

УДК 666.3-187

**Особенности формирования пористой  $Al_2O_3$ -керамики из прекерамических бумаг**Юй Цзяжуй<sup>1</sup>, Ж.Г. Забанов<sup>1</sup>, Д.Г. Кроткевич<sup>1</sup>, Е.Г. Смирнова<sup>2</sup>, Е.И. Симонова<sup>2</sup>Научный руководитель: к.т.н. Е.П. Седанова<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

г. Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4, 198095

E-mail: [3553496826@qq.com](mailto:3553496826@qq.com)**Formation of porous  $Al_2O_3$  ceramics from preceramic papers**Yu Jiarui<sup>1</sup>, Zh.G. Zabanov<sup>1</sup>, D.G. Krotkevich<sup>1</sup>, E.G. Smirnova<sup>2</sup>, E.I. Simonova<sup>2</sup>Scientific Supervisor: PhD., E.P. Sedanova<sup>1</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Russia, Saint-Petersburg,

I. Chernyh str., 4, 198095

E-mail: [3553496826@qq.com](mailto:3553496826@qq.com)

**Abstract.** *The results obtained in this study demonstrate the different behavior of bacterial cellulose and plant-cellulose based preceramic papers during pyrolysis. It was observed the bacterial fibers decompose on heating without forming any residue. Porous ceramic materials obtained by spark plasma sintering of papers are characterized by open porosity and water absorption values higher than ceramics obtained from plant-cellulose based papers under the same sintering conditions. The results obtained demonstrate the potential of using bacterial cellulose for the manufacture of preceramic papers - a promising material for the production of porous supports for hydrogen membrane systems.*

**Key words:**  *$Al_2O_3$ , spark plasma sintering, ceramics, preceramic paper.*

**Введение**

Мембранная технология очистки водорода перспективна в связи со своей высокой эффективностью и лёгкостью интеграции в промышленные процессы [1]. Мембрана обычно состоит из разделительного слоя – тонкой пленки на основе водородопроницаемых металлов – и пористой керамической подложки. Благодаря своим свойствам, как прочность и стабильность при высоких температурах, керамические мембраны на основе  $Al_2O_3$  имеют высокий потенциал применения.

В данной работе рассмотрен новый подход к получению пористой  $Al_2O_3$ -керамики с использованием прекерамических бумаг. Прекерамические бумаги, представляют собой матрицу из целлюлозных волокон с заключенным в нее порошком. Применение бумаг предполагает возможность составления многослойных бумажных композиций перед спеканием. Каждому слою можно придать требуемую форму, так как бумаги легко поддаются резке, а также определить его состав и чередовать слои бумаг с другими материалами [2].

Бактериальная целлюлоза считается в настоящее время одним из наиболее идеальных видов целлюлозы, используемых для производства бумаги [3]. При этом опыт использования такой целлюлозы для получения прекерамических бумаг в литературе на 2024 год не рассмотрен.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование особенностей формирования пористой  $Al_2O_3$ -керамики из прекерамических бумаг на основе целлюлозных волокон растительного происхождения и бактериальной целлюлозы.

### Материалы и методы исследования

Для исследования были подготовлены высоконаполненные (90 масс. % наполнителя) прекерамические бумаги с порошковым наполнителем  $Al_2O_3$ . Для производства бумаги с использованием растительной целлюлозы использовалась целлюлоза из древесины хвойных пород и целлюлоза из древесины лиственных пород. В качестве наполнителя применялся порошок  $\alpha-Al_2O_3$  с фракцией (0,8–1,5) мкм. Для лучшего удержания порошка в бумагах использовались удерживающие добавки: анионный крахмал и полиакриламид. Перечисленные компоненты смешивались в водном растворе и подавались на бумагоделательную машину (SUMET, Германия) для формирования бумажного листа. Также для получения бумаг использовалась бактериальная целлюлоза, синтезированная на базе Санкт-Петербургского Государственного Университета Промышленных Технологий и дизайна. Для формирования листов бумаги с бактериальной целлюлозой удерживающие добавки в водную суспензию не добавлялись.

Для изучения процессов, протекающих при термообработке прекерамических бумаг, осуществлялся термический анализ, а именно термогравиметрия (ТГ). Измерения ТГ проводились на приборе Netzsch 449F3 TG/DSC. Температура печи была запрограммирована на линейное повышение от 40 до 1000 °С со скоростью 20 °С /мин. Реакционная среда - аргон.

Из сформированных прекерамических бумаг с разной целлюлозой методом искрового плазменного спекания (ИПС) были получены образцы  $Al_2O_3$ -керамики. Бумажные диски, помещались в графитовую пресс-форму, которая размещалась в камере установки SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США). Искровое плазменное спекание осуществлялось в среде аргона при температуре 1400 °С, давлении 10 МПа в течение 5 минут.

Фазовый состав полученных материалов анализировался на основе результатов, полученных методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK $\alpha$  излучение,  $\lambda = 0,154$  нм). Кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение полученных при ИПС керамик оценивалась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 24409-80.

### Результаты

На рисунке 1 представлены результаты термического анализа прекерамических бумаг.

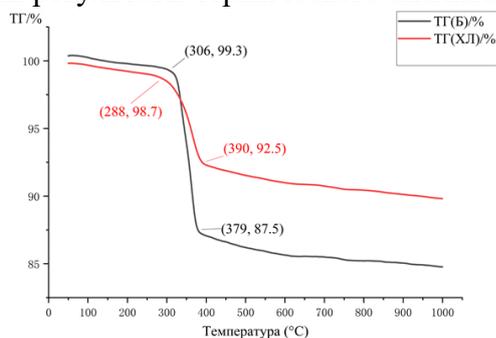


Рис. 1. Кривые термического анализа прекерамических бумаг на основе целлюлозы бактериального (Б) и растительного (ХЛ) происхождения

Анализируя кривые ТГ анализа для двух видов прекерамических бумаг, можно отметить, что в процессе термообработки потеря массы материала происходит в три этапа. Первому этапу соответствует температурный диапазон от 40 до 300 °С. Повышение температуры свыше 100 °С способствует удалению влаги с поверхностей и из структуры органических волокон, что соответствует плавному снижению кривой в пределах (1–1,5) % до температуры нагрева 200 °С. Входящие в состав бумаг с растительной целлюлозой удерживающие добавки также разлагаются до 200 °С. Разложению компонентов растительной целлюлозы – гемицеллюлозы, лигнина – соответствуют температурные диапазоны (200–260) и (280–500) °С, соответственно

[4]. Таким образом плавное снижение массы бумаги ХЛ при нагреве до 288 °С демонстрирует начало процесса разложения целлюлозы. В случае с бактериальной бумагой также наблюдается плавное снижение массы до температуры 306 °С. Дальнейший нагрев ведет резкому снижению массы прекерамической бумаги с растительной и бактериальной целлюлозой на 6,2 и 11,8 %, соответственно. В результате термического разложения растительной целлюлозы происходит образование некоторого количества углерода – порядка 20 % от массы волокон, смол [4]. Таким образом нагрев прекерамических бумаг с целлюлозой растительного происхождения до 1000 °С (этапы два и три) ведет к разложению органических компонентов с образованием остатка. В случае с образцом Б снижение массы происходит интенсивнее, что может говорить о меньшем количестве или отсутствии продуктов разложения бактериальной целлюлозы.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученные при ИПС двух видов прекерамических бумаг образцы включают в себя только фазу  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ромбоэдрической кристаллической решеткой с параметрами  $a = 4,80 \text{ \AA}$  и  $c = 12,92 \text{ \AA}$ .

Как видно из результатов гидростатического взвешивания (таблица 1), образцы керамики, полученные из бумаг с целлюлозой растительного происхождения, характеризуются большей плотностью (около 55 % от плотности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), чем образцы из бумаг с бактериальной целлюлозой (около 51 %). При этом образцы из бумаг с бактериальной целлюлозой характеризуются большими показателями открытой пористости и водопоглощения.

Таблица 1

Результаты гидростатического взвешивания образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамики

Шифр образца	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Водопоглощение %
Б	2,07	68	20
ХЛ	2,21	51	15

### Заключение

Результаты, полученные в рамках исследования, демонстрируют различное поведение прекерамической бумаги на основе бактериальной целлюлозы и целлюлозой растительного происхождения при пиролизе. Установлено, что бактериальные волокна разлагаются при нагреве с меньшим количеством остатка. Керамические материалы, полученные при искровом плазменном спекании бумаг, характеризуются большими показателями открытой пористости и водопоглощения, чем для керамики из бумаг на основе целлюлозы растительного происхождения при аналогичных условиях спекания. Полученные результаты демонстрируют потенциал использования бактериальной целлюлозы для получения прекерамических бумаг – материала для производства керамики.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ГЗ Наука, проект FSWW-2024-0001.*

### Список литературы

1. Zito P.F., Brunetti A., Barbieri G. Hydrogen concentration and purification by membrane process: A multistage analysis // *Renewable Energy*. – 2023. – P. 119243.
2. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Mingazova Y.R., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Lider A.M., Travitzky N., Functionally graded laminated composites fabricated from MAX-phase filled preceramic papers: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42, № 5. – P. 2062–2072.
3. Torgbo S., Sukyai P. Biodegradation and thermal stability of bacterial cellulose as biomaterial: The relevance in biomedical applications // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – Vol. 179. – P. 109232.
4. Sinha S. Modelling of pyrolysis in wood: a review // *SESI Journal*. – 2000. – Vol. 10, № 1. – P. 41–62.