P.D.I. Fletcher, Parrot D // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988, V.84. № 4. P.1131.

33. О.Б. Павлова-Верёвкина, В.Ф. Каргин, Ю.В. Рогинская // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55. – №3. – с. 127-132.
34. О.Б. Павлова-Верёвкина, Ю.В. Рогинская // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55. – №3. – с. 133-136.
35. О.Б. Павлова-Верёвкина Е.Д. Политова, В.В. Назаров // Синтез высокодисперсного золя бемита гидролизом метилцеллозольвата алюминия. Коллоидн. журнал. 2000. Т. 62. № 4. С. 515-518.
36. K. Martinek, A.V. Levashov, N.L. Klyachko et al. // Eur. J. Biochem. 1986, V. 155 №3. P. 453.
37. Б.Н. Дудкин, С.А. Макаров, Д.Г. Мельничук, Е.И. Истомина, Коллоидно-химические характеристики золь оксида алюминия. Влияние природы прекурсора и условий синтеза // электронный журнал «Исследовано в России». – 2003. – с. 2419-2423.
38. Р.Х. Фатхутдинов, И.П. Карасева, Э.Н. Пухачева Нанодисперсные гидрозоли оксидов кремния и алюминия // Республика Татарстан. 2009. – №2. – т. 54. –С. 48-50.
39. Xia Changrong, Wu Feng, Meng Zhaoling, Li Fanqing, Peng Dingkun, Meng Guangyao Boehmit sol properties and preparation of two-layer alumina membrane by a sol-gel process // Journal of Membrane Science 116 (1996) , 9 – 16.
40. С.Л. Гершкохен, И.В. Чаплина // Журнал общей химии. – Т. 54. – вып. 12. – С. 2714-2720.
41. В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // Коллоидный журнал. – 1998. – Т.60. – №3. – С. 395-400.
42. В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.61. – №1. – С. 91-94.
43. M.L. Huggins // J.Amer. Chem. Soc. 1942. V.64. P. 2716.
44. M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya, D. Ganguli Hollow alumina microspheres from boehmite sols // Journal of Materials Science 33 (1998) 4937 – 4942.
45. М.А. Литинский, А.А. Куранов, А.В. Мальков, А.В. Афонин Патент РФ № 2424825 на изобретение «Гелеобразное покрытие из эластичного пенополиуретана для закрытия ран различной этиологии». Опубликовано 27.07.2011 Бюл. №21.

46. В.Н. Лисецкий, Л. Н. Меркшева, Т.А. Лисецкая Патент РФ № 2333002 на изобретение «Кровоостанавливающий препарат». Опубликовано 10.09.2008.
47. Р.Ж. Люссьер, М. Д. Уоллэйс Патент РФ № 2259232 на изобретение «Полученные из тригидрата оксида алюминия композиты алюминия с большим объемом пор и большой площадью поверхности, способы их получения и применения». Опубликовано 27.08.2005.
48. Li Zhang, Xiuling Jiao, Dairong Chen, Mingxia Jiao  $\gamma$ -AlOOH nanomaterials with regular shapes: hydrothermal fabrication and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorption // European Journal of Inorganic Chemistry 2011, 5258 – 5264.
49. Л.Ю. Репейкова, И.Е. Стась Исследование влияния электромагнитного поля на оптические свойства и устойчивость золя гидроксида алюминия // Журнал «Известия Алтайского Государственного Университета» Выпуск № 3-1/2011 (текст по специальности «Химия»), с. 137-141.
50. Jing-Shun Huang, Ching-Fuh Lin Influences of ZnO sol-gel thin films characteristics on ZnO nanowire arrays prepared at low temperature using all solution-based processing // Journal of Applied Physics 103, 014304 (2008)
51. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method // Journal of optoelectronics and advanced materials Vol. 10, No. 10, October 2008, p. 2578 – 2583.
52. Y.L. Alilov A comprehensive review of ZnO materials and devices / Y.I. Alivov, Ü. Özgür, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç // J. Appl. Phys. - 2005. -V. 98. - p.041301 - 041301-103.
53. Liangyuan, C. Synthesis of 1-dimensional ZnO and its sensing property for CO / C. Liangyuan, L.Zhiyong, B. Shouli, Z. Kewei, Li Dianqing, C. Aifan, C.C. Liu // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V.143. –p.620–628.
54. S.S. Nath, Acetone sensing property of ZnO quantum dots embedded on PVP // S.S. Nath, M. Choudhury, D. Chakdar, G. Gope, R.K. Nath // Sensors and Actuators B: Chemicals. – 2010. V. 148. – p.353–357.
55. A. Forleo, Synthesis and gas sensing properties of ZnO quantum dots / A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, P. Siciliano, P. Lommens, Z. Hens // Sensors and Actuators B:Chemicals. – 2010. – V.146. – p.111–115.

56. N.F. Hamedania, Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH<sub>4</sub> and ethanol / N. F. Hamedani, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi // *Sensors and Actuators B: Chemicals*. – 2011. –V.156. – p.737– 742.
57. B. Geng, Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors / B. Geng, J. Liu, C. Wang // *Sensors and Actuators B:Chemicals*. -2010. –V.150. – p.742–748.
58. C. Xia Synthesis and characterization of waxberry-like microstructures ZnO for biosensors / C. Xia, N. Wang, L. Lidong, G. Lin / *Sensors and Actuators B: Chemicals*. – 2008. – V.129. – p. 268–273.
59. А.А. Кузовкова Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида цинка» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2013, 136 с.
60. А.И. Гаврилов, А.Н. Баранов, Б.Р. Чурагулов, Б.П. Михайлов Получение гидротермальным методом массивов ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка, допированного алюминием и сурьмой // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2012, 3 (2), с. 90 – 99.
61. A. Aimable, T. Strachowski. E. Wolska, W. Lojkowski, P. Bowen Comparison of two innovative systems for ZnO and Al-doped ZnO nanoparticle synthesis // *Processing and Application of Ceramic 4* [3] (2010), 107-110.
62. K. Chen, T. Fang, F. Hung, L. Ji, S. Chang, S. Young, Y. Hsiao // *The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles* // *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5791-5795.
63. М.Н. Данчевская, С.Н. Торбин, Г.П. Муравьева, А.М. Большаков Каталитические свойства легированного алюмината цинка // *Вестник Московского Университета, сер. 2. Химия*. 2002. Т. 43 №5, с. 288 – 290.
64. А.В. Стенников Бакалаврская работа «Микрокристаллизация ганита в стеклообразующих средах» МГУ им. М.Ю. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, 2013, 65 с.
65. D. R. Soares, H. Beurlen, A. C.M. Ferreira, M. R.R. Da-Silva Chemical composition of gahnite and degree of pegmatic fractionation in the Borborema Pegmatic

Province, northeastern Brazil // *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* (2007) 79(3): 395-404.

66. A.P. Nayak, A. M. Katzenmeyer, Y. Gosho, B. Tekin, M.S. Islam Sonochemical Approach for Rapid Growth of Zinc Oxide Nanowalls // *Appl. Phys. A* (2012) 107(3): 661-667.

67. R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam Physical properties evaluation of annealed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> alloy thin films // *Digest Journal of nanomaterials and biostructures* Vol. 7, No. 3, July – September 2012, p. 1315 – 1325.

68. Yanzi Guo, Rainer Weiss, Matthias Epple EXAFS study of porous ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with the sol-gel method // *Institute of Inorganic Chemistry, University of Duisburg-Essen, D-45177 Essen, Germany*, p. 527 – 528.

69. Jyh-Ming Ting, Chia-Kang Lin Characteristics of transparent conducting nano-scaled thin films based on ZnO // *Journal of American Ceramic Society*, 2006, 89 (12), 3676 – 3680.

70. H. Kim, M. Gilmore, J.S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G.P. Kushto, R. Schlaf, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices // *Applied physics letters*, vol. 76, No. 3, 17 January 2000, 259 – 261.

71. Vincoli J. W. Aluminium nitrate // *Risk Management for Hazardous Chemicals*. — CRC Press, 1997. — T. 1. — 3136 p.

72. Downs A.J. Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium. — First edition. — London: Chapman & Hall, 1993. — 526 p.

73. Patnaik P. Handbook of inorganic chemical. — McGraw-Hill, 2003. — P. 9.

74. CRC Handbook of Chemistry and Physics. - 90ed. - CRC Press, 2010. - С. 5-27.

75. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Глава 3. Физические свойства // *Константы неорганических веществ: справочник* / Под редакцией проф. Р.А.Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп.. — М.: «Дрофа», 2006. — С.376.

76. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. — М.: «Высший химический колледж РАН», 1997. — С. 66.

77. Perry D.L. , Phillips S.L. Handbook of Inorganic Compounds. — CRC Press, 1995. — P. 9.
78. Ивлева Ю.В. Высокодисперсные порошки форстерита, полученные по алкоксотехнологии. 2007 г.
79. Меротра Рам Ч. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 729–736.
80. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов; под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
81. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. - М.: «Химия», 1986. – 215 с.
82. Пенкось Р. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 4. С. 647–676.
83. В.В. Дроботенко, С.С. Балабанов, Т.И. Сторожева. Получение гомо-и гетерометаллических биядерных комплексов как прекурсоров для создания оксидных материалов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2007, № 6, с. 72–76.
84. Назаров В.В., Сизов Н.Е., Доу Шеен Юань, Фролов Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. С. 939–941.
85. Пат. РФ 2118402, МКИ 6С23С20/08, с03с17/25. Способ получения металлооксидных покрытий (его варианты) / Дроботенко В.В. (Россия). – опубл. 27.08.1998. Бюл. № 24 Пат. РФ 2118402, МКИ 6С23С20/08, с03с17/25. Способ получения металлооксидных покрытий (его варианты) / Дроботенко В.В. (Россия). – опубл. 27.08.1998. Бюл. № 24.
86. E. Yoldas A Transparent Porous Alumina // Bullent, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54(3), P. 289-90, 1975.
87. Yoldas B. E. , Almnina Sol preparation from Alhoxides // *Ceramic Bull*, V. 54, № 3 (1975), P. 289-290.
88. Пат. Германии DE 2507532, DT 25 07 532 A1 кл. А 61 К 7–38 / Brenner W., Erlemann G., Horst P. // 8.01.1976.
89. Скороход В.В., Рагуля А.В. Состояние исследований наноструктурных материалов в ИПМ НАН Украины // Наноструктурные материалы IV

Международная научная конференция Россия-Беларусь-Украина, Минск 2014. с. 18-23

90. Дудкин Б.Н., Макаров С.А., Мельничук Д.Г., Истомина Е.И. Коллоидно-химические характеристики золь-гелей оксида алюминия. Влияние природы прекурсора и условий синтеза // <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/206.pdf>

Электронный журнал «Исследовано в России», С.2419-2427

91. Бочкарёв В.Н., Белоконов А.И., Хромых Н.Н. Ме-таллоорганические компоненты катализаторов. М., 1986. С. 134–146.

92. Турова Н.Я., Козунов Н.И., Яновский А.И., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Тарнопольский Б.Л., Новосёлова А.В. // Координационная химия. 1978. Т. 4. Вып. 10. С. 1517–1525.

93. Павлова-Веревкина О. Б., Каргин В. Ф., Рогинская Ю. В. Получение и свойства стабильных золь-гелей гидроксида алюминия. Морфология высокодисперсного гидроксида алюминия (псевдобемита) // Коллоидный журнал. 1993. - Т.55. - №3. - С.127-132.

94. Назаров В. В., Валесян Е. К., Медведкова Н. Г. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита. // Коллоидный журнал. 1998. - Т.60. - №3. - С.395 - 400.

95. Голикова Е.В., Иогансон О.М., Федорова Т.Г. и др. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH) // Поверхность. 1995. - №9. -С.78 - 79.

96. Дудкин Б.Н., Макаров С.А., Мельничук Д.Г., Истомина Е.И. Коллоидно-химические характеристики золь-гелей оксида алюминия. Влияние природы прекурсора и условий синтеза // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2003. – 206. – С. 2419.

97. Сударикова, Екатерина Юрьевна. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия : автореферат дис. ... кандидата химических наук : 05.17.01 / Сударикова Екатерина Юрьевна; [Место защиты: Гос. науч.-исслед. ин-т хим. реактивов и особо чистых хим. веществ] - Москва, 2009 - Количество страниц: 22 с. Москва, 2009 с.

98. Кузовкова А.А., Назаров В.В., Сигал К.Ю и др. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра // Нанотехнологии и охрана здоровья, 2012, Т.4. - №2 (11), с. 40-47.

99. Кузовкова А.А., Махова Н.И., Ильюшенко Е.В., Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке рецептур косметических эмульсий // Научные ведомости Белгородс-кого Госуд. Ун-та. – 2013.-№3 (146), Вып.22, С.146-150.

100. Быкова Н.И., Зуев С.А., Чернобережский Ю.М., Янклович А.И. Влияние состояния ионов алюминия на их коагулирующую способность. // Коллоидный журнал. 1989. - Т.51. - №5. - С.972 - 977.

101. Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2009. №1. С 5-14.

102. О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Н.А. Макаревич, Т.А. Бойцова. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамины // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2009. №1. С. 29–36.

103. Практикум по микробиологии // под ред. А.И. Нетрусова. М. – Академия, 2005. с. 327.

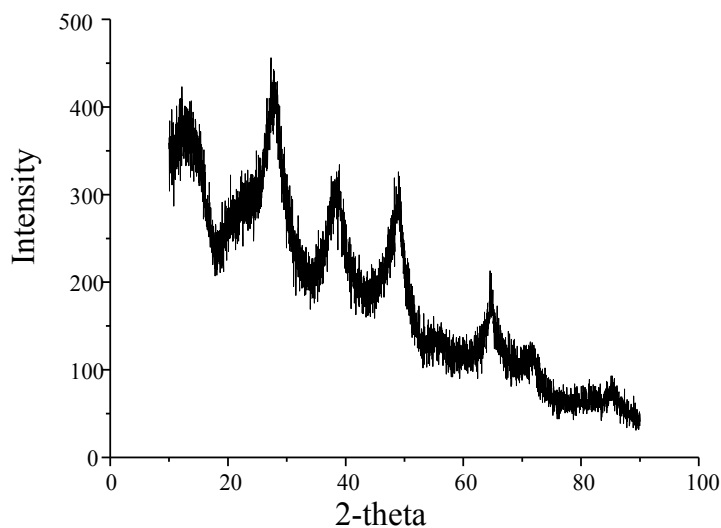
104. ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка.» п.п.8.Определение прочности.



## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

### Рентгенограммы порошков, полученных из высушенных золь бемита (синтез из различных прекурсоров).

Образец №1 (синтез из изопророксида алюминия)



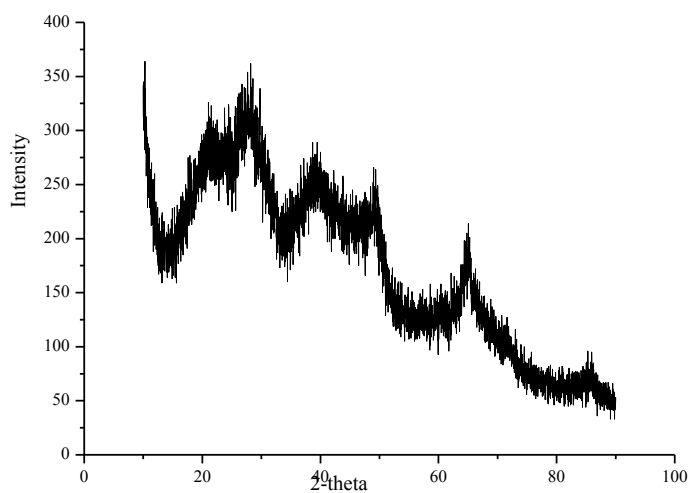
#### A BOEHMITE

Formula	AlO(OH)
Pdf Number	21-1307

#### List of Peaks

<i>2- Theta</i>	<i>Intensit y</i>	<i>Confiden ce</i>	<i>Match es</i>
14.1	91	90%	A
27.8	100	65%	A
38.6	63	88%	A
49.1	72	65%	A
55.4	33	57%	A
64.8	49	63%	A
71.5	29	65%	A
85.3	19	57%	A

Образец №2 (синтез из вторбутоксида алюминия)



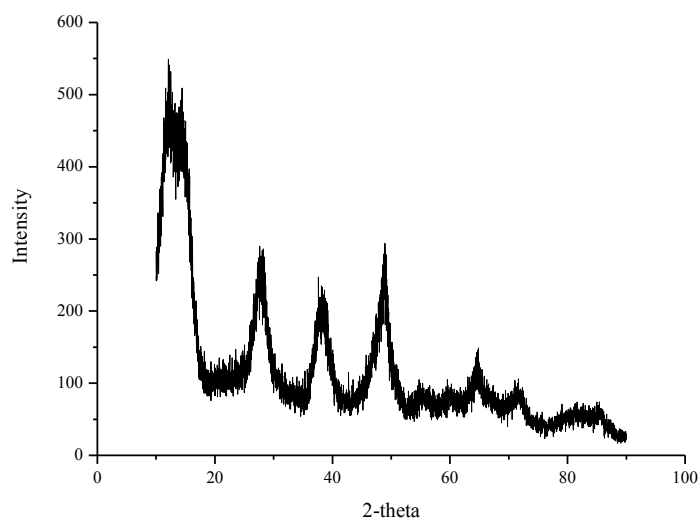
**A BOEHMITE**

Formula	AlO(OH)
Pdf Number	21-1307

**List of Peaks**

<i>2- Theta</i>	<i>Intensit y</i>	<i>Confiden ce</i>	<i>Match es</i>
27.6	100	88%	A
39.4	45	78%	A
49.2	55	73%	A
65.0	28	59%	A
85.3	12	25%	A

Образец №3 ( синтез из нитрата алюминия)



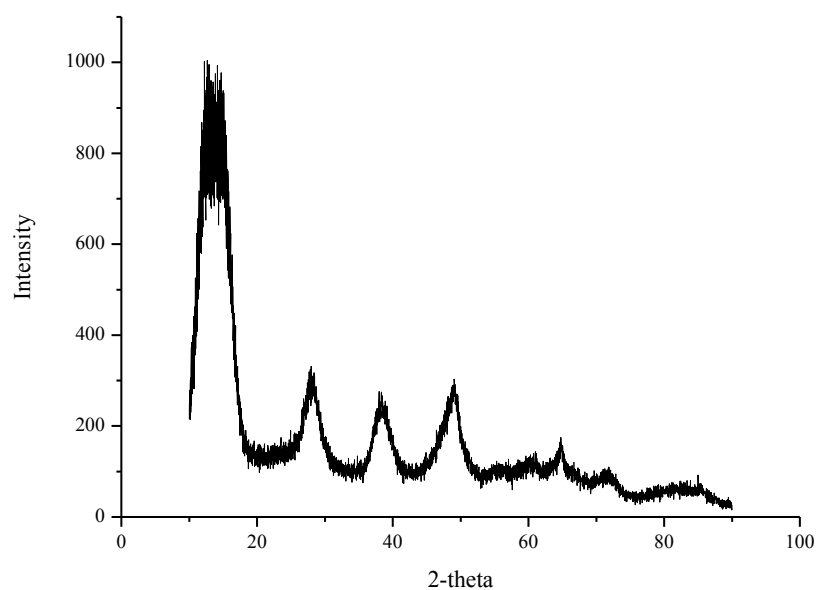
**A BOEHMITE**

Formula	AlO(OH)
Pdf Number	21-1307

**List of Peaks**

<i>2- Theta</i>	<i>Intensit y</i>	<i>Confiden ce</i>	<i>Match es</i>
14.4	100	100%	A
28.0	57	88%	A
38.8	45	82%	A
48.9	55	65%	A
54.8	18	78%	A
59.9	18	66%	A
64.6	28	68%	A
71.5	18	89%	A
81.5	12	66%	A
84.7	12	66%	A

Образец №4 (синтез из изоамилата алюминия)



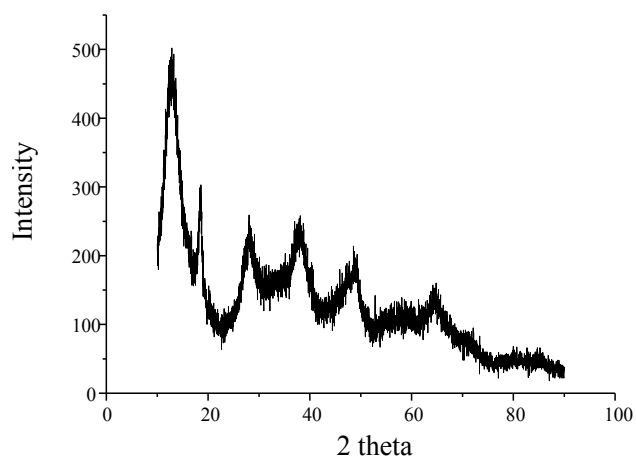
**A BOEHMITE**

Formula	AlO(OH)
Pdf Number	21-1307

**List of Peaks**

<i>2- Theta</i>	<i>Intensit y</i>	<i>Confiden ce</i>	<i>Match es</i>
14.6	100	100%	A
27.9	34	88%	A
37.9	26	82%	A
49.1	30	100%	A
60.1	13	58%	A
64.8	16	100%	A
71.4	11	69%	A
83.4	7	100%	A

Образец № 5 (смешанный гидрозоль, соотношение 5:1)



**A BOEHMITE**

Formula	AlO(OH)
Pdf Number	21-1307

**B ZINK OXIDE**

Formula	ZnO
Pdf Number	05-0664

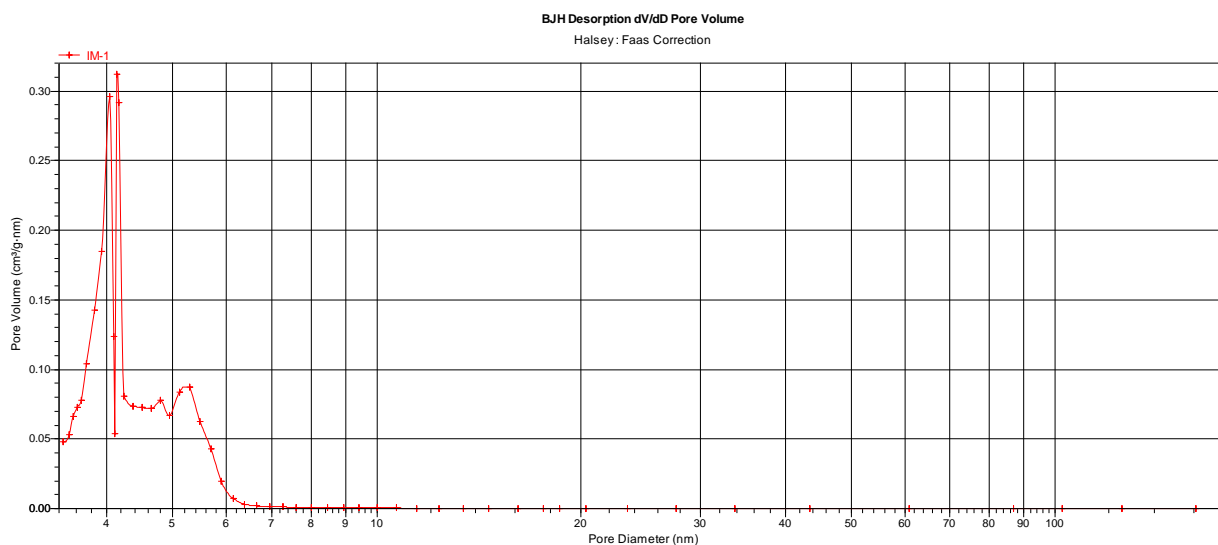
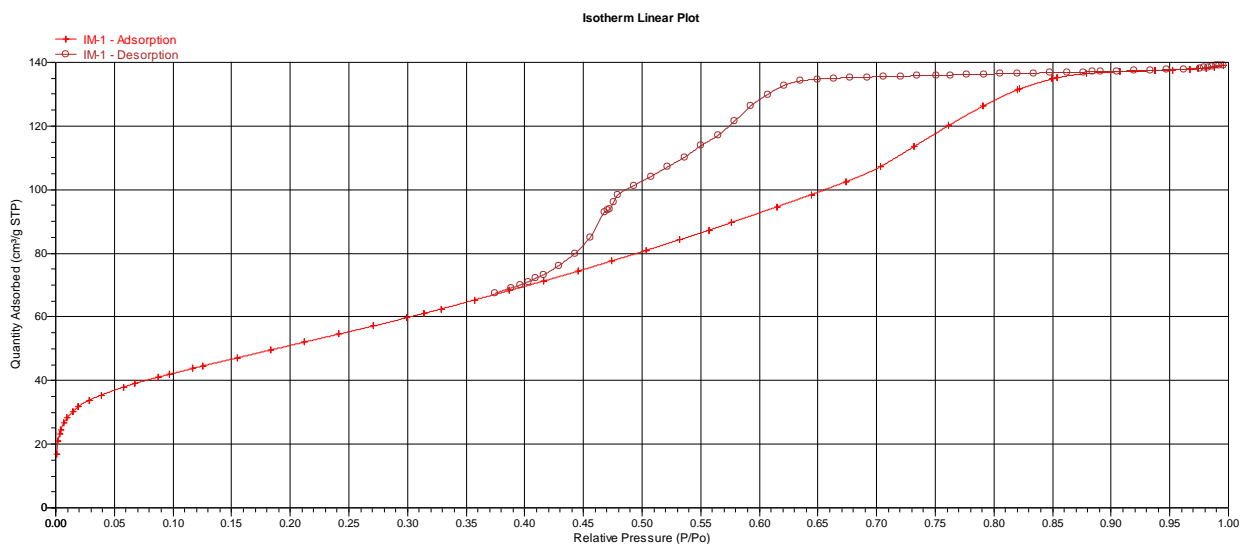
**List of Peaks**

<i>2-Theta</i>	<i>Intensity</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
14.6	100	100%	A
27.9	34	84%	A
31,4	30	30%	B
36,2	30	30%	B
37.9	26	82%	A
49.1	30	100%, 30%	A,B
56,5	30	30%	B
60.1	13	68%, 30%	A,B
64.8	16	100%, 30%	A,B
71.4	11	100%	A
83.4	7	100%	A

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

### Определение удельной поверхности порошков, полученных из различных золь.

Образец ИМ-1 (бемит, синтезированный из втор-бутоксида алюминия)



BET Surface Area: 188.1421 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 199.2685 m<sup>2</sup>/g

Single point adsorption total pore volume of pores

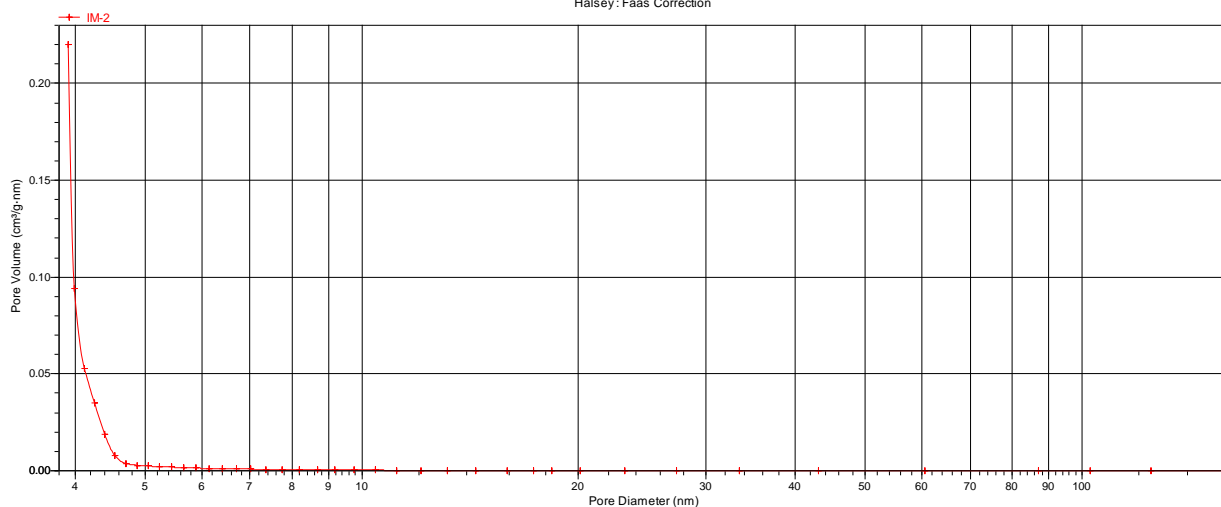
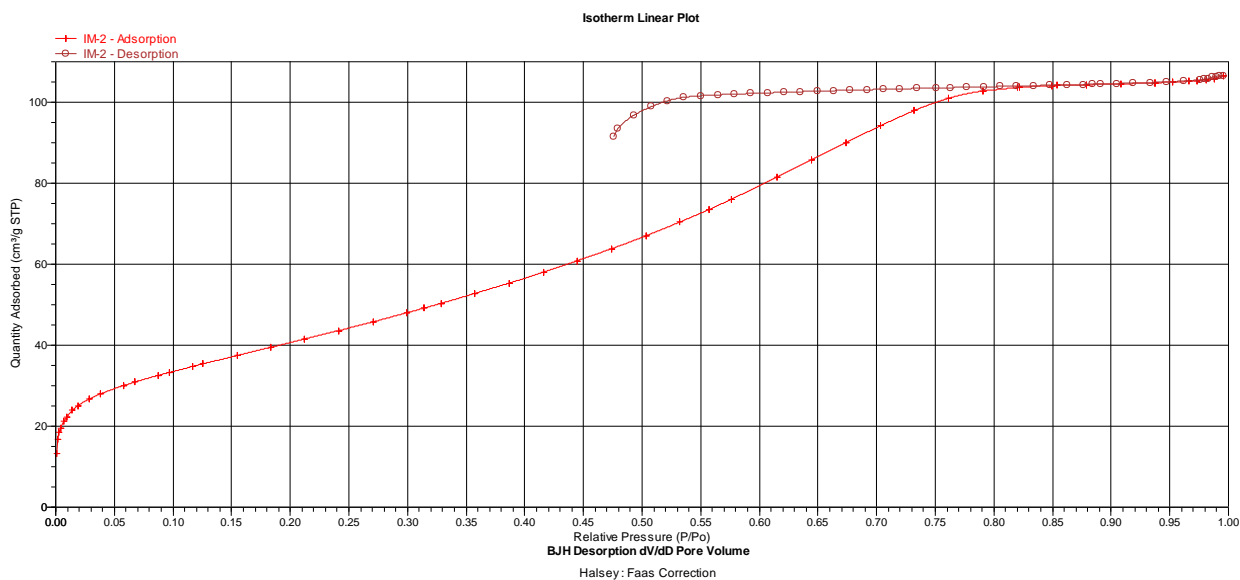
less than 407.4617 nm diameter at P/Po = 0.99: 0.215231 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.182950 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter:  
0.241582 cm<sup>3</sup>/g

Limiting Micropore Volume: 0.067393 ± 0.001233 cm<sup>3</sup>/g

Образец ИМ-2 (бемит, синтезированный из нитрата алюминия)



BET Surface Area: 151.4356 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 164.3295 m<sup>2</sup>/g

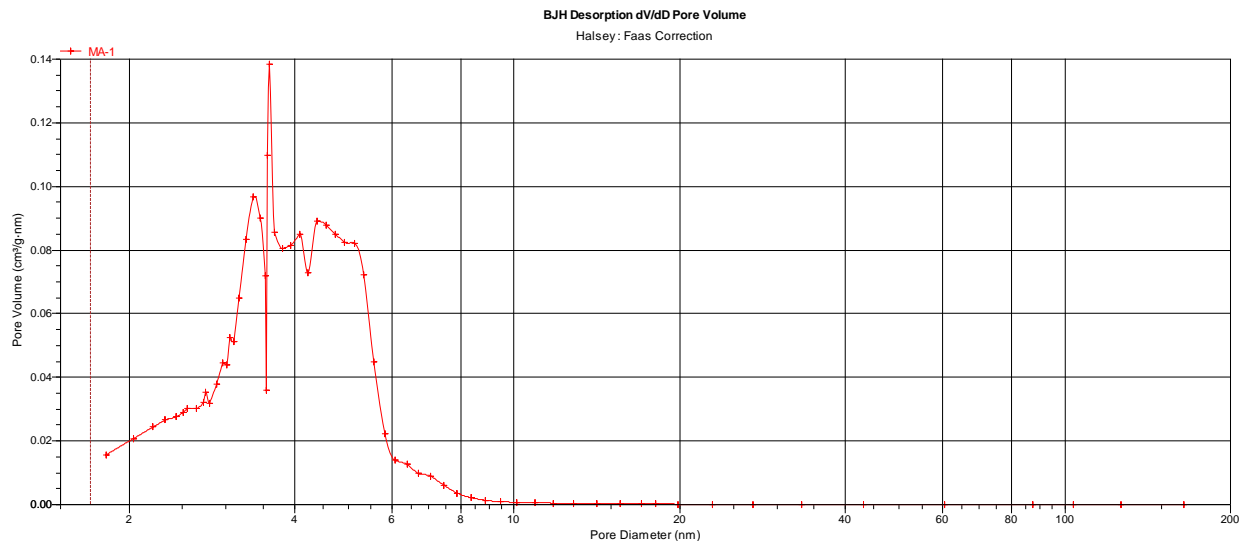
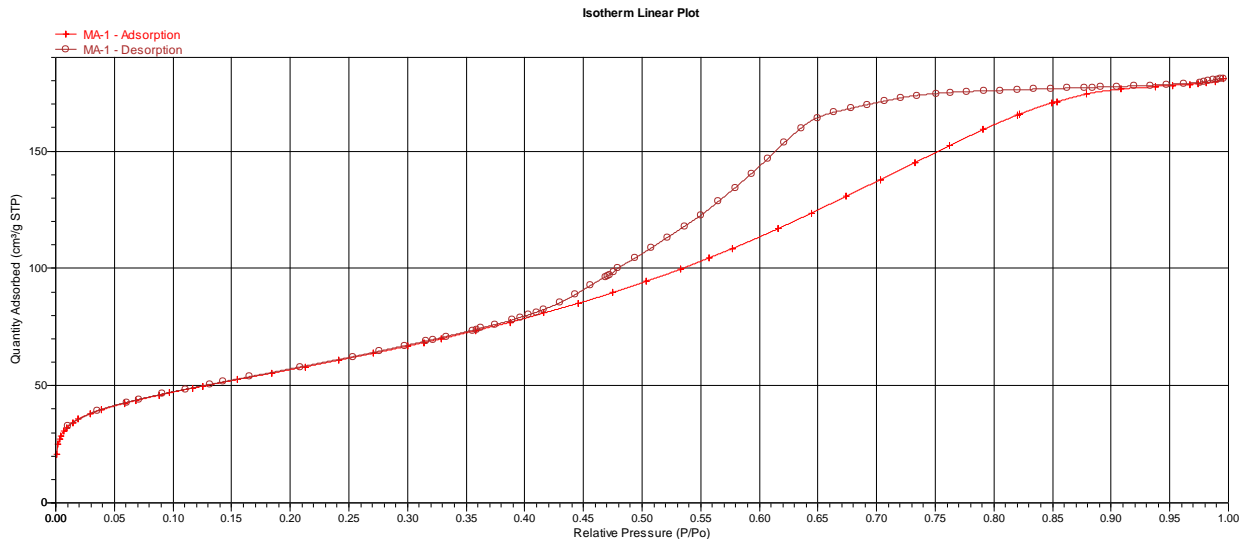
Single point adsorption total pore volume of pore less than 432.6861 nm diameter at P/P<sub>0</sub> =  
0.995529112: 0.164911 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter:  
0.142540 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter:  
0.044233 cm<sup>3</sup>/g

Limiting Micropore Volume: 0.052511 ± 0.001145 cm<sup>3</sup>/g

Образец МА-1 (смешанный золь, совместное осаждение)



BET Surface Area: 210.1713 m<sup>2</sup>/g

t-Plot External Surface Area: 222.2966 m<sup>2</sup>/g

Single point adsorption total pore volume of pores less than 443.8202 nm diameter at P/P<sub>0</sub> = 0.995642280: 0.279892 cm<sup>3</sup>/g

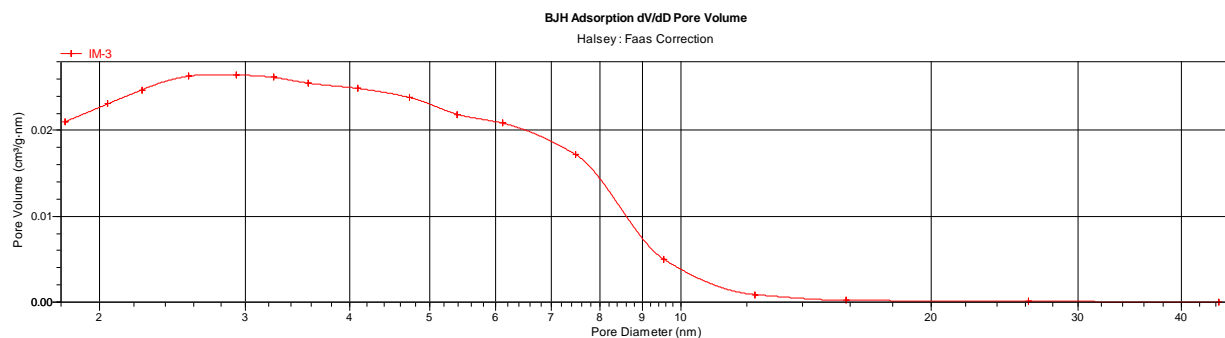
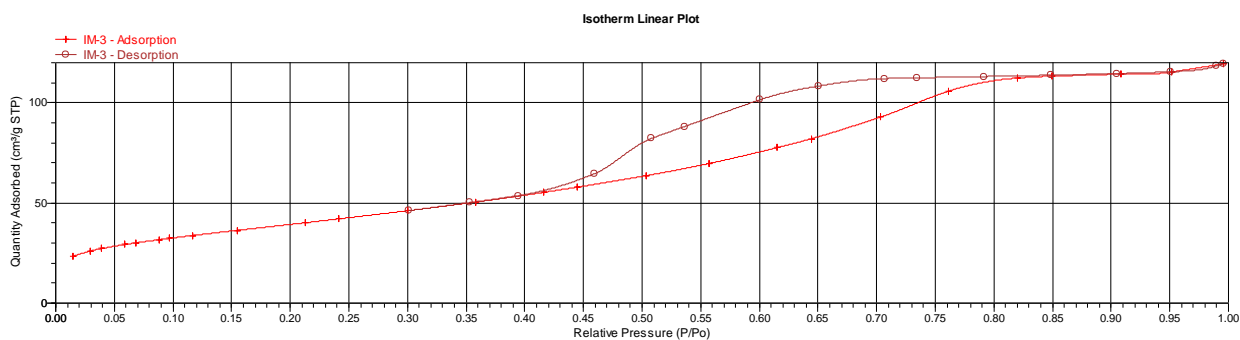
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.253743 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.280331 cm<sup>3</sup>/g

Limiting Micropore Volume: 0.074979 ± 0.001308 cm<sup>3</sup>/g



## Образец ИМ-3 (смешение золь бемита и оксида цинка)



Surface Area

BET Surface Area: 144.9192 m<sup>2</sup>/g

Single point adsorption total pore volume of pores

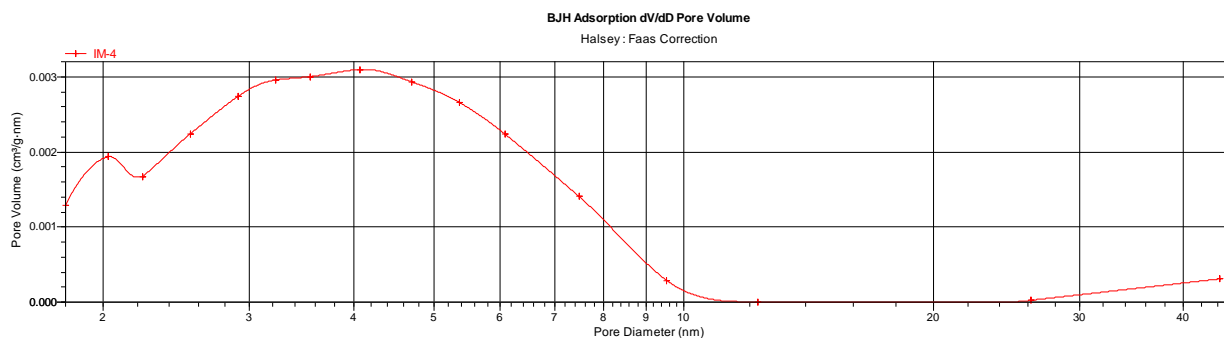
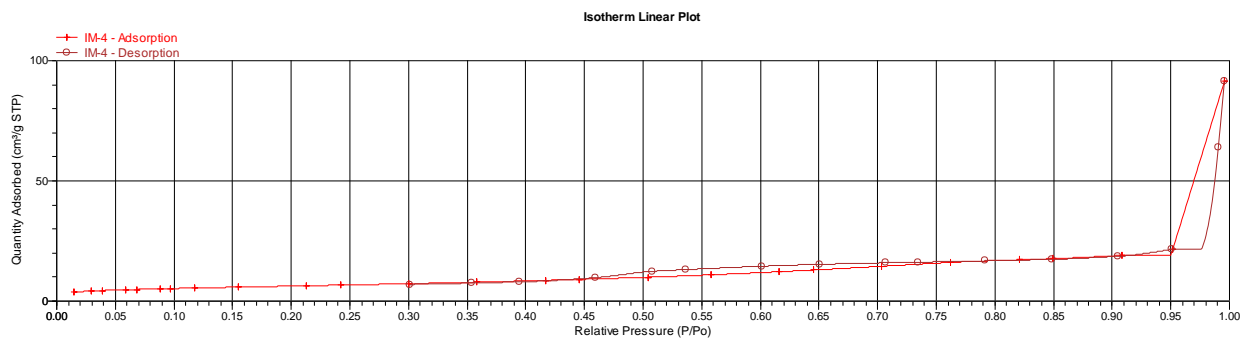
less than 420.7275 nm diameter at P/Po = 0.995400843: 0.184736 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.177326 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.196192 cm<sup>3</sup>/g

Limiting Micropore Volume: 0.056492 ± 0.000976 cm<sup>3</sup>/g

## Образец ИМ-4 ( золь ZnO)



### Surface Area

BET Surface Area: 22.5506 m<sup>2</sup>/g

Single point adsorption total pore volume of pores less than 442.8283 nm diameter at P/P<sub>0</sub> = 0.995632430: 0.141372 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.140705 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.100071 cm<sup>3</sup>/g

Limiting Micropore Volume: 0.009160 ± 0.000136 cm<sup>3</sup>/g