НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2020

## Мурзабекова Э.Т., Алиясова Э.М. АЛЮМИНИЙДИН НАНОБӨЛҮКЧӨЛӨРҮНҮН БЕТТИК АЯНТЫН, КӨЗӨНӨКЧӨЛӨРДҮН КӨЛӨМҮН ЖАНА ДИАМЕТРИН ИЗИЛДӨӨ

# Мурзабекова Э.Т., Алиясова Э.М. ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ОБЪЕМА И РАЗМЕРА ПОР НАНОСТРУКТУР АЛЮМИНИЯ

## E.T. Murzabekova, E.M. Aliyasova STUDIES OF THE SPECIFIC SURFACE, VOLUME AND PORE SIZE OF ALUMINUM NANOSTRUCTURES

УДК: 544.77: 544.723: 544.77.023.5

Акыркы кезде, алюминий наноструктураларынын беттик аянтынын өсүшүнө өзгөчө кызыгуу жогорулады. Бөлүкчөлөрдүн көлөмү кичирейген сайын, бетинде жайгашкан жана химиялык реакцияга катышууга жөндөмдүү атомдордун үлүшү көбөйүп, нанобөлүкчөлөрдүн химиялык жана биологиялык активдүүлүгү жогорулайт. Алюминийдин. алюминий кычкылынын жана гидроксидинин нанобөлүкчөлөрүн алуунун учурдагы ыкмалары, алардын артыкчылыктары менен катар, бир катар кемчиликтерге ээ. Импульстуу плазманын энергиясын колдонуп суу-бензол микроэмульсиясында алюминий наноструктураларын алуунун жөнөкөй бир этаптуу ыкмасын сунуш кылдык. Кадимки плазма энергиясын колдонуу менен, (суу-бензол) микроэмульсиясында жана дистирленген сууда алюминийди майдалаган бөлүкчөлөрүнүн фазалары жана түзүлүшү аныкталган. Брюнера-Эммета-Теллера, (Brunauer-Emmett-Teller) жана Баррета-Джойнера-Халенды (Barret-Joyner-Halenda) белгилүү түтүкчөдөгү азоттун конденсациясы ыкмасын колдонуу аркылуу алынган бөлүкчөлөрдүн беттик аянтын, көзөнөкчөлөрдүн көлөмү жана чондугу аныкталган.

Негизги сөздөр: нанобөлүкчө, наноструктура, микроэмульсия, импульстуу плазма, беттик аянт, көзөнөктүн көлөмү, көзөнөктүн диаметри, адсорбция, десорбция, изотерма.

В последнее время повышенный интерес проявляется к наноструктурам алюминия, которые могут обладать высокой удельной поверхностью. С уменьшением размера частиц доля атомов, расположенных на поверхности и способных участвовать в химической реакции, увеличивается, благодаря чему повышается химическая и биологическая активность наночастиц. Существующие способы получения получения наночастиц алюминия, оксида и гидроксида алюминия наряду со своими достоинствами имеют и ряд недостатков. Нами предложен простой одностадийный метод получения наноструктур алюминия в микроэмульсии вода-бензол, с использованием энергии импульсной плазмы. Исследован фазовый состав, морфология продуктов диспергирования алюминия в микроэмульсии (вода-бензол) и в дистиллированной воде, с использованием энергии импульсной плазмы. Установлены удельная поверхность, объем, размер пор, полученных дисперсий методом низкотемпературной сорбции азота Брунауэра-Эммета-Теллера, (BET) и Баррета-Джойнера-Халенды (BJH).

Ключевые слова: наночастица, наноструктура, микроэмульсия, импульсная плазма, удельная поверхность, объем пор, размер пор, адсорбция, десорбция, изотерма.

Recently, increased interest has been shown in aluminum nanostructures, which can have a high specific surface area. As the particle size decreases, the fraction of atoms located on the surface and capable of participating in a chemical reaction increases, which increases the chemical and biological activity of nanoparticles. Existing methods of obtaining nanoparticles of aluminum, aluminum oxide and hydroxide, along with their advantages, have a number of disadvantages. We have proposed a simple one-step method for obtaining aluminum nanostructures in a water-benzene microemulsion using the energy of a pulsed plasma. The phase composition and morphology of the dispersion products of aluminum in a microemulsion (water-benzene) and in distilled water were studied using pulsed plasma energy. The specific surface area, volume, pore size of the obtained dispersions were determined by the method of capillary nitrogen condensation - the Brunauer-Emmett-Teller method and Barret-Jovner-Halenda.

**Key words:** nanoparticle, nanostructure, microemulsion, pulsed plasma, specific surface area, pore volume, pore size, adsorption, desorption, isotherm.

На сегодня достаточно много информации о том, что уменьшение размера частиц влечет за собой изменение многих свойств соединений. Одними из этих свойств являются сорбционные свойства, которые зависят от развитости поверхности и структуры пор наночастиц. К таким объектам можно отнести наноразмерный оксид алюминия, который обладает высокой удельной поверхностью, превышающей 100м<sup>2</sup>/г [1]. Нанопорошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> востребованы для получения катализаторов, пористой керамики для фильтров и мембран, в качестве подложек антимикробных препаратов, биоматериалов [2]. С уменьшением размера частиц доля атомов, расположенных на поверхности и способных участвовать в химической реакции, увеличивается, благодаря чему повышается химическая и биологическая активность наночастиц [3].

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов на поверхности, порах, дефектах позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная поверхности, пористость (микро-, мезо-пористость), объем пор, распределение пор по размерам. Данные характеристики особо важны при исследовании веществ, обладающих каталитическими, фотокаталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства твердого тела при низких и средних давлениях. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при низких давлениях ~0,3 или 0,4 атм. [4].

Известно множество работ, посвященных определению удельной поверхности и сорбционной способности наночастиц алюминия, оксида и гидроксида алюминия, синтезированных различными способами. В работе [5] нанопорошки (НП) алюминия, полученные в условиях электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона, представляли собой сферические наночастицы металлического алюминия со средним диаметром 100 нм и удельной поверхностью ~12 м<sup>2</sup>/г. При осаждении гидроксида алюминия из раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> аммиаком при pH = 9 и t = 70°С получены нанопорошки гидроксида алюминия с  $S_{yg} = 140 \text{ м}^2/\Gamma$  [6]. В работе [7]  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезировали с помощью золь-гель метода, размеры кристаллитов нанопорошка α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находились в интервале 25-100 нм. Удельная поверхность порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 52 м<sup>2</sup>/г. Перечисленные способы получения получения наночастиц алюминия, оксида и гидроксида алюминия наряду со своими достоинствами имеют и ряд недостатков - это объемность технической реализации, дороговизна, многостадийность, необходимость использования образователей и стабилизаторов золей, что, в свою очередь, приводит к загрязнению целевого продукта примесями вспомогательных реактивов.

В связи со сказанным выше поиск новых доступных и эффективных, недорогих, методов получения

наноструктур алюминия без стабилизаторов и образователей, для интенсификации технологий наноматериалов с улучшенными каталитическими, биологическими, механическими и электронными свойствами является актуальным. Нами предлагается простой одностадийный метод получения наноструктур алюминия в микроэмульсии (вода-бензол) с использованием энергии импульсной плазмы.

Результаты и обсуждения. Синтезированы наночастицы алюминия в дистиллированной воде и в микроэмульсии вода-бензол, с использованием энергии импульсной плазмы. Микроэмульсия создается при перемешивании смеси (вода-бензол) магнитной мешалкой, марки MMS-3000 при скорости вращения 2000 об/мин. Принципиальная схема и методика эксперимента подробно изложены в работе [8]. Продукты диспергирования алюминия собираются на дне реактора. Отфильтрованные от воды и микроэмульсии порошки просушивались при комнатной температуре и далее подвергались РФА анализу на рентгеновском аппарате Rigaku Geigerflex X-Ray Diffraktometer с Cu К<sub>α</sub> - излучением. Электронно -микроскопическое исследование образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки JSM-5310LV и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JSM-6490LA.

Таблица 1

Результаты обработки дифрактограммы, для продукта диспергирования алюминия в микроэмульсии в (вода-бензол)

20	I,	d <sub>3</sub>	hkl	фазы
38,47	10349	2,3394	111	Al
44,69	5034	2,0273	200	Al
45,86	886	1,9786	221	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
64,92	2698	1,4363	220	Al
66,86	1008	1,3711	300	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
78,14	3100	1,2231	331	Al
82,41	523	1,1601	036	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

В таблице 1 представлены результаты обработки дифрактограммы для наноструктур алюминия, синтезированных в микроэмульсии (вода-бензол). Помимо основной фазы – металлического алюминия в продукте наноструктурирования алюминия в микроэмульсии обнаруживается высокотемпературная фаза α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая, возможно, образует защитную пленку на поверхностях наночастиц металлического алюминия. Формирование такой пленки может придать полученным наночастицам высокое омическое сопротивление [10].

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557

### НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2020

Формирование высокотемпературной модификации α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлено экстремальными температурами, развивающимися в импульсной плазме [8]. При диспергировании алюминия в дистиллированной воде (табл. 2) образуются наночастицы металлического алюминия и гидрооксида алюминия.

Таблица 2

20	Iэ	dэ	hkl	фазы
38,47	5116	2,3394	111	AI
40,41	366,6	2,2215	204	Al(OH) <sub>3</sub>
44,69	2483	2,0273	200	Al
45,86	500	1,9786	221	Al(OH) <sub>3</sub>
65,11	1200	1,4324	220	Al
66,73	467	1,40188	2 4 1	Al(OH)3
78,14	1050	1,2250	220	Al
82,42	366	1,1601	222	AI

#### Результаты обработки дифрактограммы продукта диспергирования алюминия в дистиллированной воде



**Рис. 1.** СЭМ снимки, продукта диспергирования алюминия в микроэмульсии (вода-бензол), с использованием энергии импульсной плазмы.

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557





**Рис. 2.** СЭМ снимки, продукта диспергирования алюминия в воде, с использованием энергии импульсной плазмы.



Рис. 3. ПЭМ снимки, продукта диспергирования алюминия в микроэмульсии (вода-бензол), с использованием энергии импульсной плазмы.

На СЭМ снимках продуктов диспергирования алюминия в микроэмульсии и воде видны рыхлые конгломераты с размерами до 200 нм (рис. 1, рис. 2) в которых наночастицы не просматриваются. На ПЭМ снимке продукта диспергирования алюминия в микроэмульсии (рис. 3) уже видны отдельные сферические наночастицы с размерами от 4 до 47 нм, т.е. более мелкие, чем полученные авторами [5, 7]. Удельная поверхность наноструктур алюминия, синтезированных в микроэмульсии и в воде изучена методами капиллярной конденсации азота, с использованием БЭТ (ВЕТ) (метод Брюнера-Эммета-Теллера, Brunauer-Emmett-Teller) и БДХ (ВЈН) (Баррета-Джойнера-Халенды, Barret-Joyner-Halenda) на анализаторе Quantachrome ® A SiQwin <sup>TM</sup> - Automated.

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557

### НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2020

Таблица 3

Удельная поверхность, объем и размер пор наночастиц из импульсной плазмы

Наночастицы	S-удельн. поверх. м <sup>2</sup> /г,	Объем пор сс/g	Размер пор пт
AL в воде	106,7	1,355e-01	2,977e+00
AL(OH)3 в воде	108,8	1,437e-01	2,961e+00
AL из микроэмул	405,5	7,547e-02	3,135e+00
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из микроэмульсии	894,4	1,216e-01	3,112e+00



Рис. 4. Изотермы адсорбции и десорбции для наночастиц оксида алюминия из микроэмульсии (вода-бензол).

Для сорбционного анализа, полученные порошки были подвержены фазовому разделению на лабораторной центрифуге. Наноструктуры алюминия, полученные в микроэмульсии, были разделены на две фазы: наночастицы алюминия и оксида алюминия. При разделении наноструктур алюминия, полученных в воде выделены также две фазы: наночастиц алюминия и гидроксида алюминия. В таблице 3 представлены результаты определения удельной поверхности, объема и размера пор наноструктур алюминия по изотермам адсорбции и десорбции азота на поверхностях наночастиц (рис. 4, рис. 5). Установлена более высокая удельная поверхность наночастиц алюминия и оксида алюминия из микроэмульсии (вода-бензол) в сравнении с наночастицами, синтезированными в воде. Экспериментальные данные удельной поверхности наноструктур алюминия из импульсной плазмы намного выше литературных данных [5-7].

Заключение. Таким образом, при диспергирова-

нии металлического алюминия в микроэмульсии (вода-бензол) формируются сферические наночастицы металлического Al и высокотемпературной фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая выполняет роль протекторной пленки для наночастиц алюминия. В воде наряду с плотными сферическими наночастицами алюминия образуется рыхлый АІ(OH)3. Из приведенных данных видно, что наночастицы из микроэмульсии намного мельче в сравнении с наночастицами алюминия и гидроксида алюминия, полученными в воде, что подтверждается не только рентгенофазовым и электронно-микроскопическими анализами, но и величинами найденных нами удельных поверхностей. Уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдается, когда размер зерен менее 10нм [11].



НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2020

Рис. 5. Изотермы адсорбции и десорбции для наночастиц алюминия, полученных в микроэмульсии (вода-бензол).

### Литература:

- Наноразмерный оксид алюминия. Материал из Википедии – свободной энциклопедии.
- Хрущёва А.А. Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония: дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Институт металлургии и материаловедения им. Байкова А.А. РАН. -М., 2016. - С. 10-170.
- Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.В. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства. // Физика горения и взрыва, 2013. - Т. 49. - №6. - С. 3-30.
- Адамова Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. - Екатеринбург, 2008. - С. 5-62.
- Роот Л.О., Сморыгина К.С., Звягинцева Е.С., Ильин А.П. Каталитическое действие добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе. // Известия ТПУ. 2012. - №3(320) Химия. - С. 5-9.

- Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом. // Вестник СПбГУ. - Сер. 4. - 2010. -Вып. 4. - С. 154-157.
- Бородин Ю.В., Исследование нанокомпозиционной структуры полученной из золь-гель растворов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // Вектор науки ТГУ, №2, 16, 2011. - С. 55-56.
- Мурзабекова Э.Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности. //Молодой ученый. 2016. -№20, (124). - С. 13-19.
- Способ получения субмикронных и наночастиц алюминия, покрытых слоем оксида алюминия. Пат. RU239704 5C2 (RU). (ИХФ РАН) (RU). 20.08.2010.
- Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. - Б., 2002. - С. 3-263.
- Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Наука-Физматлит, 2005. - С. 9-412.