

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.77.023.55 +544.723.2

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ γ - Al_2O_3
НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. С. О. Казанцев^а, Е. А. Глазкова^а, А. С. Ложкомоев^а, О. В. Бакина^{а,*}, Е. Г. Хоробрая^а

^а Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики прочности и материаловедения, Томск, Россия

*e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Пористые наноструктуры γ - Al_2O_3 различной морфологии получены простым окислением водой электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции в различных условиях. В зависимости от параметров окисления морфология наноструктур представлена нанолитами, нанопластинами и наностержнями. Синтезированные структуры охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и тепловой адсорбции–десорбции азота. Сорбционные свойства наноструктур проанализированы на примере адсорбции модельных катионного и анионного красителей из водных растворов. Показано, что экспериментальной изотерме адсорбции для всех образцов γ - Al_2O_3 независимо от морфологии ближе всего модель Сипса. Установлено, что наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к эозину обладают наностержни, тогда как метиленовый голубой наностержни и нанопластины адсорбируют одинаково. Сделан вывод, что благодаря простоте синтеза и высоким адсорбционным характеристикам полученные наноструктуры могут быть использованы в качестве перспективных материалов для очистки воды.

Ключевые слова: наноструктуры, очистка воды, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453720030139

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу наноструктурных адсорбентов с различной морфологией и свойствами поверхности для очистки сточных вод. Применение методов, позволяющих варьировать свойства наночастиц в процессе синтеза, позволяет получать материалы с новыми уникальными характеристиками. Наноструктуры оксида алюминия – важные неорганические материалы, которые широко используются в технологиях очистки воды благодаря высокой эффективности адсорбции [1], термической [2], химической и механической [3] стабильности, низкой токсичности [4]. Среди широкого ряда кристаллических фаз оксида алюминия наиболее предпочтительна фаза γ - Al_2O_3 благодаря термодинамической стабильности и особым микроструктурным свойствам [5]. До настоящего времени уже были получены наноструктуры γ - Al_2O_3 с различной морфологией: нанотрубки, эффективно удаляющие красители [6], нановолокна для удаления ионов фтора [7], трехмерные микро- [8] и наносферы для удаления катионов [9], наноцветы [10] и нанохлопья [11]. Однако широкий круг описанных способов получения зачастую имеет свои ограничения, связанные со сложной процедурой синтеза, высокой стоимостью и токсичностью исходных материалов. Применение в каче-

стве прекурсоров нанопорошков алюминия и нитрида алюминия, полученных методом электрического взрыва проводников, позволяет получать наноструктуры γ - Al_2O_3 с большой удельной поверхностью и положительным поверхностным зарядом. Данный метод прост и безопасен для окружающей среды, реакция окисления алюминия протекает при низкой температуре (60°C), и единственными исходными реагентами являются нанопорошок алюминия и вода, что способствует образованию химически чистых продуктов, прокаливание которых позволяет получить γ - Al_2O_3 различной морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения γ - Al_2O_3 с различной морфологией использовали методику, описанную в работе [12], в основе которой лежало окисление водой наночастиц Al/AlN в различных условиях. Нанолиты бемита получали окислением водой наночастиц AlN/Al при 60°C. Нанопластины бемита получали окислением водой наночастиц AlN/Al в гидротермальных условиях при повышенном давлении и 200°C в течение 6 ч. Гексагональные стержни получали окислением наночастиц AlN/Al во влажном воздухе при 60°C и относи-

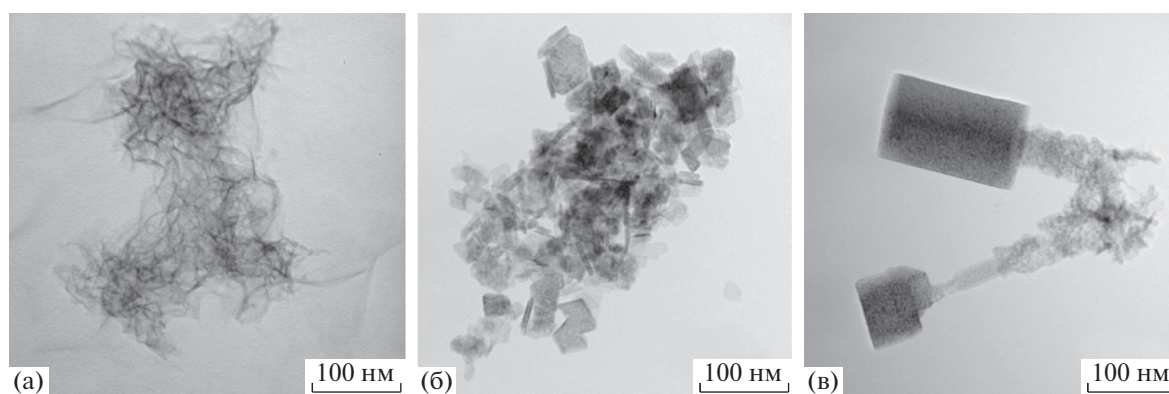


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – наноллисты, б – нанопластины, в – наностержни.

тельной влажности 80%. Наноструктуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали термической обработкой наночастиц бемита при 500°C в течение 2 ч.

Полученные образцы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, Япония), дифракции рентгеновских лучей (Shimadzu XRD 7000, Shimadzu Corporation, Япония), ИК-спектроскопии (Nikolet 5700, Thermo Electron, США) и тепловой десорбции азота (Сорбтометр М, Россия). Удельные поверхности образцов рассчитывали в рамках модели БЭТ.

Для адсорбционных экспериментов выбрали модельные адсорбаты – анионный краситель эозин и катионный краситель метиленовый голубой. Для исследования кинетики и построения изотермы адсорбции к 0.1 г наноструктур добавляли 5 мл раствора красителей. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, центрифугировали при 3500 об/мин и анализировали при помощи СФ-спектрофотометра при длине волны для эозина – 490 нм, для метиленового голубого – 660 нм, при длине оптического пути кюветы – 10 мм.

Для описания кинетики адсорбции использовали следующие модели:

1) модель Ленгмюра, которая предполагает, что адсорбция ограничена образованием монослоя сорбата, поверхность сорбента однородная и энергия сорбции постоянна для всех сорбционных центров, взаимодействие между молекулами сорбата отсутствует;

2) модель Фрейндлиха – эмпирическая модель сорбции, которая характеризуется вероятностью многослойной адсорбции;

3) модель Сипса, объединяющая модели Ленгмюра и Фрейндлиха, указывает на предельную величину сорбции при увеличении концентрации сорбата и описывает сорбцию на гетерогенной поверхности, без взаимодействия молекул сорбата между собой;

4) модель Дубинина–Радушкевича используется для оценки характеристической пористости и кажущейся энергии активации адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как видно, наноструктуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из продуктов окисления водой наночастиц AlN/Al при 60°C , представляют собой агломераты складчатых наноллистов толщиной около 2–5 нм и планарным размером 100–200 нм (рис. 1а). Образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из продуктов гидротермального окисления представляет собой нанопластины размером 20–100 нм и толщиной 5–30 нм (рис. 1б). Образцы, полученные при прокаливании продуктов окисления нанопорошка AlN/Al во влажном воздухе, представляют собой стержни длиной 50–400 нм и диаметром 50–150 нм, которые имеют в сечении гексагональную форму (рис. 1в).

На рентгенограммах синтезированных образцов присутствуют одинаковый набор рефлексов около 22.6, 37.3, 43.9, 46.2, 53.8, 72.1 и 79.8, характерных для плоскостей (111), (220), (311), (222), (400), (511) и (440). Наблюдаемые дифракционные пики хорошо согласуются с кубической структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-010-0425). Таким образом, все синтезированные наноструктуры в результате термической обработки при 500°C имеют одинаковый фазовый состав.

ИК-спектры синтезированных образцов имеют одинаковый набор полос поглощения: полосы высокой интенсивности, обусловленные валентными колебаниями группы Al-O ; полоса при 1395 см^{-1} соответствует характеристичному колебанию структуры решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13]; полоса слабой интенсивности при 1644 см^{-1} отражает колебания адсорбированной воды [14]. Уширенные

полосы в области $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют водородным связям между различными гидроксильными группами в образцах [15].

Изотермы адсорбции–десорбции азота имеют типичную S-образную форму. Для нанопластинок и нанопластин изотермы относятся к IV типу (IUPAC), следовательно, образцы обладают преимущественно мезопористой структурой. Адсорбция азота сопровождается капиллярно-конденсационным гистерезисом в области значений p/p_0 от 0.5 до 0.9, причем для нанопластин характерна более узкая петля. Максимум распределения пор по размерам соответствует 10 нм, для нанопластин величина удельной поверхности составляет $267\text{ м}^2/\text{г}$, для нанопластин – $106\text{ м}^2/\text{г}$.

Изотерма адсорбции–десорбции, полученная для гексагональных стержней, относится к V типу, характерному для слабого взаимодействия газ–твердое тело на мезопористых и микропористых адсорбентах. Гексагональные стержни имеют величину удельной поверхности $249\text{ м}^2/\text{г}$ и характеризуются только микропористостью с максимумом распределения пор в диапазоне менее 2 нм.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции эозина и метиленового голубого, полученные для наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различной морфологии.

Эозин – анионный краситель, который адсорбируется на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в основном благодаря электростатическому взаимодействию. С увеличением удельной поверхности образцов возрастает величина адсорбции красителя, причем максимальная адсорбция достигается на стержнях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2а, кривая 3). Метиленовый голубой – катионный краситель, который слабо сорбируется на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ независимо от морфологии и размера пор образцов (рис. 2б).

В табл. 1 и 2 приведены величины параметров моделей изотерм адсорбции и коэффициентов достоверности R^2 .

В случае нанопластинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в соответствии со значениями коэффициента R^2 , наиболее адекватно адсорбция красителей описывается уравнением Сипса (табл. 1 и 2). Сравнивая величины q_{max} , можно заключить, что на поверхности нанопластинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преобладают основные центры. Поверхность сорбента энергетически однородна, наблюдается многослойная адсорбция эозина. При этом адсорбция метиленового голубого выражена довольно слабо.

Адсорбция основного и кислотного красителей на гексагональных стержнях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ описывается моделями Сипса и Фрейндлиха (табл. 1 и 2). Многослойная адсорбция эозина предпочтительна, поверхность энергетически довольно однородна. В случае сорбции метиленового голубого

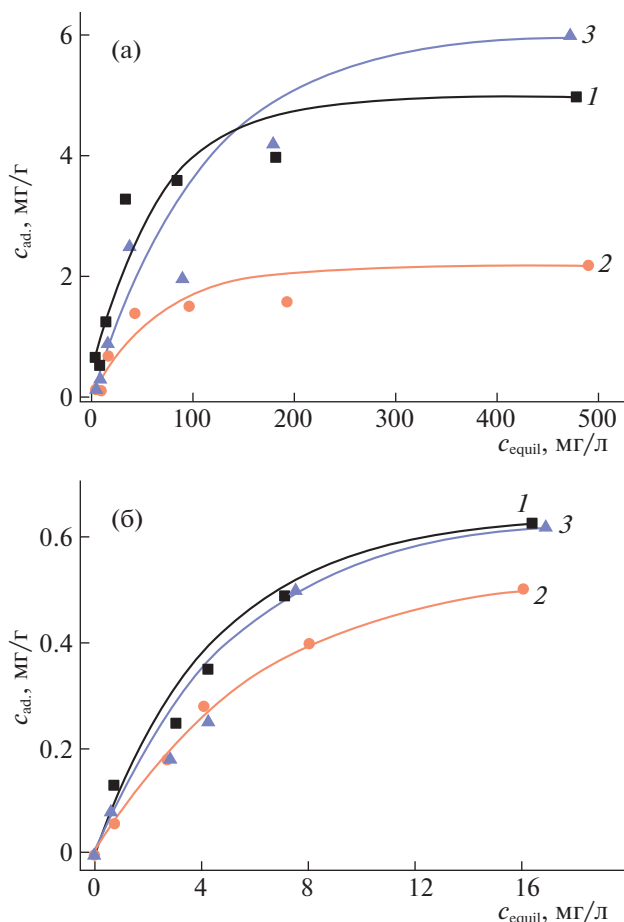


Рис. 2. Изотермы адсорбции эозина (а) и метиленового голубого (б) на поверхности агломератов нанопластинок (1), нанопластинок (2) и гексагональных стержней (3).

го проявляется энергетически сильно неоднородная поверхность, поэтому адсорбция довольно слаба. В соответствии с величинами коэффициента R^2 , наиболее адекватно адсорбция красителей нанопластинами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ описывается уравнением Сипса (табл. 1 и 2). Сравнивая величины q_{max} , можно заключить, что у агломератов нанопластинок преобладают основные центры. При адсорбции эозина модели Сипса и Ленгмюра близки, и можно заключить, что в этом случае поверхность сорбента энергетически однородна, и наблюдается монослойная адсорбция. Сорбция метиленового голубого слабая, поверхность сорбента энергетически неоднородна.

Указанные модели имеют обычно эмпирический характер, либо идеализированы, поэтому применение нескольких моделей позволяет более полно описать характеристики сорбента. Высокие значения коэффициентов R^2 использованных моделей указывают на адекватность их примене-

Таблица 1. Параметры моделей сорбции эозина образцами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различной морфологии

Модель	q_{\max} , мг/г	K	Показатель степени	R^2
Агломераты наночастиц				
Ленгмюра	5.059	0.3009	—	0.9433
Фрейндлиха	—	0.6906	0.331	0.8750
Сипса	4.985	0.0284	1.0377	0.9432
Дубинина—Радушкевича	4.146	3.857×10^{-5}	—	0.896
Наночастицы				
Ленгмюра	2.222	0.0165	—	0.799
Фрейндлиха	—	0.1778	0.408	0.831
Сипса	4.429	0.0283	0.568	0.837
Дубинина—Радушкевича	1.572	—	—	0.737
Гексагональные стержни				
Ленгмюра	7.920	0.0062	—	0.942
Фрейндлиха	—	0.242	0.874	0.943
Сипса	11.92	0.0107	0.740	0.95
Дубинина—Радушкевича	6.05	0.0015	—	0.766

Таблица 2. Параметры моделей сорбции метиленового голубого образцами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различной морфологии

Модель	q_{\max} , мг/г	K	Показатель степени	R^2
Агломераты наночастиц				
Ленгмюра	0.869	0.1621	—	0.9889
Фрейндлиха	—	0.1703	0.478	0.9839
Сипса	5.576	0.0306	0.519	0.9852
Дубинина—Радушкевича	0.848	4.924×10^{-6}	—	0.969
Наночастицы				
Ленгмюра	0.739	0.1370	—	0.9959
Фрейндлиха	—	0.1176	0.539	0.9795
Сипса	0.623	0.1313	1.246	0.9976
Дубинина—Радушкевича	0.892	7.23×10^{-6}	—	0.952
Гексагональные стержни				
Ленгмюра	1.061	0.0898	—	0.9737
Фрейндлиха	—	0.1195	0.599	0.9608
Сипса	0.710	0.0516	1.785	0.9796
Дубинина—Радушкевича	0.715	4.88×10^{-6}	—	0.959

ния и достоверность рассмотренных характеристик.

Таким образом, при анализе сорбционных свойств наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на примере адсорбции модельных красителей эозина и метиленового голубого из их водных растворов установлено, что экспериментальной изотерме адсорбции ближе всего модель Сипса. Это свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности адсорбентов и многослойной адсорбции. Макси-

мальной адсорбцией обладают наноструктуры в виде стержней.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, направление III.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomar V., Kumar D.* // Chemistry Central Journal. 2013. V. 7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-5>

2. *Song L.H., Park S.B.* // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 10. P. 122.
3. *Ozawa M., Nishio Y.* // Applied Surface Science. 2016. V. 380. P. 288.
4. *Krewski D., Yokel R.A., Nieboer E., Borchelt D. et al.* // J. Toxicology and Environmental Health. 2007. V. 10. P. 1–269.
5. *Zhou S., Antonietti M., Niederberger M.* // Small. 2007. V. 3. № 5. P. 763.
6. *Shu Z., Chen Y., Zhou J., Li T. et al.* // Applied Clay Sci. 2015. V. 112. P. 17.
7. *Mahapatra A., Mishra B.G., Hota G.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. № 4. P. 1554.
8. *Song X., Yang P., Jia C. et al.* // RSC Advances. 2015. V. 5. № 42. P. 33155.
9. *Chu T.P.M., Nguyen N.T., Vu T.L. et al.* // Materials. 2019. V. 12. № 3. P. 450.
10. *Zhang Y., Ye Y., Liu Z. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 662. P. 421.
11. *Yu E., Lee H.J., Ko T. et al.* // Nanoscale. 2013. V. 5. № 20. P. 10014.
12. *Kazantsev S.O., Lozhkomoev A.S., Glazkova E.A. et al.* // Materials Research Bulletin. 2018. V. 104. P. 97.
13. *Zhang C., Liu Z., Chen L., Dong Y.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chem. 2012. V. 292. № 1. P. 411.
14. *Gangwar J., Gupta B K., Tripathi S.K., Srivastava A.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 32. P. 13313.
15. *Hosseini S.A., Niaei A., Salari D.* // Open Journal of Physical Chemistry. 2015. V. 1. № 02. P. 23.