

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 678.7:621.762

Л.Р. Вишняков, д.т.н., професор,
С.Ф. Кораблев, к.т.н., И.В. Зубкова

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Украина, г. Киев,
email: leonvish@ipms.kiev.ua

В данном обзоре рассмотрен простой и экологически чистый метод получения углеродсодержащих материалов. Описаны преимущества гидротермальных процессов переработки отходов по сравнению с другими методами. Приведены примеры наноструктурированных материалов и варианты совершенствования гидротермальных процессов

Ключевые слова: гидротермальный синтез, энергосберегающие технологии, наноматериалы, углерод

Особенности и преимущества гидротермального синтеза. В настоящее время гидротермальные процессы широко используются для переработки органических и неорганических отходов в различные кислоты, топлива, глюкозу и другие полезные вещества. Сущность гидротермального метода заключается в нагревании исходного вещества в виде раствора или суспензии и выдержке при повышенной температуре (обычно до 300 °С) и давлении (до 50 МПа). При этом в растворе или коллоидной системе происходят химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции. Они проходят по разным механизмам, которые включают в себя гидролиз, окисление и газификацию [1, 2].

Метод гидротермального синтеза в водных растворах основан на способности воды растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, например, при получении некоторых оксидов, силикатов, сульфидов таких, как: SiO_2 , $\text{NaNdSi}_6\text{O}_{14}$, CaSiO_3 , GeO_2 , $\text{KNaP}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, HgS , ZnS , PbS и др. [3]. Основными параметрами гидротермального синтеза материалов, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Гидротермальные процессы в автоклавах могут проводиться в окислительной, инертной или восстановительной средах [4].

Исследование процессов гидротермального синтеза веществ проводят в автоклавах объемом 50-300 мл., которые обычно футеруются тефлоном. Продолжительность обработки варьируется от 10 минут до 24 часов. Повышение давления в автоклаве увеличивает температуру кипения, поэтому процесс синтеза можно проводить при более высокой температуре, чем в водных растворах при атмосферном давлении. С увеличением температуры увеличивается растворимость веществ, осаждение продукта реакции происходит быстрее, кристаллы продукта получаются более мелкими, чем при осаждении в обычных условиях [5].

После обработки в автоклаве реакционный сосуд охлаждают до комнатной температуры. Продукт гидротермального синтеза отделяют от рабочего раствора фильтрованием и центрифугированием, после чего его промывают дистиллированной водой и высушивают при 80-100 °С [1, 6].

Гидротермальные процессы в некоторых случаях являются альтернативой таким методам, как: высокотемпературное спекание, вакуумные технологии, ионные и плазменные процессы, дуговой разряд, лазерное испарение, химическое осаждение из паровой фазы и др. [5, 6].

Основными особенностями и преимуществами гидротермальных процессов является то, что они энергосберегающие, а их продукты можно получить при сравнительно низких температурах, ниже 300 °С, в то время, как другие методы требуют очень высоких температур, более 1000 °С, что делает их дорогостоящими и технологически сложными.

Получение материалов гидротермальными методами проходит в одну стадию, такие процессы не нуждаются в использовании инертных газов. Эти особенности гидротермальных технологий делают их экономически выгодными. Ценным является то, что полученные гидротермальным методом органические и неорганические материалы с заданными свойствами предназначены для применения в самых разных сферах деятельности [2, 5].

Поскольку гидротермальные процессы проходят в автоклаве в замкнутом объеме, то исключены выбросы CO_2 и других веществ в атмосферу, поэтому данный метод считается экологически чистым. В зависимости от массового соотношения вода-реагент, температуры, давления в автоклаве и времени обработки в широких пределах можно изменять характер процессов, которые проходят в закрытом реакционном объеме автоклава [7].

Конструкции автоклавов разрабатывают часто под конкретный гидротермальный процесс, пытаясь в максимальной степени обеспечить необходимое регулирование и контроль параметров реакции в оптимальных пределах [4].

Целью данной статьи является рассмотрение гидротермального синтеза как простого и экологически чистого метода получения углеродсодержащих материалов.

Варианты совершенствования гидротермальных процес сов. Перспективы получения порошков с необходимым комплексом свойств для создания новых материалов привели к дальнейшему развитию разработанных и созданию специальных вариантов гидротермальных методов получения порошков, например, гидротермальный синтез дополняют использованием микроволновой или ультразвуковой обработки.

Так, микроволновая обработка при гидролизе концентрированных растворов исходных солей предложена как метод получения частиц сферической формы с однородным распределением по размерам. Установлено, что наложение микроволнового излучения при гидролизе увеличивает скорость синтеза различных оксидов на несколько порядков. Главными преимуществами гидротермального синтеза с использованием микроволнового воздействия являются быстрый нагрев до температуры реакции и чрезвычайно высокая скорость кристаллизации [8].

При гидротермальном синтезе с использованием ультразвуковой обработки создаются дополнительные центры зародышеобразования, возрастает скорость роста частиц за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушаются агрегаты частиц под действием ударных волн [9].

Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует также применение дополнительных внешних воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. В настоящее время подобный подход реализован в гидротермальном электрохимическом и гидротермальном механохимическом методах синтеза [10].

Главное преимущество гидротермальных методов синтеза порошков, включая наноструктурные, заключается в гомогенности процессов образования и роста зародышей по механизму «растворение – кристаллизация» с участием реакций поликонденсации, протекающих при относительно низких и средних температурах и давлениях. Вследствие этого формируются гомогенные первичные частицы, содержащие меньше структурных дефектов, чем полученные традиционными методами [11].

Возможность управления процессами зародышеобразования и роста частиц при гидротермальном синтезе (изменение концентрации, снижение или повышение температуры, увеличение времени, введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), изменение pH в процессе удаления примесей и т.д.) приводит к получению в этих условиях высокочистых, гомогенных порошков различной формы, которые не требуют дополнительных операций размолва и термической обработки при высоких температурах, что обычно сопровождается загрязнением порошков и снижением их активности при спекании. Следует отметить, что многообразие гидротермальных методов синтеза нанокристаллических порошков при изготовлении материала определенного класса позволяет успешно применять индивидуальные схемы их получения.

Наноматериалы, полученные гидротермальным синтезом. Во всех развитых странах мира наноматериалы и нанотехнологии всё шире используются в наиболее значимых областях человеческой деятельности – промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии и медицине. Особое место принадлежит наночастицам, открывающим новые перспективы в миниатюризации (например, плотности расположения на поверхности кристаллов в микроэлектронике и др.). Разработанные к настоящему времени методы получения нанопорошков весьма разнообразны: в литературе приводится около десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам [12].

В последние годы гидротермальный метод находит всё более широкое применение для получения нанокристаллических оксидных материалов, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса и так далее) [13].

Примером наноматериалов, производимых гидротермальным методом, являются синтетические цеолиты. Необходимым условием их получения является присутствие в растворе некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ), влияющих на морфологическую эволюцию оксидных соединений в гидротермальных растворах. Выбор условий синтеза и типа ПАВ позволяет целенаправленно получать пористые наноматериалы с заданным размером пор, регулируемым в достаточно широких пределах [14].

В работе [10] предложен метод синтеза кристаллического диоксида титана с требуемой структурой.

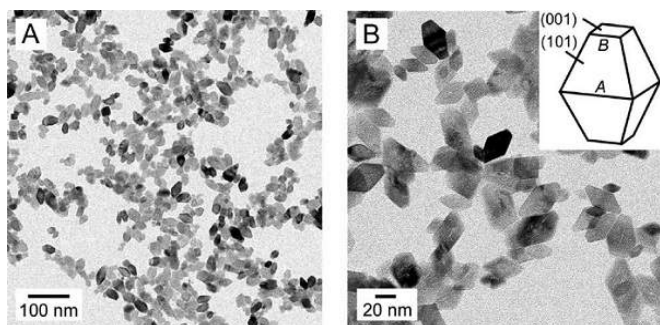


Рис. 1. Нанокристаллический TiO_2 , полученный гидротермальным способом

Получение наноразмерных частиц TiO_2 осуществляли методом электроспиннинга из спиртового раствора, содержащего изопропилоксид титана и полимер (в данном случае поливинилпирролидон). В ходе синтеза соединение титана гидролизуется с образованием наночастиц аморфного TiO_2 . Последующая гидротермальная обработка в присутствии уксусной кислоты после растворения полимерной матрицы приводит к кристаллизации диоксида титана в структуре анатаза. Данные просвечивающей электронной микроскопии приведены на рис. 1.

Образующиеся частицы имеют форму усеченной тетрагональной бипирамиды и размер порядка 20 нанометров [10].

Также в работе [12] рассмотрено превращение частиц алюминия размером до десяти микрон в нанокристаллические оксиды и гидроксиды, которое происходит в процессе гидротермального синтеза. Способ позволяет менять форму и структуру частиц и получать материалы высокой чистоты (до 99,99% масс содержания основного компонента). Изменяя технологические режимы гидротермального процесса, можно получить форму частиц от равноосной (в диапазоне размеров от десятков до сотен нанометров) до нитевидной с отношением длины к поперечнику 20...50 и удельной поверхностью 35...750 $\text{m}^2/\text{г}$. При этом можно получать различные структурные формы оксида алюминия: гидраргиллит, бемит, гамма и альфа оксид алюминия.

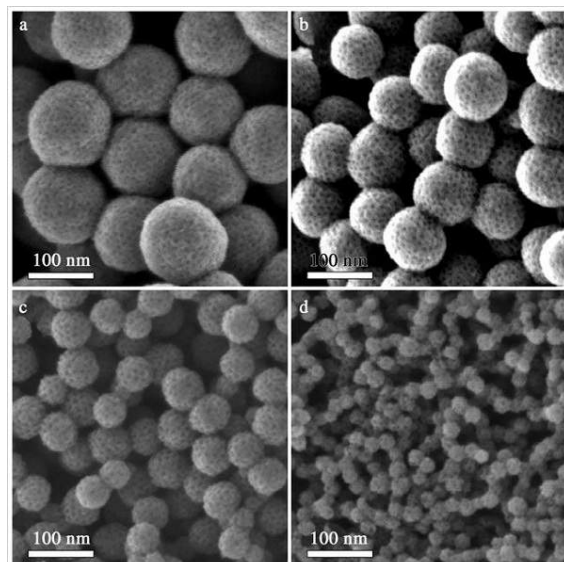


Рис. 2. Изображения СЭМ частиц разного размера

Нанокристаллические частицы Al_2O_3 со структурой бемита обладают повышенной поверхностной энергией и могут быть активными в процессах синтеза новых материалов при спекании, адсорбции и т.д. Установлено, что порошок со структурой бемита повышает противозадирные и в меньшей мере противозадирные свойства смазочных масел и неорганических смазок и в перспективе может быть использован в таких смазках [12].

Решить проблему получения высокоупорядоченных углеродных наночастиц, сферических и однородных по размеру, удалось именно благодаря гидротермальному синтезу [15].

Наночастицы с упорядоченными мезоструктурами привлекают ученых из-за интересных свойств, связанных с наличием мезоканалов. Были синтезированы мезопористые наночастицы силикатов, для которых применили контролируемый золь-гель процесс получения частиц одинакового размера [2, 5, 16]. Мезопористые углеродные материалы имеют ряд свойств, таких, как электропроводность, химическая инертность, гидрофобность, позволяющие использовать их в наноконденсаторах, топливных элементах и литиевых батареях, а также в качестве гидрофобных носителей лекарственных средств. Они нетоксичны и биосовместимы.

На рис. 2 показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) углеродных наночастиц разного размера, полученных гидротермальным синтезом. Наночастицы получали в ходе контролируемого гидротермального синтеза при низкой концентрации реагента ($\sim 10^{-7}$ моль/л ПАВ).

Простым изменением концентрации реагента размер сфер можно контролируемо менять с 20 до 140 нм. Наночастицы диаметром 20 нм были синтезированы впервые. Частицы, полученные при соотношении фенол:вода 1:200, имеют размер 140 нм. Углеродные наносферы отделены друг от друга. При уменьшении соотношения фенол:вода до 1:450 размер частиц снижается до 20 нм, то есть оказалось, что такой размер наименьших углеродных частиц – потенциально достижимый [15].

Следует отметить, что структура с открытым каркасом, большая площадь поверхности и высокая пористость, а также наноразмеры делают мезопористые упорядоченные структуры весьма полезными для адсорбции, направленной доставки лекарств, клеточного транспорта и др. [5, 15].

В работе [17] рассмотрены преимущества использования гидротермального синтеза для получения углеродсодержащих материалов из биомасс, которые состоят из растительного сырья и углеводов. В качестве растительного сырья ученые рассматривали сельскохозяйственные отходы, древесину и травянистые культуры, в то время как углеводы, как правило, включали в себя сахар, крахмал, гемицеллюлозу, целлюлозу и другие продукты дегидратации глюкозы, фурфурола и оксиметилфурфурола.

Углеродсодержащие материалы, полученные гидротермальным синтезом, находят применение в хроматографии, как адсорбент газов, носитель катализатора, материал для электродов и литиевых батарей, а также для доставки лекарств [17].

В работе [18] гидротермальная обработка была использована для очистки уже существующих углеродных нанотрубок от металлических и углеродсодержащих частиц, как показано на рис. 4. Углеродные одно- и многостенные нанотрубки в основном получают методом лазерного испарения или с помощью электродугового разряда. Эти методы являются, с одной стороны, не экономичными, а с другой – требуют последующей очистки полученных нанотрубок от сопутствующих продуктов, таких как аморфный углерод, углеродные наночастицы, графит и частицы металла.

Процесс очистки проходит в несколько стадий, а технологическая схема предложенного метода очистки сложна, так как включает мокрое измельчение, гидротермальную обработку, центрифугирование и процесс окисления.

Исходя из сложности метода получения и последующих операций очистки углеродных нанотрубок, весьма приемлемым является их получение более простым методом и без последующих процессов очистки. Практика показала, что одним из методов получения углеродсодержащих материалов может быть

гидротермальный синтез, поэтому в будущем существует перспектива определения условий для получения углеродных нанотрубок с помощью гидротермальных процессов.

Выводы. Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза наноразмерных материалов, его возможности ограничены за счет сложности, дороговизны и экологических проблем. Поэтому в последнее время повышенное внимание уделяется поиску альтернативных путей получения углеродсодержащих наноматериалов. Интенсивнее других следует развивать

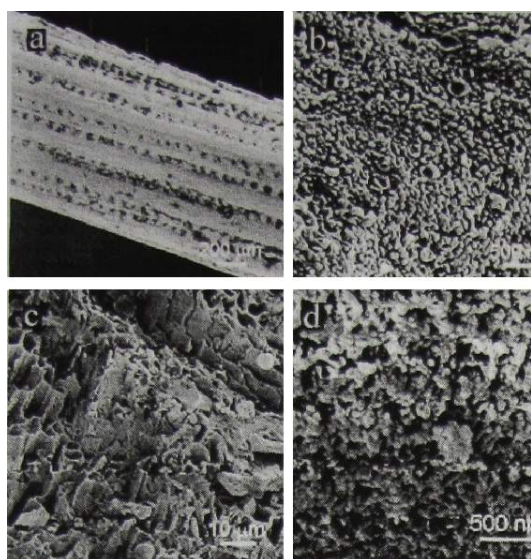


Рис. 3. Изображения СЭМ структуры сосновой хвои до (а) и (б) после гидротермальной обработки и структуры листьев дуба (с), (d) после гидротермальной

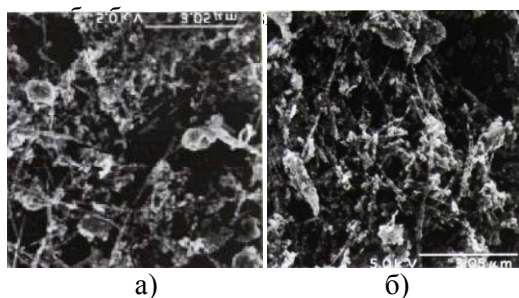


Рис. 4. Изображения СЭМ углеродных нанотрубок (а) до и (б) после гидротермальной обработки

гидротермальные методы получения углеродсодержащих наноструктурных материалов с последующим их использованием как наполнителей полимерных композитов для улучшения механических, электрофизических и других свойств.

Варьирование химического состава гидротермального раствора, температуры, давления, продолжительности процесса, позволяет осуществлять гибкое управление процессом получения наноструктурных углеродных порошков.

Таким образом, благодаря сравнительной простоте и экологичности, гидротермальный синтез является перспективным методом получения углеродных наночастиц, предназначенных для использования в современной технике.

Список литературных источников

1. Wenzhi He, Guangming Li, Lingzhao Kong. Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes // *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 52, pp 691-699.
2. M. Sevilla, C. Sanchis, T. Valdes-Solis, E. Morallon, and A. B. Fuertes. Synthesis of Graphitic Carbon Nanostructures from Sawdust and Their Application as Electrocatalyst Supports // *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, pp 9749-9756.
3. Смирнов В. И. Гидротермальные месторождения, 4 изд., М., 1982, 346с.
4. А.В. Шевченко. Гидротермальные технологии в материаловедении. // *Неорганическая химия т.2.* – К., 2008. – С. 312-320.
5. Л. Р. Вишняков, С. Ф. Кораблев. Углерод и композиты на его основе, получаемые гидротермальным синтезом (Обзор) // *Композиты и наноструктуры.* – М., 2011. – № 1. – С. 39-49.
6. Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата циркония гидротермальным методом. // *Журн. неорганической химии.* 2004. Т.49. № 8. С.1237 - 1242.
7. Shouxin Liu, Jian Sun, Zhanhua Huang. Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method // *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173, pp 377-383.
8. Synthesis of spherical oxide particles in microwave hydrolysis of Zr(IV), Ce (IV), and Ni (II) salt solution/A.S.Vanetsev, V.K.Ivanov, Yu.Y.Kolen'ko[et.al.]// *Doklady Chemistry.*–2002.–№1-3.– pp 175-177.
9. Мескин П.Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков на основе оксидов титана, циркония, гафния с использованием ультразвукового и микроволнового воздействия//автореф.дис. на соискание науч.степени канд.хим.наук: спец. 02.00.01 «Неорганическая химия»/П.Е. Мескин–Москва, 2007.–28с.
10. Yunqian Dai, Claire M. Copley, Jie Zeng. Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Exposed {001} Facets *Nano Lett.*, 2009, 9 (6), pp 2455–2459.
11. Дудник Е.В. Физико-химические основы разработки материалов в системах на основе ZrO₂ // *Диссертация/Е.В. Дудник–Киев*, 2010.
12. «Гидротермальный синтез нанокристаллического гидроксида алюминия» МППИ 2010 [Электронный ресурс] <http://www.promvest.info/news/technology>.
13. Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO₂ и TiO₂ // *ЖНХ.* 2002. Т.47, №11. С.1755-1762.
14. Meskin P.E., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. Ultrasonically-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and NiO.5ZnO.5Fe₂O₄ powders // *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2006, 13, pp 47-53.
15. Yin Fang, Dong Gu, Ying Zou. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, Volume 49, Issue 43, pp 7987–7991.
16. Somiya S. Hydrothermal zirconia powders: a bibliography/S.Somiya, T.Akiba // *J.Eur.Cerman.Soc.*–1999–Vol.19–pp 81-87.
17. Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu and Xue-Wei Xu. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process., *Dalton Trans.*, 2008, pp 5414-5423.