

УДК 546.62:546.623:541.183.6:539.217:539.26:543.226

Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксигидроксидов алюминия*

Г. И. ВОЛКОВА, В. Г. ИВАНОВ, О. А. КУХАРЕНКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: sorb@ipc.tsc.ru*

(Поступила 24.06.04)

Аннотация

Исследованы свойства оксигидроксидов алюминия (ОГА), полученных окислением электровзрывного ультрадисперсного (нано-) порошка алюминия водой (55 °С) с последующим прокаливанием исходного образца в температурном интервале 100–1150 °С. Такие материалы нашли применение в качестве высокоэффективных адсорбентов для тонкой комплексной очистки воды. С использованием методов рентгеноструктурного, термического анализа и порометрии определены основные структурные характеристики образцов. Установлено, что исходный ОГА содержит две модификации – псевдобемит и байерит. В зависимости от условий термообработки наблюдаются следующие фазовые переходы: байерит → $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и псевдобемит → $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оксигидроксиды, полученные при относительно низких температурах прокаливания, характеризуются высокой удельной поверхностью и наличием микропористой структуры. Повышение температуры прокаливания приводит к исчезновению микропор и увеличению объема и размера мезопор.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные порошки (УДП), полученные различными способами, активно исследуются и находят применение в композиционных материалах для изготовления керамики, катализаторов, сорбентов и т. д. Электровзрывные УДП алюминия могут реагировать с жидкими средами и, будучи окисленными горячей водой (45–75 °С), используются в качестве сорбентов для извлечения неорганических, органических веществ и микроорганизмов из воды и воздуха [1–4].

Исследованию структурных и текстурных характеристик оксигидроксидов алюминия (ОГА) посвящено огромное количество работ, обобщенные результаты которых представлены в [5–12]. Однако, несмотря на многочисленные исследования ОГА, нет единого мнения о структурных и текстурных характеристиках

его многочисленных модификаций, поскольку свойства ОГА зависят от многих параметров, в том числе способа получения, качества и природы исходных материалов, температуры синтеза, pH реакционной среды, условий старения, температуры термообработки.

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры и времени термообработки на содержание структурной воды, удельную поверхность, пористость и фазовый состав ультрадисперсных ОГА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец ультрадисперсного ОГА получали по методике, описанной в [16], гидролизом электровзрывного ультрадисперсного алюминия при 55 °С в течение 5–7 ч, затем выдерживали под маточным раствором (pH 10–11) в течение 1 сут при комнатной температуре для завершения окисления крупных частиц алюминия. Полученный продукт

*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

ТАБЛИЦА 1

Структурные и текстурные характеристики образцов оксигидроксидов алюминия

Номер образца	$T_n, ^\circ\text{C}$	τ_n , мин	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер пор d , нм	Объем пор V_v , $\text{см}^3/\text{г}$		Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$ ($d < 2$ нм)	Основные фазы
					N_2	Hg		
1	250	90	326	4*	0.23	0.18	0.08	Псевдобемит, байерит, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	370	160	342	4**, 5.5**	0.28	0.07	0.09	Псевдобемит, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
3	550	120	273	3.5**, 5.5**	0.51	0.52	Отс.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	800	180	176	9*	0.60	0.58	«	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

*Мономодальное распределение пор.

**Бимодальное распределение пор.

сушили при 130°C на воздухе и затем прокаливали в изотермическом режиме. Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов определяли методом тепловой десорбции аргона на анализаторе "Сорботметр" (ЗАО «Катакон», Новосибирск) [17]. Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500 D в диапазоне температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха; масса образца 0.2 г. Кривые рассеяния рентгеновских лучей записывали на дифрактометре ДРОН-3 в диапазоне средних и больших углов ($2\theta = 3\text{--}60^\circ$, MoK_α -излучение) с непрерывным сканирова-

нием со скоростью 1 град/мин. Сорбцию паров бензола осуществляли эксикаторным методом при давлении паров $p/p_0 \approx 1$ [18]. Структурные и текстурные характеристики образцов ОГА приведены в табл. 1.*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате окисления УДП алюминия водой при 55°C в течение нескольких часов образуется порошок светло-серого цвета с частицами, максимум распределения которых соответствует 0.2 мкм (исходный ОГА). Исходный ОГА в ходе линейного нагрева до 1000°C сначала теряет адсорбированную воду при $20\text{--}170^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривые 1, 1'). Эти потери составляют $1\text{--}3$ мас.%. При $170\text{--}220^\circ\text{C}$ происходит удаление так называемой связанной воды (до 3 мас.%). Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению структурной воды. Эндотермические пики ДТА и пики ДТГ с минимумами при температуре в пределах 240 и 300°C могут быть отнесены к дегидратации байерита. Данные, полученные методом электронной микроскопии, показывают, что исходный ОГА имеет полидисперсный состав, поэтому частицы байерита могут обезвоживаться с образованием бемита и низкотемпературной модификации Al_2O_3 [19]. Выше 300°C начинается разложение псевдобемита.

В температурном интервале $250\text{--}350^\circ\text{C}$ образец теряет до 14 мас.% воды. Дальней-

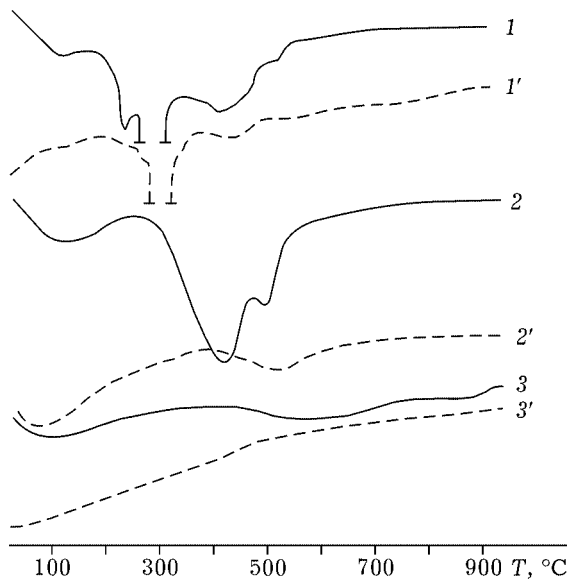


Рис. 1. Кривые ДТГ (сплошные) и ДТА (штриховые) термического разложения оксигидроксидов алюминия: 1, 1' – исходный; 2, 2' – прокаленный при 300°C в течение 4 ч; 3, 3' – прокаленный при 450°C в течение 4 ч.

*Определение размера пор методами сорбции азота и ртутной порометрии, удельной поверхности и фазового состава образцов проведены N. Ouillon, E. Schweitzer, E. Kerdauid (Франция).

ТАБЛИЦА 2

Характеристики образцов оксигидроксидов алюминия

Образец	T_p , °C	τ_c , ч	H_2O/Al_2O_3 , моль/моль,		$S_{уд}$, м ² /г	V_c , см ³ /г	Основные фазы
			при температуре, °C				
			1000	1150			
Исходный ОГА	130	2	1.77	1.77	261	0.38	Байерит, псевдобемит, Al
ОГА-200(2)	200	2	1.56	–	257	–	Байерит, псевдобемит
ОГА-200(4)	200	4	1.54	–	259	–	Байерит, псевдобемит
ОГА-300(2)	300	2	0.75	0.77	356	0.48	η -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , псевдобемит
ОГА-300(4)	300	4	0.71	0.70	431	0.53	η -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , псевдобемит
ОГА-450(2)	450	2	0.31	0.31	417	0.56	η -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , бемит
ОГА-450(4)	450	4	0.29	0.28	365	0.56	η -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , бемит
ОГА-600(2)	600	2	0.20	0.20	307	0.56	γ -Al ₂ O ₃ , η -Al ₂ O ₃
ОГА-600(4)	600	4	0.21	0.21	289	0.58	γ -Al ₂ O ₃ , η -Al ₂ O ₃
ОГА-1150(2)	1150	2	0.07	0.07	76	0.38	θ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

*Линейный нагрев.

**Изотермический нагрев.

шее повышение температуры сопровождается снижением скорости потери воды и появлением размытых пиков с максимумами при 435 и 505 °C, что связывают с разложением псевдобемита и бемита соответственно [11]. В результате линейного нагрева до 1000 °C исходный образец теряет 24 % (по массе) воды. Прокаливание исходного образца в изотермическом режиме при 1150 °C в течение 2 ч приводит также к потере 24 % (по массе) воды. Таким образом, исходный образец практически обезвоживается уже при 1000 °C, а его структурную формулу можно записать в виде Al₂O₃ · 1.77H₂O.

В начальный период реакции окисления УДП алюминия водой на поверхности частиц может образоваться аморфный тригидроксид, который в процессе старения в щелочной (или аммиачной) среде при относительно невысокой (50 °C) или комнатной температуре превращается последовательно в псевдобемит, байерит, гидраргиллит, бемит. Внутри крупных частиц алюминия (до 50 мкм) также идет процесс окисления, сопровождающийся выделением значительного количества тепла (до 7900 Дж/г) и водорода (до 1.244 см³/г алюминия) [12]. Поэтому можно допустить, что синтез оксигидроксида внутри крупных частиц протекает в гидротермальных условиях, что способствует образованию окристаллизованного бемита [5]. Спектры дифракции рентге-

новских лучей исходного ОГА указывают на наличие в образце α -Al(OH)₃ (байерит), который обнаруживается по сильным линиям, отвечающим межплоскостным расстояниям 0.472, 0.436 и 0.223 нм. Наряду с рефлексами байерита исходный ОГА дает также сильно уширенные дифракционные линии, максимумы которых совпадают с положением наиболее интенсивных линий хорошо окристаллизованного бемита, но несколько смещены. Самая сильная для бемита линия, отвечающая межплоскостному расстоянию 0.612 нм, имеет широкий профиль и смещена до 0.62 нм, что характерно для псевдобемита. Наличие псевдобемита фиксируют также линии с $d = 0.234$ и 0.185 нм. Помимо байерита и бемита, образец содержит около 5 мас. % непрореагировавшего алюминия.

Прокаливание исходного образца при различных температурах сопровождается изменением содержания структурной воды, удельной поверхности, пористости и фазового состава ОГА (см. табл. 1, 2). Низкотемпературные образцы (№ 1, 2) характеризуются довольно высокой удельной поверхностью и наличием микропор. Анализ дифрактограмм, проведенный N. Ouillon, E. Schweitzer, E. Kerdavid (Франция), показал, что эти образцы состоят из мелких кристаллов, при этом образец № 1 представлен псевдобемитом и продуктом разложения байерита η -Al₂O₃,

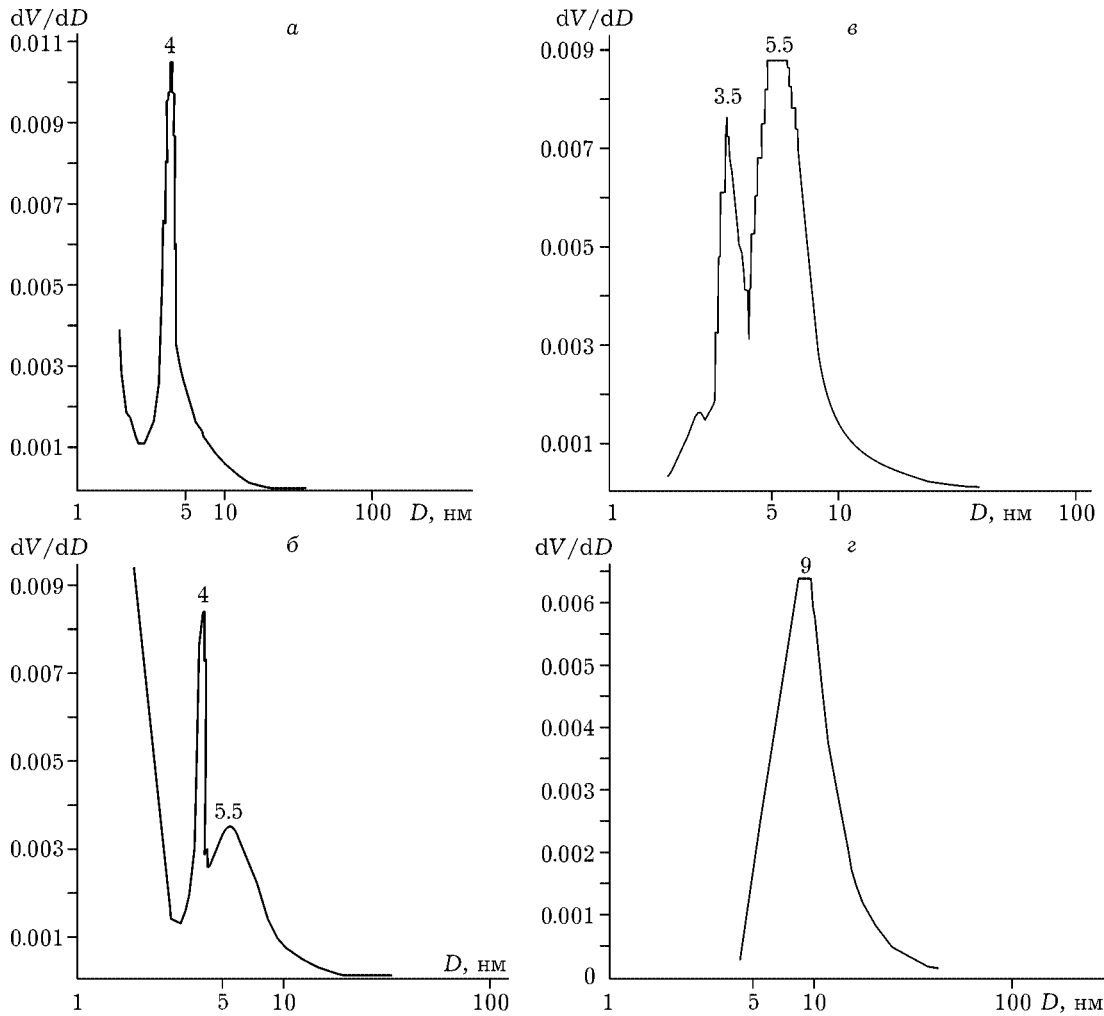


Рис. 2. Кривые распределения по размерам пор образцов ОГА: а-г – образцы № 1–4 соответственно (см. табл. 1).

а также остаточным байеритом. Образец № 2 содержит псевдобемит и низкотемпературные оксиды алюминия η - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 , образовавшиеся при дегидратации полидисперсного байерита и псевдобемита. Повышение температуры прокаливания приводит к увеличению объема мезопор, причем распределение по размерам пор приобретает сначала бимодальный, затем вновь мономодальный характер, а максимумы распределения сдвигаются в область пор с большими диаметрами (рис. 2). Удаление воды из частиц при высокой температуре приводит к смыканию слоев псевдобемита и исчезновению микропор. Микропоры не удалось определить уже для образца № 3, прокаленного при 550 °С. Высокотемпературные образцы № 3, 4 представлены в основном γ - Al_2O_3 , а в образце № 4, вероятно, присутствует δ - Al_2O_3 .

Влияние температуры дегидратации на удельную поверхность, содержание структурной воды и фазовый состав исследовано на примере второй серии ОГА, полученных прокаливанием исходного ОГА при температурах

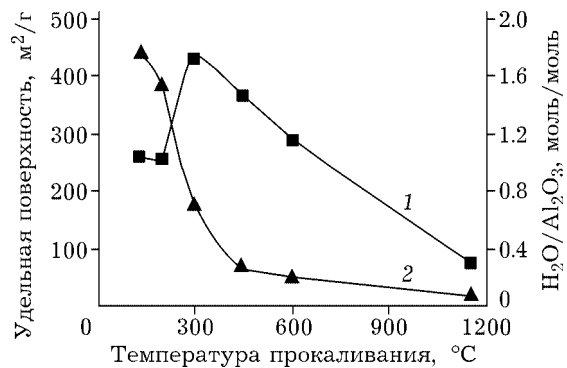


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность (1) и содержание структурной воды (2) в оксигидроксидах алюминия.

200, 300, 450, 600 и 1150 °С в изотермическом режиме в течение 2 или 4 ч (см. табл. 2, рис. 3).

Все образцы в ходе линейного нагрева теряют сорбированную воду в том же температурном интервале, что и исходный образец. Кривые ДТА и ДТГ терморазложения образцов, прокаленных при 200 °С, имеют интенсивные пики при 300 °С, широкие пики при 437 °С и очень слабые при 500 °С. Потеря структурной воды в температурном интервале 170–1000 °С составляет 21 %, что соответствует структурной формуле образцов $Al_2O_3 \cdot 1.56H_2O$ (2 ч) и $Al_2O_3 \cdot 1.54H_2O$ (4 ч). Для ОГА-300(2) и ОГА-300(4) (см. рис. 1, кривые 2, 2') характерно равномерное снижение массы. Увеличение скорости дегидратации, наблюдающееся в интервале 350–500 °С, отражается на появлении широких минимумов на кривых ДТА при 430 и 505 °С, характерных для псевдобемита и бемита соответственно. Как отмечалось выше, бемит может образовываться в процессе синтеза оксигидроксида, разложения псевдобемита и полидисперсного байерита. Кроме того, окристаллизованный бемит может образоваться при прокаливании исходного ОГА в результате создания внутри крупных частиц условий гидротермального синтеза [5]. Образцы, прокаленные при 300 °С, теряют около 11 мас. %, что соответствует составу $Al_2O_3 \cdot 0.77H_2O$ (ОГА-300(2)) и $Al_2O_3 \cdot 0.70H_2O$ (ОГА-300(4)).

Кривые ДТГ разложения образцов, полученных при 450 °С, имеют два размытых пика, отражающих удаление адсорбированной (выше 100 °С) и межслоевой (выше 500 °С) воды из бемита. Разложение псевдобемита в основном закончено. Потери структурной воды составляют около 4 мас. %. Состав образцов может быть представлен как $Al_2O_3 \cdot 0.31H_2O$ (ОГА-450(2)) и $Al_2O_3 \cdot 0.28H_2O$ (ОГА-450(4)).

Термообработка исходного ОГА в изотермическом режиме при 600 °С приводит к получению продукта состава $Al_2O_3 \cdot 0.21H_2O$. Количество удаленной воды не зависит от времени и способа термообработки исходного ОГА. Продолжается удаление межслоевой воды и формирование $\gamma-Al_2O_3$. Образец, прокаленный при температуре 1150 °С, содержит 0.07 моль структурной воды.

Удельная поверхность образцов, подвергнутых сушке на воздухе при 130 и 200 °С,

остаётся постоянной, затем достигает максимума в температурном интервале 300–450 °С и плавно снижается (см. рис. 3).

Анализ спектров дифракции рентгеновских лучей показывает, что образцы, прокаленные при 300 °С, представлены в основном псевдобемитом. Также идентифицированы байерит, низкотемпературный оксид алюминия – продукт распада байерита и начавшегося разложения псевдобемита. Фазовый состав образцов ОГА-450(2) и ОГА-450(4) изменяется в сторону снижения концентрации псевдобемита и увеличения содержания $\gamma-Al_2O_3$. Образцы ОГА-600(2) и ОГА-600(4), согласно спектрам РФА, содержат в основном низкотемпературные оксиды алюминия. Поскольку исходный ОГА состоит из байерита и псевдобемита, то следует ожидать, что это должны быть $\eta-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Однако однозначно идентифицировать смесь плохо окристаллизованных фаз по уширенным линиям дифрактограмм оказалось затруднительно. Изотермический нагрев исходного ОГА при температуре 1150 °С не позволяет получить чистую фазу $\alpha-Al_2O_3$, на что указывает довольно высокое значение удельной поверхности (см. табл. 2). Образец содержит $\theta-Al_2O_3$ – продукт фазовых переходов байерит $\rightarrow \eta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3$ и псевдобемит $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3$.

Определение интегральной интенсивности дифракционных максимумов, отвечающих межплоскостным расстояниям 0.62 нм (псевдобемит) и 0.139–0.140 нм, 0.198 нм ($\eta-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ соответственно), показывает, что при

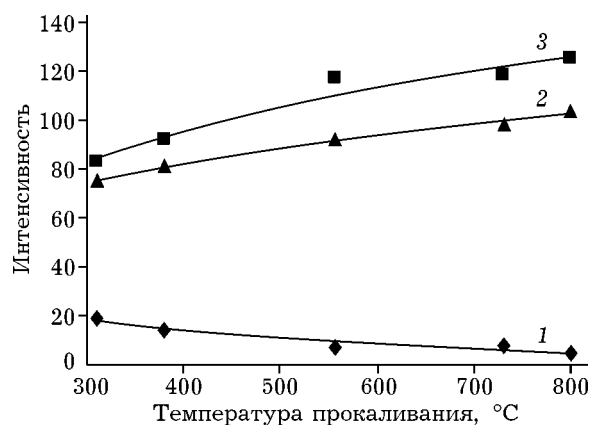


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности дифракционных максимумов от температуры дегидратации исходного ОГА. d, нм: 0.62 (1), 0.198 (2), 0.139–0.140 (3).

повышении температуры дегидратации исходного ОГА содержание псевдобемита снижается, а доля Al_2O_3 увеличивается (рис. 4).

Сорбционная активность полученных материалов оценена по величине предельного адсорбционного объема пор V_c , определенно по сорбции паров бензола при $p/p_0 \approx 1$. Предельный адсорбционный объем, как и удельная поверхность, достигает максимального значения (более $0.55 \text{ см}^3/\text{г}$) в интервале $450\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 2) и практически не зависит от времени термообработки. Максимальной сорбционной способностью по отношению к парам бензола обладают дегидратированные ОГА, состоящие из низкотемпературных оксидов алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что продукт окисления ультрадисперсного алюминия водой при $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.77\text{H}_2\text{O}$ и представлен байеритом и псевдобемитом. Термическое разложение исходного образца протекает с образованием низкотемпературных оксидов ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), которые переходят в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Важно отметить, что жестко контролировалась только температура синтеза, поэтому в данной работе не рассматривается влияние условий старения на продукты синтеза.

Таким образом, структурные и фазовые превращения ОГА, полученных термогидролизом ультрадисперсных порошков алюминия с последующим прокаливанием, вполне согласуются с существующими теоретическими представлениями. Ультрадисперсные ОГА сохраняют малый размер частиц (0.2 мкм и менее) и имеют развитую поверхность, высокий

объем мезопор, благодаря чему их можно использовать в качестве эффективных адсорбентов, катализаторов или их носителей. О влиянии условий старения, характере активных центров, а также адсорбционных свойствах ультрадисперсных ОГА авторы намерены сообщить в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. Е. Сироткина, В. Г. Иванов, О. В. Глазков и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (1997) 429.
- 2 В. Н. Герасимова, Там же, 7 (1999) 657.
- 3 В. Г. Иванов, Л. Н. Кармадонов, И. А. Соболев, Материалы V Междунар. конф. «Химия нефти и газа», 22–26 сентября 2003 г., Томск, с. 601–603.
- 4 В. С. Овсянникова, Л. И. Сваровская, Г. И. Волкова, Там же, с. 607–609.
- 5 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, Под ред. Б. Г. Линсона, Мир, Москва, 1973.
- 6 В. А. Ушаков, Э. М. Мороз, *Кинетика и катализ*, 26 (1985) 963.
- 7 T. Sato, *Thermochim. Acta*, 88 (1985) 69.
- 8 D. L. Trimm, A. Stanislaus, *Appl. Catal.*, 21 (1986) 215.
- 9 В. А. Дзисько, А. С. Иванова, Г. П. Вишнякова, *Кинетика и катализ*, 17 (1976) 483.
- 10 Г. Д. Чукин, Ю. Л. Селезнев, Там же, 30 (1989) 69.
- 11 А. С. Иванова, Г. С. Литвак, Г. Н. Крюкова и др., Там же, 41 (2000) 137.
- 12 В. Г. Иванов, М. Н. Сафронов, О. В. Гаврилюк, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 705.
- 13 К. Танабе, Твердые кислоты и основания, Мир, Москва, 1973.
- 14 Е. А. Паукштис, Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе, Наука, Новосибирск, 1992.
- 15 Z. Vit, J. Vala, J. Malek, *Appl. Catal.*, 7 (1983) 159.
- 16 Пат. 2075345 РФ, 1997.
- 17 Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Ю. А. Алабужев, Определение поверхности дисперсных и пористых материалов, изд. Ин-та катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1978.
- 18 Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман, Лабораторный контроль коксохимического производства, Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, Харьков, 1957.
- 19 Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос, Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов, Наука и техника, Москва, 1971.