

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ,
ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОПОРОШКА
АЛЮМИНИЯ**

А.И. Золотухина¹, А.П. Зыкова²

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tatarkina.nastya@mail.ru

**INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITION ON STRUCTURE OF OXIDE-HYDROXIDES OF
ALUMINIUM, FORMED BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF ALUMINIUM NANOPOWDER**

A.I. Zolotukhina¹, A.P. Zyкова²,

Scientific supervizer, PhD G.V. Mamontov¹

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av. 36, 634050

²Nataonal Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av. 30, 634050

E-mail: tatarkina.nastya@mail.ru

***Abstract.** Materials based on alumina have high importance for sorption, ceramics and catalysis. The control of porous structure and phase composition of alumina during synthesis is actual problem for investigators and industry. The aim of this work is to study influence of synthesis condition of the properties of alumina prepared by hydrothermal treatment from aluminum nanopowder. It was shown that highly porous aluminum-alumina composite may be prepared from aluminum nanopowder in mild conditions: temperature below 100 °C and atmospheric pressure. Control of pH of solution during hydrothermal treatment led to changing of phase composition and textural characteristics. Synthesis at pH=9 led to formation of gibbsite phase and decreased specific surface area.*

Введение. Оксиды алюминия находят широкое применение в производстве керамических материалов, для приготовления катализаторов, являются распространенными адсорбентами и т.д. Большой интерес представляет поиск новых способов получения высокопористых оксидов алюминия высокой химической и фазовой чистоты. Получение оксидов-гидроксидов алюминия в мягких условиях (температура ниже 100 °C и атмосферное давление) при гидротермальной обработке нанопорошка алюминия представляется перспективным из низких энергетических затрат и высокой доступности нанопорошков алюминия [1, 2]. Главным преимуществом получаемых в таких условиях оксидов-гидроксидов алюминия являются высокая удельная поверхность, развитая пористость, узкое распределение пор по размерам, преимущественное наличие кислотных центров на поверхности, возможность варьирования фазового состава, а также наличие остаточного металлического алюминия в структуре [3]. Свойства оксидов-гидроксидов алюминия зависят от многих параметров, в том числе от характеристик исходных порошков алюминия, условий гидротермальной обработки, реакционной способности ультра- и нанодисперсных порошков алюминия, режимов термообработки и т.д.

Целью данной работы, является изучение влияния условий синтеза, в первую очередь pH реакционного раствора, на структуру оксидов-гидроксидов алюминия, формирующихся при гидротермальной обработке нанопорошка алюминия в мягких условиях (температура < 100 °С, 1 атм.).

Материалы и методы исследования. Оксиды-гидроксиды алюминия получали гидротермальным синтезом из нанопорошка алюминия (ЗАО «Новосибирские наноматериалы», г. Новосибирск) в нейтральной, щелочной и кислой средах. Реакцию нанопорошка алюминия с водой проводили в мягких условиях: при предварительном разогреве реакционной смеси до 60 °С при атмосферном давлении. Структуру формирующихся композитных материалов $Al/Al_2O_3 \cdot nH_2O$ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ, г. Томск). Удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) и пористость ОГА определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Tristar 3020 (ЦКП ТГУ, г. Томск). Анализ фазового состава проводили методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_{α} -излучения.

Результаты и их обсуждение. Проведение гидротермального синтеза заключается в приготовлении суспензии нанопорошка алюминия в предварительно подогретом растворе до 60–65 °С при непрерывном перемешивании. После определенного индукционного периода (3–5 мин.) происходило его окисление, сопровождающееся самопроизвольным разогревом суспензии до $T=92\text{--}97$ °С и интенсивным выделением водорода. Далее, полученная суспензия сушится при температуре 95 °С и подвергается термической обработке при температуре 400 и 700 °С.

Согласно данным РФА (рис. 1а), продукты гидротермального синтеза характеризуются следующими фазами: γ - $AlOOH$ (бемит), $Al(OH)_3$ (гиббсит) и остаточный металлический Al. После термической обработки при 400 и 700 °С образцы представлены фазой γ - Al_2O_3 с примесью остаточного металлического алюминия. По данным ПЭМ частицы исходного нанопорошка алюминия имеют сферическую форму и представляют собой металлический Al, покрытый оксидной оболочкой толщиной 7-15 нм. Оксиды-гидроксиды алюминия, полученные гидротермальным синтезом, представляют собой рыхлые, различный по размеру агрегаты ($d_{\text{ср}} \sim 3,5$ мкм), состоящие из более мелких по размеру волокон ($d_{\text{ср}} \sim 1$ мкм) (рис. 1б). Из ПЭМ изображения видно, что более крупные частицы после гидротермальной обработки образуют core-shell структуры, что может объяснять высокую стабильность остаточного металлического алюминия к окислению за счёт его пассивации слоем оксида алюминия.

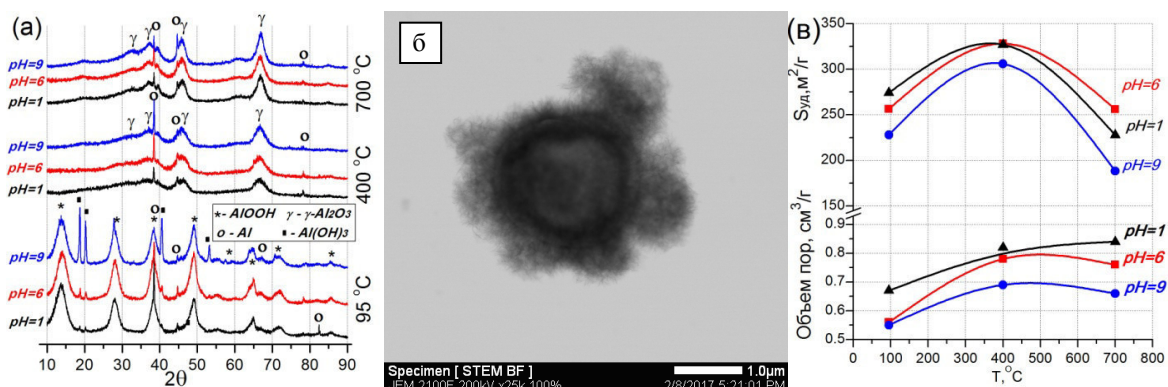


Рис. 1. Данные РФА (а), микроструктура частиц (б) и текстурные характеристики (в) полученных оксидов-гидроксидов алюминия

По данным метода низкотемпературной адсорбции азота (табл.1, рис. 1в) оксиды-гидроксиды алюминия имеют удельную поверхность 228–328 м²/г, объем пор составляет 0,55–0,84 см³/г·нм, при этом средний размер пор изменяется от 8,8 до 14,8 нм в зависимости от температуры обработки. Для всех образцов наблюдается закономерность увеличения объема пор и удельной поверхности при повышении температуры термообработки оксидов-гидроксидов алюминия (рис. 1в) до 400 °С. Таким образом, максимальная удельная поверхность при температуре 400 °С составляет 328 м²/г с объемом пор 0,78 см³/г для оксидов-гидроксидов алюминия синтезированных в нейтральной среде. При дальнейшем повышении температуры термообработки образцов до 700 °С наблюдается резкое снижение значений удельной поверхности (с 327,0 м²/г до 188,2 м²/г). Образцы, полученные в щелочной среде характеризуются меньшими значениями величины удельной поверхности, что может быть связано с присутствием в этих образцах большего количества Al(OH)₃ (гиббсит) (рис. 1а).

Таблица 1

Текстурные характеристики оксидов-гидроксидов алюминия до и после термической обработки

рН	Т _{обр} = 95 °С			Т _{обр} = 400 °С			Т _{обр} = 700 °С		
	<i>S</i> _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Размер пор, нм	<i>S</i> _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Размер пор, нм	<i>S</i> _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Размер пор, нм
1	274	0,67	9,8	327	0,82	10	228	0,84	14,8
6	257	0,56	8,8	328	0,78	9,4	256	0,76	11,8
9	228	0,55	9,73	306	0,69	9,0	188	0,66	14,0

Таким образом, в результате проведения гидротермального синтеза с использованием нанопорошка алюминия были получены оксиды-гидроксиды алюминия с разными текстурными характеристиками. Установлено, что изменение рН реакционного раствора, незначительно влияет на характеристики продуктов. Образцы, полученные в щелочной среде, характеризуются примесями гиббсита и меньшими значениями удельной поверхности и объема пор. Гидротермальный синтез можно проводить в нейтральной среде. Наибольшие значения удельной поверхности зафиксированы при температуре термообработки 400 °С, средний размер пор при данной температуре составляет 9,5 нм. Оптимальными характеристиками обладают образцы, полученные при термообработке 400 °С, в условиях нейтральной среды. Данные оксиды-гидроксиды алюминия представляют наибольший интерес для использования их в качестве сорбентов и носителей для катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига» – 2004.
3. A. Zykova, A. Livanova, N. Kosova, A. Godymchuk, G. Mamontov. Aluminium oxide-hydroxides obtained by hydrothermal synthesis: influence of thermal treatment on phase composition and textural characteristics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 98. – P. 012032.