

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

А.И. Маринин<sup>1</sup>, В.В. Олишевский<sup>1</sup>, В.И. Зарко<sup>2</sup>, К.Г. Лопатько<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская 68, Киев, 01033

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>3</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
ул. Героев Оборона, 15, Киев, 03041

*Синтезирован наноразмерный гидроксид алюминия. Показана стабильность водной суспензии гидроксида алюминия при  $C_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 100 \text{ мг/дм}^3$  в течение 240 ч. Определено влияние ультразвуковой обработки и электролитов NaCl и KCl на стабильность и дисперсность суспензий синтезированного наноразмерного гидроксида алюминия.*

## Вступление

Как известно гидроксид алюминия не растворяется в воде, поэтому полученный различными химическими методами наноразмерный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  обычно имеет вид студнеобразного осадка. Получить удовлетворительную суспензию гидроксида алюминия с заданной концентрацией из такого продукта практически невозможно. В свеклосахарной промышленности суспензия наноразмерного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  является эффективным адсорбентом при очистке диффузионного свекольного сока от несахаров [1, 2]. Показано, что тепловое предварительное известкование при температуре  $60^\circ\text{C}$  с постепенным добавлением 0,25 % мас. CaO в виде известкового молока на протяжении 15 мин с последующим добавлением 0,00035 % мас.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  к массе сока позволяет увеличить на 11% локальный эффект очистки сока, снижает на 28% его цветность и на 33% вместимость несахаров [1, 2].

Целью данной работы являлся синтез наноразмерного гидроксида алюминия методом объемного электроискрового диспергирования и исследование влияния ультразвуковой обработки и электролитов NaCl и KCl на стабильность его суспензий.

## Экспериментальная часть

Синтез наноразмерного гидроксида алюминия осуществлялся методом объемного электроискрового диспергирования (ОЭИД). Основные принципы метода ОЭИД известны давно и впервые описаны в работе Сведберга [3]. Воплощение метода ОЭИД для получения различных тонкодисперсных материалов (металлов, оксидов металлов, композитов) нашло свое отражение в последующих публикациях [4–13], а работа [12] полностью посвящена рассмотрению электрических процессов метода.

Сущность метода ОЭИД заключается в следующем [14, 15]: металлические гранулы алюминия помещаются в водную среду в специальной реакционной камере, где через свободно уложенный слой гранул проходит импульс напряжения, что вызывает коммутацию тока в электропроводящем слое гранул. При прохождении импульса напряжения через токопроводящий слой гранул образуется, в соответствии с законом Ома, электрический ток. Следствием этого является электрическая эрозия поверхности металлических гранул и образование нанодисперсной фракции алюминия в результате конденсации паровой фазы металла, которая при правильном согласовании

всех параметров разрядного контура, составляет большую часть продуктов эрозии [15, 16]. Процесс синтеза дисперсных частиц твердой фазы наиболее полно описывается предложенной нами феноменологической моделью, последовательно показывающей этапы разрушения поверхности токопроводящих гранул в результате электрической эрозии и образования наночастиц соответствующего металла, которые попадая в дисперсионную среду, формируют коллоидную систему, и состоит в следующем.

В момент образования сквозного канала проводимости, энергия, запасенная в конденсаторе (без учета предыдущей ионизации межэлектродного промежутка, разогрева анода и частичных омических потерь), вводится в плазменный канал. Лавинообразное повышение тока до максимального значения достигается при минимальном значении сопротивления плазменного канала. Максимальная температура газа в канале повышается до величин  $T=(7-8)\times 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , вызывая интенсивный локальный разогрев и плавление поверхностей гранул с образованием жидкого состояния;

Интенсивное расширение канала приводит к падению в нем давления до значений менее 1 атм. В этот момент часть расплавленного металла в виде мелких капель эвакуируется из лунки, часть – переходит в парообразное состояние, заполняя образованный объем канала и ионизируется. Последующее падение напряжения вызывает прекращение разряда, термализацию плазмы и постепенное охлаждение всего реакционного объема;

Создаются условия для гетерогенной конденсации паров металла на внутренней поверхности стенки канала, где наиболее вероятны процессы кристаллизации твердой фазы за счет активного процесса теплоотвода с образованием зародышей соответствующей формы и размеров. Заканчивается процесс разрушением газового промежутка и мгновенным заполнением его водой, что приводит к быстрому охлаждению образовавшихся наночастиц металла.

Следовательно, регулируя параметры разрядного контура (напряжение заряжения конденсатора и его емкость), частоту следования импульсов, их длительность и начальное сопротивление реакционной камеры можно получить суспензии с различной концентрацией гидроксида алюминия.

С помощью метода ОЭИД были синтезированы суспензии, содержащие 20, 80, 100 и 150 мг/дм<sup>3</sup> гидроксида алюминия. Предварительные исследования распределения частиц гидроксида алюминия по размерам в этих суспензиях, выполненные с помощью анализатора размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK), показали, что наиболее стабильными являются суспензии с концентрацией  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , равной 100 мг/дм<sup>3</sup>. Дальнейшие исследования стабильности водных суспензий  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводили при этой концентрации.

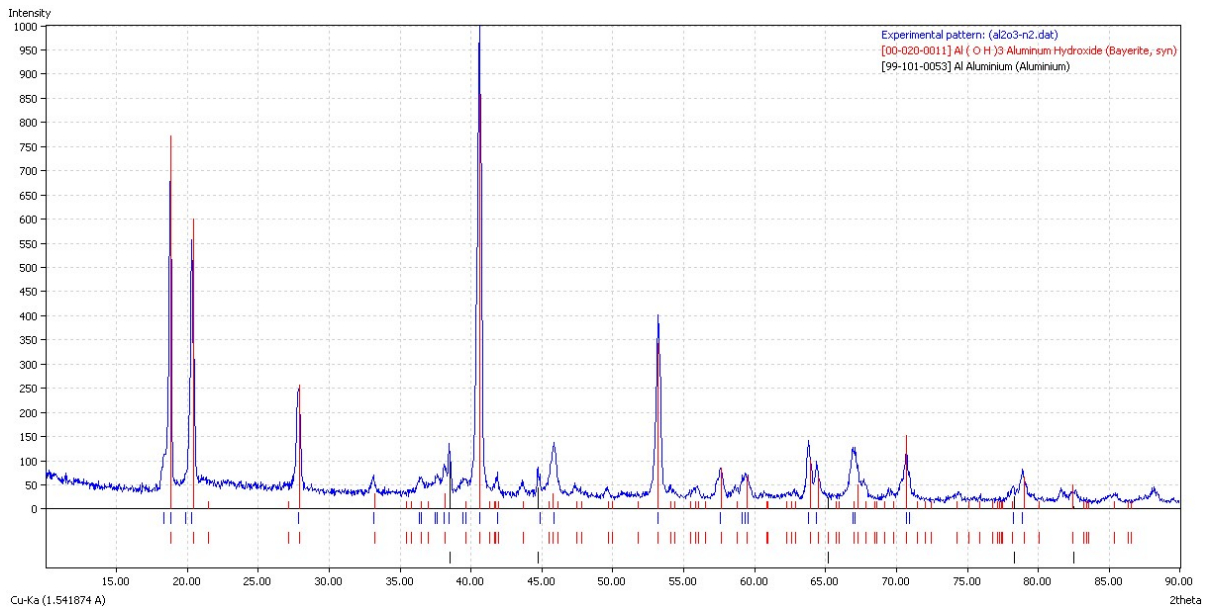
Для обработки полученных результатов использовали программное обеспечение фирмы Malvern. Все исследования распределения частиц по размерам и измерения pH водных суспензий  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводили при температуре 25°C.

Дифрактограмму гидроксида алюминия получали с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 с шагом 0,04° и экспозицией 1 с в фильтрованом  $\text{Cu K}_\alpha$  излучении.

Ультразвуковая обработка суспензий гидроксида алюминия проводилась на частоте 22 кГц в течение 300 с на диспергаторе УЗДН.

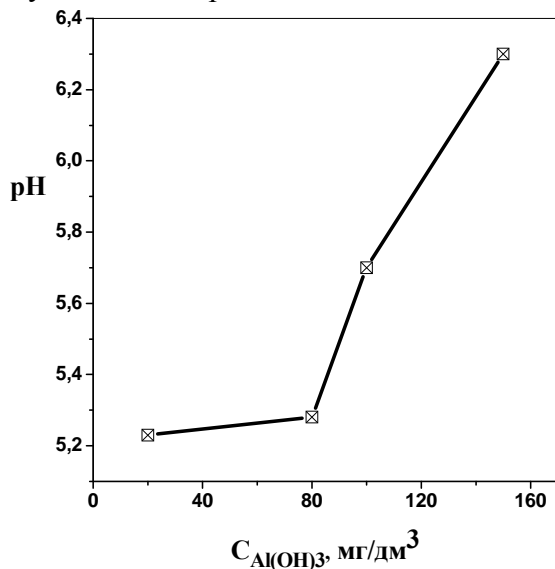
## Результаты и их обсуждение

Дифрактограмма порошка гидроксида алюминия, синтезированного методом объемного электроискрового диспергирования, приведена на рис. 1. Согласно полученным результатам после синтеза в суспензии наблюдается кристаллический гидроксид алюминия, кристаллическая решетка которого имеет моноклинную структуру баерита ( $P2_1/a$  (14),  $a=5,062\text{ \AA}$ ,  $b=8,671\text{ \AA}$ ,  $c=4,713\text{ \AA}$ ,  $\beta=90,27^\circ$ ).



**Рис. 1.** Дифрактограмма порошка гидроксида алюминия.

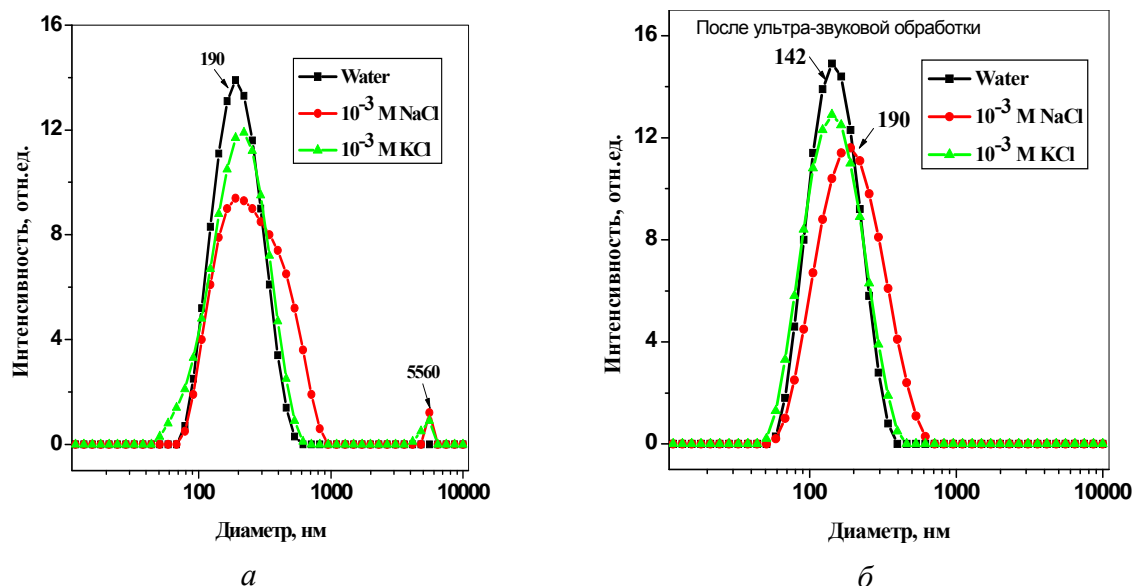
На рис. 2 показано изменение величины pH водных суспензий  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , содержащих 20, 80, 100 и 150  $\text{мг/дм}^3$  гидроксида алюминия, соответственно. Как видно, кислотность этих суспензий падает на порядок при увеличении концентрации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в суспензии в 8 раз.



**Рис. 2.** Изменение величины pH водных суспензий гидроксида алюминия в зависимости от его концентрации.

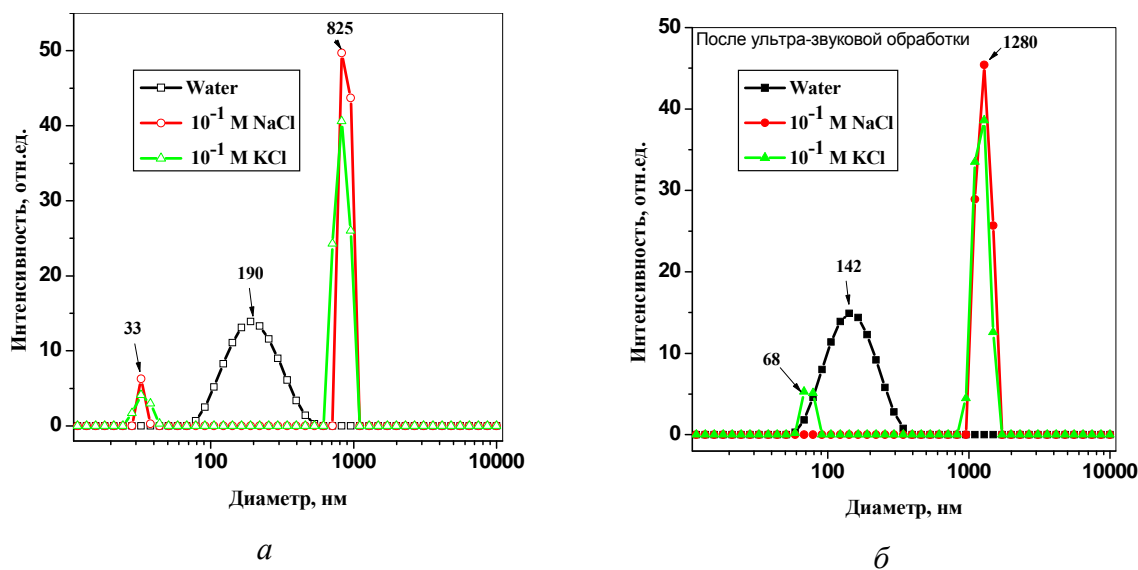
Распределения частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по размерам в отсутствие и в присутствии электролитов NaCl и KCl изображены на рис. 3–6. Как видно из рис.3а, введение в суспензию электролитов NaCl и KCl в концентрации  $10^{-3}$  моль/л практически не изменяет размеры образующихся агрегатов гидроксида алюминия (190 нм), хотя и вызывает образование небольшого количества агломератов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  размером 5,6 мкм. Ультразвуковая обработка этих суспензий в присутствии электролитов способствует диспергированию агломератов и не изменяет размеры агрегатов (рис.3б), но размеры агрегатов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в отсутствие электролита понижаются со 190 до 142 нм (рис. 3б). Следовательно, полученные кристаллиты гидроксида алюминия являются наноразмерными в отличие от  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , полученного по методу щелочного синтеза [17].

Увеличение концентрации электролитов в суспензии гидроксида алюминия до  $10^{-1}$  моль/л изменяет характер распределения частиц по размерам за счет изменения толщины двойного электрического слоя (ДЭС) для агломератов с 5,6 мкм до 825 нм (рис. 4а), т.е. агломераты исчезают, а вместо них образуются крупные агрегаты. Кроме того, в таких суспензиях наблюдаются первичные частицы  $Al(OH)_3$  размером 33 нм (рис. 4а).



**Рис. 3.** Распределение частиц гидроксида алюминия по размерам в присутствии электролитов NaCl (а, б,  $C=10^{-3}$  М) и KCl (а, б,  $C=10^{-3}$  М) до (а) и после ультразвуковой обработки.

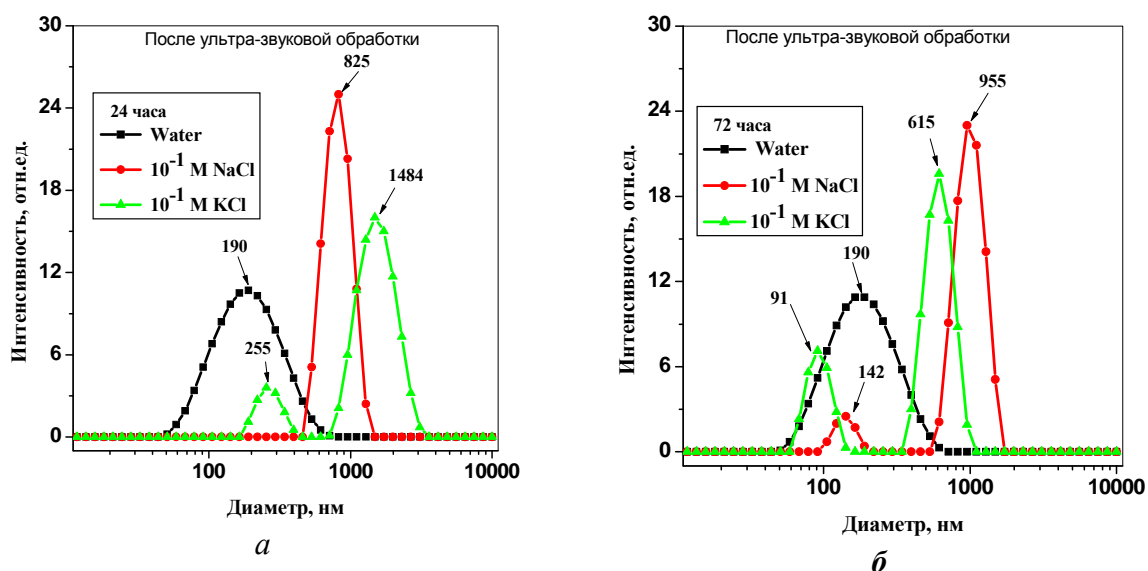
При сравнении распределения частиц  $Al(OH)_3$  по размерам, образующегося в электролитах различной концентрации видно, что ультразвуковая обработка суспензий, содержащих концентрацию электролита в количестве  $10^{-1}$  моль/л (NaCl или KCl), приводит не к уменьшению, а к увеличению размеров первичных частиц  $Al(OH)_3$  (только при введении в качестве электролита KCl). Образуются агрегаты размером 68 нм и агломераты частиц гидроксида алюминия размером от 825 нм до 1280 нм (рис.4б).



**Рис. 4.** Распределение частиц гидроксида алюминия по размерам в присутствии электролитов NaCl (а, б,  $C=10^{-1}$  М) и KCl (а, б,  $C=10^{-1}$  М) до (а) и после (б) ультразвуковой обработки.

Измерения распределения частиц по размерам в водной суспензии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$ , выдержанной в течение 24, 72 и 240 ч, показывают (рис.5, а, б, и рис.6), что суспензия остается стабильной, ее дисперсность не изменяется, хотя и наблюдаются небольшие колебания размеров агрегатов с максимумом в пределах 142–190 нм.

Присутствие электролитов в суспензии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  после ее ультразвуковой обработки с течением времени сказывается по-разному. Так, наличие  $\text{NaCl}$  ( $C=10^{-1}$  моль/л) в суспензии сначала приводит к уменьшению размеров наблюдаемых агрегатов с 1280 нм до 825 нм (рис. 4б и рис. 5а (24 ч)), т.е. можно говорить о том, что приложенной при ультразвуковой обработке энергии достаточно, чтобы разорвать связи, соединяющие кристаллические частицы в агрегате  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис.4а). Дальнейшее увеличение времени выдержки суспензии до 72 ч после ее ультразвуковой обработки приводит к расслоению и появлению агрегатов с размерами 142 и 955 нм (рис. 5б). При выдержке суспензии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{NaCl}$  ( $C=10^{-1}$  моль/л) после ультразвуковой обработки в течение 240 ч расслоение суспензии увеличивается и наблюдаются три максимума, которые соответствуют агрегатам (255 и 1281 нм, рис.6) и агломератам (5560 нм, рис. 6) частиц гидроксида алюминия.

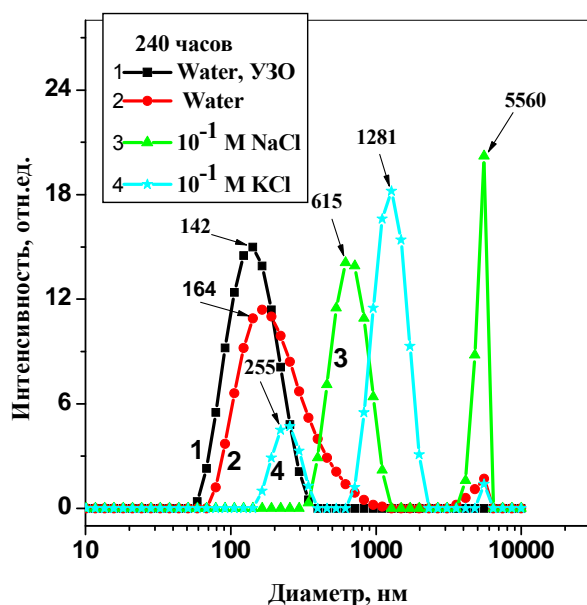


**Рис. 5.** Распределение частиц гидроксида алюминия по размерам в присутствии электролитов  $\text{NaCl}$  (а, б,  $C=10^{-1}$  М) и  $\text{KCl}$  (а, б,  $C=10^{-1}$  М) после ультразвуковой обработки через 24 (а) и 72 (б) ч.

Присутствие  $\text{KCl}$  ( $C=10^{-1}$  моль/л) в суспензии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  после ее ультразвуковой обработки через 24 ч приводит к увеличению как агрегатов (с 68 нм до 255 нм, рис. 4б и рис. 5а), так и агломератов (с 1280 нм до 1484 нм, рис. 4б и рис. 5а). Дальнейшее увеличение времени выдержки суспензии до 72 ч вызывает частичную коагуляцию агломератов гидроксида алюминия, их выпадение в осадок и увеличение дисперсности суспензии – появляются агрегаты с размерами 91 нм и 615 нм (рис. 5б).

Выдержанная в течение 240 ч суспензия гидроксида алюминия ( $C_{\text{Al}(\text{OH})_3}=100 \text{ мг/дм}^3$ ), не подвергавшаяся ультразвуковой обработке, содержит стабильные агрегаты немного большего размера, чем аналогичная суспензия, подвергшаяся ультразвуковой обработке (рис. 6, кривые 1 и 2, размеры агрегатов 142 нм и 164 нм, соответственно).

Введение электролита (NaCl,  $C=10^{-1}$  М) в такую суспензию существенно уменьшает ее дисперсность, поскольку минимальные размеры агрегатов увеличиваются до 615 нм (рис. 6, кривая 3).



**Рис. 6.** Распределение частиц гидроксида алюминия по размерам в отсутствии (1,2) и присутствии (3,4) электролитов NaCl (3) и KCl (4) при  $C=10^{-1}$  М через 240 ч до (2-4) и после ультразвуковой обработки (УЗО) (1).

Введение электролита KCl ( $C=10^{-1}$  моль/л) приводит к перераспределению частиц  $Al(OH)_3$  – появляются небольшие агрегаты (255 нм), которые не наблюдаются в присутствии NaCl, а размеры агломератов уменьшаются с 5560 нм до 1281 нм, хотя небольшое количество агрегатов размером 5560 нм в суспензии присутствует (рис. 6, кривая 4). Такое перераспределение частиц гидроксида алюминия в суспензии в присутствии KCl вызвано сжатием двойного электрического слоя при переходе от ионов  $Na^+$  к ионам  $K^+$  [18, 19], хотя для обоих электролитов суспензия остается стабильной и не выпадает в осадок в течение 240 ч.

## Выводы

Синтезирован наноразмерный гидроксид алюминия. Установлена стабильность водной суспензии гидроксида алюминия при  $C_{Al(OH)_3}=100$  мг/дм<sup>3</sup> в течение 240 ч. Показано влияние ультразвуковой обработки и электролитов NaCl и KCl на стабильность и дисперсность суспензий гидроксида алюминия.

## Литература

1. Верченко Л.М., Ткаченко С.В., Маринін А.І., Лопатько К.Г. Перший досвід застосування реагенту в нанорозмірному стані для додаткового очищення дифузійного соку в бурякоцукровому виробництві // Цукор України. – 2012. - Вип. №12 (84). – С.11-16.
2. Верченко Л.М., Ткаченко С.В., Хомичак Л.М. Влияние гидроксида алюминия в наноформе на несахара диффузионного сока // Сахар. – 2013. - №10. - С. 44-47.
3. Svedberg T. Colloid Chemistry, Part 1, Chemical Catalog Co., NY, 1924.
4. Berkowitz A.E., Walter J.L., Wall K.F. Magnetic properties of amorphous particles produced by spark erosion // Phys. Rev. Letters. – 1981. – V.46,N22. – P.1484-1487.
5. Berkowitz A.E., Walter J.L. Amorphous particles produced by spark erosion // Mater. Sci. Engineering. – 1982. – V.55. – P.275-287.

6. Berkowitz A.E., Walter J.L. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders // *J. Mater. Res.* – 1987. – V.2, N2. – P.277-288.
7. Bor-Jeng Wang, Nannaji Saka. Spark erosion behavior of silver-based particulate composites // *Wear.* – 1996. – V.195. – P.133-147.
8. Wennerberg A., Hallagreen C., Johansson C., Sawase T., Lansmaa J. Surface characterization and biological evaluation of spark-eroded surfaces // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine.* – 1997. – P.277-288.
9. Zhang J.H., Lee T.C., Lau W.S., Ai X. Spark erosion with ultrasonic frequency // *J. Mater. Proces. Techn.* – 1997. – V.68. – P.83-88.
10. Lebedeva O.E., Sarmurzina A.G. Industrial wastes as catalyst precursors: VOC oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2000. – V.26. – L.1-3.
11. Berkowitz A.E., Hanson M.F., Parker F.T., Vecchi K.S., Spada F.S., Laxernia E.J., Rodriquez R. Amorphous soft magnetic particles produced by spark erosion // *J.Magnetism Magnetic Materials.* – 2003. – V.254-255. – P.1-6.
12. Casanuera R., Azcondo F.J., Brannas C., Bracho S. Analysis, design and experimental results of a high-frequency poer supply for spark erosion // *IEEE Trans. Power Electronics.* – 2005. – V.20, N2. – P.361-369.
13. Rager J., Flaig A., Schneider G., Kaiser T., Soldera F., Mucklich F. Oxidation damage of spark plug electrodes // *Adv. Eng. Materials.* – 2005. – V.7, N7. – P.633-640.
14. Щерба А.А., Захарченко С.Н., Лопатько К.Г., Яцюк С.А., Кучерявая И.Н., Афтандиянц Е.Г. Анализ методов повышения эффективности электроэрозионной коагуляции при очистке водных сред // *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск. Силова електроніка та енергоефективність.* - 2008. - Частина 2. - С.120 – 125.
15. Лопатько К.Г. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул // К.Г. Лопатько, В.В. Олишевский, А.И. Маринин, Е.Г. Афтандиянц, «Электронная обработка материалов». – 2013. – №49 (6). – С. 80-85.
16. Лопатько К.Г., Афтандиянц Е.Г., Веклич А.М., Борецький В.Ф., Сірик О.О. Синтез металевих наночастинок в плазмі електричного розряду у воді // *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Серія фізико-математичні науки.* - 2013. - №1.–С.161-168.
17. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М., 2010. – 288 с.
18. Малишева М.Л. Коллоїдна хімія. Київ, 2010. – 204 с.
19. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Москва. МГУ. – 1982. – 352 с.

## СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНОГО ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІЮ МЕТОДОМ ОБ'ЄМНОГО ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ

А.І. Маринін<sup>1</sup>, В.В.Олішевський<sup>1</sup>, В.І. Зарко<sup>2</sup>, К.Г. Лопатько<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний університет харчових технологій,  
вул. Владимирська 68, Київ, 01033

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vzarko@ukr.net

<sup>3</sup>Національний університет біоресурсів та природовикористання України,  
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041

*Синтезовано нанорозмірний гідроксид алюмінію. Показана стабільність водної суспензії гідроксиду алюмінію при  $C_{Al(OH)_3}=100$  мг/дм<sup>3</sup> протягом 240 год. Визначено вплив ультразвукової обробки та електролітів NaCl і KCl на стабільність та дисперсність суспензій синтезованого нанорозмірного гідроксиду алюмінію.*

## SYNTHESIS ALUMINIUM HYDROOXIDE NANOPARTICLES OF VOLUMETRIC DISPERSION METHOD

Marinin A.I., Olishevskii V.V., Zarko V.I., Lopat'ko K.G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National University of Food Technology of Ukraine  
68 Vladimirska Str., Kyiv, 01033, Ukraine

<sup>2</sup>Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: vzarko@ukr.net

<sup>3</sup>National University of Bioresources and Nature Utilization of Ukraine  
15 Geroev Oborone Str., Kyiv, 03041, Ukraine

*The aluminium hydroxide nanoparticles were synthesised. The stabile of aluminium hydroxide water suspension at  $C_{Al(OH)_3}=100$  mg/dm<sup>3</sup> during 240 hours were showed. Influence of ultrasonic and NaCl, KCl electrolytes on suspension stabile and dispersion of synthesing aluminium hydroxide nanoparticles were defined.*