

УДК 546.05

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Абузарова К. Р.

PERSPECTIVE METHODS OF HIGHLY DISPERSED METAL OXIDES AND HYDROXIDES OBTAINING

Abuzarova K.

В работе рассмотрены различные способы получения высокодисперсных оксигидроксидов и оксидов трехвалентного железа и алюминия. Все методы разделены на конденсационные (wet chemistry) и диспергационные (dry processes). Более подробно рассмотрены методы химического осаждения. Среди них метод с использованием карбамида в качестве осадителя. Изложены результаты исследований синтеза оксигидроксидов металлов с использованием различных исходных растворов их солей (сульфатов, нитратов). Осадки охарактеризованы рентгенографическим анализом (РГА).

Ключевые слова: наночастица, гидроксид, осаждение, исходный раствор, условия процесса.

Введение. Оксиды металлов играют очень важную роль во многих областях химии, физики и материаловедения. Металлы способны образовывать большое количество оксидов, имеющих разнообразную структуру, которые используют в производстве микроразнообразных схем, датчиков, пьезоэлектрических устройств, топливных элементов, покрытий для пассивации поверхности от коррозии и в качестве катализаторов [1]. Размер частиц влияет на три основные группы свойств любого материала. Во-первых, на структурные характеристики (симметрию решетки и параметры ячейки), во-вторых, на электронные свойства оксидов. А уже структурные и электронные свойства определяют третью группу свойств: физические и химические [1]. Именно возможность получения новых улучшенных свойств оксидов в наноразмерном состоянии является причиной развития нанотехнологий. В настоящее время на долю оксидных порошков приходится не менее 80 % общего объема производства наноматериалов [2]. Оксиды алюминия и железа являются одними из наиболее востребованных, как имеющие большое практическое значение. Первые применяются в качестве адсорбентов в хроматографии и подложек для катализаторов [3], вторые – в качестве пигментов, датчиков, катализаторов, примесеконтролирующих агентов, магнитных материалов и т.д. [4].

Основная часть. Существует и постоянно расширяется спектр методов, которые используются для получения нано- и микрочастиц. Вся совокупность существующих методов разделяется на wet chemistry (т.е. химию, использующую жидкие компоненты) и dry processes (т. е. процессы с применением плазменного разряда или использующие синтез нужного продукта либо полупродукта в пламени, а также вследствие испарения материала под действием лазера в очень коротком фемтосекундном диапазоне) [5].

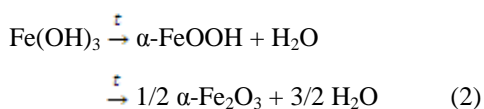
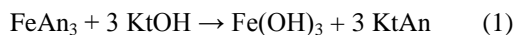
Известен ряд диспергационных методов (dry processes) получения наноматериалов, среди них: механическое дробление, диспергирование макроскопических частиц в растворах, механохимический синтез нанокомпозитов и наночастиц, метод разложения [6]. Так, высокодисперсные частицы оксидов можно получать постепенным измельчением вещества до более мелких частиц или удалением части вещества из объемной фазы, что достигается, например, физическим, химическим или комбинированным воздействием на макросистему. Физические методы основаны на измельчении твердых или жидких тел в инертной среде, при котором резко повышается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая значительной межфазной поверхностью. Но при механическом измельчении происходит также обратный процесс – слипание частиц. Поэтому методом диспергирования даже в присутствии стабилизатора редко удается получить системы, размер которых был бы меньше 1 мкм [7].

Но основными способами получения оксидных материалов являются различные варианты химических методов, поэтому роль управляемого химического синтеза в формировании и модифицировании их свойств становится все более определяющей, поскольку именно на этой стадии закладываются размерные, фазовые, структурные характеристики, а, следовательно, химические, физические, механические и другие свойства материалов [2].

Одним из наиболее эффективных приемов синтеза кислородосодержащих наносистем является

их получение в жидкой фазе (жидкофазная конденсация - wet chemistry), в результате которого образуются нерастворимые гидратированные оксиды элементов (в данном случае термин гидратированные оксиды применяется в более широком смысле для обозначения гидроксидов, оксигидроксидов, а также различных форм оксидов в водной фазе) [2]. Выделяют три основных направления синтеза наночастиц методом конденсации: 1) осаждение из жидкой фазы, 2) высокотемпературные (прокалочные) методы, 3) конденсация из газовой фазы. Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц считается золь-гель технология, представляющая химический метод синтеза в жидкой фазе. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса. Различают следующие методы золь-гель технологии: 1) частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля, содержащего наночастицы соответствующего водного оксида; 2) полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка с образованием стабильного гидрозоля и др. [7]. Среди жидкофазных методов синтеза оксидов металлов самыми популярными являются методы химического осаждения, которые заключаются в осаждении продукта из раствора в виде нерастворимой соли или гидроксида. Наиболее распространены три типа химического осаждения – гидроксидный, оксалатный и карбонатный [6]. В качестве исходных реагентов используют растворы солей металлов и растворы щелочи или аммиака в качестве осадителя, например, метод «Мартина», используемый для получения гидроксида железа или представленный в [8] метод получения гидроксида алюминия.

Реакции (1) и (2) представляют механизм образования дисперсных систем гидроксидов, оксигидроксидов и оксидов железа (III) нейтрализационным методом. В общем виде данный метод заключается в нейтрализации растворов солей железа (III) щелочным агентом с последующей термообработкой в водной фазе или на воздухе образующегося гидроксида железа (III) [7].



где An – анионы Cl⁻ или NO₃⁻; Kt – катионы NH₄⁺, Na⁺ или K⁺.

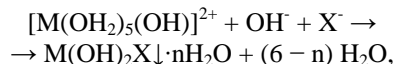
Процесс образования гидроксида железа (III) происходит в результате гидролитической поликонденсации гексаакваионов Fe(H₂O)₆³⁺ в растворах солей железа (III). Изменение условий (например, увеличение pH или температуры)

приводит к протеканию в системе процессов гидролиза, оляции и оксоляции (совокупность данных процессов обычно объединяют под общим термином гидролитическая поликонденсация) и образованию высокомолекулярных полиядерных оксигидроксиокомплексных соединений со степенью полимеризации от 15 до 20. Данные полиядерные комплексы имеют пониженную растворимость (по сравнению с мономерными и низкомолекулярными формами). Это приводит к тому, что раствор становится пересыщенным, и в результате флуктуационного зародышеобразования в нем образуются первичные, аморфные, шарообразные частицы диаметром от 2 до 4 нм со степенью полимеризации порядка нескольких сотен. Происходящая далее агрегация первичных частиц приводит к появлению осадка гидроксида железа (III), который затем (в зависимости от условий) кристаллизуется в оксигидроксид, либо в оксид железа (III) [7].

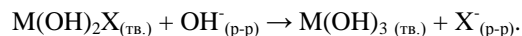
При осаждении гидроксидов в системе часто протекает несколько последовательных (иногда параллельных) процессов. В случае, когда к водному раствору соли трехвалентного катиона (M³⁺) добавляют раствор щелочи (OH⁻), вплоть до прибавления одного эквивалента щелочи, происходит отщепление одного из относительно кислых атомов водорода, входящих в состав гидратированного иона M³⁺ [9]:



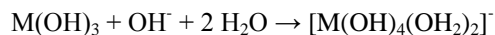
Образующиеся гидроксиокомплексы (особенно железа и алюминия) способны к ассоциации и образованию коллоидных частиц. Однако осадок при этом, как правило, не выпадает. При добавлении второго эквивалента щелочи происходит дальнейшее депротонирование координированных молекул воды; на этом этапе, как правило, образуется осадок основной соли, например:



где X – как правило, галоген или 1/2SO₄²⁻. Эти анионы удаляются относительно трудно при дальнейшем прибавлении щелочи, а присутствие их в целевом продукте должно быть исключено. Поэтому по возможности для осаждения следует использовать растворы нитратов: во-первых, при нагревании нитраты легко разлагаются без остатка; во-вторых, основные нитраты лучше растворяются в воде; в-третьих, нитратный анион при добавлении щелочи легче обменивается на OH⁻. При добавлении третьего эквивалента щелочи происходит медленный переход основной соли в основание:

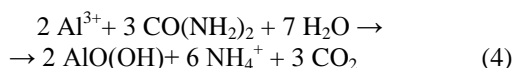
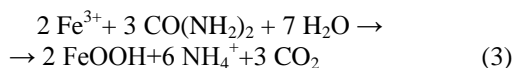


При добавлении избытка щелочи может начаться растворение:



Согласно [7] для получения продукта высокого качества необходима реализация мягкого процесса нейтрализации. Так, возможно использование в качестве осадителя аммиачной воды или карбамида (мочевина). Преимущество применения карбамида обусловлено тем, что он способен растворяться в реакционной среде, не вступая во взаимодействие с ней, равномерно распределяться по объему, медленно гидролизуясь с образованием ионов аммония. При этом реализуется очень мягкий режим нейтрализации без местного превышения величины рН [7].

Результаты исследований. Для оценки термодинамической вероятности реакций (3, 4) карбамида с солями металлов Fe(III) и Al(III) был проведен расчет энергии Гиббса при температуре 373 К, который подтвердил вероятность образования гидроксидов при использовании данных исходных реагентов: -252,87 и -1590,6 кДж/моль соответственно.



Использование карбамида обеспечивает образование наноразмерных частиц оксидов металлов. Подтверждением этому есть рентгеноаморфная структура полученных осадков.

Для получения рентгеноаморфных осадков оксидов металлов, опираясь на [10], можно использовать растворы их сульфатных, нитратных и хлоридных солей. Но, как описывает [11], состав осажденной фазы зависит от соотношения ион осаждаемого вещества/ион осадителя в начале процесса осаждения, времени осаждения и др. Подбирать такое соотношение [8] советуется посредством предварительного потенциометрического титрования.

Выводы. Получение высокодисперсных оксидов Fe(III) и Al(III) методом химического осаждения раскрывает широкие химические и технологические возможности и увеличивает количество вариантов их возможного применения. Изменение исходных реагентов, осадителя и условий осаждения позволяет получить оксиды металлов различного строения, структуры, дисперсности и химической чистоты. Анализ вышперечисленных методов и их особенностей позволяет утверждать, что получение осадков с использованием в качестве осадителя карбамида является перспективным. Достоинства этого метода – реализация мягкого режима нейтрализации, отсутствие трудноотмываемых примесей, и, как следствие – получение продукта высокого качества.

Литература

1. Marcos Fernández-García and José A. Rodríguez, «Metal Oxide Nanoparticles», in *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*, 1st ed. Charles M. Lukehart

and Robert A. Scott, Hoboken, NJ: Wiley John & Sons Inc., Feb. 2009.

2. Попов В. В. Образование и эволюция оксидных наносистем, полученных гидролитической поликонденсацией : автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук : спец. 02.00.01 „Неорганическая химия”, 02.00.11 „Коллоидная химия” / В. В. Попов. – М., 2011. – 43 с.
3. S. S. Naupaty et al., “Precipitation of aluminum hydroxide from sodium aluminate, by treatment with formalin, and preparation of aluminum oxide”, *Acta chromatographica*, vol. 11, no. 16, 2006, pp. 192-203.
4. M. Mohapatra and S. Anand, “Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review”, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
5. Методы получения наночастиц и их размерночувствительные физические параметры / Богуславский Л. И. // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 5. – С. 3-12.
6. Толбанова Л. О. Методы получения наноматериалов / Толбанова Л. О. – Томск : Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2010. – 79 с.
7. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
8. Корчуганова О. М. Дослідження процесу осадження гідроксиду алюмінію карбамідом з розчину нітрату алюмінію / Корчуганова О. М., Суворін В. О., Светіков О. О. // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 16-20.
9. Чаркин Д. О. Начала химического эксперимента / Чаркин Д. О., Баранов А. И., Бердоносков П. С. – М. : Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2007. – 98 с.
10. Чалый В. П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / Чалый В. П. – Киев : Наукова думка, 1972. – 141 с.
11. Marijan Gotić and Svetozar Music, “Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 834-836, May 2007, pp. 445-453.

References

1. Marcos Fernández-García and José A. Rodríguez, «Metal Oxide Nanoparticles», in *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*, 1st ed. Charles M. Lukehart and Robert A. Scott, Hoboken, NJ: Wiley John & Sons Inc., Feb. 2009.
2. Popov V. V. Obrazovaniye i evolyuciya oksidnykh nanosistem, poluchennykh gidroliticheskoy polikondensatsiyey : avtoref. dis. na soiskaniye uch. stepeni dokt. khim. nauk : spec. 02.00.01 „Neorganicheskaya khimiya”, 02.00.11 „Kolloidnaya khimiya” / V. V. Popov. – M., 2011. – 43 s.
3. S. S. Naupaty et al., “Precipitation of aluminum hydroxide from sodium aluminate, by treatment with formalin, and preparation of aluminum oxide”, *Acta chromatographica*, vol. 11, no. 16, 2006, pp. 192-203.
4. M. Mohapatra and S. Anand, “Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review”, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
5. Metody polucheniya nanochastits i ikh razmernochnuvstvitelnyye fizicheskiye parametry / Boguslavskiy L. I. // Vestnik MITKHT, t. 5. – 2010. – № 5. – S. 3-12.

6. Tolbanova L. O. Metody polucheniya nanomaterialov / Tolbanova L. O. – Tomsk. : Natsionalnyy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskii universitet, 2010. – 79 s.
7. Shabanova N. A. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov / Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. – M. : IKC «Akademkniga», 2006. – 309 s.
8. Doslidzhennia protsesu osadzhennia hidroksydu aliuminiu karbamidom z rozchynu nitratu aliuminiu / Korchuhanova O. M., Suvorin V. O., Svetikov O. O. // Khimichna promyslovist Ukrainy. – 2002. – № 1. – S. 16-20.
9. Charkin D. O. Nachala khimicheskogo eksperimenta / Charkin D. O., Baranov A. I., Berdonosov P. S. – M. : Moskovskiy gosudarstvennyy universitet imeni M. V. Lomonosova, 2007. – 98 s.
10. Chalyy V. P. Gidrookisi metallov (Zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoystva) / Chalyy V. P. – Kiev : Naukova dumka, 1972. – 141s.
11. Marijan Gotić and Svetozar Music, “Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions”, Journal of Molecular Structure, vol. 834-836, May 2007, pp. 445-453.

Абузарова К. Р. Перспективні методи одержання вискодисперсних гідроксидів та оксидів металів

У роботі розглянуто різні способи одержання вискодисперсних оксигідроксидів і оксидів тривалентного заліза й алюмінію. Більш докладно розглянуто методи хімічного осадження. Викладено результати досліджень синтезу оксигідроксидів металів

з використанням різних вихідних розчинів їхніх солей (сульфатів, нітратів). Осади охарактеризовано рентгенографічним аналізом (РГА).

Ключові слова: наночастинка, гідроксид, осадження, вихідний розчин, умови процесу.

Abuzarova K. Perspective methods of highly dispersed metal hydroxides and oxides obtaining

Metal hydroxides and oxides in highly dispersed-scale have exhibited great potential for their applications as catalytic materials, wastewater treatment adsorbents, pigments, flocculants, coatings, gas sensors, magnetic data storage devices, toners and others. Various methods of ferric and aluminum oxyhydroxides and oxides obtaining are presented in the article. All methods are divided to condensing (wet chemistry) and dispersing (dry processes) methods. Chemical precipitating methods are considered in more details. Carbamide precipitation method is among them. The results of metal oxyhydroxides synthesis with different initial salts solutions (sulphate, nitrate) investigations are set out. Precipitations are characterized by X-ray analysis.

Key words: nanoparticle, hydroxide, precipitation, initial solution, process conditions.

Абузарова Каміла Рамилівна – аспірант кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В.Далія (м. Северодонецьк). warfolomeya@gmail.com

Рецензент: Захаров І. І. – д.х.н., доцент.

Стаття подана 04.11.2013