

В. В. Паньков, д-р хим. наук, проф.,
А. С. Тимоненкова, ст. преп., Асадчий М. В., магистрант
(БГУ, г. Минск).

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

В последнее время появляются сообщения, что металлоорганические каркасные соединения (MOF) могут выступать в качестве предшественника или удаляемой матрицы для получения оксидов с высокой удельной площадью поверхности, контролируемой структурой и регулируемым размером пор после их термического разложения в контролируемой атмосфере [1]. Преимущества использования MOF в качестве таких шаблонов (предшественников) заключается в возможности обеспечивать, в этом случае, разнообразную архитектуру путем преобразования местоположений ионов металлов и органических лигандов. Причем при прокаливании обеспечивается сохранение прежней архитектуры металлоорганического соединения и его высоких показателей удельной поверхности (рис.1).



Рисунок 1 – Схема темплатного синтеза:
1 – исходный MOF; 2 – пористый оксид [1].

Широкое использование, рассматриваемого в данной работе, оксида алюминия обусловлено его структурными особенностями, дисперсностью, состоянием поверхности. Данные свойства обеспечивают этому материалу устойчивый спрос в разных отраслях промышленного производства, например, производство катализаторов (дегидратации спиртов, изомеризации олефинов, разложения H_2S) и носителей катализаторов (таких как Co-MoO_3 , Pd , Pt), осушителей газов (например, H_2 , Ar , C_2H_2), адсорбентов жидкостей (например, ароматических углеводородов, керосина) [2]. Важно отметить, что для таких применений ставится задача иметь не только высокодисперсный Al_2O_3 , но и материала, обладающий

прочным каркасом межпористой матрицы. Использование порошков, полученных с помощью темплатного синтеза из MOF, в процессе спекания которых происходит формирование структур с высокой прочностью связи на границах зерен, составляющих керамический каркас, может стать одним из решений этой проблемы.

Для исследования процесса синтеза оксида алюминия порошок фумарата алюминия, приготовленный из водных растворов гидроксида натрия и фумаровой кислоты, подвергался термообработке в диапазоне температур 100–1100 °С. Рентгенограммы полученных образцов записывались на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $\text{Co(K}\alpha\text{)}$ излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) и Ni-монокроматора, в интервале углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Микроструктура и концентрации составляющих элементов определялись с использованием микроскопа LEO 1455 VP. Дифференциально-термический анализ порошков в рассматриваемых системах был проведён на приборе STA449C Jupiter (Netzsch, Германия). Поглощение воды MOF измеряли с помощью анализатора влажности MAX 50 Radwag. Исследуемый порошок помещали в камеру с влажностью 90 % при 20 ± 1 °С на 24 ч, переносили в чашу весов анализатора и нагревали до 80 °С до постоянной массы.

Исходный фумарат алюминия представляет собой порошок белого цвета, первичные частицы которого являются кристаллитами дендритной формы с размерами от 0,5 до 2,5 мкм. ДТА анализ свидетельствует о том, что при нагревании он разлагается в диапазоне температур 350–450 °С. С целью удаления органической составляющей из таких образцов проводилась их термообработка на воздухе при температурах 300, 500, 800, 1100 °С. Предполагалось, в данном случае должно было произойти окисление алюминия в MOF до его оксида. При этом морфология кристаллитов должна унаследовать пористость и большую удельную поверхность характерную для предшественника - фумарата алюминия (рис. 1). Известно, что окисление алюминия в рассматриваемых условиях протекает легко, так как изменение стандартной энергии Гиббса для реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$, протекающей при температурах 300–1100 °С находится в пределах от -850 до -950 кДж/моль. Структурная трансформация MOF в процессе их термической обработки относительно проста и связана с конденсацией и разложением органических компонентов. В среде окислительного газа, например, при прокаливании на воздухе, углеродный компонент будет легко окислен в газообразную смесь CO_2/CO и будет выходить из каркаса. Каркасная же структура в этом случае по-

степенно замещается атомами оксида металла. Конечно для сохранения этой пористой структуры MOF следует уделять внимание скорости нагрева.

Состав фаз, исследуемых порошкообразных образцов фумарата алюминия после их термообработки, был определен методом рентгенофазового анализа. Установлено, что дифракционные рефлексы для фумарата алюминия, соответствующие плоскостям отражения, совпадают с расположением рефлексов в стандартной структуре Al-фумарата. РФА анализ показал, что термообработка при температуре 300 °C привела лишь к частичному разложению фумарата. Оказалось, что после обжига при 500 °C образец имел аморфную структуру. Аморфизация явилась результатом удаления органической составляющей, однако кристаллическая решётка оксида алюминия при такой термообработке ещё не успела сформироваться. Образец при этом имел черные вкрапления, свидетельствовавшие о частичном присутствии в нем не удалённого углерода. При температуре 1100 °C фумарат алюминия почти полностью превратился в оксид алюминия с незначительной долей сопутствующей фазы Na₂SO₄, присутствовавшей и в исходном образце фумарата алюминия.

Подтверждением сохранения каркасной структуры и пористости оксида алюминия, полученного по данной методике явились результаты исследования процессов влагопоглощения исследуемыми образцами, приведенные в таблице.

Таблица – Результаты влагопоглощения исследуемых образцов

Образцы	% потери массы при 120 °C	Время выдержки до постоянной массы, мин.	Влагопоглощение, г/г
Al-фумарат	37,6	15	0,7900
Al ₂ O ₃ /1100 °C	36,3	7,5	0,5722
Al ₂ O ₃ /300 °C	38,1	7	0,6171
Al ₂ O ₃ /500 °C	39,0	4	0,6410

Оказалось, что синтезированный оксид алюминия имеет величину влагопоглощения, лишь незначительно отличающуюся от влагопоглощения образцом фумарата алюминия. Вероятно, в этом случае его удельная поверхность будет достаточно велика, так как удельная поверхность по BET фумарата алюминия, синтезированного по этой методике в наших предыдущих исследованиях, была высокой и составляла 2290 м²/г.

Возможность синтеза оксида алюминия при температуре термообработки 1100 °C подтверждает и его ИК-спектр. Было установлено, что

полосы поглощения при 640, 600, 490 и 460 см⁻¹ являются типичными для ИК-спектра α -глинозема [3]. Интенсивная же широкая полоса вблизи 600-800 см⁻¹, а также сильная полоса при 440 см⁻¹ обусловлены растягивающими колебаниями Al–O.

Таким образом с помощью методики темплатного синтеза было показано, что из металлоорганического соединения возможен синтез оксида алюминия. В этом случае он будет обладать каркасной структурой, обеспечивающей высокую степень влагопоглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xuezhong Song, Fei-Fei Sun, Shu-Ting Dai Hollow NiFe₂O₄ microspindles derived from Ni/Fe bimetallic MOFs for highly sensitive acetone sensing at low operating temperature // Inorganic Chemistry Frontiers. 2018. N10. С. 1039.
2. Desai, R.; Hussain, M.; Ruthven, D.M. Adsorption of water vapour on activated alumina: I—Equilibrium behavior // Can. J.Chem. Eng. 1992. N 70. С. 699–706.
3. Subramanian S., Natarajan K.A., Malghan S.G. Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly(methacrylate) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. N 164. С.143-154.

УДК 661.847.22

Ш. Р. Рахимкулов, аспирант;
М. А. Самадий, проф., канд. техн. наук
(ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)
(КИЭИ, г. Карши, Узбекистан)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА

Оксид цинка (ZnO) – неорганическое соединение, состоящее из цинка и кислорода. ZnO обычно встречается в виде белого кристаллического порошка и является одним из наиболее изученных материалов благодаря своим уникальным свойствам. Его важные свойства, такие как полупроводниковое поведение и наноструктурный потенциал, делают его широко используемым в различных областях, таких как физика, химия и материаловедение.

Физические свойства оксида цинка