

УДК 546.06:54.057

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Х.Д.Ибрагимов, Г.Ю.Рустамли, С.Р.Меликли, Ю.Г.Юсифов, З.М.Ибрагимова,
Л.М.Эфендиева, академик НАНА М.И.Рустамов, Л.М.Саадова

Золь-гель методом гомогенного химического осаждения из раствора нитрата алюминия моно- и диэтаноламинами с последующей термообработкой были синтезированы γ -оксиды алюминия. Определены условия (мольные соотношения, время синтеза и температуры), позволяющие синтезировать стабильные наночастицы. Показано, что при использовании гидролизующих агентов в последовательности ДЭА>МЭА и увеличение соотношения $\text{ОН}:\text{Me}^+$ приводят к улучшению текстурных параметров материала. Установлено, что при величине мольного отношения в реакционной смеси МЭА(ДЭА)/Al=2 синтезированные наночастицы Al_2O_3 имеют средний оценочный диаметр в зависимости от температуры прокали 4.09-6.56 нм и удельной поверхности 136-246 $\text{см}^2/\text{г}$. С ростом температуры до 850°C на фоне рентгеноаморфной составляющей формируется высокопористая микроструктура решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с четкими интерференционными максимумами, принадлежащими фазе высокоорганизованной кубической структуры.

Ключевые слова: Золь-гель метод, моно- и диэтаноламины, наночастицы Al_2O_3

Оксид алюминия является одним из наиболее распространённых носителей для катализаторов, благодаря своей высокой термической стабильности и механической прочности. Он обеспечивает каталитическую активность в течение длительного времени, так как обладает способностью стабилизировать металлические кластеры, подавляя агрегацию частиц в процессе синтеза. Материалы на основе Al_2O_3 обладают значительным преимуществом по сравнению с цеолитами, т.к. способны к более тонкому структурированию и выполняют роль не только носителей, но также и сами выступают в качестве высокоактивных катализаторов [1-5].

В последние годы получило интенсивное развитие направление синтеза золь-гель методом нано Al_2O_3 , обладающего высоко-развитой поверхностью, высокой селективностью за счет более равномерного распределения каталитически активной фазы с порами. Важной особенностью этого метода является возможность регулирования структурных и текстурных свойств оксидов выбором соответствующих условий процесса. Следует отметить, что

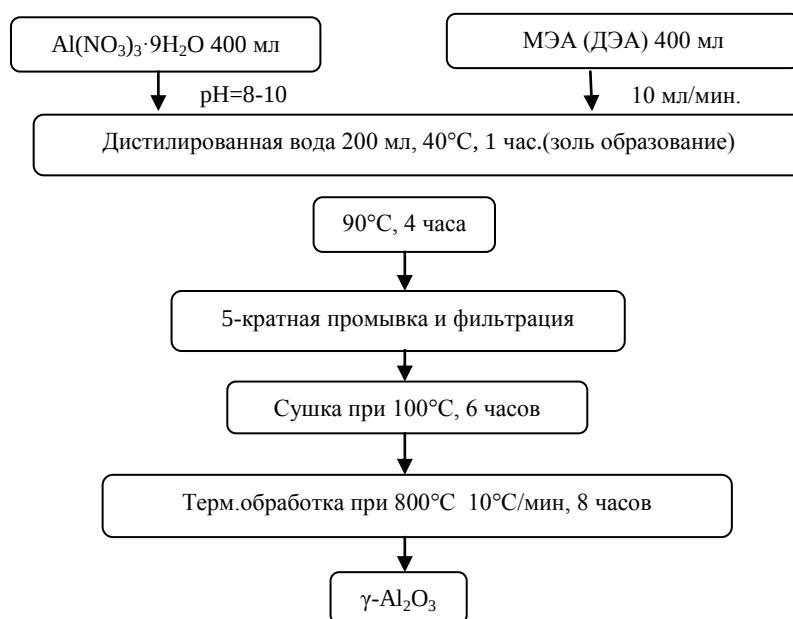
получение наночастиц оксидов металлов золь-гель методом не требует использования дополнительного оборудования и дополнительных энергетических затрат, что обеспечивает относительно низкую себестоимость конечного продукта [6].

Для изучения структуры синтезированных образцов использовали дифрактометр TD3500 (China) рентгеновской трубкой $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов 2 θ : шаг сканирования 0.02°, напряжение на трубке 40 кВ, ток 15 мА. Анализ фазового состава проводился с использованием баз данных ICSD и пакета прикладных программ. ИК-спектро-скопия образцов проводилась на спектрометре Фурье ALPHA (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600-4000 см^{-1} на кристалле SeZn. Исследование морфологии образцов катализатора проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония), ускоряющее напряжение на микроскопе 15 кВ. ИК- спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER Германия).

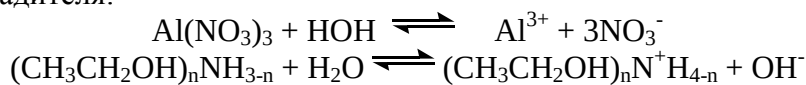
В настоящее время главной проблемой практического использования наночастиц оксидов металлов является их стабильность и для предотвращения агрегации или уменьшения размеров агрегатов наночастиц используются, среди прочего, специальные добавки. Учитывая это, при синтезе нано-размерного оксида алюминия в качестве осадителя и стабилизирующего агента нами были использованы амины – моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА). Эффективность такого использования МЭА обусловлена присущими ему свойствами слабого основания, сравнимого по силе с водным раствором аммиака.

С целью установления влияния условий синтеза на выход, фазовый состав и морфологию полученных порошков γ - Al_2O_3 исследовано влияние мольного отношения нитрата алюминия к стабилизатору/осадителю, продолжительности процесса и длительности термообработки на выход полученного геля.

Процесс фазообразования при гидролизе



Формирование наночастиц оксида алюминия включает в себя несколько этапов. Гидролиз прекурсора и осадителя:



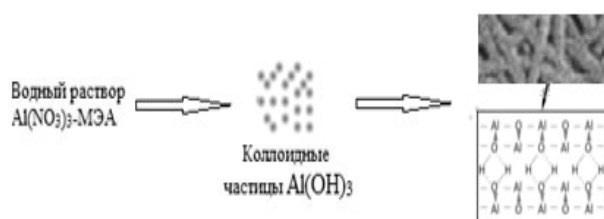
Гидролизированные ионы Al^{3+} взаимодействуют с осадителем/стабилизатором золь МЭА, при этом происходит поликонденсация с образованием олигомерного геля:



может быть представлен следующей схемой: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ был растворен в дистиллированной воде, после чего в реакционную смесь был добавлен моно- или диэтаноламин в соотношении $\text{Al}^{3+}/\text{МЭА}(\text{ДЭА})=1:0,5\div 3$. Смесь перемешивали и золирование раствора происходило при температуре 40°C в течение 60 минут. Потом температуру среды повышали до 90°C , при этой температуре золи превращали в гель. Полученный осажденный гель отделяли фильтрованием, промывали различными растворителями (вода, спирт) 5 раз, сменяя их на свежие порции. После осушки гель переносили в тигель и подвергали прокаливанию в печи при 850°C до прекращения убыли веса. Активацию γ - Al_2O_3 проводили на установке химического осаждения из газовой фазы (CVD) при температурах 400°C в течение 2-х часов и 750°C – 4 часа в потоке аргона с водородом при соотношении их 80:20% объем. Был получен порошок белого цвета без посторонних включений.

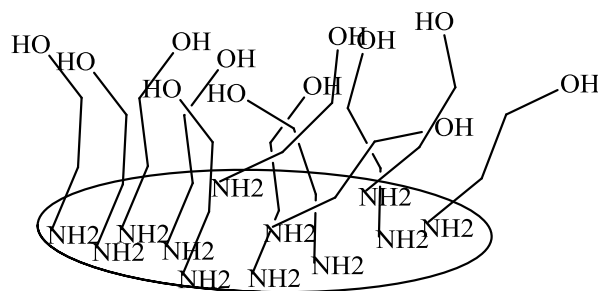
Повышение температуры до 90°C приводит к увеличению концентрации и дисперсности суспензии, образуются однородные по размеру коллоидные частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые собираются в кристаллы, состоящие из слоев, связанных посредством водородных связей [7].

Далее в результате процессов перекристаллизации и разложения образуются оксиды алюминия:

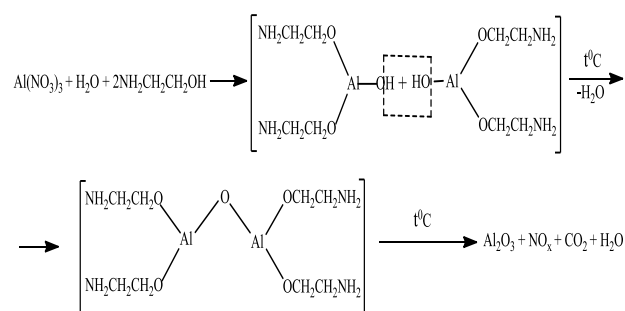


В действительности, осаждаемый из растворов солей гелеобразный продукт содержит химически связанную воду (донорно-акцепторное взаимодействие, водородная связь), количество которой зависит от условий осаждения и изменяется при выдержке в маточном растворе; при этом изменяется не только состав (содержание воды), но и строение вещества.

На современном этапе исследования установлено, что стабилизация суспензий идет за счет адсорбции стабилизаторов на наночастицах [8]. Использование для стабилизации геля в водной среде МЭА (ДЭА) обеспечивает высокую дисперсность получаемого продукта: МЭА, хемосорбируясь на поверхность гидроксида алюминия, стабилизирует его.



Механизм формирования наночастиц оксида алюминия в ходе синтеза можно представить следующим образом: гидролизованные ионы Al , взаимодействуя со стабилизатором золь МЭА образует промежуточный комплекс. На стадии поликонденсации (на схемах не показана) они образуют олигомерные гели, термообработка их приводит к кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Для обеспечения высокодисперсности формируемых частиц синтез проводился при соотношении МЭА/ Al^{3+} =0,5-3,0 (табл.1).

Таблица 1

Условия синтеза гелей при различных соотношениях

№	Осадитель	Осадитель/ Al^{3+} , мольн.	Выход геля, %	Выход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %
1	МЭА	0,5	50	32,6
2	МЭА	1	65	42,4
3	МЭА	2	94	61,2
4	МЭА	3	92	59,8
5	ДЭА	0,5	57	36,8
6	ДЭА	1	69	45,1
7	ДЭА	2	95	62,4
8	ДЭА	3	93	61,7

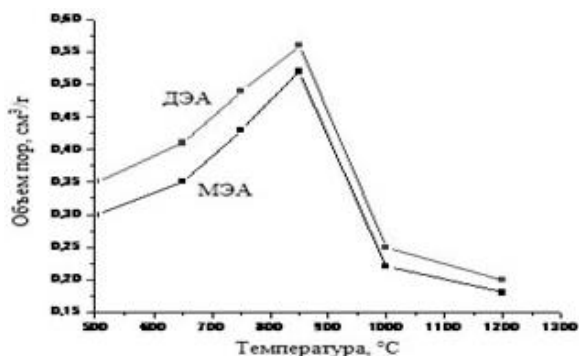
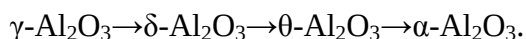


Рис. 1 Влияние температуры на объем пор синтезированного γ - Al_2O_3 в различных осадителях/стабилизаторах (МЭА/ДЭА: $\text{Al}^{3+}=2$ (моль))

Установлено, что величины мольного отношения МЭА/Al существенно влияют на выход синтезированного геля. Из табл.1 видно, что при повышении отношения осадителя к Al^{3+} в пределах $0,5 \div 2,0$ выход геля увеличивается от 50 до 94% в случае использования МЭА, и от 57 до 95% – ДЭА.

Образцы для получения γ - Al_2O_3 подвергались термообработке при различных температурах. Наибольшие значения объема пор наблюдаются для образцов, прокаленных при температуре 850°C (рис.1).

Дальнейший рост температуры прокаливания приводит к снижению данных величин, что связано с последовательным фазовым переходом [9]:



Минимальные значения удельной поверхности и объема пор наблюдаются у образцов, прокаленных при температуре 1200°C, что может объясняться полным фазовым переходом в α - Al_2O_3 и ростом размеров кристаллов.

Важнейшими факторами, влияющими на текстурные характеристики продукта, являются тип гидролизующего агента и соотношение $\text{OH}^-:\text{Me}^+$ при приготовлении раствора для ионного обмена. Как видно из табл.2, эти характеристики возрастают при использовании гидролизующих агентов в следующей последовательности: ДЭА>МЭА. Увеличение соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^+$ приводит к улучшению текстурных параметров материала. В результате проведенных исследований было установлено, что наибольшую удельную поверхность имеет γ - Al_2O_3 при использовании в качестве гидролизующего агента ДЭА, а МЭА – наименьшую, увеличение соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^+$ от 1 до 2 приводит к возрастанию $S_{\text{уд}}$ от 224 до 246 $\text{м}^2/\text{г}$ за счет роста объема микропор образцов, тогда как в случае МЭА эти показатели, соответственно, равны 211 и 218 $\text{м}^2/\text{г}$.

Температура и продолжительность прокаливания образцов являются важными факторами, определяющими текстурные характеристики (табл.3.)

Таблица 2

**Характеристики пористой структуры оксида алюминия
(Температура прокали - 850°C)**

Осадитель	Соотношение $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:амины	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср.}}$, Å
МЭА	1:1	211	51.1
МЭА	1:2	218	41.3
МЭА	1:3	221	40.0
ДЭА	1:1	224	49.7
ДЭА	1:2	246	40.8
ДЭА	1:3	248	40.6

Таблица 3

Влияние условий прокаливания на характеристики нанопорошков Al_2O_3
(конц. раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,5$ М, ДЭА/ $\text{Al}^{3+}=2$ (моль).

№	Температура °С	Продолжительность прокаливания, ч	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma \text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$
1	500	4	136	0.25
2	650	4	152	0.28
3	750	4	175	0.31
4	750	6	181	0.37
5	750	8	190	0.41
6	850	4	196	0.49
7	850	6	229	0.56
8	850	8	246	0.56
9	1000	8	68	0.26
10	1200	8	36	0.19

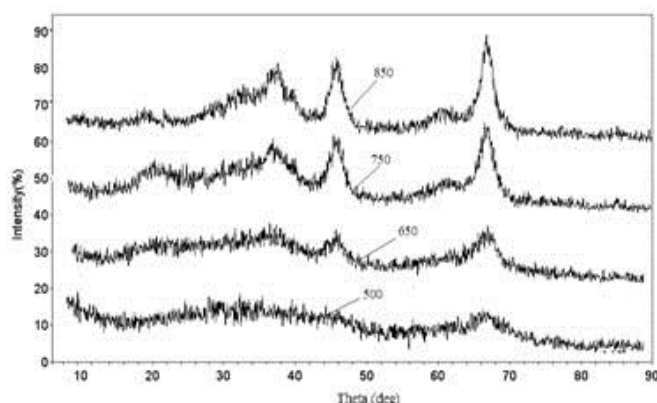


Рис.2. Рентгенограммы нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах

Из табл.3 следует, что изменение температуры от 500° до 850°С отражается на структурировании образца, и увеличение времени термообработки до 8 часов полностью стабилизирует формирование фазового состава, характерные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повышение температуры прокаливания до 1100°С приводит к уменьшению удельной поверхности, такое существенное изменение пористых характеристик связано с фазовым переходом в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10].

Кристаллическая структура образца анализировалась с использованием метода порошковой дифрактометрии рентгеновских лучей (XRD) (рис.2).

После отжига при температуре 500°С происходит кристаллизация аморфного образца и на рентгенограмме появляются дифракционные максимумы; анализ их положения позволяет утверждать, что наблюдаемые ушире-

ния рефлексов свидетельствуют о начальной кристаллизации образца.

С ростом температуры до 850°С на фоне рентгеноаморфной составляющей формируется высокопористая микроструктура решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с четкими интерференционными максимумами, принадлежащими фазе высокоорганизованной кубической структуры (рис.2).

В спектрах отмечены рефлексы в области 37.60; 39.49, 45.86, 67.03 и $a=b=c=7.81$ Å. По данным РФА синтезированных порошков, основной фазой в составе прокаленных при 850°С материалов является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11-13].

Оценочный размер кристаллитов рассчитан с использованием формулы Шеррера по данным об уширении дифракционных максимумов на дифрактограммах образцов:

Температура, °C	Размеры кристаллитов, нм
500	6.56
650	3.34
750	3.81
850	4.09

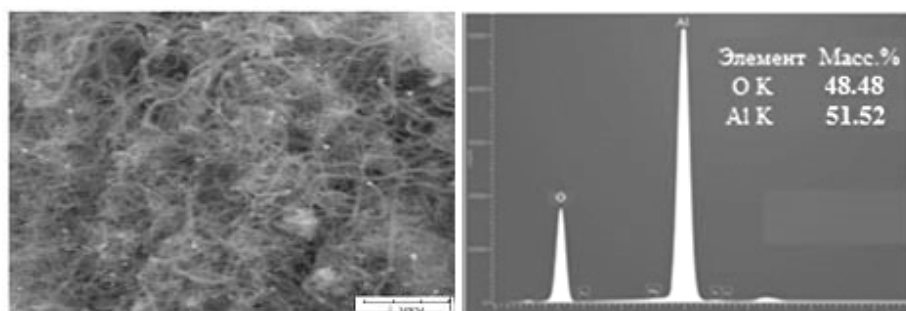


Рис.3. СЭМ-изображение частиц γ - Al_2O_3

На рис.3 приведено СЭМ-изображение γ - Al_2O_3 , полученного в результате прокаливания образца при 850°C.

При анализе микроструктуры установлено, что частицы представляют собой беспорядочно перепутанные волокна, связанные между собой силами естественного сцепления. Из рисунка видно, что образцы имеют пористую структуру, их появление может быть обусловлено быстрым испарением аминов и кристаллизированных вод в процессе термической обработки материала в CVD. Состав образца, полученный с помощью СЭМ, оказался следующим: кислород – 48,48 и алюминий – 51,52%, что соответствует формуле Al_2O_3 .

ИК- спектры образцов регистрировали в диапазоне волновых частот 600-4000 см^{-1} . В спектре γ - Al_2O_3 обнаружены полосы поглощения как при 637, 680 см^{-1} , так и при 756, 819 см^{-1} , относящимся к валентным колебаниям Al–O. Кроме того, в спектре имеются полосы поглощения в области 400-500 см^{-1} с максимумами при 413, 442, 456 и 467 см^{-1} , характерные для изолированных AlO_6 -октаэдров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trueba M., Trasatti S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects // Eur.J. Inorg. Chem, 2005, 17, p.3393-3403

2. Rogojan R., Andronescu E., Ghtulica C., Vasile B. Synthesis and characterization of alumina nanopowders obtained by sol-gel method // U.P.B. Sci. Bull. Series B, 2011, is.2, 73, p.68-76
3. Jung J.S., Lee J.S., Choi G. et.al. The characterization of microstructure of cobalt on γ - Al_2O_3 for FTS: Effects of pretreatment on Ru–Co/ γ - Al_2O_3 // Fuel, 2015, v.149, p.118-129
4. Kurajica S., Popovic J., Tkalec E. et.al. The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel // Mater. Chem. Physics, 2012, v.135, is.2–3, p.587–593
5. Busca G. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas // Advances in Catalysis, 2014, p.319–404
6. Esposito S. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts // Materials, 2019, 12(4), 668, p.1-25
7. Isupov V.P., Chupakhina L.E., Mitrofanova R.P., Tarasov K.A. Synthesis, Structure, Properties, and Application of Aluminium Hydroxide Intercalation Compounds // Chemistry for Sustainable Development, 2000, 8, p.121-127
8. Dongsheng Zhu, Xinfang Li, Nan Wang et.al. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al_2O_3 – H_2O nanofluids // Current Applied Physics, 2009, v.9, p.131-139
9. Yadian X, Duygu K., Yasar K., Johnathan C., Wei L. Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles // Nanoscale Research Letters, 2016, 11:259, p.1-11
10. Düvel A., Romanova E., Sharifi M., Freude D. et.al. Mechanically Induced Phase Transformation of γ - Al_2O_3 into α - Al_2O_3 // The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46), p.22770-22780
11. Eklund P., Sridharan M., Singh G., Böttiger J. Thermal stability and phase transformations of γ -amorpho-

us- Al_2O_3 thin films // Plasma Processes and Polymers, 2009, 6(S1), p.S907-S911
 12.Balaraman S., Iruson B., Kandasamy S. Phase transition avior behavior of nanocrystalline Al_2O_3 powder // Soft Nanoscience Letter, 2013, 3, p.69-74

13.Titin S.F., Atiek R.N., Juliandri, Solihudin. Synthesis and characterization of gamma alumina and its adsorption capability test for pomalaa magnesium laterite, southeast sulawesi // Indonesian mining journal, 2019, v.22, No.1, p.1-18

Институт нефтехимических процессов НАНА
 ibragimov-khikmet@rambler.ru

NANODISPERS ALÜMINIUM OKSIDİN SİNTEZİ VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

**H.C. İbrahimov, G.Y.Rüstəmli, S.R.Məlikli, Y.H.Yusifov, Z.M.İbrahimova,
 L.M.Əfəndiyeva, M.İ.Rüstəmov, L.M.Saadova**

Alüminium nitrat məhlulunun zol-gel metodu ilə mono- və dietanolaminlərlə homogen kimyəvi çökdürülməsindən və sonradan termoemalından γ -alüminium oksid sintez olunmuşdur. Stabil nanohissəciklərin sintezini təmin edən şərait (mol nisbətləri, sintez müddəti və temperatur) müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, hidroliz edən agentlərin ($\text{DEA} > \text{MEA}$) istifadəsi və $\text{OH}^-:\text{Me}^+$ nisbətinin artırılması materialın tekstur parametrlərinin yaxşılaşdırılmasına gətirib çıxarır. Müəyyənləşdirilmişdir ki, reaksiya qarışığında mol nisbətlərinin $\text{MEA}(\text{DEA})/\text{Al}=2$ götürülməsi ilə kalsinasiya temperaturundan asılı olaraq Al_2O_3 nanohissəciklərinin hesablanmış orta diametr ölçüləri 4.09-6.56 nm və xüsusi səth sahəsi 136-246 sm^2/g arasında dəyişir. Temperaturun 850°C-yə yüksəldilməsi ilə rentgen amorf komponent fonunda yüksəkməsaməli bir mikrostruktura malik, dəqiq interferensiya maksimumları ilə xarakterizə olunan mütəşəkkil γ - Al_2O_3 kubik qəfəsi formalaşır.

Açar sözlər: Zol-gel metod, mono- və dietanolaminlər, Al_2O_3 nanohissəcikləri

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NANODISPERSED ALUMINUM OXIDE

**H.J.Ibrahimov, G.Y.Rustamli, S.R.Malikli, Y.H.Yusifov, Z.M.Ibrahimova,
 L.M.Afandiyeva, M.I.Rustamov, L.M.Saadova**

γ -Aluminium oxide was synthesized by the method of homogeneous chemical deposition from aluminum nitrate solution by mono- and diethanolamines with subsequent heat treatment. Conditions (molar ratios, synthesis time and temperature) allowing to synthesize stable nanoparticles have been determined. It is shown that the use of hydrolytic agents in the $\text{DEA} > \text{MEA}$ sequence and the increase of the $\text{OH}^-:\text{Me}^+$ ratio lead to the improvement of the material texture parameters. It was found that, at a molar ratio in the $\text{MEA}(\text{DEA})/\text{Al}=2$ reaction mixture, the synthesized Al_2O_3 nanoparticles have an average estimated diameter depending on the calcination temperature of 4.09-6.56 nm and a specific surface of 136-246 sm^2/g . As the temperature increases up to 850°C, a highly porous microstructure of γ - Al_2O_3 lattice with clear interference maximums belonging to the phase of highly organized cubic structure is formed against the background of X-ray amorphous component.

Keywords: Sol-gel method, mono- and diethanolamines, Al_2O_3 nanoparticles