



Г. Б. Тельнова, К. А. Солнцев

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
С ВЫСОКОРАЗВИТОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ**

МОСКВА 2025

УДК 546
ББК 24.1
Т 31

Тельнова Г.Б., Солнцев К.А. Теоретические и экспериментальные основы получения активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью. – М.: РАН, Издательство «Наука», – 2025. – 103 с.
ISBN 978-5-907645-84-4

Ультрадисперсные высокопористые оксидные материалы в последние годы приобретают всё большее значение в области разделения и катализа. Во многих промышленных каталитических процессах требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую удельную поверхность с устойчивостью при повышенных температурах. Носителем, удовлетворяющим этим требованиям в наибольшей степени, является γ -глинозём и другие переходные формы оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью. Благодаря малому размеру частиц, высокой площади поверхности и каталитической активности, переходные формы оксида алюминия и, особенно γ -глинозём, называемыми также активными формами, находят широкое применение в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов или каталитических носителей, защитных покрытий и абразивов.

В приведенной монографии представлен обзор накопившегося к настоящему времени объёма научных исследований в области изучения процесса синтеза, спекания и условий стабилизации поро-структуры активных метастабильных форм оксида алюминия. Приведены особенности кристаллического строения и структурные фазовых переходов метастабильных полиморфных форм оксида алюминия в неотрывной связи с методами их синтеза и распределения стабилизирующего элемента в составе носителя, а также в зависимости от выбранного метода введения добавки определение оптимального уровня легирования. Особое внимание уделено кинетике спекания, воздействию добавок на спекаемость, удельную поверхность и кинетику процесса.

Представленная работа позволит читателю получить наиболее полную информацию о современном состоянии проблемы синтеза и спекания активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью. Приведенные данные будут интересны и найдут отклик у широкого круга специалистов в области катализа, керамики (в том числе наноструктурных керамических мембран), синтеза наноразмерных неорганических структур, а также неорганической химии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Вводная часть	5
2. Особенности кристаллического строения и структурных фазовых переходов метастабильных полиморфных форм оксида алюминия.....	13
2.1. Сырьевые источники для получения метастабильных форм оксида алюминия	14
2.2. Структура полиморфных форм Al_2O_3 , основанных на кубической гране-центрированной (fcc) упаковке анионов кислорода	17
2.2.1. Кубическая структура глинозёма типа шпинели: γ и $\eta-Al_2O_3$	17
2.2.2. Al_2O_3 структуры с тетрагонально-орторомбической симметрией: $\delta-Al_2O_3$	20
2.2.3. Al_2O_3 структуры с моноклинной симметрией: θ , θ' , λ и θ''	22
2.3. Фазовые трансформации между полиморфными формами Al_2O_3 с гранецентрированными упаковками кислорода	23
2.4. Главные метастабильные полиморфные формы Al_2O_3 на основе гексагональной упаковки (hcp) ионов кислорода	26
2.5. Кристаллическая структура $\alpha-Al_2O_3$	29
2.6. Трансформация переходных форм Al_2O_3 в $\alpha-Al_2O_3$	30
2.7. Теплота образования равновесного оксида алюминия	34
2.8. Влияние остаточных гидроксильных групп на структуру метастабильных форм оксида алюминия	36
3. Влияние добавок на термостабильность активных форм оксида алюминия.....	37
3.1. Влияние добавок некоторых переходных металлов на фазообразование и спекание оксида алюминия при температурах ниже и прилегающих к α -переходу	37
3.2. Термическая стабилизация переходных форм оксида алюминия добавками лантанидов (La^{3+} , $Ce^{3+/4+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+}).....	40
3.3. Влияние катионов I и II групп элементов на термическую стабильность переходных форм оксида алюминия.....	51
3.4. Влияние добавок жидкообразующих оксидов.....	61
3.5. Сравнительная характеристика термической устойчивости глинозёма, модифицированного фосфором и другими элементами.....	62
3.6. Влияние аморфного и кристаллического SiO_2 на полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$	65
4. Направления улучшения термической устойчивости носителя применительно к наноструктурным керамическим мембранам.....	74
5. Заключение	91
Список литературы	95

1. Вводная часть

Ультрадисперсные высокопористые оксидные материалы приобретают всё большее значение в области разделения и катализа [1–23]. Во многих промышленных каталитических процессах требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую поверхность с устойчивостью при повышенных температурах, даже в присутствии паров воды.

Одна из основных трудностей использования пористых наноструктурных материалов – в их внутренне противоречивой тенденции уменьшения площади поверхности и пористости. В дополнение к этому внутренняя поверхность носителя должна быть легко доступна для реагентов и продуктов реакции, что предполагает также ужесточённые требования к строению пористой системы.

Примерами таких процессов, в которых необходимо использовать термостойчивые катализаторы, являются паро- и газофазные реакции, например, горение природного газа и др. Особое внимание уделялось каталитическому синтезу метана из монооксида углерода и водорода по схеме:



Поскольку процесс “метанирования” является сильно экзотермической реакцией, предполагалось её использование в тепловом транспортирующем цикле [24]. В этом случае требуются катализаторы, устойчивые к повышенным температурам (700–800 °С) и высокому парциальному давлению пара (до 15 бар). Для этих целей обычно используют ультрадисперсный никель с размером частиц 5–30 нм. Носителем, удовлетворяющим этим требованиям в наибольшей степени, является гамма-глинозём ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с высокой площадью поверхности. Однако, мельчайшие кристаллы никеля при повышенных температурах (600–800 °С) и, особенно в присутствии паров воды, проявляют тенденцию к спеканию.

В более ранних исследованиях [25] было показано, что, по крайней мере частично, этот процесс вызывается спеканием глинозёмного носителя. При этом поверхность и общий объём пор носителя резко уменьшаются, что приводит к ухудшению его адсорбционных и каталитических характеристик и, в целом, к сокращению продолжительности работоспособности катализатора.

К настоящему времени накоплен большой объём научных исследований в области изучения процесса спекания и условий стабилизации поро-структуры активных метастабильных форм оксида алюминия (глинозёма) [11–23, 25, 26].

В процессе спекания оксида алюминия осуществляется массоперенос в твёрдом состоянии посредством объёмной или поверхностной диффузии.

Несмотря на то что зависимость величины удельной поверхности активных форм оксида алюминия от температуры термообработки была выявлена ещё в 1940–1960-е годы [27–32], до сих пор мало что известно о кинетике процесса спекания.

German и Munir (1976 г.) вывели основное кинетическое выражение для спекания, предполагая, что причиной уменьшения площади поверхности ($S_0 - S_t$) является образование перешейка между сферическими частицами [33]:

$$[(S_0 - S_t)/S_0]^{\gamma} = \beta t \cdot \exp(-E_a/RT)/T,$$

где β – константа, учитывающая поверхностное напряжение, измеряемые параметры и коэффициент диффузии; T – температура; E_a – энергия активации

и t – продолжительность спекания. Показатель степени γ определяется механизмом спекания. Для объёмной диффузии $\gamma = 2,5$, а для поверхностной $\gamma = 3,5$.

Другая причина понижения удельной поверхности глинозёма при его нагревании имеет отношение к процессу фазовой трансформации метастабильных форм оксида алюминия в единственную термодинамически устойчивую альфа-форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Для осуществления указанного превращения необходима перестройка кислородной анионной подрешётки из кубической в гексагональную плотно упакованную, что приведёт к полной рекристаллизации с изменением площади поверхности.

По мнению некоторых авторов [30–32], указанный процесс является основной причиной уменьшения поверхности оксидов алюминия при повышенных температурах.

Фазовое превращение в альфа-форму может протекать с образованием других промежуточных метастабильных модификаций оксида алюминия, например, дельта-, тета- и др., в зависимости от природы и способа получения предшественника. Кислородные подрешётки метастабильных форм оксида алюминия подобны анионной подрешётке гамма-глинозёма, поэтому влияние разновидностей переходных форм на полноту фазового превращения из гамма- в альфа-оксид алюминия может быть незначительным.

На процесс спекания гамма-глинозёма можно оказать влияние, например, с помощью добавок. Такие элементы, как лантан, цирконий, торий и церий, известные в качестве ингибиторов процесса спекания, противодействуют уменьшению поверхности гамма-глинозёма и других переходных форм, повышая их термоустойчивость.

Scharer и Reijen (1981 г.), изучив предварительно поведение добавок оксидов магния, хрома, лантана и циркония, сообщили о том, что лучшей из известных добавок для сдерживания процесса спекания активных форм оксида алюминия с высокой поверхностью является оксид лантана [34].

Gandhi [35], определяя потери удельной поверхности, оценил эффективность некоторых ингибиторов процесса спекания γ -глинозёма следующей последовательностью: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{BaO} > \text{CeO}_2$.

Scharer с соавторами [36, 37], изучая поведение γ -глинозёма в чистой форме и с добавкой оксида лантана в области 600–1100 °С, пришел к заключению, что в указанном температурном интервале спекание осуществляется по механизму поверхностной диффузии с энергией активации 243 кДж/моль. Поскольку на этапе завершения фазового перехода в альфа-форму отмечались значительные потери удельной поверхности, авторы сделали предположение о том, что α -форма оксида алюминия зарождается легко только в областях рекристаллизованных перешейков между частицами переходных форм оксида алюминия. Уменьшение скорости поверхностной диффузии в присутствии оксида лантана авторы связывают с присутствием на поверхности глинозёма соединений лантана, образующих непроницаемые блоки.

По данным Shaper [36, 43], легирование гамма-глинозёма добавкой лантана в количестве от 3 до 15 масс.% приводит к значительному повышению термостабильности материала, при этом оксид лантана вводили в материал методом насыщения в водном растворе нитрата лантана при изменении концентрации от 1 до 5 мол.% La_2O_3 с последующим спеканием в области температур 600–1100 °С.

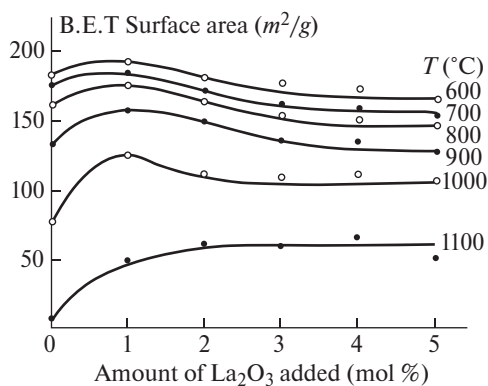


Рис. 1.1. Влияние оксида лантана на спекание оксида алюминия в воздушной среде [36]

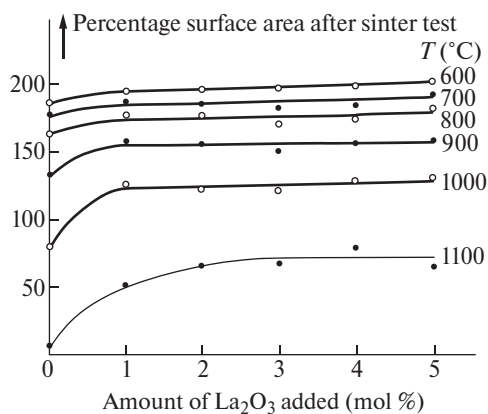


Рис. 1.2. Относительное изменение удельной поверхности при увеличении в материале концентрации добавки оксида лантана [36]

Значение исходной удельной поверхности для гамма-глинозёма, используемого в данной работе, составляло 200 м²/г (ВЕТ), а значение объёма пор – 0,5 мл/г.

Воздействие оксида лантана на спекание гамма-глинозёма до некоторой степени неожиданно показывает максимум на графике зависимости удельной поверхности глинозёма от содержания добавки в области концентраций 1–2 мол.% La₂O₃ (рис. 1.1). Авторы [36] предполагают, что оксид лантана проявляет два эффекта: стабилизирует фазу гамма оксида алюминия, но, с другой стороны, уменьшает первоначальную площадь поверхности. Это предположение было проверено измерением площади поверхности по адсорбции азота (при температуре – 196 °С) образцов с добавкой оксида лантана после кальцинации при 450 °С. Действительно, было получено постепенное уменьшение площади поверхности с возрастанием концентрации оксида лантана от 200 м²/г для чистого образца до 161 м²/г при содержании 5 мол.% La₂O₃. После корректировки полученных данных с учётом изменений исходной площади поверхности авторы получили постепенный рост стабильности с увеличением концентрации оксида

лантана в материале, выраженный в процентном отношении изменений удельной поверхности (рис. 1.2).

Schaper относит повышение термостабильности материала в присутствии оксида лантана за счёт формирования поверхностного слоя LaAlO_3 с минимальной подвижностью, главным образом, поверхностных ионов кислорода. Поскольку рентгеноструктурные исследования образцов не обнаружили никаких соединений лантана, природу лантаносодержащего соединения изучали с помощью спектроскопии магнитного резонанса (ЭПР) при тестировании проб с добавками гадолиния, являющегося парамагнетиком.

В дальнейшем в том же исследовательском коллективе [41] были проведены испытания на эффективность действия лантана в качестве ингибитора процесса спекания глинозёма в присутствии паров воды с парциальным давлением 12 атм. и при температуре 840 °С. Установлено, что добавка оксида лантана достаточно эффективно препятствует процессу спекания глинозёма, даже в присутствии водяных паров. Однако положительный эффект недостаточно выражен при содержании 5 мол.% La_2O_3 , максимальной концентрации добавки в данных экспериментах, при этом значение удельной поверхности легированного оксида алюминия составило всего лишь 30 м²/г. Концентрация лантана на единице поверхности была намного выше, чем в аналогичных, но “сухих” экспериментах. Данные рентгенофазового анализа показали образование фазы LaAlO_3 , даже в образцах с пониженным содержанием La_2O_3 на уровне 1 мол.%. Данный факт не вызывает сомнений, потому что значительные концентрации лантана на поверхности глинозёма являются следствием более интенсивного спекания материала в присутствии паров воды.

В.И. Верещагин и его коллеги (1982 г.), выполняя параллельно такие же эксперименты, пришли к обратному заключению, а именно, что введение лантана в исследуемую систему способствует ускорению фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ [38].

В работе [39] изучали процесс соосаждения осадка из гомогенного раствора нитратов алюминия и лантана. Повышенную термостабильность продукта, полученного разложением осадка при температуре ниже 1000 °С, авторы связывали с образованием при пониженных концентрациях модификатора лантанового β -глинозёма ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), а при повышенных – с образованием моноалюмината лантана LaAlO_3 . Однако, согласно фазовой диаграмме состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ соединение α - β -оксид алюминия номинального состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ зарождается с трудом и обычно образуется при температурах около 1400 °С [40].

Bettman, Chase и др. (1989 г.) при изучении характера распределения фаз в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве исследуемых объектов использовали образцы γ -глинозёма с высокой удельной поверхностью с различной степенью легирования добавками лантана [35]. Последние вводили в образцы глинозёма методом их насыщения в водном растворе нитрата лантана с последующей термообработкой при различных температурах. Установлено, что при содержании лантана на поверхности глинозёма до 8,5 ммол. $\text{La}/\text{м}^2$ оксид лантана находится в материале в виде двумерного поверхностного слоя, нечувствительного к рентгеновскому излучению и раман-спектроскопии. При более высоких концентрациях избыток оксида лантана образует закристаллизованные оксиды, которые обнаруживаются рентгеновской дифракцией. В образцах, прокалённых при температуре, близкой к 700 °С, кристаллизуется кубический оксид лантана, а при 800 °С лантан

образует алюминат лантана LaAlO_3 . Ссылаясь на работы Schaper и др. [36] по спеканию, авторы [35] считают, что полученные структуры, аналогичные приведенным в работе [36], будут устойчивы и при температуре 1100 °С. Они полагают, “что такая высокая степень метастабильности или, возможно, абсолютной стабильности является следствием существенного понижения поверхностной энергии γ -глинозёма и переходных форм оксида алюминия за счёт образования надслоя оксида лантана” [35], что, в свою очередь, сдерживает движущую силу спекания, являясь основным фактором сохранения высокой поверхности при введении добавок оксида лантана.

Некоторые исследователи (P. Burtin, M. Pijolat, M. Soustelle и др.) за критерий оценки термостабильности глинозёма принимали количество образующейся при тепловой обработке фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [121, 128, 152]. В этом коллективе изучали возможность улучшения термостабильности активных форм оксида алюминия при насыщении системы солями различных элементов. По их оценкам, лантан и торий проявляли наиболее заметные сдерживающие эффекты в процессе фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В отдельных работах подчёркивается, что для получения носителей с достаточно высокой термостабильностью (при введении лантана методом так называемого влажного зародышеобразующего насыщения или методом соосаждения в присутствии стабилизирующего агента) из-за неомогенного распределения лантана на поверхности носителя в указанных случаях требуются более высокие уровни легирования.

Работа Tjburg с коллегами (1991 г.) посвящена изучению влияния особенностей распределения ионов лантана на поверхности частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на характер изменения термической устойчивости носителя [42]. Для оценки степени гомогенности распределения вводимого компонента на поверхности глинозёма, последняя должна быть охарактеризована с позиций состояния внутренней поверхности, приуроченной к обширным порам, которые должны легко покрываться. Поэтому авторы в своих исследованиях использовали промышленные марки псевдо-бёмита и γ -глинозёма, полученного из псевдо-бёмита. В то же время носители содержали значительное количество непористых иглообразных моночастиц, которые относительно легко покрывались. Для однородного распределения ионов лантана использовали три различных процесса: так называемое зародышеобразующее влажное насыщение водным раствором нитрата лантана, осаждение осадка из гомогенного раствора и метод избирательной адсорбции $\text{La}(\text{EDTA})$ -комплекса. Последний процесс также относится к зародышеобразующему влажному насыщению с использованием раствора комплекса, образуемого La^{3+} и EDTA (этилен диамин тетра-уксусная кислота). Установлено, что пропитка псевдо-бёмита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором нитрата лантана увеличивает термическую устойчивость глинозёма. Повышение уровня легирования сверх концентрации 3,5 масс.% La не приводит к более высокой термостабильности. Удельная поверхность образцов после спекания продолжительностью 145 час. на воздухе при температуре 1050 °С составила примерно 80 м²/г по сравнению со значением удельной поверхности 45 м²/г для нелегированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, спекаемого в тех же условиях. Микроскопические исследования на сканирующем электронном микроскопе показали неоднородное распределение лантана на поверхности глинозёма, а также присутствие фазы La_2O_3 . После пропитки

псевдо-бёмита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ термостабильность материала существенно повысилась, при этом электронная микроскопия показала однородное распределение лантана. Методами рентгеновской и электронной дифракции установлено, что добавка лантана стабилизирует модификацию $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отмечалось замедление процесса фазового перехода θ - в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что хорошо согласовывалось с данными Schaper [43], согласно которым увеличение уровня легирования до концентрации 15 масс.% La сопровождается повышением термостабильности материала. Дальнейшее повышение концентрации La приводит к уменьшению площади поверхности глинозёма после спекания из-за блокировки мельчайших пор. При введении La в количестве 3,5 масс.% температура фазового превращения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышалась на 100 °С. Рентгено-фазовый анализ образцов, пропитанных раствором нитрата лантана (3,5 масс.%), после спекания на воздухе при 1050 °С показал присутствие фазы La_2O_3 и LaAlO_3 . В образцах, пропитанных раствором $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$, по данным рентгено-фазового анализа после спекания в тех же условиях фазы LaAlO_3 и La_2O_3 отсутствовали. По мнению авторов, неравномерное распределение лантана является следствием несовершенности способа его введения в глинозём, посредством влажного насыщения последнего в растворе нитрата лантана, что после сушки и кальцинации приводит к локальному образованию оксида лантана. При температурах выше 800 °С образуется LaAlO_3 . Согласно данным Ropp и Carrol [40], которые для изучения реакции между глинозёмом и оксидом лантана выполняли изотермические эксперименты в течение 24 часов, образование LaAlO_3 начинается при 400 °С и завершается при 800 °С. В случае пропитки глинозёма раствором $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ процессы транспорта и кристаллизации приостанавливаются из-за сильного взаимодействия комплекса лантана с поверхностью глинозёма. Комплекс лантана – плохо кристаллизующееся соединение.

Для образцов, приготовленных способом гомогенного осаждения лантана на псевдо-бёмите и гамма-глинозёме и спеченных в стандартных условиях (1050 °С, 145 час.) значение удельной поверхности составило 80 м²/г для уровня легирования 3,5% масс. La и 90 м²/г при содержании 8,5% масс. La. По данным рентгенофазового анализа соединения лантана отсутствуют. Указанный факт авторы связывают с возможным образованием на поверхности глинозёма соединений лантана с очень маленьким размером частиц. В качестве другого объяснения предлагалась модель образования тонкого поверхностного слоя, включающего лантан, который не идентифицировался методом рентгеновской дифракции из-за его аморфности или слишком маленькой толщины. Метод пространственной избирательной электронной дифракции (SAED) не дал информации о присутствии частиц La_2O_3 , поскольку глинозёмный носитель сам является поликристаллическим соединением и проявляет сильную электронную дифракцию с характерным межплоскостным расстоянием d , близким к межплоскостному расстоянию La_2O_3 . Сканирующая электронная микроскопия (SEM) показала гомогенное распределение лантана.

Количество центров зародышеобразования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующихся при термообработке, предположительно выше, чем в образцах, изготовленных методом влажной пропитки. Этот факт подтверждается определением удельной поверхности (по BET), поскольку α -форма оксида алюминия отличается очень низкой площадью поверхности в сравнении с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и переходными формами гли-

нозёма. Авторы пришли к заключению, что высаживание осадка, содержащего лантан, на поверхность глинозёма способствует однородному его распределению на носителе. Поскольку элементарные частицы глинозёма находятся в кластерах и соответственно перенос гидроксил ионов и ионов лантана в данном случае затруднителен, некоторая часть носителя остаётся нелегированной, что и приводит к более лёгкому зарождению α - Al_2O_3 .

Избирательная адсорбция комплекса $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ на псевдо-бёмите и γ - Al_2O_3 , является функцией pH суспензии носителя. Установлено, что максимальное количество $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$, которое можно адсорбировать на поверхности глинозёма (при pH 5), составляет $0,7 \times 10^{-6}$ моль $\text{La}/\text{м}^2$. Удельная поверхность образцов после спекания при температуре 1050 °C (145 час.) составила 90–100 $\text{м}^2/\text{г}$. Существенное отличие заключается в том, что метод избирательной адсорбции обеспечивает высокую термостабильность носителя при очень низких уровнях его легирования.

В экспериментах с пропиткой и осаждением наблюдалась обратная тенденция, а именно, при понижении содержания лантана ниже 3,5 масс.% отмечалось ухудшение термостабильности глинозёма.

В экспериментах по избирательной адсорбции используемое количество лантана было намного меньше того количества, которое требуется для формирования поверхностного слоя моноалюмината лантана стехиометрического состава LaAlO_3 и с образованием которого Schaper связывал повышение термоустойчивости глинозёмного носителя. При pH 8 количество легирующей добавки к псевдо-бёмиту составило всего лишь 0,5 масс.% La. Интересно отметить, что при изучении структуры носителей на высокоразрешающем электронном микроскопе в проходящем режиме (ТЕМ) в присутствии небольших количеств La обнаруживался процесс рекристаллизации поверхностного аморфного слоя, обычно присутствующего на поверхности частиц γ - Al_2O_3 и псевдо-бёмита. После термообработки в образцах глинозёма с небольшими добавками лантана наблюдались хорошо закристаллизованные поверхности, с наличием которых авторы связывали реальное повышение термоустойчивости носителей. По результатам проведенных исследований авторы пришли к заключению, что носители с очень выюкой термоустойчивостью можно получить при однородном распределении лантана на поверхности псевдо-бёмита или γ -глинозёма методами выделения осадка из гомогенного раствора или насыщения и адсорбции комплекса $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$. Для промышленных марок оксида алюминия после термообработки на воздухе при температуре 1050 °C с выдержкой продолжительностью 145 час. значение удельной поверхности составило более чем 90 $\text{м}^2/\text{г}$. Минимальное количество лантана, достаточное для обеспечения термостабильности носителя, определяется методом распределения добавки на поверхности носителя. Для случая метода выделения осадка из гомогенного раствора или зародышеобразующей влажной пропитки оптимальная концентрация добавки лантана находится на уровне 3,5 масс.% La. При избирательной адсорбции термостабильные носители можно получить при легировании на более низком уровне 0,5 масс.% La.

На основании анализа имеющегося в открытом доступе объёма научных материалов по проблеме улучшения работоспособности глинозёмного носителя на примере наиболее широко изученной к настоящему времени системы

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ представляется возможным выделить основные факторы, определяющие термостабильность активного оксида алюминия.

Одним из основных факторов является наличие высокой поверхности носителя с хорошо развитой поро-структурой, которая не только определяет его функциональные адсорбционные характеристики, но также отражает возможность осуществления эффективной поверхностной стабилизации кристаллической структуры глинозёма за счёт гомогенного распределения легирующего элемента на его поверхности. Фактор высокоразвитой поверхности носителя в основном связан с предисторией и структурными особенностями выбранного предшественника, а также зависит от методов и технологических параметров его получения.

Другой основной фактор связан с выбором воздействующего компонента, избирательно стабилизирующего ту или иную форму активного оксида алюминия. Свойства стабилизирующего компонента и его концентрация в материале носителя определяют механизм стабилизации (объёмная или поверхностная структурная стабилизация) за счёт понижения энергии активации поверхностной диффузии и повышения энергии активации фазовой трансформации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Указанный фактор всецело зависит от условий эксплуатации носителя и связан с его функциональным назначением и перспективой дальнейшего развития.

С точки зрения технологического обеспечения важен правильный выбор способа распределения стабилизирующего элемента в составе носителя, а также в зависимости от выбранного метода введения добавки определение оптимального уровня легирования.

Критериями термостабильности носителя в условиях его изготовления и эксплуатации (температура термообработки и окружающая среда) являются степень превращения его кристаллической структуры (изменение фазового состава) и изменение характеристик текстуры (поро-структуры и удельной поверхности).

Поскольку стабилизация активных форм оксида алюминия различными химическими элементами осуществляется избирательно с учётом размерного фактора (ионный радиус) и валентности, а также способности образовывать соединения родственных структур, следует отдельно остановиться на особенностях кристаллического строения метастабильных форм оксида алюминия и способах их получения. Вопросы, относящиеся к характеру воздействия различных элементов и некоторых их соединений на термическую устойчивость глинозёма, будут рассматриваться в последующих разделах данного обзора.

2. Особенности кристаллического строения и структурных фазовых переходов метастабильных полиморфных форм оксида алюминия

Оксид алюминия (глинозём, Al_2O_3), помимо термодинамически устойчивой фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), существует во многих метастабильных формах.

Метастабильные структуры Al_2O_3 можно поделить на два обширных семейства: гранцентрированные кубические (fcc) и гексагональные с плотно упакованными (hcp) положениями анионов кислорода.

Распределение катионов внутри каждого семейства является определяющим в различии полиморфных форм.

Al_2O_3 структуры, основанные на fcc упаковке кислорода, включают γ , η (кубические), θ (моноклинную) и δ (тетрагональную или орторомбическую), в то время как Al_2O_3 структуры, основанные на hcp упаковке, представлены фазами α (тригональной), κ (орторомбической) и χ (гексагональной). Недавно идентифицированы некоторые дополнительные фазы Al_2O_3 , обозначенные как θ' , θ'' и λ .

Благодаря малому размеру частиц, высокой площади поверхности и каталитической активности, переходные формы оксидов алюминия (особенно γ -форма), называемые также активными формами, находят применение в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов или каталитических носителей, покрытий и мягких абразивов. Превосходная стехиометрия и устойчивость Al_2O_3 позволяет сделать его важной составляющей многих защитных покрытий, образующихся на поверхности высокотемпературных металлов и сплавов. Преобладающей фазой в этих покрытиях является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что обеспечивает также адгезию и сцепление покрытия. Механизм образования стойкого защитного покрытия, допускающего проведение тепловых обработок, связан с пониманием структурных превращений промежуточных полиморфных фаз, приводящих к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Очень важным также является понимание механизмов полиморфных фазовых трансформаций для проведения процесса спекания наноразмерных порошков оксида алюминия, в том числе и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который при спекании обычно переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Многочисленные исследования, опубликованные за последние несколько десятилетий, характеризуют фазовые переходы глинозёмов в свете механизмов дегидроксилирования и преобразования, изменений поро-структуры и удельной поверхности (текстуры), микроструктуры поверхности и химической активности, а также в свете изменений дефектов кристаллической структуры.

Однако, вследствие слаборазвитой кристалличности, анализировать такие тонкие и нерегулярные структуры современными методами анализа поверхности с помощью её зондирования затруднительно, а получение спектров рентгеновской дифракции на монокристаллах таких слабоупорядоченных структур не представляется возможным. Поэтому основными методами анализа полиморфных форм оксида алюминия являлись порошковая рентгенография и избирательная электронная дифракция (SAD).

Оба метода обладают рядом недостатков в случае отдельного их применения к таким усложнённым структурам, как переходные оксиды алюминия. Эти

структуры близки по значениям межплоскостных расстояний d и их идентификация методом порошковой рентгеновской дифракции затруднительно, особенно в области температур непрерывных фазовых превращений, когда имеет место одновременное сосуществование нескольких переходных фаз. Кроме того, фазовая трансформация в оксиде алюминия сопровождается изменениями симметрии, что вызывает появление ряда вариантов для δ - и θ - Al_2O_3 форм. Невозможно также выделить детальную информацию с помощью рентгеновского анализа структуры поликристаллического образца, где получаемая структура является “усреднённой” многих кристаллов.

С помощью проходящей электронной микроскопии (ТЕМ) возможно частичное решение этой проблемы, однако, вследствие выраженной электронной дифракции нельзя получить информацию о координатах заселённых атомных позиций в кристаллической структуре переходного оксида алюминия. С другой стороны, с помощью электронной микроскопии высокого разрешения возможно определение кристаллографических соотношений между образующимися фазами и получение представлений о характере атомной структуры путём проведения сравнений теоретических моделей с экспериментально полученными данными.

Модели кристаллических решёток поверхностей раздела между полиморфными формами оксида алюминия могут привнести дополнительную информацию о механизмах структурных перестроек.

Большинство представлений о характере полиморфизма Al_2O_3 изложены Wefers и Misra в 1987 г. [44]. Во многих работах были использованы передовые современные экспериментальные и теоретические методы исследований и опубликованы в различных аспектах полиморфизма Al_2O_3 . В последствии Levin и Brandon (1998 г.) суммировали различные точки зрения на известные метастабильные структуры Al_2O_3 и понимание механизмов фазовых превращений [45]. Сравнительно недавно (в 1998 г.) появилось сообщение российских учёных о получении новой модификации оксида алюминия из гиббсита при взрывном воздействии [92].

2.1. Сырьевые источники для получения метастабильных форм оксида алюминия

В таблице 2.1 приведены схемы фазовых превращений метастабильных структур оксида алюминия в процессе термообработок различных сырьевых источников.

Таблица 2.1. Схемы фазовых превращений метастабильных структур оксида алюминия в процессе термообработок различных сырьевых источников

	700–800 °C	hcp			
α - AlOOH (диаспор)	→	α - Al_2O_3			
	150–300 °C		650–750 °C		1000 °C
γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббит)	→	χ	→	κ	→ α - Al_2O_3
	700–800 °C		750 °C		900 °C

5Al ₂ O ₃ · H ₂ O (тодит)	→	κ'	→	κ	→	α-Al ₂ O ₃
Пары (CVD)	→	κ'	→	α-Al ₂ O ₃		
		350–500 °C		700–800 °C		900–1000 °C 1000–1100 °C
γ-AlOOH (бёмит)	→	γ	→	δ	→	θ → α-Al ₂ O ₃
		200–300 °C		600–800 °C		1000–1100 °C
α-Al(OH) ₃ (байерит)	→	η	→	θ	→	α-Al ₂ O ₃
Аморфный (анодные плёнки)	→	γ	→	δ	→	θ → α-Al ₂ O ₃
Расплав	→	γ	→	δ, θ	→	α-Al ₂ O ₃

Последовательность фазовых превращений обычно определяется особенностями предшествующей структуры [46, 47]. Температурные области устойчивости, приведённые для переходных форм глинозёмов, всегда приближительны и зависят от нескольких факторов, включая степень кристалличности, присутствие примесей в исходных материалах, соответствующей термической предистории. Все исследованные фазы переходных форм глинозёма воспроизводимы и относительно устойчивы при комнатной температуре, но последовательность фазообразования при снижении температуры необратима.

Последовательность фазовых превращений от метастабильных структур Al₂O₃ к конечной устойчивой α-Al₂O₃, приведённая в литературе, также приближительна.

Например, нет надёжного экспериментального доказательства, подтверждающего правомерность прямого δ→θ перехода или опровергающего прямой γ→α переход.

Гидроксиды алюминия

Тригидроксид алюминия Al(OH)₃ и моногидроксид алюминия AlOOH проявляют полиморфизм и существуют во многих структурных формах.

Структуры гидроксидов алюминия состоят из множества двойных слоёв кислорода с катионами алюминия, локализованными в октаэдрических промежутках. Упаковка кислородных ионов внутри слоя может быть гексагональной или кубической, а симметрия целой структуры для каждого гидроксида определяется размещением атомов водорода. Для описания механизма дегидратации предложили использовать относительные расстояния между гидроксильными группами как внутри слоёв, так и между ними.

Тригидроксид алюминия

Гиббсит (гидраргилит) γ-Al(OH)₃: гиббсит – минерал, встречающийся в природе, но его также можно получить методом Байера. Ионы кислорода в структуре гиббсита образуют плотно упакованные слои с катионами алюминия в октаэдрических пустотах между слоями, заполненными на 2/3 [48]. Элементарная ячейка гиббсита состоит из двух таких удвоенных слоёв и содержит 8 формульных единиц Al(OH)₃. Каждый кислород связан с одним атомом водорода в форме гидроксид-иона, а количество О-О промежутков в структуре гиббсита меньше, чем количество уместающихся атомов водорода. В результате размещение О-Н связей искажает структуру до моноклинной симметрии, описываемой пространный группой P2₁/n (№ 14). Значения параметров решётки составляют

$a = 8,62 \text{ \AA}$, $b = 5,06 \text{ \AA}$, $c = 9,7 \text{ \AA}$ и $\beta = 94^\circ$, а чередование слоёв О-Н может быть описано как АВ – ВА.

Байерит – $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$

Байерит редко встречается в природе, но в лабораторных условиях может быть получен многими способами [44]. Расположение кислорода в байерите такое же, как и в гибbsite, но распределение атомов водорода другое, а именно, АВ-АВ чередование последовательности О-Н слоёв. В научной литературе ведётся полемика относительно реальной симметрии байерита. Несмотря на то что по данным порошковой рентгенографии байерит одновременно относят к гексагональной и орторомбической симметрии, позднее с помощью более точной нейтронной порошковой дифрактографии установлена не вызывающая сомнения моноклинная симметрия, описываемая пространственной группой $P2_1/n$ [49]. Три из шести симметрично независимых атомов водорода в элементарной ячейке локализованы внутри единственного кислородного слоя, а оставшиеся три образуют связи между соседними слоями.

Моногидроксиды алюминия

Бёмит – $\gamma\text{-AlOOH}$: бёмит – главнейший компонент многих бокситовых минералов. В лабораторных условиях его можно, например, получить нейтрализацией алюминиевых солей при температурах, близких к точке кипения воды, либо путём активирования глинозёма обработкой в кипящей воде.

Кристаллическая структура бёмита состоит из кубически упакованных слоёв кислородных ионов с катионами алюминия, образующих прослойки между соседними слоями. Атомы водорода располагаются таким образом, что образуют орторомбическую элементарную ячейку, которая была описана пространственной группой $Cmcm$. Параметры решётки бёмита составляют $a = 2,861 \text{ \AA}$, $b = 3,696 \text{ \AA}$, и $c = 12,233 \text{ \AA}$ [50]. Помимо стехиометрической кристаллической структуры, описанной выше, название бёмита использовали для описания продукта старения геля гидроксида алюминия, но правомернее было бы относить его к псевдобёмиту или гелеобразному бёмиту [44]. Псевдобёмит в сравнении со стехиометрическим составом AlOOH содержит обычно более 15 масс.% избытка воды. Продолжается дискуссия относительно точного расположения избытка воды в его структуре.

Нагревание псевдобёмита приводит к образованию переходных форм глинозёмов в последовательности, аналогичной таковой для байерита [44].

Диаспор – $\alpha\text{-AlOOH}$: диаспор встречается в природе. Структура состоит из гексагональных слоёв кислорода со значительной степенью искажения. Катионы алюминия локализованы в октаэдрически расположенных промежутках между соседними кислородными слоями. Диаспор обладает орторомбической симметрией с пространственной группой $Pbnm$ и параметрами решётки $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 9,43 \text{ \AA}$, $c = 2,84 \text{ \AA}$. Структура характеризуется четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке [48].

Тодит – $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура тодита по определению Yamaguchi и др. [51, 52] состоит из плотно упакованных слоёв кислорода с примерной АВАСАВАС – последовательностью. Гексагональная элементарная ячейка тодита имеет параметры решётки $a = 5,576 \text{ \AA}$ и $c = 8,768 \text{ \AA}$ и содержит 10 катионов алюминия, восемь из них в октаэдрической координации, а два – в тетраэдрической. Симметрия этой струк-

туры описывается гексагональной пространственной группой $R\bar{3}nc$. Более точные положения кислорода и алюминия для этой структуры приведены в работе [52], но точное размещение атомов водорода в структуре тодита остаётся неопределённым.

Аморфные анодные Al_2O_3 плёнки

Аморфные плёнки оксида алюминия можно получить анодированием алюминия в растворе кислоты. Беспористые аморфные плёнки Al_2O_3 получены в растворах, которые не растворяют оксид алюминия, в то же время пористые плёнки оксида алюминия формируются в растворах кислот, где возможно их частичное растворение [53]. Структура аморфного оксида алюминия, полученного анодированием, была изучена рентгеновскими методами тонкой структуры полос поглощения (EXAFS) [54] и другими методами (EXELFS) [55]. В аморфных плёнках оксида алюминия допускается расположение атомов алюминия одновременно в октаэдрических и тетраэдрических положениях. Установлено, что в плотных плёнках оксида алюминия 80% катионов алюминия заселяют октаэдрические положения, а 20% – тетраэдрические. Levin полагает, что катионы алюминия в пористых плёнках Al_2O_3 предпочтительно присутствуют в тетраэдрической или даже более низкой координации [45].

Расплав оксида алюминия

Функция радиального распределения для расплава оксида алюминия была определена Ansell и др. [85] в температурном интервале 2200–2700 К с помощью рентгеновского синхротронного излучения. Плавление оксида алюминия сопровождается структурной перестройкой с изменением координации катиона алюминия из преимущественно октаэдрической для α -модификации (корунда) в тетраэдрическую для расплава Al_2O_3 . Полученные результаты противоречат опубликованным ранее данным Waseda с коллегами [94], согласно которым алюминий в расплаве оксида алюминия находится в октаэдрической координации, основополагающей конфигурации кластера в расплаве. Тем не менее опыты с быстрым охлаждением расплава (опыты по закаливанию) свидетельствуют в пользу первого предположения о существовании тетраэдрической координации алюминия над точкой плавления. Это предположение аргументируется также тем фактом, что при высоких скоростях охлаждения (более 105 К/сек) из расплава выкристаллизовывается фаза γ - Al_2O_3 либо различные упорядоченные переходные фазы оксида алюминия, которые все содержат алюминий в тетраэдрической координации.

2.2. Структура полиморфных форм Al_2O_3 , основанных на кубической грани-центрированной (fcc) упаковке анионов кислорода

2.2.1. Кубическая структура глинозёма типа шпинели: γ и η - Al_2O_3

γ - и η - Al_2O_3 описаны как дефектные структуры типа шпинели [44].

Идеальная структура шпинели AB_2O_4 представлена $2 \times 2 \times 2$ множеством с кубической границентрированной упаковкой кислорода в элементарной ячейке, где катионы А и В занимают 8a (из 64 возможных) тетрагонально и 16d (из 32) октаэдрически расположенных положений (рис. 2.2.1).

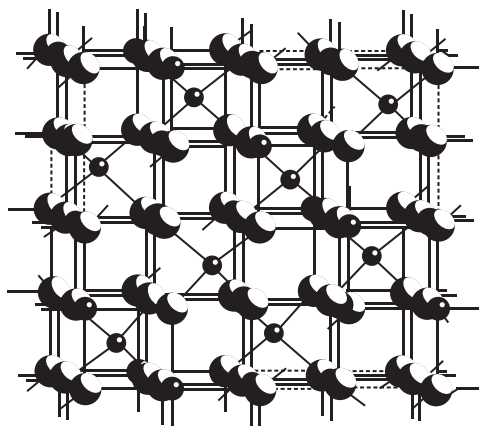


Рис. 2.2.1. Трёхмерный фрагмент шпинельной структуры. Белые шары – ионы кислорода, локализованные в 32с Wyckoff позиции. Большие тёмные шары – 16d октаэдрические позиции, а маленькие шары – 8a тетраэдрические Wyckoff позиции. Наблюдаются промежуточные свободные позиции 16с, 48f, 8b

Симметрия шпинельной структуры описана пространственной группой $Fd\bar{3}m$, которая является максимальной подгруппой $Fm\bar{3}m$ группы [56]. Шпинель можно описать также как слоистую структуру по плоскостям $\{111\}$ (рис. 2.2.2) [57].

Упаковка слоёв $\{111\}$ кислородных анионов образует ABCABC закономерность и одновременно расположение катионов алюминия можно описать двумя типами альтернативных слоёв: (i) слои, включающие только октаэдрически расположенные катионы, или (ii) “смешанные” слои, содержащие одновременно октаэдрически и тетраэдрически расположенные катионы. В смешанных слоях существуют два типа тетраэдрически координированных позиций: (i) в верхнем направлении или (ii) обратный (перевёрнутый) тетраэдр.

Общепринятая структурная модель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует типу идеальной шпинели и предположительно состоит из кислородных ионов в 32с Wyckoff позициях, которые образуют конфигурацию, близкую к плотной упаковке. $2\frac{1}{3}$ катионов

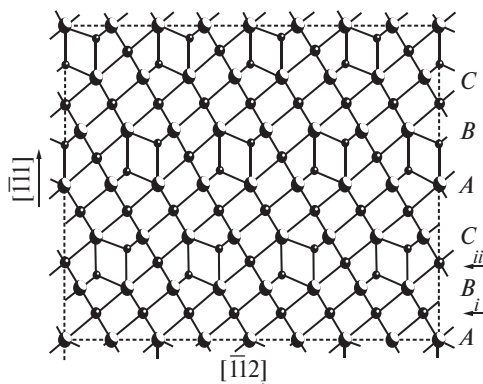


Рис. 2.2.2. Идеализированная структура шпинели в разрезе вдоль (110) направления

алюминия (что соответствует стехиометрии Al_2O_3) распределены в 16d октаэдрических и 8a тетраэдрических позициях [56]. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\frac{2}{3}$ вакансий алюминия предположительно распределены статистически в тетраэдрических позициях [47] так, что в сравнении с идеальной шпинелью катионная подрешётка частично разупорядочена. Тем не менее по статистике соотношение симметрии между эквивалентными катионными позициями характеризуется всё той же пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Формально катионы в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут частично образовывать различные комбинации симметрично эквивалентных позиций в $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ пространственной группе, а именно 16d, 16c, 8a, 8b и 48f. В шпинельной структуре с катионами, распределёнными в 16d (октаэдрические) и 8a (тетраэдрические) позициях, невозможно заполнение близлежащих октаэдро-тетраэдрических пар. Такие пары неизбежно встречаются для любых комбинаций Wyckoff позиций, занятых катионами, отличных от 16c + 8b. В идеальной шпинели (16d+8a) значительные отталкивающие взаимодействия между близрасположенными катионами дестабилизируют альтернативную структуру [58]. Тем не менее были предложены некоторые комбинации различных эквивалентных позиций [59–62].

Так, Shirasuka с коллегами [59] на основании рентгеноструктурного анализа, выполненного на порошках, предложили модель, согласно которой 62,5% ионов алюминия занимают две 16-кратные (16c и 16d) октаэдрические позиции, а остальные ионы алюминия должны занимать с равной вероятностью восьмикратные и 48-кратные тетраэдрические позиции. Представленная модель согласуется с данными, полученными John и др. [60] по результатам исследований методами ядерного магнитного резонанса (NMR) и (MAS), что 65% ионов алюминия в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ находятся в октаэдрических позициях.

Ernst и др. [61] на основании данных электронной микроскопии (TEM), полученных ими при изучении межфазного состояния системы $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ при объёмном окислении сплава Cu-Al , пришли к заключению, согласно которому химически осаждённый оксид алюминия характеризуется кубической разупорядоченной структурой шпинельного типа (которую они обозначили η'), при этом 62,5% катионов в равной степени распределены в 16c и 16d октаэдрических позициях, а остальные ионы алюминия заселяют 8a (5,35%) и 48f (32,15%) тетраэдрические позиции. Полученные данные отличаются от опубликованных ранее Shirasuka для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ только разделением катионов алюминия между тетраэдрическими 8a и 48f позициями. Недавно Zhou и Snyder [62] с помощью Ритвельд анализа нейтронно-дифракционного спектра попытались идентифицировать γ и η структуры. По их мнению, в приповерхностных слоях обеих фаз алюминий занимает аномальные координационные положения 32e, причём в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катионы алюминия не занимают восьмикратные тетраэдрические положения, что не согласуется с результатами, полученными Shirasuka. Тем не менее интерпретация Zhou и Snyder заслуживает внимания, поскольку она совместима с молекулярно-динамическими моделями поверхностей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [63]. В связи с этим возникает вопрос, как полученные данные, имеющие отношение к взаимодействию поверхностных ионов, соотносятся со структурой объёма?

С помощью метода избирательной пространственной дифракции (SAD) установлено, что форма $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученная из гидроксидов, проявляет тетрагональное искажение при соотношении c:a между 0,985 и 0,993, в то время как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется большей степенью деформации при изменении

соотношения с:а в интервале от 0,983 до 0,987 [47]. Кроме того, кислородная подрешётка γ - Al_2O_3 является более упорядоченной, чем подрешётка η - Al_2O_3 .

Lippens и De Boer [47] относили тетрагональное искажение γ - Al_2O_3 за счёт значительной анизотропии сжатия по осям “а” и “в” бёмита, в то время как Yamaguchi [64] ссылался на местоположения остаточных ионов гидроксила.

Некоторые исследователи полагают, что истинные симметрии обеих этих тетрагонально деформированных структур (γ и η) должны быть описаны одной из пространственных тетрагональных групп, которая при соответствующей перестройке должна быть, вероятно, максимальной подгруппой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. С другой стороны, шпинелеподобная структура оксида алюминия, формирующаяся при быстром охлаждении расплава Al_2O_3 , а также при термическом окислении, в общем виде обозначается как γ - Al_2O_3 и опубликована как кубическая [65–67].

В настоящее время отсутствуют такие экспериментальные данные, которые позволили бы провести сравнение между положениями катионов в шпинелеподобных структурах, полученных при дегидратации гидроксидов, со структурами, полученными из расплава.

Для γ - Al_2O_3 , полученного термическим окислением алюминий содержащих сплавов, отжигом аморфных анодных плёнок Al_2O_3 или плазменным распылением, характерна преобладающая ориентация (кристаллическая текстура) одновременно в $\{100\}_\gamma$ и $\{110\}_\gamma$ направлениях, преимущественно ориентированных параллельно нормальной поверхности [68, 69]. Из современных молекулярных динамических моделей поверхностной структуры γ - Al_2O_3 , включающих нецелое число катионов в элементарной ячейке, следует следующее соотношение поверхностных энергий: $\gamma(001) < \gamma(111) < \gamma(110)$ [63]. Эти выводы согласуются с преобладающей ориентацией $\{110\}$, но не могут объяснить текстуру $\{110\}$. Эти определения показывают, что поверхностные энергии для γ - Al_2O_3 намного меньше, чем для α - Al_2O_3 , что согласуется с высокими значениями удельной поверхности, обычно получаемыми для γ -фазы.

γ - Al_2O_3 , образующаяся при кристаллизации анодных плёнок оксида алюминия или при термическом окислении алюминия и NiAl сплавов, обычно отличается высокой плотностью двойникования по плоскости $\{111\}$ [70–72]. Расположение атомов на плоскости двойникования $\{111\}$ в γ - Al_2O_3 к настоящему времени не установлено.

2.2.2. Al_2O_3 структуры с тетрагонально-орторомбической симметрией: δ - Al_2O_3

Форма δ - Al_2O_3 описана как сверх решётка шпинельной структуры с упорядоченными катионными вакансиями [46, 47]. Суперячейка δ представляет собой утроенную элементарную ячейку шпинели со 160 ионами. На основании рентгеноструктурных и SAD исследований предложено два возможных варианта элементарной ячейки: тетрагональная с $a_\delta = v_\delta = a_\gamma$ и $c_\delta = 3a_\gamma$ [46, 47] или орторомбическая с $a_\delta = a_\gamma$, $vd = 1,5a_\gamma$ и $c_\delta = 2a_\gamma$ [65, 68, 69, 73–76].

По всем сообщениям тетрагональная элементарная ячейка δ отвечала структурам, полученным из бёмита, а орторомбическая δ соответствовала структурам, полученным закалкой расплава или термическим окислением. I. Levin выражает сомнение [45] по поводу существования обеих структур, полагая, что обсуждаемая модель тетрагональной структуры, вероятно, связана с не-

верным истолкованием экспериментальных данных. Результаты исследований касательно орторомбической структуры δ подтверждают очевидность существования данного полиморфного вида. И в то же время Levin подчёркивает, что по данным рентгеноструктурных исследований тетрагональную ячейку можно получить из орторомбической, тем более что на дифрактограммах присутствовали несколько слабых линий, которые по мнению Yagaram и Levi ранее были не замечены [65].

Тетрагональность δ - Al_2O_3 была охарактеризована с помощью метода избирательной пространственной дифракции (SAD) при ориентации монокристалла параллельно $\{110\}$ направлению [46, 47]. Levin и Brandon показали [45, 68, 69], что подобные электронные дифрактограммы образцов можно получить для случая одновременного присутствия кристаллографических вариантов орторомбической δ -формы, а также для нескольких обнаруженных новых фаз моноклинной θ'' - Al_2O_3 .

Обратная область решётки в направлении $\{001\}$ могла бы подтвердить или опровергнуть версию существования δ - Al_2O_3 с тетрагональной элементарной ячейкой, и лишь в процессе дополнительных исследований электронной дифракции фаз оксида алюминия, полученных из бёмита, можно получить решение по этой проблеме.

Repelin и Husson [77] с помощью метода наименьших квадратов применительно к данным рентгеновских исследований определили структуру δ - Al_2O_3 , которую они описали пространственной группой $P4m2$ с параметрами решётки $a_\delta = a_\gamma \sqrt{2}/2$ и $c_\delta = 3a_\gamma$. Данная элементарная ячейка содержит 80 ионов с 4 катионными вакансиями, статистически расположенных в октаэдрических позициях. Других данных, которые могли бы подтвердить существование структуры Al_2O_3 с такой элементарной ячейкой не имеется. Пространственная группа $P2_12_12_1$ для данного случая была определена с помощью перекрёстно-лучевой электронной дифракции (CBED).

Vonevich и Marks [76], которые также применили метод CBED для изучения орторомбической симметрии δ - Al_2O_3 , формирующейся при спекании наноразмерных частиц, предложили пространственные группы $P2_12_12_1$ или $P2_12_12$.

Несмотря на то что пространственные группы были определены, порядок конкретного распределения ионов в рамках любой из предложенных пространственных групп пока не установлен.

При исследовании образцов технологических процессов, включающих анодные плёнки оксида алюминия, термическое окисление алюминия и оксиды алюминия, полученные плазменным распылением, была идентифицирована δ - Al_2O_3 орторомбической симметрии с параметрами решётки $a_\delta = 2a_\gamma$, $b_\delta = a_\gamma$, и $c_\delta = 1,5 a_\gamma$ [78]. В указанной работе δ форма с тетрагональной элементарной ячейкой не была обнаружена.

2.2.3. Al_2O_3 структуры с моноклинной симметрией: θ , θ'' , λ и θ'

Наиболее изученной полиморфной формой оксида алюминия с моноклинной симметрией является θ - Al_2O_3 , которая структурно изоморфна β - Ga_2O_3 [79–81].

Данная структура описывается $C2/m$ пространственной группой и включает 20 ионов с катионами алюминия, в равных количествах расположенных в октаэдрических и тетраэдрических позициях.

Несмотря на то что реальная симметрия θ - Al_2O_3 определена как моноклинная, из-за характерного полисинтетического двойникования эта фаза может индифицироваться и в орторомбической сингонии.

Матрица перехода из орторомбической в моноклинную сингонию представлена в виде: [46]

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1}/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Данные анализа спектра нейтронной дифракции, полученные Zhou и Snyder [62], согласуются с атомными позициями, которые сообщались ранее [80, 81]. Недавно появилось сообщение [68, 69, 78] о существовании ещё трёх моноклинных структурах оксида алюминия – θ'' , θ' , λ - Al_2O_3 .

λ - Al_2O_3 была обнаружена в оксидах алюминия, полученных плазменным распылением и термическим окислением алюминия. θ' форма периодически идентифицировалась в отожжённых анодных плёнках Al_2O_3 , а θ'' - Al_2O_3 – в оксидах алюминия, полученных плазменным распылением. На основании этих данных можно предположить, что все четыре моноклинных модификации (θ' , θ'' , λ и θ) развиваются из γ - Al_2O_3 посредством катионного упорядочения в промежуточных положениях кислородной подрешётки, которая остаётся в первом приближении неизменной в процессе этих трансформаций. Параметры решётки и пространственные группы для четырёх моноклинных модификаций оксида алюминия, а также их ориентации относительно γ - Al_2O_3 просуммированы в табл. 2.2.1.

Таблица 2.2.1. Метастабильные структуры Al_2O_3 , основанные на гранцентрированной упаковке анионов кислорода

Фаза	Параметры решётки	Пространственная группа	Количество катионов на ячейку	Ориентация по отношению к ячейке γ - Al_2O_3
γ - Al_2O_3 η - Al_2O_3	$a_\gamma \approx 7,9 \text{ \AA}$	Fd $\bar{3}m$	64/3	
θ - Al_2O_3	$a \approx 1,5a_\gamma$ $b = a_\gamma\sqrt{2}/4$ $c = a_\gamma\sqrt{2}/2$ $\beta = 104^\circ$	C2/m	8	$(100)_\theta \parallel (001)_\gamma$ $[010]_\theta \parallel [110]_\gamma$
θ'' - Al_2O_3	$a \approx 1,5a_\gamma$ $b = a_\gamma\sqrt{2}$ $c = a_\gamma\sqrt{2}$ $\beta = 104^\circ$	A12/nl ⁺	64	$(100)_{\theta''} \parallel (001)_\gamma$ $[010]_{\theta''} \parallel [110]_\gamma$
θ' - Al_2O_3	$a \approx a_\gamma\sqrt{3}/2$ $b \approx a_\gamma\sqrt{2}$ $c \approx a_\gamma\sqrt{3}/2$ $\beta = 94^\circ$	C2/m	16	$(010)_{\theta'} \parallel (110)_\gamma$ $[100]_{\theta'} \parallel [1 \bar{1} 2]_\gamma$
λ - Al_2O_3	$a \approx 3\sqrt{2}a_\gamma/2$ $b \approx 2a_\gamma$ $c \approx 1,5a_\gamma$ $\beta = 115^\circ$	P2 ₁ /c	64	$[010]_\lambda \parallel [100]_\gamma$ $(100)_\lambda \parallel (013)_\gamma$

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$a \approx a_\gamma$ $b \approx 2a_\gamma$ $c \approx 1,5a_\gamma$	$P2_12_12_1$	64	$[010]_\delta \parallel [001]_\gamma$ $(100)_\delta \parallel (100)_\gamma$
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$a \approx a_\gamma$	$P4_1$	64	$[001]_\delta \parallel [100]_\gamma$ $(100)_\delta \parallel (100)_\gamma$

2.3. Фазовые трансформации между полиморфными формами Al_2O_3 с гранецентрированными упаковками кислорода

Исследование текстуры (пористости) и последовательности фазовых превращений при нагревании бёмита: бёмит $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$, Wilson [46] выполнял с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Несмотря на то что не было получено прямых доказательств о существовании фазового перехода $\delta \rightarrow \theta$, установлено, что структурное преобразование развивается главным образом в направлении сложного двойникования $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На всех этапах последовательности преобразований исследована хорошо развитая поро-структура глинозёма и, в частности, распределение по размерам пор и особенности морфологического строения. Были детально изучены структурные и морфологические закономерности во взаимосвязи с первоначальной структурой бёмита и механизмом его дегидратации. Изучены особенности пространственных ориентаций в процессе фазовых трансформаций, заимствованные от предшественника, орторомбического бёмита, и отражённые в морфологии глинозёма и, в частности, в структуре пор.

“ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ” охарактеризована как суперячейка псевдокубической элементарной ячейки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $c_\delta = 3c_\gamma$, что соответствует утроенной с-оси элементарной ячейки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В процессе катионного упорядочения в структурной последовательности от бёмита к $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ отмечены две важные тенденции: 1) в постепенном уменьшении количества катионов алюминия, занимающих тетраэдрические позиции, и соответственном увеличении доли катионов в октаэдрических положениях и 2) в постепенном уменьшении общего количества катионных вакансий. Относительная заселённость тетраэдрических и октаэдрических позиций вычислена исходя из изменений интенсивности $\{220\}$ отражений, которые в шпинельной структуре являются результатом заполнения только тетраэдрических позиций.

Yayaram и Levi [65] для исследований фазовых переходов расплав $\rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ применили метод электронной дифракции, с помощью которого определили, что и γ - и орторомбическая $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ основаны на fcc упаковке ионов кислорода, но с большей степенью упорядочения для промежуточных катионов в δ -фазе. Авторами был предложен механизм, согласно которому $\gamma \rightarrow \delta$ переход является упорядочением тетраэдрически координированных катионов в небольшие (1–2 нм) домены. Указанный переход является непрерывным и начинается от дифракционных областей, характеризующихся разупорядоченной структурой шпинели, вплоть до появления отдельных рефлексов суперрешётки орторомбической $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dauger с соавторами [74, 75] предложили следующий механизм: орторомбическая структура $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ развивается из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путём введения периодиче-

ских пограничных антифаз (APBs) на $\{001\}_\gamma$ плоскость с изменением вектора $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle_\gamma$ или $\frac{1}{4}a_\gamma \langle 011 \rangle_\gamma$. Для объяснения характера превращения в δ -фазу авторы построили модель катионных перемещений в процессе трансформации структуры при использовании новой гипотезы и предположения об упорядочении катионных вакансий при APBs.

Дальнейшая попытка проникновения в механизмы фазовой трансформации метастабильных форм оксида алюминия были предприняты Zhou и Snyder [62], которые выполнили Ритвелд анализ дифракционного спектра отдельных разновидностей оксида алюминия. Полученные результаты показали уменьшение удельной поверхности и упорядочение тетраэдрической подрешётки алюминия в процессе нагревания, что приводит к постепенному разрушению кубического каркаса шпинели таким образом, что на ранних стадиях превращения структура принимает тетрагональный характер с последующим урегулированием в моноклинную θ - Al_2O_3 конфигурацию перед реконструктивным превращением в ромбоэдрический корунд.

Все опубликованные экспериментальные данные демонстрируют главным образом то, что кислородная решётка в процессе фазовых трансформаций остаётся практически неизменной. Действительно, сравнение спектров электронной дифракции образцов на основе γ -, δ -, θ -, θ' -, λ - Al_2O_3 показывает, что главные рефлексы, полученные одновременно от анионной и катионной подрешёток λ - Al_2O_3 ($\{400\}$, $\{440\}$ и $\{222\}$), сохраняются во всех фазах. Изменяются только те рефлексы (специфические) γ - Al_2O_3 ($\{hhl\}$, $h, l = 2n+1$ и $\{hh0\}$, $h = 2n$), которые характерны только для катионных подрешёток. Линии, которые связаны с присутствующими плоскими дефектами, в исследуемых дифрактограммах образцов не проходят через отражения, связанными преимущественно с кислородными ионами. Это означает, что кислородная подрешётка практически остаётся нетронутой в процессе трансформации γ - Al_2O_3 в другие переходные фазы.

С другой стороны, развитие $\{111\}_\gamma$ двойников в γ - Al_2O_3 , которые одновременно воздействуют на кислородную и катионную подрешётки, сдерживает полный $\gamma \rightarrow \alpha$ переход, несмотря на то что превращение из γ - Al_2O_3 в другие метастабильные формы не устраняет образование двойников, для которого требуется реконструкция кислородной подрешётки. Levin с соавторами [45, 68, 69] на основании имеющихся фактов высказали предположение о том, что все основные изменения вызываются только катионным перераспределением и что перестройки из γ в δ , θ , θ' и λ фазы могут быть связаны с происходящим катионным упорядочением в промежуточных позициях fcc кислородно-ионной подрешётки. Изменения симметрии, сопровождающие переходы этого типа, можно трактовать, формально используя последовательность соотношений максимально симметричных групп или подгрупп, устанавливающих непосредственную связь кристаллических структур исходных и полученных фаз [82]. Преимущество такого подхода при анализе фазовых преобразований подробно обсуждалось [83, 84]. Элементарная ячейка, пространственные группы переходных форм, а также пространственные соотношения между ними были экспериментально оценены методом электронной дифракции в работах Levin и Brandon [68, 69, 78]. Тип и иерархию упорядоченных и промежуточных областей поверхности раздела, рассчитанные из каждой минимально снижен-

ной формальной симметрии, сравнивали с изображениями решёток структур переходных форм Al_2O_3 , исследуемых в электронном микроскопе высокого разрешения, а затем детали обследуемой доменной структуры соотносили с рассчитанными изменениями симметрии. Авторами было показано, что все структуры оксида алюминия, основанные на fcc упаковке кислородных ионов, можно формально получить из гипотетической разупорядоченной структуры комбинированием кажущегося (изменение заселённости, сопровождаемое атомными перестановками) или химического (изменение заселённости) упорядочения катионов алюминия в промежуточных положениях кислородной подрешётки, либо чисто химическим упорядочением. Во всех случаях упаковка кислородных анионов практически не претерпевает изменений в процессе превращений. Чисто химическое упорядочение катионов в fcc анионной структуре осуществляется лишь в шпинельной фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с частичным разупорядочением катионной подрешётки. С помощью совместного комбинирования кажущегося и химического упорядочения можно получить полностью упорядоченные структуры, из которых четыре моноклинных (θ , θ' , θ'' и λ) и одна орторомбическая (δ) структуры были подтверждены. Общей особенностью всех полностью упорядоченных переходных форм оксида алюминия (за исключением некорректно идентифицированной тетрагональной “ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”) является то, что один из параметров их решётки представляет собой увеличение параметра решётки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нецелое число раз, а именно в $\frac{3}{2}$. Авторы [45] полагают, что такое увеличение нельзя получить прямым упорядочением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого потребовалось бы увеличение a_γ в целое число раз, большее, чем фактор $\frac{3}{2}$. Из этого следует, что некоторые непрерывные превращения из γ -фазы к полностью упорядоченным структурам (θ' , θ'' , λ , θ и δ) должны осуществляться через разупорядочение γ -фазы к более упрощённой fcc структуре [68].

Для реализации 4c октаэдрических и 8d тетраэдрических координатных позиций в $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ пространственной группе, плотно упакованной (fcc) анионами кислорода, необходимо, чтобы все октаэдрические (d и c) и тетраэдрические (a, b и f) катионные позиции были бы эквивалентными в отношении разупорядочивающей перестройки. Такое требование не предполагает существование разупорядоченной fcc фазы (даже в качестве переходного состояния), а скорее некоторое заполнение в полученной фазе одновременно занятых и свободных промежуточных позиций, отвечающих исходному структурному состоянию шпинели [78].

Температура равновесного перехода порядок-беспорядок для формирования разупорядоченной fcc фазы практически может быть выше точки плавления оксида алюминия и должна согласовываться с опубликованной структурой жидкого оксида алюминия [85].

Каждая форма кажущейся упорядоченности катионов алюминия вызывает искажение решётки соответствующей симметрии с определённым пространственным соотношением между исходной и полученной фазами [69].

Все три возможных варианта искажений симметрии кубической структуры – тетрагональной, орторомбической или ромбоэдрической – выявлены случайно в результате различных переходов Al_2O_3 , отличающихся характером упорядочения доменов и промежуточных областей (поверхностей раздела, границ).

В результате преимущественно ионной природы оксида алюминия степень заселения катионами алюминия промежуточных позиций в каждой структуре должна соотноситься с образованием в перспективе катионных кластеров в переходных состояниях реакций упорядочения [78]. Установлено, в частности, что $\gamma \rightarrow \delta$ и $\gamma \rightarrow \lambda$ преобразования протекают через планарное упорядочение катионов алюминия на (001) плоскостях, эквивалентных повороту двух- и четырёхточечных катионно-вакантных кластеров [78]. Такое упорядочение является результатом дублирования одной из граней fcc анионной структуры.

На основании показаний термического анализа превращение γ в упорядоченные формы Al_2O_3 происходит в отсутствие тепловых эффектов [44], что свидетельствует о том, что эти превращения второго порядка. Однако, экспериментально полученные данные по исследованиям на электронном микроскопе в проходящем режиме (ТЕМ) показали, что переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в другие метастабильные полиморфные формы вызывается механизмом зарождения и роста в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ упорядоченных доменов, что указывает на превращение первого порядка. Энергетический барьер зародышеобразования для некоторых упорядоченных полиморфных форм оксида алюминия складывается из суммы двух энергий: теплоты растворения катионов в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и энергии напряжений кристаллической решётки, связанных с несоответствием между исходной и полученной фазами.

2.4. Главные метастабильные полиморфные формы Al_2O_3 на основе гексагональной упаковки (hcp) ионов кислорода

Основными метастабильными кристаллическими структурами оксида алюминия с hcp упаковкой кислородных ионов являются κ - и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ несмотря на то, что сообщалось также о существовании переходной κ' -фазы, полученной дегидратацией тодита.

Для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены три различные элементарные ячейки.

Stumph с коллегами [86] обозначили с структуру, основываясь предположительно на кубической (не шпинельного типа) элементарной ячейке с параметром решётки 7,95 Å. Две другие элементарные ячейки для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ были описаны в гексагональной сингонии с параметрами решётки $a = 5,56$ Å и $c = 13,44$ Å (пространственная группа $R\bar{6}/mm$ или $R\bar{6}3/mcm$) [44] либо $a = 5,57$ Å и $c = 8,64$ Å [87].

Гексагональная $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ форма характеризуется слоистой структурой, расположение анионов кислорода в которой унаследовано от гиббсита, а катионы алюминия занимают октаэдрические промежуточные позиции между гексагональными кислородными слоями. Было показано, что при таком расположении слоёв имеет место значительное разупорядочение в “с” – направлении. I. Levin подчёркивает [45], что до сих пор остаётся неопределённым, существуют ли реально все три модификации χ -структуры, либо различие между ними “сомнительного” характера, вследствие некорректности интерпретаций структурных особенностей.

Полиморфная форма $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ была описана в символах hcp гексагональной плотной упаковки кислородных анионов, унаследованной от тодита, со стати-

стическим распределением катионов одновременно в тетраэдрических и октаэдрических координационных позициях [88]. κ' -форма является переходной фазой в процессе превращения тодита в α - Al_2O_3 .

Структура κ - Al_2O_3 , играющая значительную роль в технологии химического газофазного осаждения (CVD), многие годы считалась гексагональной [87, 88].

Недавние исследования модели решётки κ - Al_2O_3 , выполненные Liu и Skogsmo [89], показали, что реальной симметрией для такой структуры является орторомбическая. Псевдогексагональная симметрия является результатом сосуществования трёх взаимосвязанных двойников орторомбических вариантов, повернутых относительно друг друга на 120° .

Пространственной группой для κ - Al_2O_3 является $\text{Pna}2_1$, а параметры решётки соответственно составляют $a = 4,69 \text{ \AA}$, $b = 8,18 \text{ \AA}$ и $c = 8,87 \text{ \AA}$. Предложенная элементарная ячейка состоит из 16 катионов, расположенных одновременно в тетраэдрических и октаэдрических координационных позициях, но точные атомные координаты в этой структуре до сих пор не определены.

Не так давно (в 1998 г.) в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева была открыта новая модификация оксида алюминия, полученная из гиббсита при взрывном воздействии [92]. Эксперименты проводили со взрывчатой смесью гиббсит – гексоген. Инициирование осуществляли взрывом заряда азид свинца (0,1 г), помещённого на поверхность смеси. При содержании 5–20% $\text{Al}(\text{OH})_3$ наблюдалась детонация смеси. В смесях с содержанием гидроксида алюминия 25% и выше процесс протекал в форме взрывного горения. Смеси с содержанием $\text{Al}(\text{OH})_3$ более 40% в условиях эксперимента не детонировали.

Рентгенографические исследования конденсированных продуктов взрыва показали, что наряду с фазами α - Al_2O_3 и Pb появляется ещё одна фаза (рис. 2.4.1), содержание которой примерно такое же, как и α - Al_2O_3 .

Рентгенометрические данные обнаруженной фазы (табл. 2.4.1) отличны от известных полиморфных модификаций Al_2O_3 . Авторы отмечают возможность стабилизации этой фазы по аналогии с γ - Al_2O_3 группами –ОН, не полностью вышедшими из гиббсита при взрыве, или молекулами воды, образовавшимися при взрыве гексогена. Характер расположения линий и соотношение интенсивностей на рентгенограмме обнаруженной модификации оксида алюминия позволили использовать для индцирования метод гомологии [93]. За основу исходной решётки была взята гексагональная решётка, соответствующая гексагональной плотнейшей (двухслойной) упаковке. При искажении гексагональной решётки с плотнейшей упаковкой линии с индексами 001 и 002 не расщепляются. В случае, когда тип искажения соответствует ромбической С-базоцентрированной решётке, линия 100 будет расщепляться на две с индексами 110 и 200.

Интенсивность линии 110 должна быть примерно в 2 раза выше интенсивности линии 200. Линия гексагональной решётки 101 также расщепляется на две: 111 и 201. Интенсивность линии 111 будет в 4 раза больше интенсивности линии 201.

Указанные изменения наблюдались на исследуемой рентгенограмме.

Возможные комбинации индексов Hr , Kr , Lr , соответствующих индексам ромбической С-базоцентрированной решётки, были найдены с помощью сле-

Теоретические и экспериментальные основы получения активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью

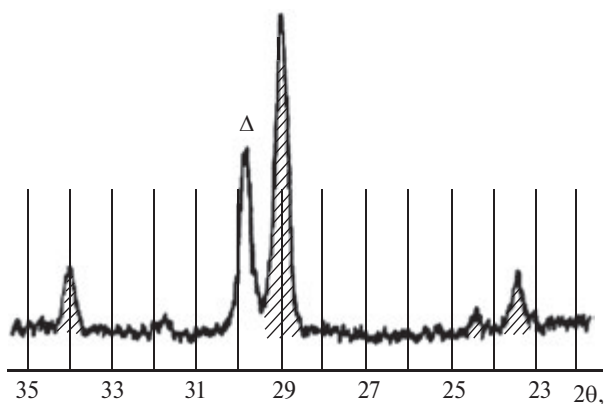


Рис. 2.4.1. Фрагмент дифрактограммы конденсированных продуктов взрыва смеси 30% масс. $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 70% масс. гексогена. Заштрихованные дифракционные максимумы соответствуют линиям рентгенограммы новой модификации оксида алюминия с hkl 100, 110, 200, 111 и незашированный максимум, выделенный треугольником, – линия корунда с hkl 012

дующей матрицы перехода:

$$\begin{vmatrix} H_p \\ K_p \\ L_p \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{1}10 \\ 110 \\ 001 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} H_r \\ K_r \\ L_r \end{vmatrix},$$

где H_p , K_p , L_p – индексы гексагональной решётки.

Таблица 2.4.1

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	h k l
14	4,413	1 1 0
6	4,238	2 0 0
100	3,584	1 1 1
25	3,493	2 0 1
20	3,071	0 0 2
10	2,592	0 2 0
12	2,523	1 1 2
18	2,488	3 1 0
5	2,211	2 2 0
2	2,007	4 0 1
10	1,982	0 2 2
16	1,933	3 1 2
14	1,859	1 1 3
7	1,846	2 0 3
2	1,797	2 2 2
5	1,632	1 3 1

5	1,589	4 2 1
5	1,562	5 1 1
1	1,504	2 2 3
5	1,475	4 0 3
2	1,451	4 2 2
2	1,451	1 1 4
5	1,429	5 1 2
5	1,330	3 3 2

Все линии рентгенограммы новой фазы проиндексированы в С-базоцентрированной ромбической решётке с параметрами: $a = 8,501$ (6) Å, $b = 5,185$ (4) Å, $c = 6,146$ (4) Å, $V = 270,9$ (3) Å³. Критерием правильности индексирования служит параметр M_{20} [93]. Индексирование корректно, если $M_{20} > 10$. В данном случае $M_{20} = 23,7$. Результаты индексирования приведены в табл. 2.4.1. Векторы ромбической решётки a_p, b_p, c_p связаны с векторами исходной ячейки a_r, b_r, c_r следующими соотношениями: $a_p = a_r - b_r, b_p = a_r + b_r, c_p = c_r$.

При всех превращениях гиббсита в процессе обезвоживания не происходит полного разрушения решётки, особенно в направлении оси “а”, параллельно которой расположены цепи атомов кислорода. Авторы отмечают близость значений параметров решёток “а” и “в” исходного гиббсита и новой модификации оксида алюминия. Предполагая, что образовавшийся при взрыве гиббсита оксид алюминия имеет состав Al_3O_4 , то при $z = 4$ (что соответствует данному типу решётки) вычисленная плотность имеет значение $3,553$ г/см³.

Объём решётки модификации оксида алюминия, полученной авторами [92] при взрыве гиббсита, близка к объёму решётки κ' - Al_2O_3 . Для состава Al_2O_3 и числе формульных единиц $z = 6$ плотность будет составлять $3,75$ г/см³. Однако полученные результаты не позволяют однозначно приписать новой модификации оксида алюминия состав Al_3O_4 или Al_2O_3 . Предположительно часть алюминия в новой модификации, как и в κ' - Al_2O_3 , находится в тетраэдрических пустотах, т.е. в решётке имеются вакансии.

2.5. Кристаллическая структура α - Al_2O_3

α - Al_2O_3 характеризуется тригональной симметрией с ромбоэдрической решёткой Бравэ (пространственная группа $R\bar{3}c$ (№ 167) и имеет 10 атомов в элементарной ячейке. Кристаллография α - Al_2O_3 детально обсуждалась Kronberg [90], а совсем недавно Bilde-Sørensen и др. [91]. Считается, что структура α - Al_2O_3 основана на hcp подрешётке анионов кислорода, в которой $\frac{2}{3}$ октаэдрических промежутков упорядоченно заселены катионами алюминия. Эта упрощённая модель описывает общую природу ионной упаковки, но она часто вводит в заблуждение, потому что не отражает реальной тригональной симметрии кристалла. Одним из условий тригональной симметрии является неравенство трансляций вдоль направлений $[10\bar{1}0]$ и $[\bar{1}010]$ (используя гексагональные индексы), что имеет значение для основного сдвига и базального двойникования в α - Al_2O_3 .

Кислородные анионы в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ занимают 18с Wyckoff позиций (в гексагональной установке) с координатами $x, 0, \frac{1}{4}$ ($x = 0,306$), в то время как катионы алюминия расположены в 12с позициях с координатами $0, 0, z$ ($z = 0.347$) [94].

Значения x и z вытекают из идеального $\frac{1}{3}$, соответствующего атомным позициям в идеальной плотно упакованной структуре. Катионы алюминия могут смещаться вдоль $[0001]$ по направлению к соседним пустым октаэдрическим позициям. Катионное смещение сопровождается искажением кислородной подрешётки. Гексагональные параметры для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют $c = 1,297$ нм и $a = 0,475$ нм, при этом $c/a = 2,73$ [95], что соответствует 6 кислородным слоям вдоль “с” – оси элементарной ячейки. Для кислородной подрешётки в продольном направлении (три кислородных слоя) $c/a = 1,58$, что несколько меньше, чем идеальное значение 1,63, соответствующее жёстко-сферической модели.

2.6. Трансформация переходных форм Al_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

На примере процесса химического осаждения из паровоздушного состояния было проведено детальное исследование влияний различных параметров на скорость $\kappa \rightarrow \alpha$ превращения, однако, структурный анализ этого перехода не опубликован [96–98].

Механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения был объектом нескольких опубликованных исследований.

Chou и Nich [99] сообщали о зарождении поликристаллической α фазы в высоко “текстурированной” матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с высокой степенью оптической ориентации слагающих кристаллитов) в реакционных нанокристаллических тонких плёнках оксида алюминия, полученных плазменным напылением. По данным электронной микроскопии, выполненной в проходящем режиме, такие осаждённые плёнки, помимо γ -модификации оксида алюминия, включают и аморфную фазу.

Установлено, что в мелкозернистой поликристаллической матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после отжига при температуре 1200 °С (2 час.) происходит зарождение и сопутствующий ему аномальный рост кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Методом электронной дифракции были определены следующие пространственные соотношения между γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\langle 001 \rangle_\gamma \parallel \langle 0001 \rangle_\alpha$, $\{440\}_\gamma \parallel \{30\bar{3}0\}_\alpha$, $\{310\}_\gamma \parallel \{\bar{2}110\}_\alpha$. Указанные пространственные соотношения отличаются от тех, которые были определены при осаждении корунда из растворов $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, а именно: $(0001)_\alpha \parallel \{111\}_{\text{шпинель}}$ и $\langle 0110 \rangle_\alpha \parallel \langle 110 \rangle_{\text{шпинель}}$, согласующиеся с классическим превращением. Levin подчёркивает [45], что авторы [99] не обсуждали природу указанных различий, а исследования дифракций от поликристаллических областей вызывают сомнение. По его мнению, авторы [99] допустили ряд ошибок в связи с некорректным исследованием электроннограмм, и в частности, проигнорировав некоторые особенности отражений образцов, которые они анализировали [100]. Например, образец, который авторы [99] относили к поликристаллическому $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\langle 001 \rangle$ ориентации, чётко показывает дифракцию подрешётки с характеристиками утроенной шпинельной элементарной ячейки, что противоречит обсуждаемой интерпретации. С большей вероятностью слоистая структура, наблюдаемая этими авторами, относится к δ либо к θ фазам.

Единственной моделью для фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, впервые предложенной в 1963 г. Kachi и др. [101] для Fe_2O_3 и широко разрекламированной в литературе для $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, является так называемый синхро-сдвиг (сре́з). Эта модель описывает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как слоистую структуру. Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует hcp упаковке кислородных анионов, в которой катионы металла занимают октаэдрические позиции. Последовательность плотно упакованных кислородных слоёв прерывается внедрением катионных слоёв, формируя “ячеистую” решётку. На рисунке 2.6.1, а представлена схема изменения структуры кислородных слоёв от fcc к hcp упаковке согласно предложенной модели из публикации [45]. Открытые циклы относятся к ионам кислорода на $\{110\}$ плоскости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а заштрихованные показывают сборку анионов кислорода для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной смещением кислородных слоёв. Каждый комплект кислородных слоёв сдвинут на $a\sqrt{3}$, причём “а” является ближайшим межатомным расстоянием кислорода, соответствуя $(1/12)a_\gamma < 112 >_\gamma$. Ионы алюминия расположены вблизи движущейся поверхности раздела между соседними слоями кислорода (рис. 2.6.1, в). Ионы алюминия в октаэдрических позициях решётки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перескакивают в $[1 \bar{2} 1]_\gamma$ или $[2 \bar{1} \bar{1}]_\gamma$ направлении, в то время как тетраэдрические ионы алюминия также должны перемещаться со смещением окружающих их ионов кислорода, разрывая одну из четырёх связей вокруг алюминия. На рисунке 2.6.1, с показана область диффузии иона алюминия внутри одной группы кислородных слоёв согласно модели Kachi и др. [101]. Циклы представляют собой позиции октаэдрически расположенных ионов алюминия внутри одной упаковки кислородных слоёв $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если одна девятая катионных позиций решётки занята вакансиями, как показано на рис. 2.6.1, то “ячеистую” решётку из ионов алюминия можно выстроить за счёт миграций в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ форму. Предполагалось, что сдвиг кислородных слоёв компенсируется частичными дислокациями.

Несмотря на то что данная модель прямого превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ могла бы быть правомерной для случая спекания при высоких давлениях [102, 105, 106], экспериментальных доказательств для подтверждения такого перехода при атмосферном давлении нет. Поэтому остаётся неопределённым, переходит ли в процессе спекания при атмосферном давлении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ непосредственно в α -форму, либо в последовательности превращений участвуют промежуточные фазы.

Согласно опубликованным экспериментальным данным, $\gamma \rightarrow \alpha$ переход не является прямым. Даже в первоначальных работах Kachi [101] дополнительные отражения на электроннограммах образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ указывали на существование суперячейки шпинели с параметром $c = 3a_\gamma$, которая относится к тетрагональной “ $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”.

Во многих публикациях отмечалось, что размер кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по крайней мере на порядок величины больше, чем размер зерен переходных форм оксида алюминия, но не было сообщений о механизмах зародышеобразования корунда. Считалось, что процесс роста $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы в матрице переходного оксида алюминия носит “взрывной” характер. Иногда апеллировали к “критическому” размеру зародыша. Простые пространственные соотношения между структурами переходных форм оксида алюминия и а модификацией на конечных стадиях превращения также не выявлены.

Теоретические и экспериментальные основы получения активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью

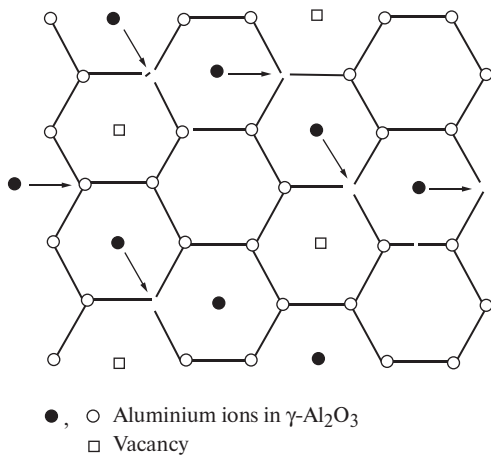
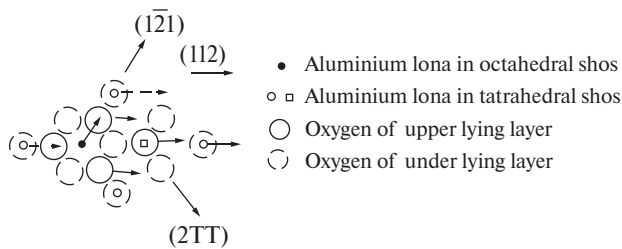
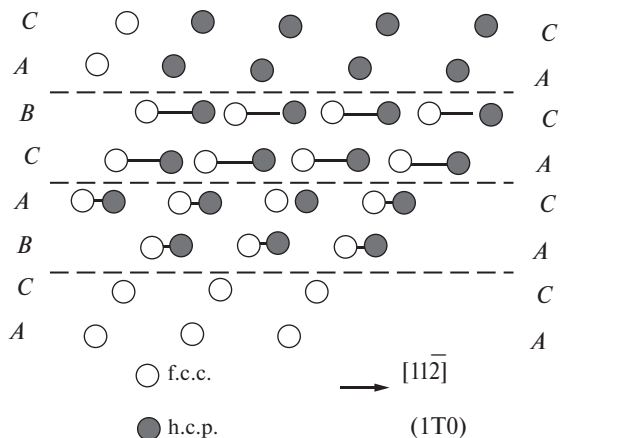


Рис. 2.6.1. *a* – схема изменения структуры кислородных слоёв от fcc к hcp упаковке согласно модели из [45]; *b* – сдвиг кислородного слоя с катионами алюминия в междуузлиях; *c* – диффузия катионов алюминия внутри одной группы кислородных слоёв из [101]

Поскольку размер кристаллов корунда всегда больше размера наночастиц предшествующих переходных форм оксида алюминия, на практике процесс трансформации в равновесную α фазу сопровождается “лавинообразным”

уменьшением поверхности частиц глинозёма с деградацией его поро-структуры.

Иногда делают акцент на том, что фазовая трансформация может и не быть прямой причиной нестабильности поро-структуры [26]. Но в процессе фазового превращения скорость уменьшения удельной поверхности и пористости может возрасти благодаря так называемому эффекту Хедвалла [198]. Согласно последнему зародышеобразование является кооперативным процессом, включающим множество атомов, которые разрывают старые и создают новые связи, при этом скорость массопереноса нарастает.

Подобный эффект наблюдался в двуокиси титана в процессе превращения анатаза в рутил [199].

Обсуждается и другая причина уменьшения поверхности и пористости, связанная с отличием размеров основных первоначальных частиц глинозёма (переходные формы) и “критического” размера зародыша новой равновесной фазы (α - Al_2O_3). Если “критический” размер зародыша a фазы больше размера частиц переходной формы глинозёма, то последние будут спекаться, образуя устойчивый зародыш α -оксида алюминия и одновременно чрезмерно инициируя процесс трансформации. В таких случаях резкое снижение удельной поверхности связано с ростом частиц [26].

Часто трансформации переходных форм глинозёма, основанных на кубической гранцентрированной решётке ионов кислорода (получаемых в процессе пиролиза различных солей и гидроксидов) по механизму зародышеобразования и роста α -фазы сопровождаются формированием характерной пористости, которая как бы “разъедает” материал изнутри [103–106], связанной по мнению Dunys и Halloran [103] со сравнительно большими изменениями объёма в процессе превращений.

Vodkar и др. [104] связывали образование поро-структуры такого (“червеобразного”) характера с заведомо высокой пористостью предшественника, присущей переходным формам оксида алюминия. Они объясняли образование “червеобразной” структуры явлением так называемого “улетучивания” под действием миграции границ раздела между переходной фазой и α -формой.

“Червеобразная” структура выявлена не для всех предшественников в процессе перехода $\text{fcc-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Например, в анодных плёнках, полученных на поверхности термическим окислением сплавов, а также в продуктах плазменного распыления оксида алюминия, указанная структура не наблюдалась.

Несмотря на то что в кристаллах корунда отмечалось наличие внутренних пор, характерная для таких материалов грубозернистость являлась следствием уменьшения удельной поверхности. Установлено, что “червеобразная” структура, развиваемая в процессе преобразования переходного оксида алюминия в корунд, является главнейшим препятствием, сдерживающим спекание слабоспрессованных наноразмерных порошков переходных форм оксида алюминия при температурах ниже 1300 °С.

Предварительная механическая обработка (прессование, сухой помол) порошков глинозёма значительно воздействует на кинетику превращения, а высокие давления прессования (>2,5 ГПа) могут препятствовать формированию “червеобразной” структуры [102, 105, 106]. Предварительная механическая обработка заметно увеличивает скорость зародышеобразования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но механизм остаётся неопределённым.

Некоторые исследователи [102] считали, что зарождение α - Al_2O_3 в предшествующей γ -форме при высоких давлениях может вызываться сдвигом атомных плоскостей в γ - Al_2O_3 .

Равномерное распределение затравочных кристаллов корунда в переходных фазах оксида алюминия также ускоряет кинетику их преобразования и препятствует формированию “червеобразной” структуры [107]. Описанию такой структуры уделялось мало внимания, а также не было попыток её интерпретации с позиций морфологии и кристаллографии.

Косвенное определение кинетик фазообразования основано на измерениях объёмной доли конечной фазы как функции температуры и времени.

Эмпирическая проверка теоретических моделей, разработанных для некоторых специальных механизмов превращения, позволяет качественно оценить механизм трансформации и даёт возможность определения тепловой энергии активации, связанной с некоторыми особенностями превращения.

Сообщалось [108–111] о некоторых теориях, которые применяли это приближение к фазовым превращениям в оксидах алюминия. Для определения объёмной доли полученной фазы использовали метод порошковой рентгеновской дифрактографии. В большинстве случаев нагревание γ - Al_2O_3 приводит к развитию упорядоченных фаз, предшествующих или параллельных процессу формирования корунда [46, 47].

Близость значений межплоскостных расстояний d решётки для переходных форм оксида алюминия с неопределённостью относительно атомных структур некоторых фаз затрудняет точное определение фазового состава с помощью данных порошковой рентгенографии или термического анализа, который можно интерпретировать только в установке глобального превращения: переходная форма $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

Недавно были определены кинетики превращений $\gamma \rightarrow \alpha$ для плёнок оксида алюминия, осаждённых на сапфировые монокристаллические подложки в различных ориентациях [112]. Полученные осаждением плёнки были аморфными и при отжиге превращались сначала в эпитаксиальный слой, а затем в корунд.

Энергии активаций превращений: аморфное состояние $\rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ в данном случае составляли 4,5 и 5,2 эв соответственно. Различие в энергиях активации подразумевает, что атомные перестановки, которые контролируют скорости этих превращений, различны. Предлагали энергию активации для $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода относить к реорганизации кислородной подрешётки. Это согласовывалось с результатами научных наблюдений, по оценкам которых добавки катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в подобных образцах не влияли на энергию активации фазообразования, но значительно воздействовали на скорость превращения [113].

2.7. Теплота образования равновесного оксида алюминия

Теоретические расчёты каркасных моделей, выполненные на основе эмпирических потенциалов и вычислений кислородно-ионной дипольной поляризации, ошибочно относят равновесную кристаллическую структуру Al_2O_3 к структуре С-типа оксида лантана (структурный аналог биксбиита).

Однако, структура биксбиита, идентифицированная для систем с другими катионами, например с лантаном и марганцем, никогда не обнаруживалась экспериментально применительно к Al_2O_3 .

Теоретическое обоснование устойчивости структуры корунда было впервые выполнено в 1996 г. Wilson с коллегами [115], которые при расчёте энергетических моделей с обменом и корреляцией эффектов соединили теорию функциональной плотности с приближением локальной плотности.

Сначала были вычислены разности теплот образования структур в ряду: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и биксбиит, затем полученные данные сравнивались с энергиями основного состояния, которые были получены на основании четырёх различных эмпирических моделей.

Первая является простой моделью каркаса, учитывающая дипольную поляризуемость ионов кислорода. Вторая, так называемая модель ионного сжатия (СИМ), пренебрегает возможностью дипольной поляризуемости, но учитывает сжимаемость кислородных ионов. И наконец, сочетание дипольной, а затем одновременно дипольной и квадрупольной поляризуемости с моделью сжатого иона характеризует третью и четвёртую модели, обозначенные как СИМ-D и СИМ-DQ соответственно. В этих расчётах были использованы формальные заряды анионов кислорода и катионов алюминия, а полученные результаты опубликованы Wilson и др. и просуммированы в табл. 2.7.1.

Согласно вышеизложенным представлениям структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по первоначальным расчётам должна была бы быть равновесной, соответствующей структуре биксбиита, но, как было показано, при добавлении анионных квадрупольей к модели сжатого иона переходит в критическое, по сравнению с биксбиитовой структурой, состояние.

Различие в начальных энергиях основного состояния $-0,57$ eV между структурами α - и θ -, установленное Wilson, согласуется со значением разницы энергии $-0,44$ eV, согласно ранее опубликованным расчётам Hartree – Fock [116].

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется упорядоченной структурой с 20 ионами в элементарной ячейке, поэтому в данном случае теплоту образования структуры можно однозначно оценить с помощью первоначальных расчётов. Следовательно, для расчёта теплоты образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (включающей в элементарной ячейке 64/3 катионов) потребуется расширение супер-ячейки до 160 ионов (64 катионов алюминия и 96 анионов кислорода).

Не так давно были опубликованы расчёты теплоты образования для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117]. В данной работе приводится сравнение разницы энергии для двух моделей, которые предполагают, что катионные вакансии распределяются статистически в области 16d октаэдрических (модель А) или 8a тетраэдрических (модель В) координационных положений. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были выполнены расчёты на основании эмпирических парных потенциалов и использовании формальных ионных зарядов одновременно для ионов алюминия и кислорода. Расчёты показали, что энергия образования вакансии в октаэдрическом положении составляет $\sim 3,7$ eV. Имеющиеся экспериментальные данные являются спорными, но главным образом базируются на предположении преимущественного заполнения октаэдрических пустот. Несмотря на то что интерпретация экспериментальных данных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, согласно установке катионной заселённости, является в некоторой степени неопределённой [46, 47], применение простой эмпирической модели к энергетическим расчётам для данных фаз оксида алюминия является абсолютно ненадёжным [115].

По-видимому, чтобы в первом приближении определить относительную устойчивость Al_2O_3 шпинельных структур, отличающихся различной степенью заселённости октаэдрических и тетраэдрических катионных позиций, необходимо выполнить первоначальные расчёты.

В литературе нет других теоретических данных, касающихся различий между γ - и θ - Al_2O_3 структурами или другими метастабильными структурами.

2.8. Влияние остаточных гидроксильных групп на структуру метастабильных форм оксида алюминия

η - и γ - Al_2O_3 , полученные при дегидратации гидроксидов алюминия, содержат остаточные гидроксильные ионы, а De Boer и Houben [118] полагают, что данные фазы являются водородными шпинелями, подобными литиевой шпинели. Soled [119] утверждал, что гидроксил-ионы являются необходимым компонентом дефектной структуры η - и γ - Al_2O_3 и их количество равно количеству катионных вакансий.

Zhou и Snyder [62] по потерям веса определили содержание в этих фазах остаточных групп гидроксил-иона, а также установили, что в элементарной ячейке содержится примерно одна группа, что на порядок величины меньше, чем по опубликованным результатам Tsuchida и Takahashi [120]. Впоследствии было сделано предположение о том, что для обеспечения тетрагональности γ - Al_2O_3 более эффективное действие в сравнении с остаточной водой оказывает упорядочение тетраэдрических позиций катионной подрешётки.

3. Влияние добавок на термостабильность активных форм оксида алюминия

Переходные метастабильные формы оксида алюминия широко используются в качестве носителя катализатора в химической промышленности.

При температурах выше 1000 °С их первоначальная высокая площадь поверхности резко уменьшается, при этом оксид алюминия переходит в термодинамически равновесную фазу α -Al₂O₃, называемую корундом.

Эффективность катализатора в таком состоянии необратимо падает.

На характер изменения физико-химических процессов, происходящих в материале носителя катализатора при температурах выше 1000 °С, оказывает существенное влияние наличие примесных элементов в оксиде алюминия и природа газовой атмосферы [41, 109, 121].

На решение этой проблемы за последнее время, в особенности за период, охватывающий последние два десятилетия, были направлены усилия многих научных коллективов, результаты исследований которых достаточно подробно изложены в многочисленных публикациях.

Работа Верещагина с соавторами, опубликованная в 1982 г., посвящена изучению влияния различных добавок на кинетику фазового превращения [109]. Они пришли к заключению, что добавки в количестве менее 1 мол.% не изменяют последовательности полиморфных превращений при дегидратации гидроксида алюминия, а превращение в корунд осуществляется через процесс дестабилизации переходной формы θ -Al₂O₃.

Влияние добавок на процесс превращения оксида алюминия авторы [109] связывают с соотношениями ионных радиусов и зарядами определённых катионов. При отличии ионных радиусов основного катиона и катиона добавки менее чем на 33% добавка ускоряет процесс образования α -Al₂O₃, а более чем на 33% – стабилизирует менее плотные формы δ - или θ -Al₂O₃. Авторы отмечали также отклонения от полученной зависимости на примере катионов Sc³⁺, Y³⁺ и La³⁺, которые как они полагали стабилизируют фазу α -Al₂O₃, при том, что их катионные радиусы отличаются более чем на 33%.

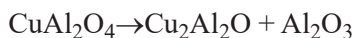
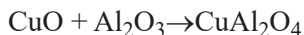
3.1. Влияние добавок некоторых переходных металлов на фазообразование и спекание оксида алюминия при температурах ниже и прилегающих к α -переходу

Вуе и Simpkin ещё в 1974 г. [122] при исследовании механизма действия хрома и железа в твёрдом растворе в процессе превращения γ формы в α -Al₂O₃ показали, что в γ -Al₂O₃ хром находится в форме Cr⁶⁺, а в трёхвалентном состоянии Cr³⁺ присутствует в α -Al₂O₃ и в θ -Al₂O₃ как промежуточной фазе. Ионы Cr⁶⁺ предположительно занимают тетрагональные вакансии в плотно упакованных слоях ионов O²⁻. Согласно их объяснению, маленькие катионы должны занимать тетрагональные позиции в дефектном оксиде алюминия со структурой типа шпинели, что должно препятствовать структурной перестройке. Промежуточные фазы образуются быстро, а их скорость превращения в корунд находится

в зависимости от концентрации добавок: повышается при содержании 2 и 5% масс. Fe и уменьшается при содержании Cr в количестве 2 и 4% масс.

Мороз, Кириченко и др. (1985 г.) при использовании высокотемпературной рентгенографии исследовали фазовый состав глинозёмов с добавками хрома, меди и никеля в концентрационном интервале от ~1 до 13% масс. оксидов [123]. Исследуемые образцы обжигали в инертной среде непосредственно в высокотемпературной камере. Обнаружены интересные особенности фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$. В образцах с катионами Cr^{3+} наблюдалось небольшое понижение температуры перехода в α -фазу, при этом превращение осуществлялось через $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу, включающую в структуре катионы Cr^{3+} . При температуре 1373 К образуются твёрдые растворы, количество которых увеличивается с повышением содержания Cr^{3+} . В образцах с катионами Cu^{2+} и Ni^{2+} образование δ -фазы не выявлено.

Образцы с Cu^{2+} в начальной стадии также образуют твёрдые растворы. При введении 13% масс. CuO только 8% Cu растворяется в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а остаток проявляется в виде кристаллической фазы CuO. При повышении температуры CuO исчезает. При температуре < 1273 К, кроме твёрдых растворов, образцы содержат CuAl_2O_4 и $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ согласно реакциям:



Для образцов, содержащих 7,1 и 13% масс. CuO, наблюдается фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при 1373 К – полное превращение в корунд. Для образцов с меньшим содержанием CuO это превращение происходит только при температуре ~1473 К. Поэтому минерализующее действие зависит от содержания меди, т.е. чем выше количество введённых катионов, тем сильнее минерализующая активность. Этот эффект приводит к распаду алюмината двухвалентной меди до алюмината одновалентной меди с образованием корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вследствие этого происходит зародышеобразование корунда в полном объёме образца. При низком содержании оксида меди (0,85 и 3,3% масс.), когда обнаруживается только алюминат двухвалентной меди, корунд отсутствует.

При повышенных температурах поведение образцов с Ni^{2+} аналогично образцам с Cu^{2+} : также присутствуют твёрдые растворы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюминат никеля. Но в этом случае не обнаружено минерализующее действие, поэтому, в отличие от образцов с медью, алюминат никеля устойчив при температуре < 1473 К [124].

Авторы [123] утверждают, что двухвалентные катионы заселяют тетраэдрические позиции, представляя катионам алюминия занимать только октаэдрические позиции, тем самым сдерживая структурную перестройку.

Ozawa, Kato и Suzuki в 1996 г. опубликовали результаты подробных исследований относительно влияния 3d переходных металлов М (М = Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) на спекание и фазовое превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также особенностей твёрдофазовых реакций при температуре, близкой к α -переходу [125].

Исходный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующийся удельной поверхностью $138 \text{ м}^2/\text{г}$ и чистотой 99,995% масс., получали гидролизом алкоксида алюминия.

Введение добавок переходных металлов к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на уровне легирования 10% мол. (при молярном отношении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{М} = 100/10$) осуществляли методом пропитки водными растворами металлов с последующими теплообработками при температурах 900 и 1000 °С в воздушных средах. В таблице 3.1.1 приводятся

температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 10% мол. переходного металла М.

Значения температуры T_α в таблице определены по данным ДТА температуры начала экзотермического пика α -перехода. При введении добавок Fe, Mn и Cu наблюдалось понижение T_α примерно на 200 °С. Другие переходные металлы показали небольшие эффекты снижения T_α . Фазовый состав глинозёма без добавок после термообработки в области температур 900–1000 °С представлен единственной фазой $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Глинозёмы с добавками Mn, Fe и Cu после термообработки при 900 °С всегда содержали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве второй фазы, а после термообработки при 1000 °С корунд являлся основной фазой в данных образцах. Показано, что при температуре 900 °С в глинозёмах с добавками Mn, Fe и Cu начинается α -переход. Образец глинозёма с добавкой Co после прокаливания при 900 °С состоял из единственной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы, а после термообработки при 1000 °С представлял собой смесь $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CoAl_2O_4 . Глинозём с добавкой Ni в области температур 900–1000 °С оставался в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные данные позволили сделать заключение, что добавки Fe, Cu или Mn существенно ускоряют α -переход, а добавки Cr и Ni стабилизируют соответственно θ - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы.

Таблица 3.1.1. Температура фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой переходного металла М (Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) при содержании М на уровне 10% мол. по данным дифференциально термического анализа при скорости нагрева 10 град/мин (точность ± 5 °С) [125]

Добавка	T_α (°С)
-	1280
Cr	1240
Mn	1050
Fe	1015
Co	1205
Ni	1225
Cu	1075

В таблице 3.1.2 приведены значения удельной поверхности порошков глинозёмов с различными переходными металлами после термообработки при 900 и 1000 °С.

Уменьшение площади поверхности является результатом процесса роста кристаллов при спекании глинозёмов.

Таблица 3.1.2. Удельная поверхность глинозёма с добавками переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) после нагревания при 900 и 1000 °С с выдержкой в течение 3 ч в воздушной среде [125]

Температура термообработки (°С)	Удельная поверхность (м ² /г)						
	Без добавок	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
900	83,7	66,4	30,7	12,7	69,7	80,5	39,0
1000	66,0	49,1	7,1	5,0	27,4	56,5	4,0

В исследованиях термической устойчивости каталитических составов переходный металл – глинозём существенным является сдерживание процесса α -превращения глинозёмных носителей, в результате которого происходит рост зёрен не только глинозёмного носителя, но и каталитического металла или его оксида. Размеры ионов переходных металлов в водных нитратах, используемых

авторами данной работы, характеризовались ионными радиусами: 0,069 нм для Cr^{3+} ; 0,08 нм для Mn^{2+} ; 0,064 нм для Fe^{3+} ; 0,063 нм для Co^{3+} ; 0,069 нм для Ni^{2+} и 0,072 нм для Cu^{2+} [126, 127].

Двухвалентные ионы Mn^{2+} и Cu^{2+} проявляют тенденцию, свойственную крупным ионам, ускорять α -превращение на поверхности глинозёма. Однако, как утверждают авторы [125], радиус не является критическим фактором для объяснения их влияния на скорость образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, поскольку даже более мелкие ионы (Fe^{3+} и Co^{3+}), чем Cr^{3+} и Ni^{2+} , также оказывают ускоряющее воздействие на α -превращение.

Авторы подчёркивают, что для различных составов композитных порошков в системе переходные металлы – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (или другие полиморфные формы Al_2O_3), полученных методом пропитки, отмечаются существенные отличия в поведении 3d-металлов, а также в процессе спекания и фазового превращения проявляются два этапа действия, которые, по-видимому, отвечают поверхностному и объёмному механизмам действия переходных металлов.

С другой стороны, чтобы улучшить термоустойчивость глинозёмного катализатора с переходными металлами, необходимо предотвратить процесс спекания (или роста зёрен) с помощью продвинутых методов, например, таких как поверхностное модифицирование лантаном или другими редкоземельными металлами. Однако, и в этом случае перед началом α -превращения отмечался процесс спекания несмотря на то, что лантан в модифицированном им глинозёме оказывает тепловое сопротивление.

3.2. Термическая стабилизация переходных форм оксида алюминия добавками лантанидов (La^{3+} , $\text{Ce}^{3+/4+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+})

Свойство редкоземельных металлов стабилизировать структуры переходных форм оксидов алюминия хорошо известно и используется для улучшения термической устойчивости глинозёмных носителей катализаторов, адсорбентов и др. [128, 129]. Наиболее широкое распространение получили церий [130] и лантан [36]. Несмотря на то что эти системы довольно хорошо изучены, точная природа взаимодействия между р. з. э. и глинозёмом недостаточно ясна.

Oudet, Courtine и Vejux в 1988 г. попытались объяснить термическую устойчивость переходного глинозёма зарождением на поверхности носителя соединений типа LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) кубической структуры [131]. Согласно предлагаемой модели, термическая стабилизация связана с присутствием микродоменов LnAlO_3 на участках зарождения корунда. Сила взаимодействия является результатом структурных аналогий LnAlO_3 и переходного Al_2O_3 с одной и той же гранецентрированной кубической подрешёткой ионов кислорода.

Согласно способу изготовления таких глинозёмов с добавкой р. з. э. [132], соединение Ln осаждали на носителе методом соосаждения гидроксидов Ln и Al аммиаком ($\text{pH} \approx 9$) из эквимольного ($\text{Ln}/\text{Al} = 1$) раствора нитратов в водной суспензии бёмита с последующей сушкой и кальцинированием продукта при 600°C в течение 4 ч для перевода бёмита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ранее авторы определили оптимальные условия стабилизации глинозёма при катионном соотношении $\text{La}/(\text{La} + \text{Al}) = 0,01$, что соответствует концентрации

1% лантана, причём удельная поверхность носителя при этом соотношении после термообработки при 1150 °С была максимальной [133]. Однако при более низких концентрациях лантана (<1%) глинозём частично переходил в корунд.

Показано [133], что для выхлопных катализаторов с благородными металлами присутствие лантана способствует лучшему распределению благородного металла и его термосопротивлению процессу спекания.

В таблице 3.2.1 приведены значения удельной поверхности чистого оксида алюминия и с добавкой 1% Ln до и после термообработки при 1150 °С с выдержкой в течение 12 часов, иллюстрирующие влияние р.з.э. на текстуру глинозёмного носителя по данным [131].

Таблица 3.2.1. Изменение удельной поверхности образцов оксида алюминия с добавкой 1% Ln до и после термообработки при 600 °С, 4 ч (а) и 1150 °С, 12 ч (б) [131]

Образец	S _{ВЕТ} (м ² /г)	
	(а)	(б)
Чистый Al ₂ O ₃	250	3
1% La – Al ₂ O ₃	220	63
1% Pr – Al ₂ O ₃	220	50
1% Nd – Al ₂ O ₃	220	49

Образцы глинозёма с добавкой р.з.э. после термообработки при 1150 °С по фазовому составу относились к переходному оксиду алюминия со структурой δ-Al₂O₃, а нелегированный глинозём полностью переходил в корунд (рис. 3.2.1).

Было показано, что La, Pr и Nd являются ингибиторами процесса образования корунда, препятствуют спеканию носителя, а также способствуют сохранению его поверхности.

Фактически в работе [131] не удалось идентифицировать никаких кристаллических соединений р.з.э., так как содержание добавки в образцах на уровне 1%

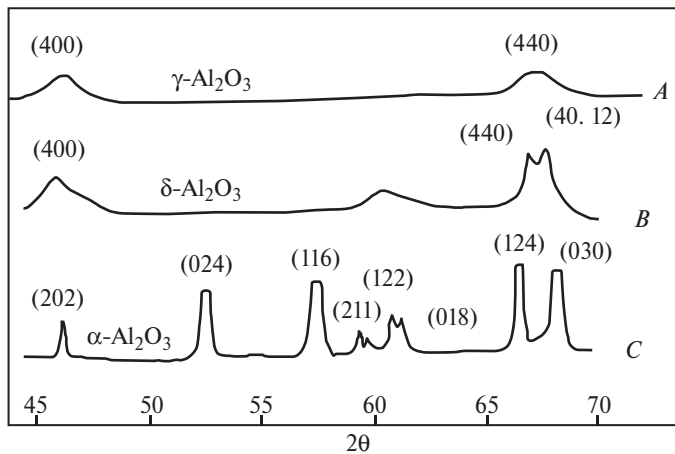


Рис. 3.2.1. Фрагменты дифрактограмм образцов нелегированного оксида алюминия и легированного La до и после термообработки: А – предварительно приготовленные образцы перед окончательной термообработкой; В – 1% La – Al₂O₃ после термообработки при 1150 °С, 12 ч; С – образец нелегированного Al₂O₃ после термообработки при 1150 °С, 12 ч

Ln находилось ниже порога чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии. В последующих исследованиях микроструктуры с помощью проходящей электронной микроскопии (ТЕМ) столкнулись с теми же ограничениями при определении фазы с 1% Ln методом избирательной поверхностной дифракции (SAD). Тем не менее авторы выявили существенные отличия между “чистыми” и легированными продуктами, главным образом в морфологии и степени кристалличности, подтвердив тем самым существование взаимодействия между лантаном и глинозёмом.

Присутствие легирующего элемента на поверхности частиц глинозёма изменяет характеристики их кристаллического роста. Легированные носители состоят из плохо закристаллизованных частиц неопределённой ксеноморфной формы. Образец чистого глинозёма состоит из кристаллов правильной идиоморфной формы с выраженным габитусом и геометрическими особенностями, наблюдаемыми в виде штриховки по граням (111) ($d = 4,56 \text{ \AA}$). Предполагалось, что присутствие соединений Ln сдерживает развитие растущих поверхностных плоскостей глинозёма и, следовательно, затрагивает структурные и морфологические аспекты носителя.

Образование воды из поверхностных гидроксильных групп глинозёма в процессе термического превращения $\gamma \rightarrow d \rightarrow q$ взаимосвязано с потерей удельной поверхности [128]. При этом влияние Ln на текстуру носителя на промежуточных этапах термообработки ($T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$) должно определяться взаимодействием между ионами Ln^{3+} и группами OH^- . По аналогии с цеолитными соединениями La^{3+} может подвергаться гидролизу с образованием таких групп, как $\text{La}^{3+} - \text{OH}^- - \text{La}^{3+}$ с удалением электрона из $\text{O}-\text{H}$ связи, что приводит к повышению активности OH групп. Поэтому гидроксильные группы с трудом удаляются с поверхности глинозёма. Такое химическое улавливание OH групп на поверхности глинозёма объясняется морфологическими особенностями легированных и нелегированных глинозёмов на промежуточных температурах кальцинирования. Однако ТЕМ не даёт точной информации о химическом состоянии лантана в легированном глинозёме.

Из-за ограничений XRD и ТЕМ методов авторы исследовали образцы с помощью UV-видимой спектроскопии, которая легко определяет влияние кристаллического поля на электронные переходы в f-орбиталях р.з.э. На основании полученных данных была выдвинута гипотеза об образовании на поверхности переходного оксида алюминия сложных оксидов перовскитового типа, PrAlO_3 и NdAlO_3 , так как образование редкоземельного алюмината $\text{Ln}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ со структурой бета-глинозёма при пониженных температурах синтеза является маловероятным [40]. Так как для образцов с лантаном нельзя получить прямого доказательства образования LaAlO_3 из-за отсутствия f-электронов, учитывая фактическую идентичность физико-химических свойств р.з.э., авторы экстраполировали результаты, полученные для Pr и Nd, на La, предполагая образование LaAlO_3 .

На основании полученных экспериментальных данных авторы [131] констатируют, что структуры переходных форм оксидов алюминия могут быть термически устойчивы при повышенных температурах под действием образующихся поверхностных оксидов типа перовскита LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). Они отрицают возможность стабилизации структуры за счёт образования твёрдого раствора в системе $\text{Ln}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полагая маловероятным, что крупные ионы O_hLn^{3+}

($r \approx 1 \text{ \AA}$ [134]) могут занимать кислородные O_h вакансии или промежуточные положения Al^{3+} ($r \approx 0,51 \text{ \AA}$) в fcc кислородной подрешётке $\gamma-Al_2O_3$. В основе предлагаемой концепции лежит структурное подобие обоих соединений (Al_2O_3 и $LnAlO_3$) и подразумевается возможность кристаллографической адаптации поверхностных плоскостей решёток в области интерфейса.

Как показали Lippens с коллегами [47], γ -глинозём является производным от fcc шпинельной структуры. Так называемые δ - и θ -формы отличаются от γ -формы расположением их катионов. $\delta-Al_2O_3$ является трёхмерной суперструктурой вдоль оси “с” γ -структуры [47], а $\theta-Al_2O_3$, главным образом индексируется в моноклинной сингонии по аналогии с $\beta-Ga_2O_3$ и также частично имеет отношение к fcc структуре [46].

При описании переходной структуры глинозёма авторы [131] исходили из fcc упаковки подрешётки кислородных ионов ($a = 7,6 \text{ \AA}$), при этом катионы Al^{3+} распределены как у Lippens [47]. С другой стороны, структуры $LnAlO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$), несмотря на то что в основном индексируются в гексагонально-ромбоэдрической системе [135], могут быть идеализированы как fcc структуры, поскольку характеризуются “с/а” отношением, приблизительно равным 2,45.

Согласно Wyckoff [136], эти три алюмината являются изоморфными с параметрами решётки $a = 7,6 \text{ \AA}$, что и для шпинельной модели глинозёма.

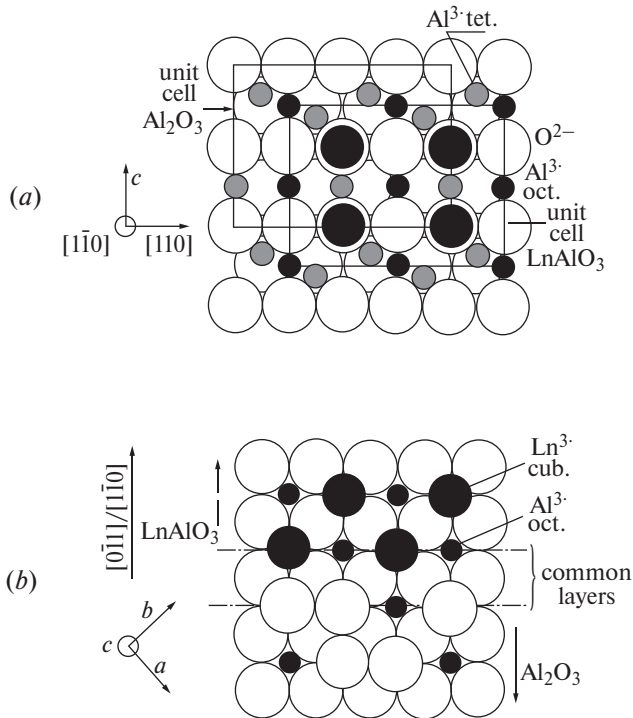


Рис. 3.2.2. Модель интерфейса: a – в проекции на поверхностную плоскость (110) двух структур; b – проекция вдоль “с” оси глинозёма, перпендикулярно предыдущему направлению

На основании электронно-микроскопических исследований в проходящем режиме (ТЕМ) [133] интерфейс $\text{LnAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно интерпретировать как соединение $(1\bar{1}0)$ плоскостей обеих кубических структур. На рисунке 3.2.2, а, б показана предполагаемая модель интерфейса: а – в проекции на поверхностную плоскость $(1\bar{1}0)$ двух структур; б – проекция вдоль “с” оси глинозёма, т. е. перпендикулярно предыдущему направлению.

Основная концепция представленной модели базируется на предположении, что межфазная граница $\text{LnAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ представляет собой согласованность двух атомных слоёв между двумя структурами. Один слой относится к перовскитовой структуре и не содержит катионов Ln, а включает кислород и ионы алюминия в октаэдрических позициях. Второй слой начинается от алюминия и все катионы алюминия являются октаэдрическими как предлагал Lippens для D-слоя [47].

В более ранних работах возможность связности межфазных границ обсуждается с позиции сцепления объёмных компонентов.

При пониженных концентрациях р.з.э. (до 1%) поверхность глинозёма нельзя полностью заполнить перовскитовым соединением. По мнению авторов обсуждаемой модели LnAlO_3 проявляется в качестве микродоменов, сосредоточенных на наиболее реактивных участках глинозёма, к которым относятся рёбра и углы частиц, т. е. где атомы не полностью скоординированы и соответственно не насыщены (сильные кислотные позиции Lewis).

Эти реактивные зоны естественным образом обеспечивают условия для зарождения LnAlO_3 , поскольку, согласно механизму зародышеобразования и роста, могут считаться центрами зародышеобразования корундовой структуры.

Согласно представленной модели, термическая устойчивость переходного глинозёма должна обеспечиваться за счёт присутствия в центрах кристаллизации корунда оксида со структурой типа перовскита, прочно связанного на межфазной границе, что должно затруднять диффузию поверхностных атомов и структурную переориентацию, необходимую для фазового перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ранее Scharer с коллегами при изучении [36] химического состояния лантана в глинозёме (в интервале концентраций 0–5 мол.% оксида лантана) показали с помощью электронного спинового резонанса (e.s.r.), что лантан присутствует в виде алюмината лантана LaAlO_3 , из которого формируется поверхностный слой, сдерживающий спекание гамма-глинозёма. Введение оксида лантана замедляет фазовое превращение на 100 °С за счёт снижения скорости зародышеобразования.

Спекание гамма-глинозёма в интервале температур 600–1000 °С протекает по механизму поверхностной диффузии с энергией активации 243 кДж/моль. Фазовое превращение γ -глинозёма в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является реакцией первого порядка с энергией активации 600 кДж/моль.

По мнению Oudet [131] сила взаимодействия между LnAlO_3 и Al_2O_3 , обеспечивающая термоустойчивость и предполагающая наличие структурных аналогий кислородных подрешёток fcc типа, оказывает нейтрализующее действие на области зарождения корунда, сдерживая образование устойчивых форм глинозёма.

Впоследствии Lin с коллегами (в 1994 г.), опубликовав [15] результаты исследований в области улучшения термической устойчивости пористых наноструктурных керамических мембран на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 и ZrO_2 с добавками оксидов лантана и иттрия, подтвердили основные положения концепции, пред-

ложенной Oudet для стабилизации структуры переходного глинозёма с помощью добавок оксида лантана. Керамические мембраны были получены золь-гель методом при атомном соотношении La/Al, равным 03. Они показали, что добавка оксида лантана в мембранах гамма-глинозёма повышает температуру фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ примерно на 200 °С. При температурах, ниже температуры фазового превращения, оксид лантана противодействует понижению удельной поверхности и увеличению размера пор.

На рисунке 3.2.3, а, б приведены рентгенограммы для образцов мембран на основе чистого и легированного оксида алюминия после термообработки при 450 °С (3 часа) и 1100 °С (30 часов). После термообработки при 450 °С дифрактограммы идентичны и показывают образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в обоих образцах. После прокаливания при 1100 °С гамма-глинозём без добавки полностью переходит в корунд (рис. 3.2.3, б). В образце глинозёма, легированного оксидом лантана, фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не обнаружена.

Авторы отмечают, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в действительности переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ через промежуточные фазы d (около 800 °С) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (около 900 °С) согласно данным,

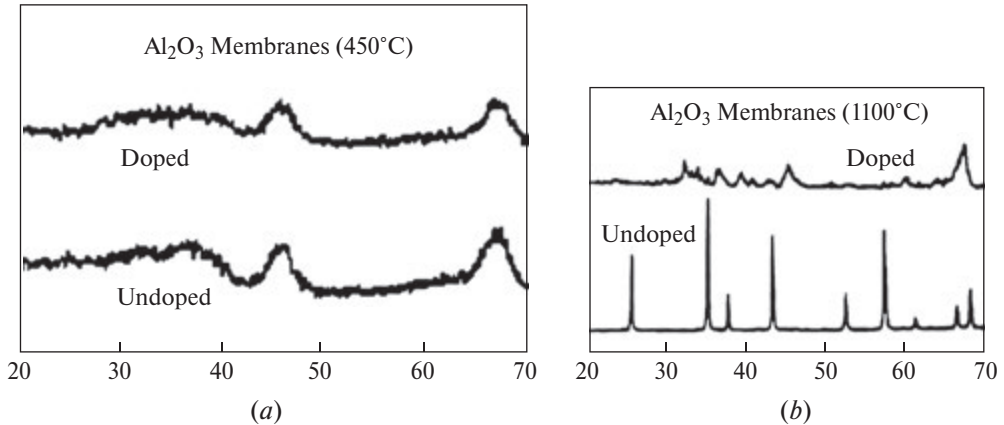


Рис. 3.2.3. Фрагменты рентгенограмм для образцов мембран на основе чистого и легированного оксида алюминия после термообработки при 450° (а) и 1100 °С (б)

полученным Wefers и Misra в 1987 г. [44].

Подобно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и δ - и θ -формы отличаются слабыми рентгеновскими отражениями и с трудом идентифицируются этим методом. Поэтому авторы при обсуждении полученных результатов условно отнесли фазы d и q к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Другие кристаллические фазы, а также кристаллы добавки La_2O_3 в исследуемых образцах не выявлены. На основе полученных результатов авторы пришли к заключению, что оксид лантана присутствует на поверхности зёрен глинозёма в форме двумерного слоя или монослоя, либо внедряется в структуру решётки оксида алюминия. Поскольку идентифицировать точное химическое состояние лантана в наночастицах глинозёма не представляется возможным, для объяснения положительного эффекта при легировании оксида носителя катализатора авторы обратились к модели двумерного слоя, часто используемого в литературе по катализаторам [35, 42, 43, 229, 230]. Авторы полагают, что

присутствие двумерного слоя оксида добавки на поверхности зерна уменьшает количество зародышеобразующих центров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде дефектов и вакансий, а также повышает энергию активации фазового перехода, что в результате приводит к снижению общей скорости фазового превращения. Эффект понижения поверхностной энергии зёрен глинозёма за счёт поверхностного слоя оксида лантана при повышенных температурах затормаживает процесс поверхностной диффузии и в результате приводит к уменьшению скорости спекания мембраны.

Не так давно, в 1999 г., Björkert, Maуarran и др. сделали сообщение [23] о процессе фазового развития в керамических композиционных мембранах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ с добавкой La_2O_3 , изготовленных золь методом. Полученные результаты подтвердили предложенный Oudet и Lin механизм стабилизации глинозёма добавками La_2O_3 , согласно которому зарождение LaAlO_3 на активных позициях зародышеобразования на поверхности γ -фазы препятствует зарождению на этих позициях фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это означает, что даже низкие уровни легирования добавкой оксида лантана должны оказывать существенное влияние на повышение температуры превращения, что в работе [23] подтверждается исследованиями с помощью ядерного магнитного резонанса (NMR). Как подчёркивают авторы работы, предложенный механизм термостабилизации должен достигать предела, когда образующееся соединение LaAlO_3 займёт все активные зародышеобразующие позиции. Данное положение авторы подтверждают результатами дифференциально термического анализа (DTA).

Исследование процессов фазообразования в двухфазной мембране в области температур 275–1200 °С показало, что при легировании оксидом лантана температура превращения низкотемпературных фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и анатаза TiO_2) повышается не менее чем на 200 °С. На рентгенограммах образцов с добавкой La_2O_3 отмечалось заметное уширение рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так как исследования легированных мембран в ТЕМ не показали в данном случае существенного уменьшения размеров кристаллитов, полученный результат авторы объясняют деформацией кристаллической решётки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из-за внедрения крупных ионов лантана в перовскитовую структуру, то есть уширение рентгеновских линий на рентгеновских дифрактограммах вызывается образованием твёрдого раствора La_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для изучения превращений промежуточных оксидов алюминия в работе использовали ядерный магнитный резонанс, высоко чувствительный метод для определения локального окружения катионов Al^{3+} .

Согласно Wilson [46], фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ осуществляется через две промежуточные фазы δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Различие между ними состоит в распределении катионов Al в тетраэдрических и октаэдрических позициях в кристаллической структуре шпинельного типа. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из псевдобёмита, характеризуется тетрагональным искажением с катионными вакансиями, преимущественно в тетраэдрических позициях. В структуре глинозёма протекают два конкурирующих процесса, дающих начало превращению $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во-первых, реализация идеального статистического распределения вакансий, которая уменьшает тетрагональное искривление до почти кубического состояния и, во-вторых, разупорядочение октаэдрических позиций, которое вновь увеличивает тетрагональное искажение. Следовательно, кубическое состояние никогда не достижимо и окончательная элементарная ячейка утроена вдоль оси “с_γ”.

Преобразование δ - в θ - Al_2O_3 включает только перестройку катионов. Это означает, что каждый из этих трёх промежуточных оксидов алюминия характеризуется своим собственным соотношением четырёх и шести координационных ионов Al, как суммировано в табл. 3.2.2 [23].

Исследования спектров NMR показали несколько главных тенденций.

Четырёхкоординационный Al главным образом присутствует в области температур 600–1000 °C и сохраняется при более высокой температуре с увеличением добавки La_2O_3 перед реорганизацией структуры в α - Al_2O_3 . В области температур 600–800 °C фаза γ - Al_2O_3 не претерпевает никаких превращений.

Авторы предполагали, что фазовое превращение в материале отсутствует, а оксид алюминия содержит катионы алюминия в четырёхкоординационной форме в количестве 21–31%, в пятикоординационной форме 6,5–7% и в шестикоординационной – 62–72%. В низкотемпературной области, а также в высокотемпературной (50° и 1200 °C) большинство ионов алюминия находятся в шестикоординационной форме. Это положение согласуется с данными XRD, согласно которым при 50 °C преобладающей фазой является псевдобёмит, а при 1200 °C алюминат лантана и корунд, в которых Al находится в шестикоординационном состоянии.

Таблица 3.2.2. Соотношения четырёх- пяти- и шестикоординационных Al в кристаллических фазах керамической мембраны Al_2O_3 – TiO_2 [23]

Обозначение	Фаза	Координационное число Al			Ссылка
		4	5	6	
B	Псевдобёмит	0	0	1	46
g	γ - Al_2O_3	0,25	0	0,75	46
d	δ - Al_2O_3	0,33	0	0,67	46
q	θ - Al_2O_3	0,375	0	0,625	46
a	α - Al_2O_3	0,50	0	0,50	46
LTA	$\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$	0	0	1	242
SS	LaAlO_3	0,267	0,067	0,667	243
		0	0	1	244

На основании проведённых исследований авторы сделали заключение, согласно которому добавка La_2O_3 задерживает перестройку ионов Al в структуре γ - Al_2O_3 , тем самым препятствуя образованию других промежуточных форм оксида алюминия, что является дополнительным вкладом в улучшение термической устойчивости гамма-глинозёма.

Полученный результат [23] противоречит выводам, к которым ранее пришли Oudet и Lin с коллегами [15, 131] относительно малой вероятности растворения La_2O_3 в структуре γ - Al_2O_3 .

На наш взгляд, наиболее достоверные данные были получены Ozawa с соавторами ещё в 1990 г. [137] при изучении эффективности и механизма действия лантана в сравнении с добавкой церия в качестве модификатора носителя на основе фазы γ - Al_2O_3 с позиций её перерождения в равновесную форму α - Al_2O_3 .

Образцы глинозёма, модифицированного лантаном или церием, были изготовлены методом пропитки порошков γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью 170 м²/г водным раствором нитратов лантана или церия с последующим высушиванием при 110 °C и кальцинированием при 600 °C (3 часа). Содержание лантана и церия составляло 0,5; 1; 2; 3; 5 и 10% мол., что соответствовало следующим соотношениям оксидов $\text{LaO}_{1,5}/(\text{LaO}_{1,5} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ или $\text{CeO}_2/(\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Чтобы проверить термическую устойчивость, проводили термообработку на воздухе при 1200 °С в течение 5 часов. Оптимальные концентрации р.з.э. (La или Ce) составляли от 0,5 до 2% мол. Значения удельной поверхности порошков оксида алюминия после термообработки при 1200 °С составляли 58 м²/г для состава Al₂O₃ – 1 мол.% La, 40 м²/г для состава Al₂O₃ – 1 мол.% Ce и 12 м²/г для чистого Al₂O₃.

Авторы [137] пришли к заключению, что добавка La, а также и Ce препятствуют преобразованию метастабильных модификаций оксида алюминия в корунд и улучшают термическую устойчивость последних в форме δ- или θ-Al₂O₃, отмечая при этом, что лантан в сравнении с церием является более эффективным ингибитором. После термообработки при 1200 °С в образце Al₂O₃ – 1% мол. La по данным XRD отмечалось образование небольшого количества α-Al₂O₃. Чистый оксид алюминия в этих условиях полностью переходит в корунд. В образцах с добавкой La в сравнении с образцами, модифицированными церием, обнаружено меньшее количество корунда. При содержании La > 5 мол.% наблюдалось образование соединений LaAlO₃ и La-β-Al₂O₃. Согласно дифференциально термическому анализу температура α-перехода в образцах с добавкой La, в сравнении с добавкой Ce, была выше. Значения энергий активации α-перехода, рассчитанные по графикам Киссенджера, составили 581 кДж/моль для чистого Al₂O₃, 583 кДж/моль для Al₂O₃ – 1 мол.% Ce и 637 кДж/моль для Al₂O₃ – 1 мол.% La. Большая разница между энергиями активации фазового перехода в образцах с добавками La и Ce, по мнению авторов, связана с различными механизмами взаимодействий La и Ce с оксидом алюминия.

В более ранних своих работах авторы сообщали о том, что церий на поверхности глинозёма при повышенных температурах существует в форме диоксида CeO₂, модифицирующее действие которого сводится к нейтрализации активных центров зарождения корунда.

Schaper с коллегами [34, 36, 37] изучили процесс образования LaAlO₃ в глинозёме, модифицированном лантаном, применив метод электронно-спинового резонанса (e.s.r.) к системе La-Al₂O₃ в присутствии Gd (парамагнетик). Ozawa с соавторами [137] также исследовали парамагнитные свойства той же системы при использовании в качестве эталонов сравнения La₂O₃, LaAlO₃ и θ-Al₂O₃ с добавками Gd. Они обнаружили, что добавка гадолиния встраивается в структуру γ-Al₂O₃ и одновременно образует кластеры Gd₂O₃. E.s.r. спектры образца с 1% мол. La, кальцинированного при 1100 и 1200 °С, подобны спектру Gd³⁺/θ-Al₂O₃. В связи с появлением новых фактов авторы высказали предположение о том, что La в данном случае не образует алюминат лантана LaAlO₃, а кооперируется с Gd и встраивается в решётку Al₂O₃. Согласно обсуждаемой модели, лантан на ранней стадии взаимодействия образует на поверхности глинозёма кластеры и частично внедряется в структуру оксида алюминия. При повышенной температуре перед α-переходом весь La внедряется в решётку Al₂O₃. Авторы полагают, что La легко встраивается в шпинельную структуру переходного глинозёма, заполняя катионные вакансии, при этом подразумевается, что ион лантана с большим ионным радиусом должен сдерживать диффузию ионов Al³⁺ и O₂ – в объёме оксида алюминия, препятствуя его превращению в корунд.

Отличие стабилизирующих эффектов La и Ce объясняется различием их химических состояний в оксиде алюминия.

В научной литературе высказываются и другие мнения, в том числе рассматриваются и другие механизмы стабилизации глинозёма добавками р.з.э.

Так, группа учёных Kato, Yamashita и Matsuda в 1988 г. [138] связывали устойчивость глинозёма, легированного лантаноидами, с образованием структур, типа β -глинозёма. Однако в их исследованиях просматривается четкая зависимость термостабильности глинозёма от размера катиона модифицирующего лантанида: повышение удельной поверхности оксида алюминия с увеличением ионного радиуса катиона добавки [138].

Kumar отмечал, что температура α -перехода и стабильность, а именно сохранение удельной поверхности, повышаются с увеличением ионного размера добавок катионов (La, Nd и Gd) [139].

Другое исследование [26] было направлено на понимание эффекта ионного размера относительно устойчивости поро-структуры оксида алюминия, модифицированного церием.

Обычно при исследовании этой проблемы учёные сталкиваются с трудностью, связанной с невозможностью отделения эффекта размерного фактора от других эффектов, связанных с образованием различных типов соединений с оксидом алюминия. С этих позиций исследование алюмооксидной системы с добавкой церия в качестве модифицирующего компонента являлось особенно полезным, так как соединение CeO_{2-x} ($x < 3$) существует в области нестехиометрических составов [140, 141]. В системе $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ церий может находиться в трёхвалентном или четырёхвалентном состоянии в зависимости от окисляющего или восстанавливающего поведения атмосферы спекания, причём размер катиона Ce^{3+} (106 pm) больше Ce^{4+} (87 pm). Тем не менее предполагалось [142], что образующееся при повышенной температуре соединение должно быть одного и того же типа, независимо от валентности церия.

Исследуемые образцы чистого и легированного оксидов алюминия изготавливали золь-гель методом, при использовании в качестве исходных компонентов бёмита (AlOOH) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация Ce в образце составляла 3 атом.% ($\text{Ce}/(\text{Al}+\text{Ce}) = 0,03$). Все образцы прокаливали при различных температурах со скоростью нагрева 1,5 или 1,7 К/мин и выдержкой в течение 8 час. в атмосфере воздуха и аргона. Дифференциально термический анализ выполняли со скоростью нагрева 20 К/мин в потоке кислорода, воздуха или аргона. По данным XRD образец чистого оксида алюминия после термообработки при температуре 800 °С состоял из смеси фаз γ -, δ - и θ - Al_2O_3 , а после прокаливания при температуре 1100 °С более чем на 95% переходил в α - Al_2O_3 .

Высокая степень превращения в корунд по мнению авторов объясняется малой скоростью нагрева (1,7 К/мин) и длительной выдержкой при конечной температуре. Они подчёркивают, что трансформация в α - Al_2O_3 форму является необратимым превращением из метастабильного в стабильное состояние. В таких процессах нет реальной температуры равновесного превращения. Температура или степень превращения зависит от скорости нагрева и продолжительности выдержки.

Установлено, что уменьшение удельной поверхности и пористости усиливается фазовым превращением в α - Al_2O_3 .

В таблице 3.2.3 [26] приведены температуры фазовых превращений в α - Al_2O_3 образцов чистого и легированного Се оксида алюминия, согласно ДТА, со скоростью нагрева 20 К/мин в различных атмосферах.

Таблица 3.2.3. Температуры превращений (°С), по данным ДТА, чистого Al_2O_3 и с добавкой Се в различных атмосферах [26]

	O_2	воздух	Ar / N_2
Чистый Al_2O_3	1240±3	1240±3	1240±3
Се- Al_2O_3	1300±4	1313±4	1340±10

Температура превращения, соответствующая чистому оксиду алюминия, остаётся постоянной независимо от атмосферы термообработки. Для глинозёма с добавкой Се температура превращения повышается с уменьшением парциального давления кислорода. Авторы подчёркивают, что с уменьшением парциального давления кислорода соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ должно увеличиваться.

Таблица 3.2.4. Значение удельной поверхности и пористости для чистого Al_2O_3 и Се- Al_2O_3 , прокалённых при 1100 °С в течение 8 часов в различных атмосферах со скоростью нагрева 1,5 С/мин [26]

	Воздух		Аргон	
	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$
Чистый Al_2O_3	5	0,0099	5	0,0098
Се- Al_2O_3	36	0,1349	45	0,1917

Образцы Се- Al_2O_3 характеризовались более высокой удельной поверхностью и пористостью, а также проявляли более высокие показатели текстуры (поверхность и пористость) в аргоне. На рентгенограммах образца Се- Al_2O_3 , прокалённого при 1100 °С (8 час.) в воздушной среде и в аргоне (рис. 3.2.4), отмечаются сильные дифракционные линии, относящиеся к CeO_{2-x} и θ - Al_2O_3 , присутствует небольшое количество α - Al_2O_3 . Авторы отмечают, что оба образца содержат кубический CeO_{2-x} . Это объясняется тем, что в случае небольшого отклонения от стехиометрического состава за счёт изменения в образцах соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ оксид CeO_{2-x} кристаллизуется в кубической форме при условии $x < 0,1$.

Авторы делают вывод, что фаза CeO_2 присутствует на поверхности частиц оксида алюминия, поскольку интенсивность дифракционных максимумов CeO_2 намного больше, чем для переходных оксидов алюминия (даже если уровень концентрации Се составляет 3 ат. %). Главное отличие между образцами заключается в том, что образец, кальцинированный на воздухе, проявляет значительно больше максимумов, отвечающих α - Al_2O_3 , в сравнении с образцом, прокалённым в аргоне (рис. 3.2.4). Это является прямым доказательством того, что при повышении эффективного размера иона (отношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в атмосфере аргона) α -переход замедляется, при этом термостабильность носителя улучшается.

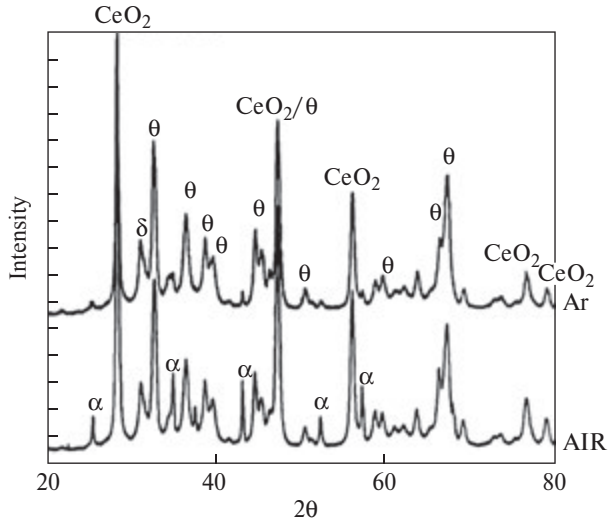


Рис. 3.2.4. Фрагменты рентгенограмм образцов оксида алюминия, легированного Се, после термообработки при 1100 °С в течение 8 ч на воздухе и в аргоне

3.3. Влияние катионов I и II групп элементов на термическую стабильность переходных форм оксида алюминия

Относительно влияния добавок на процесс превращения оксида алюминия многие исследователи связывают с соотношениями ионных радиусов и зарядов катионов в исследуемых системах. В таблице 3.3.1 приведены значения ионных радиусов (Å) некоторых элементов I и II групп согласно [143].

Таблица 3.3.1

Катион I гр.	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
R, Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Катион II гр.	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ra ²⁺
R, Å	0,65	0,94	1,10	1,29	1,50

Okada, Nattori и др. [144] исследовали влияние одновалентного катиона I группы элементов на фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ различными методами термического анализа, методом порошковой рентгеновской дифрактографии и определениями удельной поверхности порошков легированного глинозёма.

Катионы Li⁺, Na⁺, Ag⁺, K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ вводили в алюминатную систему методом насыщения в растворе нитрата соответствующего элемента. В области температуры фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ катионы I группы, за исключением Li⁺, образуют алюминаты со структурой β -Al₂O₃. С увеличением ионного радиуса добавляемого катиона наблюдалось повышение температуры фазового превращения в α -Al₂O₃. Изменение удельной поверхности образцов после термообработки проявляли ту же тенденцию: с увеличением ионного радиуса модифицирующего катиона удельная поверхность по-

вышалась. Среди исследованных добавок наиболее эффективным ингибитором является Cs^+ .

Поскольку температура превращения в корунд близка к температурам образования в алюминатных системах фаз типа щелочного бета-глинозёма, ключевая роль в сдерживании процесса превращения отводится формированию переходной (в аморфном состоянии) к таким слоистым структурам фазе.

Авторы отмечают, что подобные фазы с включённым одновалентным катионом щелочного элемента способны сдерживать диффузию ионов в γ -глинозёме, причём крупные ионы подавляют реакционную диффузию более эффективно.

Что же касается катиона Li^+ , то в литературе нет однозначной позиции о характере его влияния на температуру α -перехода и изменение поверхности глинозёма в процессе структурных перестроек.

Хуе и Chen в 1992 г. [145] при исследовании различных добавок включили Li в группу добавок, образующих жидкую фазу в алюминатных системах в области пониженных концентраций (1 и 5% мол.) при температуре, ниже обычной температуры α -превращения. Они предполагали, что добавки жидкообразующих оксидов способствуют ускорению кинетики $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. На основании приведённых в работе данных введение добавки Li_2O практически не изменяет температуру α -перехода. Для немодифицированного оксида алюминия приводится температура α -перехода, равная 1216 °С, а с добавкой LiNO_3 (1% мол. Li_2O) – 1215 °С, с добавкой LiF – 1212 °С.

Dwivedi и Gowda (1986 г.), исследуя процессы фазобразования в гелях глинозёма, содержащих различные концентрации Li_2O , отмечали следующие фазовые переходы [197]:

	120 °С	520 °С	1200 °С
От 0 до 19 мол.% Li_2O :	гель	\rightarrow псевдобёмит	$\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
120 °С	520 °С	1200 °С	
~16, 7 мол.% Li_2O :	гель	\rightarrow псевдобёмит	$\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LiAl}_5\text{O}_8$
120 °С	520 °С	1200 °С	
~50 мол.% Li_2O :	гель	\rightarrow псевдобёмит	$\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LiAlO}_2$

Соединение $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (LiAl_5O_8), согласно Детту и Рою [146], существует в нескольких своеобразных полиморфных формах. Высокотемпературная форма со структурой шпинели при 1295 °С переходит в низкотемпературную с примитивной кубической симметрией. При этом параметр решётки изменяется от 7,921 до 7,909 Å. Кроме того, при низкотемпературном синтезе могут быть получены метастабильные разновидности пентаалюмината лития, отличающиеся дефектным строением. Лежу [147] интерпретирует полиморфное превращение LiAl_5O_8 как переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Упорядоченная разновидность кристаллизуется в простой кубической системе и имеет параметр решётки $a = 7,908$ Å. Неупорядоченная разновидность имеет кубическую гранцентрированную структуру типа шпинели с параметрами решётки $a = 7,925$ Å.

Переход из упорядоченного состояния LiAl_5O_8 в неупорядоченное осуществляется при 1290 °С и этот переход обратим.

Галахов [148] высказывает предположение о существовании твёрдых растворов между LiAl_5O_8 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образующийся в данной системе γ -глинозём представляет не чистый Al_2O_3 , а своеобразный твердый раствор Li_2O в глинозёме.

По мнению Галахова, Li_2O является стабилизатором структуры. Содержание Li_2O в γ -глинозёме может быть различным. По данным Барлет, оно составляет 0,35% мас. [149], по Хэтчу – 2,2–2,8% [150] и по расчётам Кордеса – 0,4% [151].

Лежу рентгенографически доказал образование твёрдых растворов на участке $\text{LiAl}_5\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$ фазовой диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$.

Твёрдые растворы сохраняют шпинельную структуру, и замещение можно представить по схеме $3\text{Li}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\Box$, где \Box обозначает незамещённый узел в решётке, или “дырку”. Твёрдый раствор можно изобразить формулой $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{5+x/3} \cdot 2x/3\text{O}_8$ [147].

Изменение параметра кристаллической решётки твёрдого раствора приведено в табл. 3.3.2.

Таблица 3.3.2. Изменение параметра решётки шпинельной фазы в системе $\text{LiAl}_5\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [147]

Состав, мол. %		Формула	a, Å
LiAl_5O_8	Al_2O_3		
100	0	LiAl_5O_8	7,925
90	10	$\text{Li}_{0,96}\text{Al}_{5,01\Box 0,03}\text{O}_8$	7,921
80	20	$\text{Li}_{0,91}\text{Al}_{5,03\Box 0,06}\text{O}_8$	7,919
65	35	$\text{Li}_{0,83}\text{Al}_{5,06\Box 0,11}\text{O}_8$	7,914
50	50	$\text{Li}_{0,73}\text{Al}_{5,09\Box 0,18}\text{O}_8$	7,910
35	65	$\text{Li}_{0,56}\text{Al}_{5,14\Box 0,30}\text{O}_8$	7,909
25	75	$\text{Li}_{0,47}\text{Al}_{5,17\Box 0,36}\text{O}_8$	7,909

Оксид алюминия растворяется только в неупорядоченной фазе LiAl_5O_8 , а растворимость в упорядоченной практически равна нулю. Согласно диаграмме состояния, твёрдые растворы существуют только при температуре выше 1290 °С, т.е. в области неупорядоченной фазы LiAl_5O_8 . Предельное содержание Al_2O_3 в твёрдом растворе увеличивается с повышением температуры. При 1400 °С предельный твёрдый раствор имеет состав $\text{Li}_{0,84}\text{Al}_{5,05\Box 0,11}\text{O}_8$ ($6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$). Вблизи температуры плавления состав предельного твёрдого раствора: $\text{Li}_{0,58}\text{Al}_{5,13\Box 0,29}\text{O}_8$.

Также нет единой позиции относительно характера взаимодействия катионов магния с гамма-глинозёмом и другими переходными формами оксида алюминия.

Некоторые исследователи считают, что добавка оксида магния при повышенных температурах способствует сохранению высокой удельной поверхности глинозёма. Другие относили MgO к ускорителю фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$.

Vurtin с коллегами (1987 г.), исследуя влияние исходной площади поверхности глинозёма и модифицированной добавками на термическую устойчивость каталитических носителей, в том числе кинетику фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, получили теоретические кривые изменения скорости превращения в α -форму dl/dt и экспериментальные данные, подтверждающие роль добавки MgO как ускорителя фазового превращения [121]. На рисунке 3.3.1 приведены кинетические кривые изменения скорости превращения dl/dt в α -оксид алюминия, полученные в работе [121], в зависимости от степени превращения l для образцов чистых оксидов алюминия с различными значениями исходной удельной поверхности ($A_1 - 130 \text{ м}^2/\text{г}$; $A_2 - 124 \text{ м}^2/\text{г}$; $A_3 - 118 \text{ м}^2/\text{г}$; $A_4 - 80 \text{ м}^2/\text{г}$) и легированных магнием.

Магний, как и литий, образует с оксидом алюминия соединение MgAl_2O_4 со структурой шпинели. Изучению процесса образования твёрдых растворов на

основе структуры алюмомагниевого шпинели с оксидом алюминия и, в частности, с позиций влияния γ -нестехиометрии на обращение шпинели, посвящено множество исследований [200–210]. Однако нет модельного описания воздействия оксида магния на фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$.

Известно, что при спекании корунда добавка MgO (в количестве 0,1–1% мол.) существенно сдерживает рост кристаллов корунда, образуя на межзёрнных границах в качестве второй фазы прослойки алюмомагниевого шпинели, при этом на практике не наблюдается снижение температуры спекания материала [114].

Наиболее эффективной добавкой, понижающей температуру спекания корунда на 150–200 °С, считается TiO_2 [114]. Спекание осуществляется в твёрдой фазе с образованием твёрдого раствора внедрения TiO_2 в Al_2O_3 . Одновременно было показано, что добавка TiO_2 ускоряет фазовую трансформацию гамма-глинозёма в корунд [23].

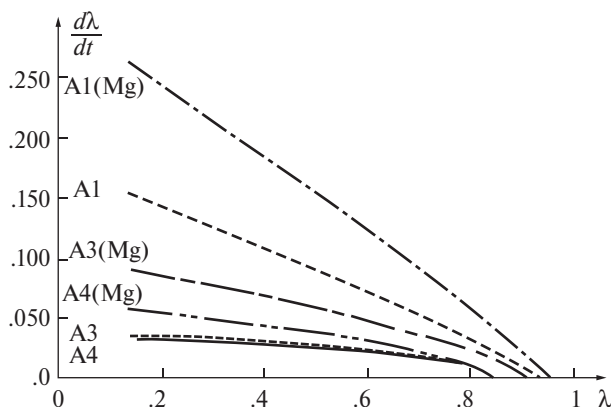


Рис. 3.3.1. Изменение скорости превращения $d\lambda/dt$ в α -форму в зависимости от степени превращения (λ) для чистого оксида алюминия и легированного добавкой MgO

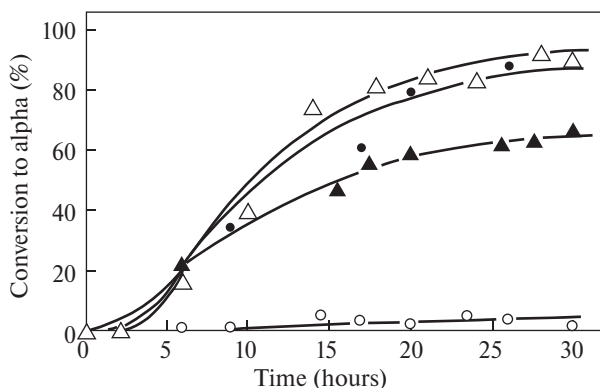


Рис. 3.3.2. Степень превращения в альфа-форму (%) как функция продолжительности термообработки при 1378 К: \bullet – нелегированный образец, Δ – Mg^{2+} (1,5%), \blacktriangle – Mg^{2+} (5%) – Zr^{4+} (0,5%), \circ – Mg^{2+} (1%) – Zr^{4+} (0,5%)

На основании приведённых сравнений можно предположить о существовании более сложного механизма взаимодействий MgO с полиморфными формами оксида алюминия.

Известно, что существенно замедлить превращение γ - в α -Al₂O₃ можно, в частности, путём создания на поверхности частиц γ -Al₂O₃ защитных слоёв, уменьшающих количество зародышеобразующих центров в алюминатной системе и удовлетворяющих условиям эпитаксиального срастания с гранями γ -Al₂O₃ и их термической устойчивости в широком интервале температур. В данном случае ими могли бы быть фазы со шпинельной структурой, например, благородная шпинель MgAl₂O₄ и сверхструктуры шпинели – типа LiAl₅O₈ [189]. Но результаты, полученные Burtin с соавторами в работе [121], противоречат данному положению.

Pijolat, Dauzat и Soustelle (1987 г.) опубликовали кинетические кривые превращения при 1373 К при одновременном введении катионов магния и циркония при изменении концентрации вводимых катионов по отношению к катионам алюминия в интервале от 0,5 до 5%. В процессе фазовых превращений определяли изменение удельной поверхности [152]. На рисунке 3.3.2 (из [152]) иллюстрируется зависимость степени превращения переходных форм оксида алюминия в альфа-фазу в зависимости от продолжительности термообработки материала при 1378 К для «чистого» образца, легированного добавкой и совместной добавкой. Введение Zr⁴⁺ на уровне 1,5% приводит к значительному ингибирующему воздействию, проявляющемуся в отсутствии в исследуемом образце после термообработки (30 час.) альфа-фазы. Поэтому на рис. 3.3.2 кривая, соответствующая 1,5% Zr⁴⁺, совпадает с осью абсцисс. Магний (1,5%) ускоряет превращение. В случае совместного введения катионов при условии сохранения концентрации катионов Zr⁴⁺ на уровне 0,5% окончательный эффект определяется главным образом содержанием катионов Mg²⁺. В присутствии циркония (0,5%) магний даже на уровне 5% является ингибитором фазового превращения в корунд.

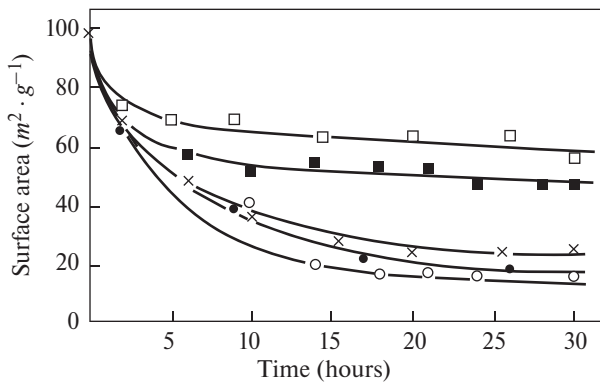


Рис. 3.3.3. Удельная поверхность как функция продолжительности термообработки при 1378 К:
 • – нелегированный образец, ○ – Mg²⁺(1,5%), ■ – Zr⁴⁺(1,5%), □ – Mg²⁺ (1%) – Zr⁴⁺(0,5%),
 × – Mg²⁺ (5%) – Zr⁴⁺ (0,5%)

Рисунок 3.3.3 [152] иллюстрирует уменьшение удельной поверхности исследуемых образцов в зависимости от продолжительности процесса кальцинации. Авторы отмечают две группы составов: группа с существенным уменьшением значений удельной поверхности, вплоть до $20 \text{ м}^2/\text{г}$ («чистый» – без добавок, Mg^{2+} (1,5%), Mg^{2+} (5%) – Zr^{4+} (0,5%), и с быстрой стабилизацией до $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше (Zr^{4+} (1,5%) и Mg^{2+} (1%) – Zr^{4+} (0,5%).

Авторы пришли к заключению, что при совместном введении добавок можно получить более высокую площадь поверхности, а именно, после термообработки при 1378 К (30 час.) значение удельной поверхности образца, легированного совместной добавкой, составило $60 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для образца с одной добавкой Zr^{4+} (в котором не обнаружена α -фаза) – $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Интерпретация полученного результата в виде совместного воздействия на $S_{\text{уд}}$ двух катионов, по данным [152], представлена на рис. 3.3.4. Температуры фазовых превращений в альфа-оксид алюминия, согласно ДТА, при введении катионов добавок изменяются как показано в таблице 3.3.3.

Таблица 3.3.3. Начальная температура экзотермического максимума, согласно ДТА, для чистого образца Al_2O_3 и образца с добавкой [152]

Образец	Без добавок «чистый»	Mg^{2+} (1,5%)	Mg^{2+} (1%)– Zr^{4+} (0,5%)	Zr^{4+} (1,5%)
Температура	1554 К	1549 К	1599 К	1623 К

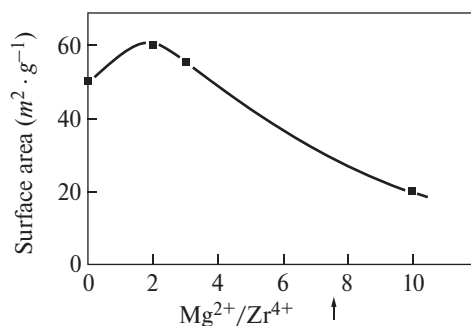


Рис. 3.3.4. Изменение удельной поверхности образца глинозёма с двойной добавкой (при содержании Zr^{4+} 0,5%) в зависимости от концентрации Mg^{2+}

Полученный результат авторы объясняют с помощью разработанной ими [121] теоретической модели влияния добавок на термоустойчивость переходных форм оксида алюминия с позиций процесса аннигиляции катионных и анионных вакансий в структуре типа шпинели, принимая в расчёт заряды и ионные радиусы замещающих катионов. Однако для случая двойных добавок не все полученные экспериментальные данные совпадали с расчётными. Авторы объясняют указанные расхождения с теоретической моделью тем, что, согласно последней, глинозём должен быть почти дегидроксилированным. Фаза $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее дегидроксилированной формой из переходных оксидов алюминия.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что добавки могут также оказывать влияние на превращение переходных форм вбли-

зи $\theta \rightarrow \alpha$ перехода. Установлено, что при постоянной скорости превращения в корунд остающиеся смеси переходных форм отличались в зависимости от вида содержащейся в образцах добавки. Поэтому уменьшение площади поверхности на рис. 3.3.3 является результатом двух последовательных перекрывающихся процессов ($\gamma \rightarrow \eta$ и $\theta \rightarrow \alpha$). Присутствие максимума на рис. 3.3.4 является следствием совместного воздействия Mg^{2+} и Zr^{4+} катионов на $\gamma \rightarrow \theta$ превращение. В работе [121] также подтверждается ускоряющий характер влияния паров воды.

Среди щелочноземельных элементов Ва с большим ионным радиусом (1,29 Å, табл. 3.3.1) является наиболее эффективным ингибитором фазовых превращений переходных форм оксида алюминия и способен сохранять высокую площадь поверхности глинозёма при температурах, превышающих 1000 °С [153, 154].

Эффективность действия ВаО находится в прямой зависимости от его содержания в оксиде. Оптимальный состав соответствует стехиометрическому при образовании гексаалюмината бария $BaO \cdot 6Al_2O_3$. В этом случае после термообработки при температуре 1450 °С поверхность достигает значений более чем 6 м²/г.

Machida с коллегами (1988 г.) сообщили о возможности достижения более высоких характеристик текстуры поверхности порошка гексаалюмината бария при использовании в качестве метода приготовления гидролиза алкоксидов металлов [155]. Физико-химические характеристики порошка $BaO \cdot 6Al_2O_3$, приготовленного золь-гель методом, они сравнивали со свойствами порошка, полученного обычным твёрдофазовым синтезом смеси $BaCO_3/\gamma-Al_2O_3$.

Установлено, что прямое образование равновесной фазы $BaO \cdot 6Al_2O_3$ при пониженной температуре синтеза является основным фактором в сохранении мельчайших размеров частиц. Количество воды для проведения гидролиза и технологические параметры процесса старения гидролизованного предшественника непосредственно влияют на площадь поверхности $BaO \cdot 6Al_2O_3$ производного алкоксида.

Авторы поясняют, что влияние условий приготовления является результатом отличий микроструктур и химических структур гидролизованных предшественников. Ультрадисперсные частицы предшественника обеспечивают повышенную площадь поверхности $BaO \cdot 6Al_2O_3$. Исследования выполнялись на образцах состава $(BaO)_{0,14} (Al_2O_3)_{0,86}$.

Механизм действия ВаО связывают с образованием гексагонального слоистого алюмината $BaO \cdot 6Al_2O_3$ [153, 154].

При температурах выше 1300 °С (рис. 3.3.5) удельная поверхность гексаалюмината бария, изготовленного из смеси $BaCO_3/\gamma-Al_2O_3$, в 4 раза выше, чем для чистого глинозёма, а для полученного из алкоксидов в 3 раза выше, чем в предыдущем случае. В литературе отсутствует информация о других подобных оксидных носителях, способных сохранять поверхность на уровне 11 м²/г после термообработки при 1600 °С.

Структуру $BaO \cdot 6Al_2O_3$ относят к промежуточной между структурами магнетоплюмбита и β -глинозёма (рис. 3.3.6) [155, 156]. О тонких деталях кристаллической структуры этого состава сообщали Kimura и др. [157, 158], открывшие существование двух соединений, прилегающих к стехиометрическому составу $BaO \cdot 6Al_2O_3$. Согласно электронной дифрактометрии и кристаллографическим

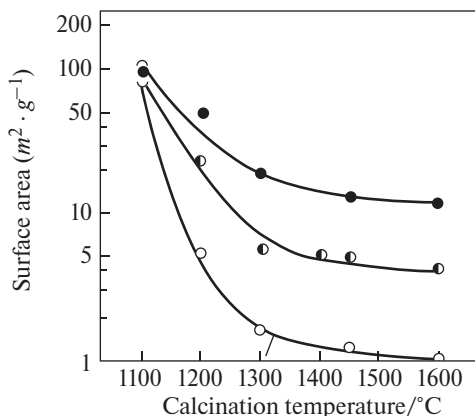


Рис. 3.3.5. Температурная зависимость удельной поверхности $(\text{BaO})_{0,14}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,86}$ и Al_2O_3 ● – $(\text{BaO})_{0,14}, (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,86}$ (алкоксид), ● – $(\text{BaO})_{0,14}, (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,86} - (\text{BaCO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$, ○ – Al_2O_3

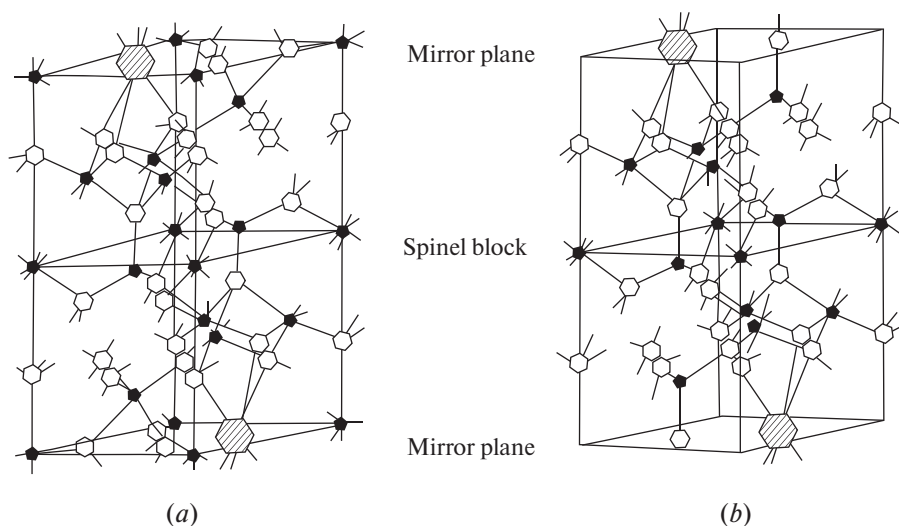


Рис. 3.3.6. Кристаллическая структура (a) магнетоплюмбита и (b) β -глинозёма

данным, предполагали, что они относятся к структурам β -глинозёма. И магнетоплюмбит и структура β -глинозёма образуют группу алюминатов слоистого типа, отличающихся между собой по атомному расположению в зеркальной плоскости (рис. 3.3.6).

Ссылаясь на свою предыдущую работу [154], авторы отмечают, что в некоторых щелочноземельных оксидно-глинозёмных системах алюминаты, кристаллизующиеся в структурах слоистых алюминатов, обладают высокой площадью поверхности. Также сообщалось [159], что некоторые алюминаты редкоземельных металлов слоистых структур после прокаливания при высоких температурах проявляют высокие площади поверхности.

Среди ряда слоистых алюминатов с большими двух- или трёхвалентными катионами соединение состава $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наиболее высокой площадью поверхности.

Высокое термическое сопротивление спеканию авторы [155] объясняют особенностями кристаллического строения гексаалюмината бария. Они полагают, что, поскольку в структуре слоистого алюмината каждый слой отделён зеркальной плоскостью, диффузия атомов внутри слоя и кристаллический рост вдоль направления «с» (перпендикулярного к зеркальной плоскости) будет сдерживаться.

В сохранении большой площади поверхности семейства слоистых алюминатов определяющее значение имеют зеркальные (или базальные) плоскости, отделяющие каждый шпинельный блок.

Не так давно появилось сообщение о расширении данного научного направления исследований при совместном легировании глинозёма добавками Ba и Ln на примере La [160]. При изучении влияния добавок Ba и La на термическую устойчивость гамма-глинозёма путём контролирования изменений величины удельной поверхности, рассматривалось также влияние некоторых технологических параметров, таких, как химический состав, температура и продолжительность синтеза, условия предварительной термообработки.

В работе [160] было показано, что термическая устойчивость глинозёма, модифицированного 3 масс.% La и Ba значительно улучшается при повышении уровня легирования до 6 масс.% La или Ba. Почти трехкратное увеличение значения удельной поверхности образцов глинозёма с добавками 3 масс.% La или Ba, синтезированных при температуре, превышающей температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода в чистом глинозёме (без добавок), свидетельствует в пользу того, что образующиеся в процессе фазового превращения алюминатные комплексы с La или Ba способствуют термическому сопротивлению процесса спекания.

Несмотря на близость значений ионных радиусов (табл. 3.3.1) для катионов Ba^{2+} ($r = 1,29 \text{ \AA}$) и Sr^{2+} ($r = 1,10 \text{ \AA}$), механизм стабилизации поверхности глинозёма во втором случае заметно усложняется. Это связано с тем, что между двумя оксидными компонентами существуют пять промежуточных соединений, а также два эвтектических состава (при пониженной температуре $1125 \text{ }^\circ\text{C}$ и при повышенной $1505 \text{ }^\circ\text{C}$). Растворимость между двумя оксидами, согласно диаграмме фазового состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ [161], отсутствует.

Bloch, Ravi и Chaim недавно (2000 г.) опубликовали результаты исследований, посвященных изучению влияния SrO на термическую устойчивость и рост кристаллов переходных форм оксида алюминия в ультрадисперсных порошках системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ [162]. Нанокристаллические порошки чистого глинозёма и легированного 5 масс.% SrO синтезировали из водных растворов нитратов.

Кальцинированные порошки прессовали, а затем спекали при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. По данным рентгенофазового анализа, порошки, прокалённые при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 часа) представляли собой фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером кристаллов 3,5 нм для чистого и 7 нм для легированного оксида алюминия (рис. 3.3.7). Значения удельной поверхности чистого и легированного порошков составляли соответственно 173 и $191 \text{ м}^2/\text{г}$. После термообработки при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ указанные значения снизились соответственно до

10 и 29 м²/г. В образцах чистого оксида алюминия в процессе термообработки при 1250 °С осуществлялась полная фазовая конверсия $\gamma \rightarrow \alpha$ (рис. 3.3.8, а). Для легированного глинозёма температура фазового превращения повышалась до 1380 °С (рис. 3.3.8, б).

Микроанализ химического состава образцов, выполненный с помощью рентгеноспектрального метода сканирующей электронной микроскопии (SEM), не показал наличие Sr ни в объёме зёрен, ни на межкристаллических границах в спеченных образцах, что, по мнению авторов [162], объясняется пониженной концентрацией SrO на межзёренных границах – поверхностях частиц из-за высокой площади поверхности нанокристаллического материала.

При нагревании до 1350 °С отмечается частичное спекание прессовок в нанокристаллической области, соответствующей метастабильной форме глинозёма. Предполагалось, что процесс основного роста кристаллов бу-

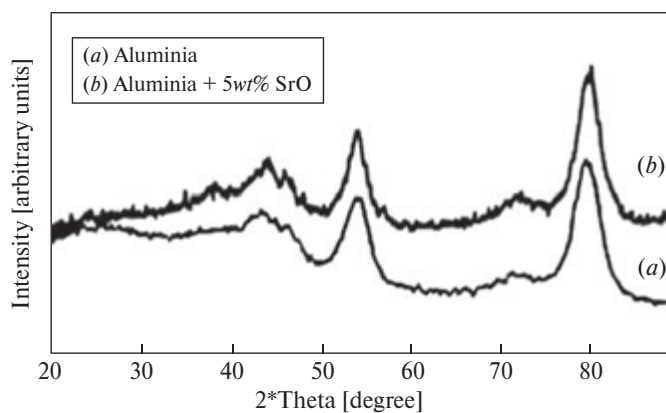


Рис. 3.3.7. Фрагменты дифрактограмм нанокристаллической фазы γ - Al_2O_3 для чистых (а) и легированных (б) порошков после кристаллизации при 50 °С

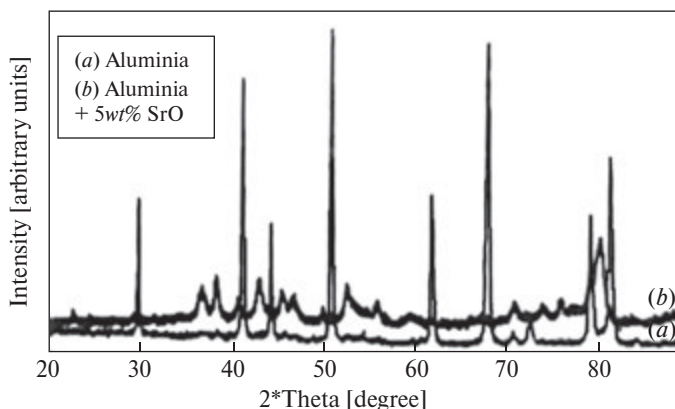


Рис. 3.3.8. Фрагменты дифрактограмм образцов после термообработки при 1250 °С: (а) – чистый глинозём переходит в α - Al_2O_3 , с последующим ростом зёрен, (б) – легированный глинозём присутствует в форме γ - Al_2O_3

дет осуществляться в температурной области, выше температуры фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$. Однако в исследуемом материале наблюдались сложные фазовые превращения, связанные с образованием при температуре 1125 °С эвтектики состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SrO}$, эвтектической жидкости при 1505 °С и других соединений в зависимости от кинетики их образования. Авторы подчёркивают, что указанные фазы могут либо стимулировать кинетику спекания за счёт образования жидкой фазы на межзёрнных границах, или препятствовать кристаллическому росту за счёт образования частиц второй фазы на поверхности зерна (границе).

Например, в работе [163] было обнаружено образование жидкой фазы на межзёрнных границах при спекании оксида алюминия с размером частиц 0,3 мкм при температуре 1900 °С в присутствии добавок CaO, SrO, BaO и Y_2O_3 в небольших количествах (0,3 мол. %), при этом размер кристаллов оксида алюминия увеличивался до 10 мкм.

3.4. Влияние добавок жидкообразующих оксидов

В результате многочисленных исследований по стабилизации γ -глинозёма и ингибированию процессов роста зёрен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выработалось мнение, что упорядочение катионов Al, а также уменьшение площади поверхности являются движущими силами процесса фазового превращения. Многие катионы переходных металлов [122, 123, 163] и добавки жидкообразующих оксидов способствуют ускорению кинетики $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Например, V_2O_5 при образовании в алюминатной системе жидкой фазы стимулирует фазовое превращение, понижая температуру фазового перехода на 200 °С [164].

Сообщалось также о стимулирующем действии атмосферы хлора на превращение переходных форм глинозёма в α -фазу [165].

Хуе и Чер [145] сравнивали влияние эффективности действия различных добавок, в особенности тех, которые образуют в алюминатной системе жидкую фазу в области относительно низких концентраций (1 и 5 мол.%).

Таблица 3.4. T_p , экзотермического пика превращения, по данным ДТА, для различных добавок соответствующих оксидов [145]

Добавки	Концентрация (мол.%)	T_p (°С)
–	–	1216
H_3BO_3 (B_2O_3)	1	1254
	5	1258
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (SiO_2)	1	1268
ZrOCl_2 (ZrO_2)	1	1291
LiNO_3 (Li_2O)	1	1215
LiF	1	1212
$\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ (V_2O_5)	1	1190
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1	1185
$[\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}]$	5	1114
$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]^{4+}\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ [$\text{TiO}_2^+\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$]	1 каждая	1171
$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]^{4+}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [$\text{TiO}_2^+\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$]	1 каждая	1149
ZnF ₂	1	1035
	5	990

Перед введением добавок готовили суспензию ультратонкого порошка γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью $140 \text{ м}^2/\text{г}$ в дистиллированной воде при pH 4 с помощью ультразвуковой обработки. Добавки, приведённые в табл. 3.4.1, вводили в суспензию в форме водных растворов нитратов (например, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и др.) или спиртового раствора $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, при этом для выделения осадка корректировали pH смеси. Суспензию высушивали, а полученный продукт перед использованием кальцинировали при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре синтеза в течение 1 часа. Температуры фазового превращения определяли по данным ДТА при нагревании в воздушной среде до $1310 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Соответствующие изменения фаз были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями.

Как видно из табл. 3.4.1, ингибиторами фазового превращения являются добавки ZrO_2 , SiO_2 и V_2O_5 . Среди исследованных добавок ZrO_2 проявляет наиболее сдерживающий эффект. Различные оксиды переходных металлов до определённой степени усиливают превращение. ZnF является наиболее эффективной стимулирующей добавкой. Предполагалось, что другая группа добавок (Zn , $\text{Ti}+\text{Cu}$, $\text{Ti}+\text{Mn}$, Cu , V , Li) образует жидкую фазу при температуре, ниже обычной температуры превращения $\gamma \rightarrow \alpha$.

Авторы полагают, что в связи с тем, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение осуществляется через процесс зародышеобразования и кристаллического роста, можно его ускорить за счёт образования в алюминатной системе жидкой фазы, в которой перенос массы по механизму растворение – осаждение ускоряется.

Косвенно механизм жидкофазного стимулирующего массопереноса подтверждается морфологическими особенностями превращённых порошков.

Роль добавок B , Si и Zr менее определена. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что добавка B проявляет тенденцию стабилизировать фазу θ - Al_2O_3 , которая определяется в порошках с добавкой B при температурах выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако механизм указанного процесса стабилизации остаётся неопределённым. Для варианта с Zr установлено, что осадок ZrO_2 на поверхности зёрен глинозёма подавляет реакции на межфазных границах глинозёма, препятствуя процессам ползучести и спекания [166, 167], и следовательно, может сдерживать процесс фазового превращения.

У авторов нет представлений относительно механизма сдерживания процесса фазового перехода метастабильных форм оксида алюминия с помощью добавок Si , но тем не менее они указывают на относительно вязкую природу алюмосиликатного стекла и тугоплавкость промежуточного в этой системе соединения муллита $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$.

3.5. Сравнительная характеристика термической устойчивости глинозёма, модифицированного фосфором и другими элементами

О влиянии фосфора на термическое поведение глинозёма имеются сведения отрывочного характера. Так, Smother и Reynolds [168] классифицировали P_2O_5 как добавку, не противодействующую спеканию или росту зёрен оксида алюминия.

Н.М. Павлушкин [169] относил фосфор к ускорителям кристаллического роста.

Позднее Jonson [170] показал, что добавка фосфора к γ - Al_2O_3 подавляет процесс спекания глинозёма при 593 °С, но не определил её влияние на фазовое превращение.

Inoue с коллегами при изучении термической устойчивости глинозёма, модифицированного различными известными добавками с помощью гликотермального метода, классифицировали фосфор в качестве одного из наиболее сильных ингибиторов фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения [171]. Они исследовали влияние различных добавок на температуру фазового превращения в альфа-форму и изменение удельной поверхности при повышенной температуре на образцах, изготовленных одним и тем же способом, чтобы исключить влияние метода изготовления.

При изготовлении опытных образцов в гидротермальном синтезе неорганических материалов вместо воды использовали органические растворители [172–174]. Конечные продукты, полученные согласно реакции изопропоксида алюминия (AIP) с небольшим количеством тетраэтоксидилана в гликоле при 300 °С (гликотермальная реакция), характеризовались довольно высокой температурой $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения и отличались высокими значениями удельной поверхности, даже после кальцинации при повышенных температурах [175].

В работе [171] было реализовано взаимодействие AIP с небольшим количеством различных добавок в 1,4-бутандиоле при 300 °С и изучено их влияние на термическую устойчивость легированного глинозёма.

AIP и добавки (при атомном соотношении Al/M = 10) суспензировали в 1,4-бутандиоле с последующей обработкой полученной смеси в автоклаве. Смесь выдерживали при 300 °С в среде азота в течение 2-х часов при произвольном давлении пара гликоля. Полученные осадки промывали метанолом и высушивали на воздухе с последующим нагреванием в воздушном потоке до требуемой температуры.

В таблицах 3.5.1 и 3.5.2 приведены данные рентгенофазового анализа и значения удельной поверхности глинозёма после термообработки продуктов гликотермальной реакции при температурах 1100 и 1300 °С.

В отсутствие добавок полученный указанным методом продукт представлял собой гликоль производный бёмита, из которого при 500 °С получали глинозём в аморфном состоянии, при 700 °С – γ - Al_2O_3 , при 900 °С – θ - Al_2O_3 , при 1300 °С – α - Al_2O_3 [173, 174].

Таблица 3.5.1. Фазовый состав продуктов гликотермальной реакции после термообработки при 1100 °С и 1300 °С

Добавка (М)	Предшественник	Al/M	Продукт гликотермальной реакции (300 °С)	После термообработки	
				1100 °С	1300 °С
Нет	–	–	ГПБ*	θ	α
Zr	Zr(acac) ₄	10	ГПБ	θ , ZrO ₂	α , ZrO ₂ , (T > M)
Ti	Ti(OEt) ₄	10	Аморфный	α , рутил	α , рутил
Cr	Cr(acac) ₃	10	ГПБ	θ	α
La	La(OAc) ₃	10	ГПБ, LaAlO ₃	γ , LaAlO ₃	θ , La- β -Al ₂ O ₃
Y	Y(OAc) ₃	10	ГПБ, ИАГ	ГПБ, ИАГ	θ , ИАГ
P	H ₃ PO ₄	10	Аморфный	γ	θ
Si	Si(OEt) ₄	8	ГПБ	γ	γ , муллит

* ГПБ – гликоль производный бёмита

Таблица 3.5.2. Значения удельной поверхности продуктов гликотермальной реакции после термообработки при различных температурах

Добавка (М)	Предшественник	А/М	Температура термообработки (°С)		
			300 °С	1100 °С	1300 °С
Нет	–	–	194	52	7,7
Zr	Zr(acac) ₄	10	414	67	6,7
	Zr(acac) ₄	20	352	78	5,7
Ti	Ti(OEt) ₄	10	495	23	6,8
	Ti(OEt) ₄	20	378	27	6,0
Cr	Cr(acac) ₃	10	413	100	4,2
	Cr(acac) ₃	100	283	67	4,3
La	LaCl ₃	10	163	34	7,4
	La(OAc) ₃	10	436	93	17
Y	YCl ₃	10	61	66	21
	Y(OAc) ₃	20	242	58	10
	Y(OAc) ₃	8	–	–	23
P	H ₃ PO ₄	10	381	120	50
	H ₃ PO ₄	15	–	–	55
	H ₃ PO ₄	20	335	143	51
Si	Si(OEt) ₄ *	8	515	168	55

* из [175].

Продукты с добавками соединений Zr и Cr показали примерно одинаковое поведение при фазовых превращениях и характеризовались удельной поверхностью, близкой по значению к удельной поверхности нелегированного оксида алюминия. Температура фазового превращения продукта с добавкой соединения Ti значительно ниже, чем для немодифицированного оксида алюминия. И наоборот, продукты с добавками La и Y отличались высокими температурами превращения в альфа-фазу и характеризовались высокими значениями удельной поверхности после термообработки при 1300 °С.

Эффекты ускорения фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в присутствии Ti [176, 177] и замедления в присутствии La [121, 131, 178] достаточно хорошо изучены [163, 179], однако относительно поведения системы в присутствии добавок Cr, Zr и Y имеются противоречивые сведения [109, 122, 163, 176, 179, 180].

Фазовый состав и температурное поведение продуктов подтверждают, что соединения Zr и Cr не препятствуют реакции AlP в гликоли в отличие от соединений Ti, Y и La, которые реагируют с AlP в условиях гликотермальной реакции. В продуктах гликотермальной реакции, содержащих La и Y, обнаружены небольшие количества комплексных оксидов. Сообщалось [181], что продуктом гликотермальной реакции стехиометрической смеси AlP и ацетата иттрия является иттрий алюминиевый гранат (ИАГ).

Лучшие результаты были получены авторами [171] при реализации гликотермальной реакции в присутствии фосфорной кислоты. Наличие в зоне реакции небольших количеств фосфорной кислоты приводит к образованию аморфного продукта, что подтверждает предположение о том, что фосфор так или иначе противодействует реакции AlP в гликоле.

Полученный продукт переходит в α -Al₂O₃ при довольно высокой температуре и после термообработки при 1300 °С характеризуется удельной поверхностью более чем 50 м²/г. Рентгенофазовый анализ кальцинированных образцов показал образование фазы θ -Al₂O₃, а также фосфата алюминия со структурой типа

кристобалита. Образование соединения $AlPO_4$ было подтверждено методом ядерного магнитного резонанса изотопа P^{31} . Авторы пришли к заключению, что фосфор, присутствующий на поверхности или внутри частиц $\theta-Al_2O_3$, сдерживает процессы спекания и превращения в $\alpha-Al_2O_3$.

Для подтверждения эффекта влияния фосфора образцы гиббсита и псевдобёмита пропитывали фосфорной кислотой с последующей их термообработкой. Несмотря на то что в сравнении с немодифицированными полученными образцы и показали более высокую температуру фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, а также большие значения удельной поверхности после прокаливания при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.5.3), указанные параметры были намного ниже, чем характеристики образцов, полученных гликотермальным методом.

Таблица 3.5.3. Фазовый состав и удельная поверхность образцов оксида алюминия, модифицированного фосфором, полученных методом пропитки

Образец	Al/P	Фазовый состав	Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)
Гиббсит	–	$\alpha-Al_2O_3$	<1
H_3PO_4 /гиббсит	10	$\alpha-Al_2O_3, AlPO_4$	5,5
Псевдобёмит	–	$\alpha-Al_2O_3$	5,1
H_3PO_4 /псевдобёмит	10	$\theta-Al_2O_3, AlPO_4$	11,4

3.6. Влияние аморфного и кристаллического SiO_2 на полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$

О добавке SiO_2 сообщалось, как о противодействующей $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовому превращению [145, 182–185]. Однако опубликованные данные иногда носили противоречивый характер. Например, Wakao и Hidino [180] сообщали о понижении температуры и ускорении фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ в присутствии SiO_2 , при этом в качестве добавки использовали кристаллический кварц. В связи с этим предполагалось, что SiO_2 , в зависимости от его структуры, может оказывать различные воздействия на фазовые превращения оксида алюминия.

В работе [186] Saito с коллегами изучали влияние различных видов SiO_2 , вводимых в качестве модифицирующей добавки, на фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$. В качестве основного материала использовали промышленную марку чистого $\gamma-Al_2O_3$ с удельной поверхностью $140\text{ м}^2/\text{г}$. В качестве аморфного SiO_2 использовали кремнезём, получаемый осаждением из газовой фазы, с удельной поверхностью $200\text{ м}^2/\text{г}$ (аэросил) и тетраэтил ортосиликат $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS).

В качестве добавки кристаллического SiO_2 использовали кварц (диоксид кремния, средний размер частиц $9,7\text{ мкм}$) и кристобалит (средний размер 19 мкм).

Порошок $\gamma-Al_2O_3$ смешивали с добавкой SiO_2 в шаровой мельнице в среде этанола в течение 15 часов с последующим высушиванием суспензии при $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 часов. TEOS вводили в материал методом пропитки, при этом добавку растворяли в спирте и полученный раствор смешивали с водной суспензией диспергированного гамма-глинозёма с последующим высушиванием смеси при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ – 15 часов, а затем для удаления гидроксильных групп и органических веществ продукт прокаливали при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Количество вводимой добавки SiO_2 составляло 5–20 мол.% в форме TEOS, 10–20 мол.% SiO_2 , полученного из газовой фазы, и 1–20 мол.% в форме кварца или кристобалита.

На рисунке 3.6.1 представлены результаты DTA для чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и с добавкой SiO_2 в количестве 10 мол.% по данным [186]. Экзотермический пик для образца γ -глинозёма с добавкой TEOS расположен в области температуры 1420 °С, что на 150 °С выше, чем в образце γ -глинозёма без добавок. Поскольку экзотермический пик для данного образца явно острее в сравнении с экзотермическим эффектом чистого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, авторы делают заключение, что при введении TEOS методом пропитки фазовое превращение осуществляется с большей степенью гомогенности. Подобные результаты были получены и в других работах.

Yoldas [183] получал $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой SiO_2 по золь-гель методу. По его данным, в образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащем 10 мол.% (6 масс.%) SiO_2 , экзотермический максимум, отвечающий α -превращению, расположен в области 1380 °С, а для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без добавок экзотермический максимум соответствует температуре 1237 °С. Добавка аморфного SiO_2 в этом случае также повышает температуру α -превращения на 150 °С.

Nogiuchi и др. [185] также исследовали эффект влияния SiO_2 на температуру α -превращения. Они вводили SiO_2 в форме TEOS в промышленную марку $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Сообщалось о том, что температура экзотермического эффекта, соответствующая $\theta \rightarrow \alpha$ переходу, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой TEOS на 200 °С выше, чем для образца глинозёма без добавок (1240 °С).

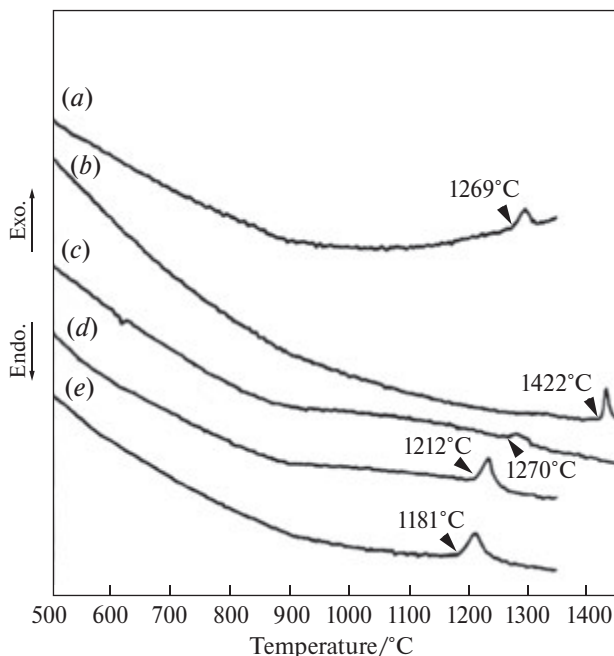


Рис. 3.6.1. Результаты DTA образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: нелегированный и с 10 мол. % добавок SiO_2 в форме TEOS (b), газофазного кремнезёма (c), кварца (d) и кристобалита (e)

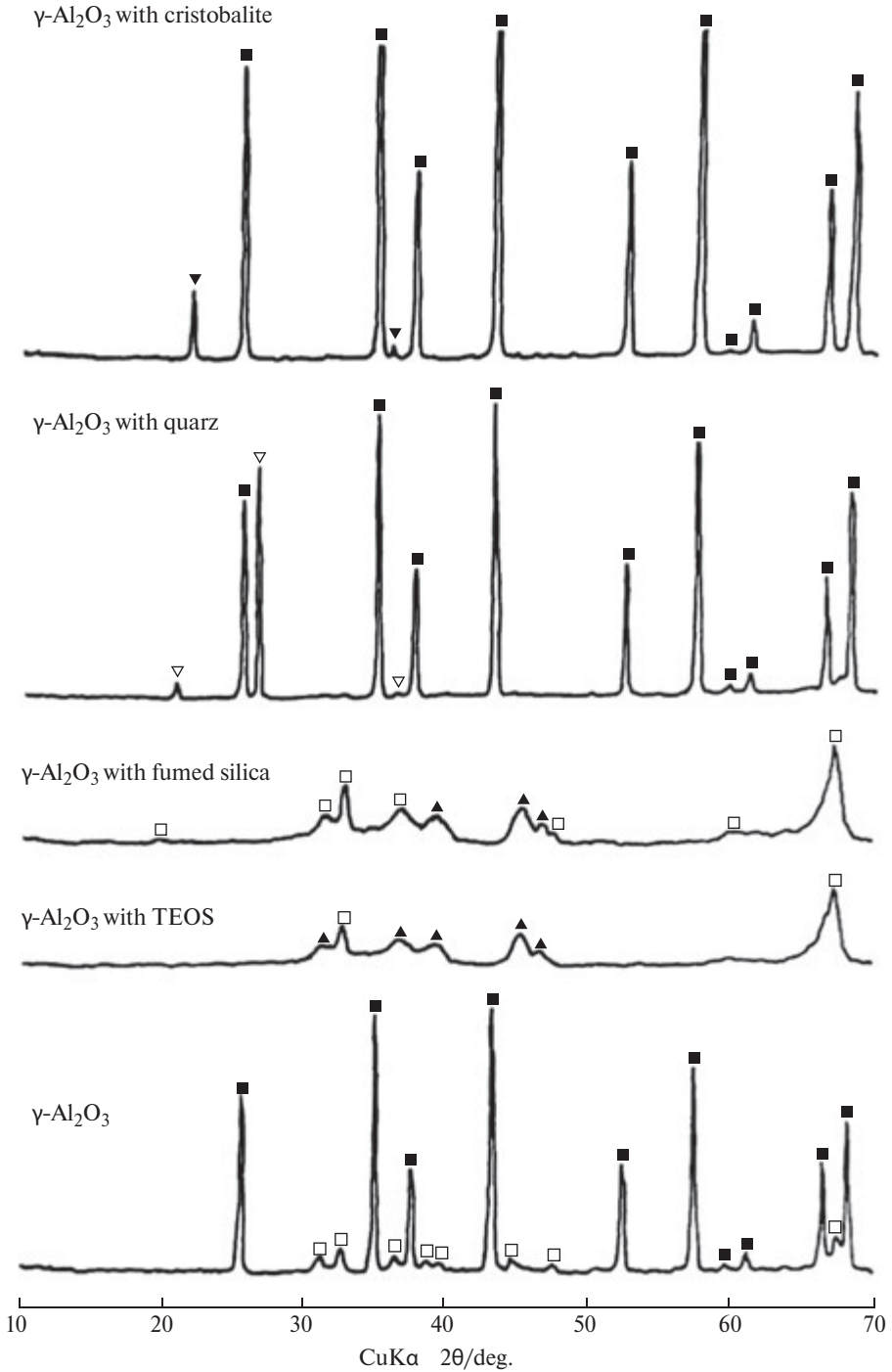


Рис. 3.6.2. Фрагменты рентгенограмм образцов нелегированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 10 мол. % добавок различных форм SiO₂, после термообработки при 1200 °С. (▲) – $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, (■) – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▽) – кварц, (▼) – кристобалит

Хуе и др. [145] при модифицировании глинозёма добавкой TEOS в количестве 1 мол.% получили повышение температуры α -превращения (по данным ДТА, при нагревании со скоростью 50 °С/мин) на 50 °С. В указанных образцах фаза SiO_2 находилась в аморфном состоянии.

В работе Saito и др. [186] экзотермические максимумы (рис. 3.6.1) на кривых ДТА для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками кварца и кристобалита наблюдались соответственно в области температур 1212 и 1181 °С и, по сравнению с образцом без добавок, сдвинуты в область пониженных температур на ~60 °С с добавкой кварца и на ~90 °С с добавкой кристобалита. По данным рентгенофазового анализа образцов, прокалённых при 1200 °С (1 час) (рис. 3.6.2), дифракционные линии в образце без добавок в основном отвечают $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но присутствуют также широкие линии переходной фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, находящейся в подчинённом количестве. Поэтому экзотермические максимумы на рис. 3.6.1 соответствуют фазовому переходу $\theta \rightarrow \alpha$. Для образца с добавкой TEOS в данных условиях термообработки большинство дифракционных линий относились к δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не обнаружена. Для образца с добавкой SiO_2 , полученного газофазным осаждением, дифракционные линии относились к η и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазам.

На рентгенограммах всей серии исследуемых образцов отсутствовали дифракционные линии, отвечающие кристаллическому SiO_2 или муллиту. Поэтому авторы пришли к заключению, что в указанных образцах добавка SiO_2 находится в аморфном состоянии.

В образцах с добавками кварца или кристобалита, прокалённых в тех же условиях (1200 °С, 1 час), все дифракционные линии, за исключением тех, которые относились к кварцу или кристобалиту, соответствовали фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Переходные формы (γ -, δ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) отсутствовали.

На рисунке 3.6.3 показано изменение температуры в соответствии с положением экзотермического максимума на кривых ДТА в зависимости от содержания в образцах глинозёма добавок различных видов SiO_2 по данным [186]. Для образцов с добавкой TEOS температура фазового превращения $\theta \rightarrow \alpha$ повышается с увеличением концентрации SiO_2 и становится постоянной при содержании добавки более 10 мол.%. В связи с этим авторы полагают, что в области повышенных концентраций SiO_2 вместо $\theta \rightarrow \alpha$ превращения появляется возможность кристаллизации муллита. Однако на дифрактограммах данных образцов, прокалённых при температурах экзотермических максимумов, отмечались сильные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и широкие $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; дифракционные линии, относящиеся к муллиту, отсутствовали. Поэтому авторы пришли к заключению, что экзотермический максимум на кривых ДТА, по всей вероятности, относится не к образованию муллита, а к $\theta \rightarrow \alpha$ превращению.

На примере добавок аморфного кремнезёма было показано, что простое механическое перемешивание модификатора и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается рядом недостатков, главным образом связанных с низким уровнем распределения кремнезёма в смесях с глинозёмом, что приводит, как правило, к неоднородности процессов фазовых трансформаций и, следовательно, фазового состава исследуемых алюминатных систем.

При сравнении эффектов влияния добавок аморфного SiO_2 авторы отмечают, что обе добавки действуют в направлении сдерживания фазового превращения, но добавка TEOS более эффективна. Факт неодинаковой интенсивности воздействия различных видов аморфного кремнезёма авторы связывают

с различием форм их распределения в образцах глинозёма. Поскольку добавку TEOS вводили в образцы методом их пропитки в растворе, образующиеся при гидролизе TEOS ультрадисперсные гелеобразные частицы кремнезёма покрывают поверхность частиц глинозёма сплошными тонкими плёнками, препятствуя процессу коалесценции частиц γ - Al_2O_3 , что противодействует фазовому превращению.

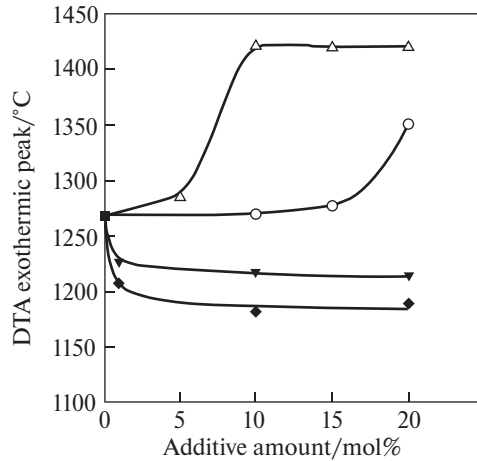


Рис. 3.6.3. Изменение температуры в соответствии с положением экзотермического максимума на кривых DTA в зависимости от содержания в образцах глинозёма различных добавок SiO_2 : (Δ) – TEOS, (O) – газофазный кремнезём, (\blacktriangledown) – кварц, (\blacklozenge) – кристобалит

Авторы подчёркивают, что такие поверхностные аморфные плёнки SiO_2 являются эффективным тормозом при зародышеобразовании фазы α - Al_2O_3 . При механическом смешении частиц γ - Al_2O_3 с частицами другого вида аморфного SiO_2 , полученного из газовой фазы, частицы указанных фаз смешиваются в произвольной форме, при этом общее количество контактов между частицами гамма-глинозёма существенно не уменьшается так, чтобы заметно препятствовать фазовому превращению. Для усиления эффекта противодействия фазовому $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу требуется намного больше частиц газофазного кремнезёма. Установлено [186], что для достижения подавляющего эффекта при введении газофазного кремнезёма требуется более 15% мол. указанного вида SiO_2 , в то время, как при использовании метода пропитки в растворе TEOS необходимое количество последнего в пересчёте на SiO_2 составляет 10% мол.

Сообщалось о том, что для обеспечения подобного процесса образования аморфной плёнки, но с меньшим содержанием SiO_2 , обычно используется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [187, 188], который в сравнении с методом пропитки является более эффективным методом для образования покрытий на поверхности частиц γ - Al_2O_3 .

С другой стороны, при введении кварца или кристобалита в количестве ~1 мол.% температура фазового превращения $\theta \rightarrow \alpha$ заметно уменьшалась, а при увеличении содержания SiO_2 изменялась незначительно. Поскольку незначи-

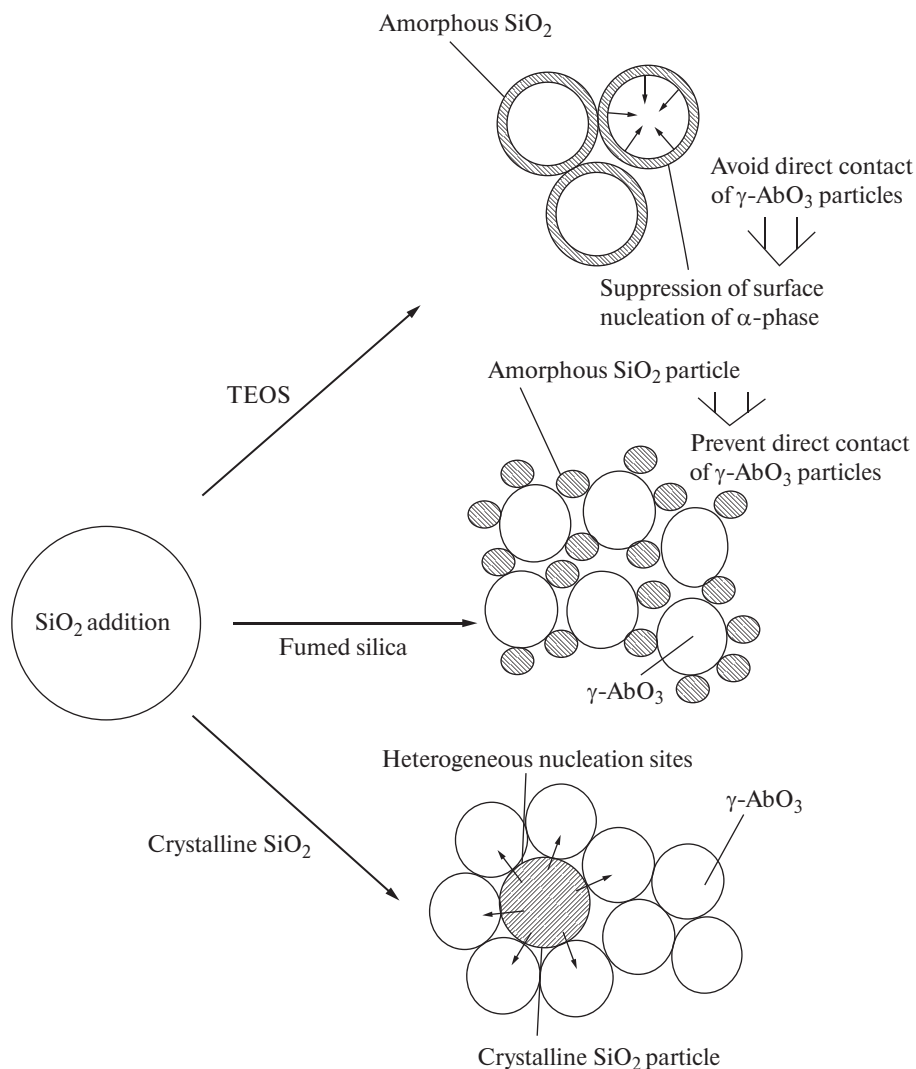


Рис. 3.6.4. Схематическая иллюстрация взаимодействий различных форм SiO_2 с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

тельные количества добавок кристаллического SiO_2 вызывают существенные изменения в системе носителя, авторы пришли к заключению, что кристаллические частицы SiO_2 воздействуют как гетерогенные центры зародышеобразования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Характер воздействия различных видов SiO_2 на $\gamma \rightarrow \alpha$ фазовое превращение схематически иллюстрируется на рис. 3.6.4 [186].

Многие исследования демонстрируют перспективность стабилизации структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путём создания на его поверхности тонкого защитного слоя муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{11}$ с близкой к нему кристаллической структурой.

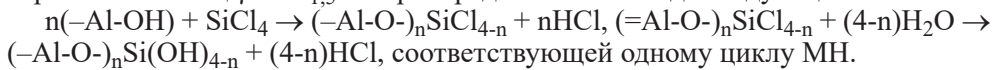
Образование муллита в композициях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с высоким уровнем пространственного сопряжения компонентов протекает с большой скоростью и заканчивается раньше, чем начинается образование α -фазы [189]. Под

степенью пространственного сопряжения частиц (\bar{K}) понимается отношение площадей поверхности химического контакта частиц (S_k) к поверхности контактного сечения (S_c). Степень пространственного сопряжения реагентов определяется как среднее значение K для взаимодействующих частиц. Композиции с высоким уровнем пространственного сопряжения твёрдофазных компонентов можно получить путём проведения соответствующих циклических и химических реакций на поверхности одного из реагентов. Указанный путь, реализованный в работе [189] на основе метода молекулярного наложения (МН), обеспечивает максимальный химический контакт твёрдофазных компонентов, практически исключая из эволюции системы стадию транспорта компонентов в зону реакции, одну из самых медленных стадий твёрдофазового взаимодействия.

В работе [189] приводится сравнение скорости образования муллита в системе $\gamma\text{-AlO}_{1,5} - \text{SiO}_2$ с различной степенью пространственного сопряжения компонентов и скорости $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации оксида алюминия. В качестве исходных компонентов использовали оксид алюминия γ -модификации с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 200 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (ГОСТ 8136–85), диоксид кремния в виде силохрома (ТУ 6-09-17-48–82) и тетрахлорид кремния «ч. д. а.» (ТУ 6-01-22–75). Исходные композиции получали путём механического смешения (МС) и методом МН.

Формирование кремнекислородных слоёв на поверхности частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли путём циклической попеременной обработки поверхности парами тетрахлорида кремния и воды в реакторе проточного типа в интервале температур 470–670 К.

Для случая молекулярного наслаивания образование оксидного слоя на поверхности частиц $\gamma\text{-AlO}_{1,5}$ авторы представляют в виде следующей схемы:



Осуществляя таким образом 1–6 циклов МН на поверхности частиц гамма-глинозёма, были получены композиции $\gamma\text{-AlO}_{1,5}\text{-SiO}_2$, содержащие в пересчёте на SiO_2 5,57–14,84% масс. диоксида кремния (табл. 3.6.1).

Таблица 3.6.1. Характеристика исходных образцов [189]

№ образца	Содержание Si в пересчёте на SiO_2 (мас. доля)	Фазовый состав	Способ приготовления	Число циклов (МН)	$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)
1	–	$\gamma\text{-AlO}_{1,5}$	Вибропомол	–	212
2	0,1484	$\gamma\text{-AlO}_{1,5}, \text{SiO}_2$	То же	–	193
3	0,0557*	То же	МН	1	199
4	0,1163*	То же	МН	4	197
5	0,1484*	То же	МН	6	186

* По результатам химического анализа.

Состав механической смеси гамма-глинозёма и кремнезёма соответствовал композиции, полученной в результате шести циклов МН.

Авторы отмечают, что уровень пространственного сопряжения реагентов оказывает существенное влияние на характер протекающих в системе твёрдофазных взаимодействий.

Процесс синтеза муллита в механической смеси носит замедленный характер из-за незначительной движущей силы процесса растекания компоненты с мень-

шей поверхностной энергией по компоненту с большей поверхностной энергией, обеспечивающего контакт реагентов, необходимый для начала взаимодействия.

Кроме того, высокая вязкость жидкой неавтономной фазы на основе диоксида кремния также затрудняет её перенос по поверхности второго компонента. В композициях, полученных методом МН, ограничение скорости муллитообразования за счёт стадии транспорта было устранено обеспечением высокой степени пространственного сопряжения компонентов ещё на стадии синтеза. В образцах, полученных методом МН, наблюдался эффект стабилизации γ -формы оксида алюминия, поскольку на кривых ДТА отсутствовал экзотермический пик, характерный для трансформации $\gamma \rightarrow \text{AlO}_{1,5}$ (в области температур 1430–1560 К для исходного $\gamma\text{-AlO}_{1,5}$), а присутствовал экзотермический пик муллитообразования (в области 1620–1670 К). В образцах, нагретых до 1620 К, отсутствовал корунд, что свидетельствует о полной стабилизации γ -модификации в данном температурном интервале.

Наблюдаемые особенности в поведении образцов авторы объясняли более высокой скоростью образования муллита в композициях, полученных методом МН, по сравнению со скоростью $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода в оксиде алюминия. В связи с этим на поверхности $\gamma\text{-AlO}_{1,5}$ успевает образоваться слой кристаллохимически близкого к нему соединения, что пассивирует процессы зародышеобразования. Эффект стабилизации $\gamma\text{-AlO}_{1,5}$ повышается по мере увеличения количества циклов МН, приводящих, начиная с продукта 2-кратной обработки $\gamma\text{-AlO}_{1,5}$, к равномерному наращиванию кремнеоксидного слоя. Максимальный стабилизирующий эффект наблюдали в композиции, полученной 6-кратной циклической обработкой поверхности гамма-глинозёма парами SiCl_4 и H_2O , обеспечивающей образование на поверхности оксида алюминия в процессе последующей термообработки в рассматриваемом интервале температур слоя муллита, характеризующегося толщиной 2-мерной неавтономной фазы.

Соединение $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{11}$, обладая высокими термодинамическими характеристиками: высокой прочностью и устойчивостью к ползучести при повышенных температурах, термостойкостью и низким термическим расширением, является одним из перспективных высокотемпературных материалов для защитных покрытий.

В настоящее время предложен целый ряд новых методов получения муллита, существенно влияющих на температуру спекания продукта и его свойства.

Порошки для синтеза муллита получают золь-гель методом, совместным осаждением, термическим разложением при распылении, гидротермальным синтезом [190–194]. Отмечается, что процесс муллитизации зависит от вида исходных материалов [195], в качестве которых используются водные растворы солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , ацетата алюминия совместно с алкоголятом натрия в качестве источника Al_2O_3 и силиката натрия, аэросила, коллоидного кремнезёма в качестве источника SiO_2 .

В последнее время появились сообщения о получении в алюминатной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ новых термически устойчивых материалов.

Насагawa (1999 г.) исследовал текстуру и кристаллическую структуру глинозёма с позиций улучшения термической устойчивости волокон кремнезёма, поверхность которых модифицирована глинозёмом [196]. Кремнезёмное волокно, покрытое слоями глинозёма, получали при использовании раствора нитрата алюминия в 1,3 бутандиоле. Однородность распределения слоя аморфного

глинозёма на кремнезёмном волокне достигалась с помощью пропитки последнего в указанном растворе соли алюминия. При выдерживании кремнезёмного волокна, модифицированного глинозёмом, в деионизированной воде при температуре 100 °С наблюдалось «загрубление» текстуры глинозёма, проявляющееся в формировании более крупных частиц глинозёма в форме волокон размером 6 нм в диаметре и длиной 100–150 нм. При этом отмечалось изменение фазового состава глинозёма от аморфного состояния до бёмита. В процессе последующей термообработки материала при температуре 500 °С бёмит переходил в гамма-глинозём.

Установлено, что для «выдержанных» при температуре 100 °С образцов текстура глинозёма на кремнезёмистом волокне характеризовалась термической устойчивостью вплоть до 1200 °С. Для образцов, синтезированных при температуре 1200 °С с выдержкой в течение 5 и 30 часов, значения удельной поверхности в пересчёте на глинозём составили соответственно 84 и 80 м²/г.

Установлено, что поверхность глинозёма покрывалась кремнезёмом, сдерживающим поверхностную диффузию глинозёма, противодействуя его спеканию и образованию α -фазы оксида алюминия. Авторы приходят к заключению, что при совместном действии модифицирующих факторов: «грубой» текстуры глинозёма и структуры кремнезёма на глинозёме термическая стабильность кремнезёмного волокна должна существенно улучшаться.

Klein и Maier сообщили (1999 г.) о получении термически устойчивых материалов на основе смешанных Al–Zr оксидов в широкой области составов [211]. Выполненные ими исследования посвящены изучению круга вопросов, касающихся влиянию условий температурной обработки на такие физико-химические характеристики материала как пористость, степень кристалличности и микроструктура смешанных оксидов.

В работе было показано влияние пропитки и защиты поверхности смешанных оксидов при создании поверхностных покрытий методом нанесения аэролака на их температурную устойчивость. Были изготовлены высокопористые материалы на основе смеси оксидов Al/Zr в аморфном состоянии, стабилизированных 5% оксида Si, структуры которых устойчивы до 1400 °С (без фазового расслоения и нанокристаллических образований).

Авторы считают, что данное научное направление, базирующееся на исследованиях в области получения смешанных оксидов в аморфном состоянии, является наиболее перспективным в плане новых достижений в развитии высокоэффективных технологий высокотемпературных термостабильных пористых материалов.

4. Направления улучшения термической устойчивости носителя применительно к наноструктурным керамическим мембранам

За последние два десятилетия в промышленных процессах жидкофазного разделения и фильтрации нашли широкое применение наноструктурные мембраны на основе оксида алюминия, диоксида титана и диоксида циркония, изготавливаемые золь-гель методом [212].

Предполагалось также их потенциальное использование в высокотемпературных каталитических реакциях и разделении газов [213, 214]. В данном случае мембрана используется как носитель, на который наносится газоразделяющий слой (например, плотный оксид или металлический тонкий слой, ультрапористый слой кремнезёма) или каталитический слой. Наноструктурные керамические мембраны могут также непосредственно использоваться при фильтрации горячего газа [215]. Для потенциального высокотемпературного использования керамических мембран в жёстких условиях работы всё большее значение приобретают такие их характеристики, как термическая и гидротермическая устойчивость.

Термическая устойчивость мембраны отражает её способность выдерживать длительные тепловые нагрузки в условиях агрессивных сред.

Повышенная термоустойчивость мембраны при определённой температуре подразумевает неизменность фазового состава, механической прочности и, что наиболее важно, поровой структуры в процессе её эксплуатации при рабочей температуре за период времени её практического использования.

Продолжительность работоспособности керамической мембраны определяется характеристиками её термоустойчивости.

Наноструктурные керамические мембраны на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются среди прочих наиболее изученными. Ещё в 1980-х годах Burggraaf с коллегами [212] систематически исследовал процесс получения носителей и наносимых плёнок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом золь-геля. Подробные сведения, касающиеся характеристик частиц бёмита, пористости, процесса нанесения покрытия методом погружения и свойства мембран приведены в нескольких публикациях Burggraaf и его соавторов [216–218]. В дальнейшем были опубликованы результаты большинства исследований по золь-гель методу и свойствам полученных мембран на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выполненных группами Burggraaf, Cot и Anderson, а также другими группами [3, 16, 219–221].

В результате проведённых исследований значительно улучшилось понимание процесса синтеза и характеристик газопроницаемости глинозёмных мембран.

Появились также отдельные сообщения о получении методом золь-геля мембран на основе диоксидов титана и циркония с размером поры 3–5 нм [7, 17, 219, 222]. Однако, в сравнении с данными, полученными для мембран на основе глинозёма и диоксида титана, информация относительно получения мембран из диоксида циркония золь-гель методом крайне ограничена [223].

Высокотемпературные свойства пористых керамических мембран вызывают повышенный интерес из-за возможности их применений в высокотемпературных процессах.

Ранее Burggraaf с коллегами [212, 216] определили размер пор верхних слоёв некоторых керамических мембран после их теплообработки в воздушной атмосфере при различных температурах. Согласно их сообщениям, размер пор в верхнем слое γ -глинозёма заметно увеличивается после термообработки в области температур 900–1000 °С. Аналогичные данные для мембран γ -глинозёма, диоксида титана и диоксида циркония были приведены группой Cot в публикациях [7, 221, 224].

При изучении характеристик термической устойчивости глинозёмной мембраны и способа её получения Van Veen с соавторами [225] исследовали поро-структуру γ -глинозёма как функцию температуры обжига в области относительно низких температур (425–600 °С). После теплообработки в указанной температурной области продолжительностью в течение 800 часов среднее увеличение размера пор мембраны составило менее 1 нм.

Позднее, в 1993 г., в группе Lin [226] были выполнены всесторонние сравнительные исследования по термической и гидротермической устойчивости наноструктурных мембран на основе оксида алюминия, диоксида циркония и диоксида титана. Ими определили, что за время обжига, продолжительностью 30 часов, в указанных мембранах имели место фазовые превращения в следующих температурных областях: 900–1000 °С для глинозёмной мембраны ($\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃), 600–900 °С для мембраны из диоксида циркония (тетрагональная модификация \rightarrow моноклинная), 450–700 °С для мембраны из диоксида титана (анатаз \rightarrow рутил). В результате полиморфных превращений в мембранах отмечалось заметное изменение пороструктуры, как полагают авторы, из-за образования крупных кристаллов новой фазы. Размеры пор в мембранах из оксидов алюминия, циркония и титана после завершения фазовой конверсии резко возросли, соответственно в 15, 3 и 2 раза. Более того, новые фазы отличались от исходных объёмом и кристаллическими структурами.

Поэтому фазовые трансформации в материалах мембран могли сопровождаться появлением микротрещин. При температурах, ниже области фазового превращения, поро-структура изменялась в меньшей степени.

Спекание, протекающее по механизму поверхностной диффузии, главным образом изменяет структуру пор [226]. Процесс спекания мембран по данному механизму приводит к уменьшению площади поверхности и увеличению размера пор. Для керамических мембран, исследованных в данной работе, скорость изменения поро-структуры в процессе спекания характеризовалась следующей последовательностью: диоксид циркония \rightarrow диоксид титана \rightarrow оксид алюминия.

По результатам изучения процесса спекания и фазообразования авторы [226] пришли к заключению, что мембрана на основе оксида алюминия характеризуется лучшей термической устойчивостью, а наименее стабильной является мембрана из диоксида титана.

Установлено также, что присутствие в атмосфере паров воды, что часто встречается в условиях высокотемпературной промышленной эксплуатации керамических мембран, способствует ускорению процесса деградации их поро-структуры. Последнее имеет отношение ко всем вариантам исследуемых мембран (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂). Авторы [226] поясняют, что присутствие в атмосфере паров воды оказывает стимулирующее действие на процесс спекания, повышая скорости

поверхностной диффузии и фазового превращения, способствуя ускорению процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Увеличение размера пор в мембранах после теплообработки в атмосфере пар–воздух составляет 50–300% от среднего размера поры для той же самой мембраны, но обожжённой в атмосфере сухого воздуха.

Несмотря на то что керамические мембраны в сравнении с полимерными обладают лучшей термоустойчивостью, проведённые исследования свидетельствуют о том, что при повышенных температурах поро-структура в указанных трёх керамических мембранах в результате происходящих процессов спекания и фазовых трансформаций подвергается деградации. Поэтому их практическое применение при повышенных температурах среди прочих характеристик будет определяться термической и гидротермической устойчивостью.

С целью улучшения термической и гидротермической устойчивости мембран на основе оксида алюминия, диоксида циркония и диоксида титана, получаемых методом золь-геля, Lin с коллегами [15] предложили усовершенствовать технологию нанесения защитного покрытия на поверхность зерна мембраны [11, 12]. Ими была разработана технология изготовления изделий – мембран с более высокой температурой использования и более продолжительным временем эксплуатации.

Способ нанесения слоя на поверхность зерна методом золь-геля в перспективе может применяться не только для улучшения термической стабильности керамических мембран, но также и для химического модифицирования поверхности другими улучшенными материалами.

Как отмечают авторы [15, 226], спекание и превращение фаз из метастабильного в стабильное состояние в керамических мембранах на основе оксидов алюминия, диоксида циркония и диоксида титана при повышенных температурах с позиций термодинамики являются процессами самопроизвольными. Показано, что спекание кристаллических мембран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тетрагонального ZrO_2 и анатаза TiO_2 определяется механизмом поверхностной диффузии [226]. В этом случае скорость спекания пропорциональна поверхностной энергии составляющих кристаллов [226, 227].

Покрывая поверхность зерна оксида металла (первый оксид) оксидом с более низкой скоростью спекания (второй оксид), поверхностная энергия частиц уменьшается, понижая таким образом скорость спекания материала.

Установлено также [226], что фазовое превращение в трёх исследуемых мембранах осуществляется через механизм зародышеобразования (на поверхности зерна или на границе) и кристаллического роста. Скорость фазового превращения пропорциональна количеству зародышеобразующих центров на поверхности зерна (границе) и энергии активации зародышеобразования [43, 228].

Можно получить эффект улучшения термической устойчивости керамических мембран, действуя в направлении уменьшения поверхностной энергии и количества зародышеобразующих центров или повышения энергий активации процессов спекания и фазовой трансформации.

Наибольший интерес в исследованиях по катализаторам представляет так называемый покрывающий монослой второго оксида (в качестве катализатора) на поверхности частиц первого оксида (в качестве носителя) [35, 42, 43, 229].

С позиций термодинамики формирование монослоя второго оксида на поверхности частиц первого оксида является равновесным процессом при наличии сильной поверхностной связи (взаимодействия) между частицами первого и второго оксидов, а также при условии, что размер иона металла второго оксида больше размера иона металла первого оксида [230].

В работе [15] термическую и гидротермическую устойчивость мембран на основе оксида алюминия, диоксида титана и диоксида циркония, получаемых методом золь-геля, улучшали с помощью легирования поверхности составляющих мембрану зёрен оксидами лантана и иттрия.

При выборе оксида лантана (для мембран на основе оксида алюминия и диоксида титана) и оксида иттрия (для мембраны на основе диоксида циркония) в качестве второго оксида руководствовались (1) влиянием размерного фактора, а именно: размер La^{3+} больше Al^{3+} и Ti^{4+} , а радиус Y^{3+} , составляющий 1,06 Å, также больше радиуса Zr^{4+} (0,87 Å) [227], а также (2) ранее полученными данными, согласно которым оксид лантана и оксид иттрия являются эффективными стабилизаторами структур переходных форм оксида алюминия и диоксида циркония [43, 227].

Что же касается выбора оксида иттрия в качестве второго оксида для нанесения поверхностного слоя в мембранах диоксида циркония, то руководствовались также соображениями потенциального их применения в качестве основы носителя для твёрдотельных оксидных топливных элементов и плотных кислородных полупроницаемых мембран (кислородных датчиков).

В области катализа для нанесения мономолекулярного слоя на поверхность каталитических носителей обычно используют метод твёрдофазного напыления или метод влажного насыщения (пропитки) [230]. Однако использование указанных методов для изготовления композиционных мембран при контроле уровня легирования поверхности крайне затруднительно.

В работе [15] для легирования трёх керамических мембран на основе Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 вторым оксидом использовали смешанный метод, так называемый раствор-золь, ранее опубликованный Lin с группой соавторов [11, 12]. С помощью этого метода возможно нанесение не только двумерного поверхностного слоя, но, по мнению авторов, и монослоя.

Процесс приготовления пористой керамической мембраны на основе оксида алюминия с нанесённым слоем оксида лантана включает следующие этапы: 1) синтез золя стабильного бёмита; 2) приготовление раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с контролируемым значением pH; 3) смешение раствора нитрата лантана с золем бёмита; 4) перевод золя, легированного оксидом лантана в ксерогель под контролем процесса сушки; 5) кальцинация геля до образования керамической мембраны.

С помощью гидролиза tri-sec-butoxide алюминия с последующим сгущением продукта был приготовлен золь 1 М бёмита. Чтобы избежать появления трещин в процессе сушки использовали связующие добавки (DCCA) в виде растворов PVA (поливиниловый спирт) и НРС (гидрокси пропил целлюлоза). Детальное изложение способа приготовления золь и растворов PVA и НРС приводится в работе [226].

Раствор 0,3 М нитрата лантана готовили растворением 5,4 г La_2O_3 в 100 мл 1 М раствора HNO_3 при 50 °С. Значение pH раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ составляло 3.

Мембраны из оксида алюминия без добавки второго оксида (нелегированные плёнки) приготовлены из золя бёмита, смешанного с PVA. Для приготовления мембран, легированных оксидом лантана, использовали тот же золь бёмита, что и для синтеза нелегированной мембраны. Заданное количество раствора нитрата лантана смешивали с определённым количеством золя бёмита (с добавкой DCCA).

Объёмы зелей, раствора DCCA, раствора нитрата добавки, используемых в процессе приготовления мембран, приведены в табл. 4.1. Там же приводится атомное соотношение металла оксида добавки к металлу оксида мембраны. Для того, чтобы легированный золь был достаточно устойчивым (с незначительным изменением размера частиц бёмита при добавлении нитрата лантана), значение pH смешанного раствор-золя сохраняли на постоянном уровне. Изоэлектрическая точка золя бёмита относится к области pH 5–6. Значение pH для золя бёмита в данной работе составляло 2,5. Значение pH для золя с нитратом лантана было примерно на том же уровне, что и для нелегированного золя. Мембраны оксида алюминия толщиной 20 мкм и диаметром 80 мм (легированные и нелегированные лантаном) изготавливали с помощью высушивания заданного количества золя в сушильном шкафу при 40 °С и относительной влажности 40–50%.

Высушенные ксерогели кальцинировали при температуре 450 °С в течение 3-х часов при контроле скорости нагрева и охлаждения [226]. Добавку PVA использовали как в легированных, так и в нелегированных плёнках.

Таблица 4.1. Объёмы (мл) зелей оксидов, DCCA и растворов нитратов, используемых для приготовления мембран [15]

Мембрана	Золь оксида	PVA	HPC	Нитрат*)	Атомное отношение**)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	13	0	2	0,03
TiO ₂	16	20	38	1	0,07
ZrO ₂	14	6	0	1	0,02

* La(NO₃)₃ для мембран на основе оксида алюминия и диоксида титана; Y(NO₃)₃ для мембраны на основе диоксида циркония.

** La/Al для мембраны на основе оксида алюминия, La/Ti для мембраны на основе диоксида титана, Y/Zr для мембраны на основе диоксида циркония.

Данные эксперименты были основаны на следующем понимании золь-гель процесса. Исходные нелегированные золи содержат суспензированные агрегаты, состоящие из множества первичных частиц. Смешение раствора соли с золем переводит соль в среду, окружающую агрегаты. В процессе старения и/или этапа сушки ионы соли адсорбируются на поверхности первичных частиц. При термообработке при 450 °С в течение 3-х часов молекулы нитрата лантана разлагаются до оксида лантана.

При изготовлении нелегированных мембран из оксида алюминия 20 мл золя бёмита смешивали с 13 мл раствора PVA (30 г/л). Легированные мембраны на основе оксида алюминия были приготовлены из смеси золя с раствором PVA, соединённого с 1–2 мл раствора нитрата лантана. Для изучения термической и гидротермической устойчивости образцы керамических мембран, легированных и нелегированных, нагревали в одних и тех же условиях. Теплообработку образцов проводили в печи по заданной программе при изменении конечной температуры обжига от 500 до 1000 °С в воздушной атмосфере или в атмосфере

пар/воздух (при молярном отношении 1:1). Продолжительность теплообработок в основном составляла 30 часов. Детальное описание условий термообработки в атмосфере пар/воздух приводится в публикации [226].

При отклонении технологических параметров от оптимальных условий процесса в керамических мембранах после термообработок появлялись крупные трещины. Установлено, что легирование оксидом лантана приводит к небольшому уменьшению объёма пор, при этом средний размер поры увеличивается (табл. 4.2), а распределение пор по размерам расширяется (рис. 4.1).

Таблица 4.2. Характеристики текстуры керамических мембран, нелегированных и легированных вторым оксидом [15]

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		TiO_2		ZrO_2	
	Без добавки	С добавкой La	Без добавки	С добавкой La	Без добавки	С добавкой Y
D, нм	3,0	3,1	6,8	5,8	3,5	3,1
$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	339	290	138	159	66,7	66,1
V_p , мл/г	0,30	0,28	0,37	0,32	0,13	0,11

Известно, что поро-структура керамических мембран (оцениваемая методом адсорбции азота) определяется морфологическими особенностями (формой и размерами) первичных частиц предшественника, условиями сушки и кальцинации, которые в данных экспериментах были идентичны для легированных и нелегированных мембран. Незначительные изменения характеристик поро-структуры глинозёмных мембран на основе легированного и нелегированного оксида алюминия после введения раствора соли практически идентичны изменениям размера и формы первичных частиц в золе бёмита. Введение ионов La^{3+} и изменение концентрации NO_3^- в золях бёмита приводит к небольшому перераспределению заряда вокруг частиц золя, воздействуя на их форму и размер.

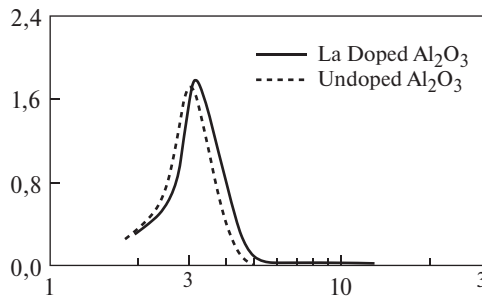


Рис. 4.1. Распределение размеров пор в мембранах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после термообработки при 450 °С продолжительностью в течение 3 час.

Но с позиций практического применения структурные различия между легированными и нелегированными мембранами являются незначительными.

Результаты сравнительных исследований показывают, что метод легирования, используемый в настоящей работе, оказывает незначительное влияние не только на устойчивость золя, но и на поро-структуру мембран.

Рентгеноструктурные исследования образцов керамических мембран на основе оксида алюминия, нелегированных и легированных лантаном, показывают в обоих случаях идентичность фазовых составов после термообработки при 450 °С (рис. 3.2.4, а), а после обжига при температуре 1100 °С – полный переход в корунд для нелегированного варианта (рис. 3.2.4, б). В легированных образцах, как отмечалось ранее (в гл. 3.2, рис. 3.2.4) при данной температуре процесса α -форма оксида алюминия не обнаружена. Другие кристаллические фазы, в том числе и кристаллы La_2O_3 , в исследуемых материалах не выявлены (рис. 3.2.4). Следовательно, подтверждается предположение о том, что добавка оксида лантана находится в материале в форме двумерного слоя (или, что более вероятно, в форме монослоя) на поверхности зёрен носителя [230] или внедряется в кристаллическую решётку оксида алюминия. Для объяснения некоторых экспериментальных тонкостей эффектов легирования носителя авторы [15] обратились к модели двумерного слоя, часто используемой в литературе по катализаторам.

С увеличением температуры обжига удельная поверхность мембраны оксида алюминия с добавкой оксида лантана уменьшается как показано на рис. 4.2.

Присутствие пара в атмосфере обжига способствует уменьшению площади поверхности. Средний размер пор увеличивается с повышением температуры обжига (рис. 4.3).

В работе [15] также были проведены исследования процессов спекания (при температуре, ниже начальной температуры α -перехода) и фазообразования (при температуре, выше начальной температуры α -перехода) в температурных областях, соответствующих резкому уменьшению площади поверхности и изменению поро-структуры.

Ранее Chang с соавторами [226] установили, что спекание мембран на основе нелегированного оксида алюминия определяется механизмом поверхностной диффузии, согласно которому снижение площади поверхности можно описать уравнением [231]:

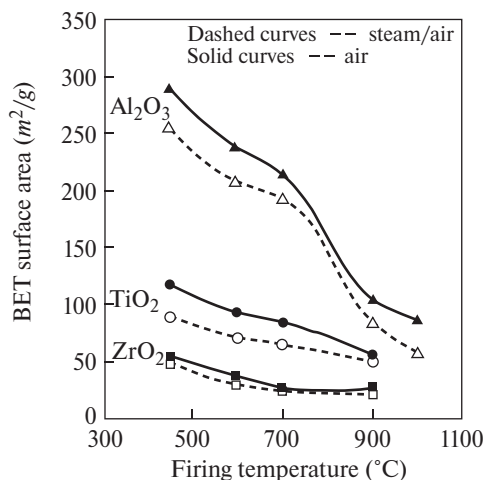


Рис. 4.2. Изменение удельной поверхности керамических мембран на основе Al_2O_3 , и TiO_2 с добавками La_2O_3 ; и ZrO_2 , легированного Y_2O_3

$$\Delta S/S = K[\gamma t \exp(-E/RT)/T]^{1/3,5}, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности, γ – удельная поверхностная энергия, E – энергия активации поверхностной диффузии, T и t – температура и продолжительность теплообработки, K – const.

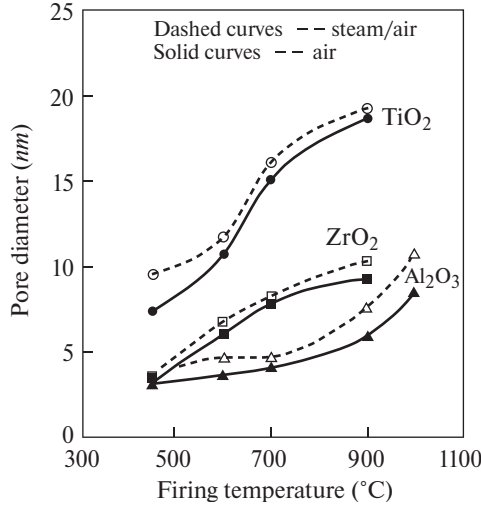


Рис. 4.3. Влияние температуры и атмосферы обжига на значение среднего размера пор в керамических мембранах, легированных добавками La₂O₃, и Y₂O₃ (продолжительность термообработки в течение 30 час.)

Данное уравнение фактически показывает, что уменьшение площади поверхности ΔS прямо пропорционально исходной площади поверхности.

Усиливающее воздействие пара на снижение удельной поверхности является результатом увеличения поверхностной энергии или уменьшения энергии активации процесса спекания. Для керамических мембран из кристаллических материалов уменьшение площади поверхности в процессе спекания сопровождается увеличением размера поры (рис. 4.4), вследствие переноса вещества от выпуклой (или плоской) поверхности зерна в область более вогнутых перешейков.

Особенности спекания мембран из нелегированных оксидов алюминия, циркония и титана подробно рассматриваются в работе [226].

Хорошо известно, что спекание должно приводить к уменьшению объёма пор.

Но, по данным работы [226], в большинстве случаев с повышением температуры обжига объём пор возрастал, а после достижения максимального значения – уменьшался. Авторы объясняют аномальное поведение спекаемого материала присутствием в его составе высокомолекулярных добавок (DCCA), таких как PVA или HPC. Они полагают, что при сгорании высокомолекулярных соединений образуются микроструктурные неоднородности, которые имеют прямое отношение к изначальному увеличению объёма пор (11, 12, 226). Для мембран без высокомолекулярных добавок (DCCA) объём пор с повышением температуры обжига уменьшался [226].

Поскольку для наноструктурных керамических мембран α -превращение осуществляется посредством процессов зародышеобразования на поверхности зерен

Теоретические и экспериментальные основы получения активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью

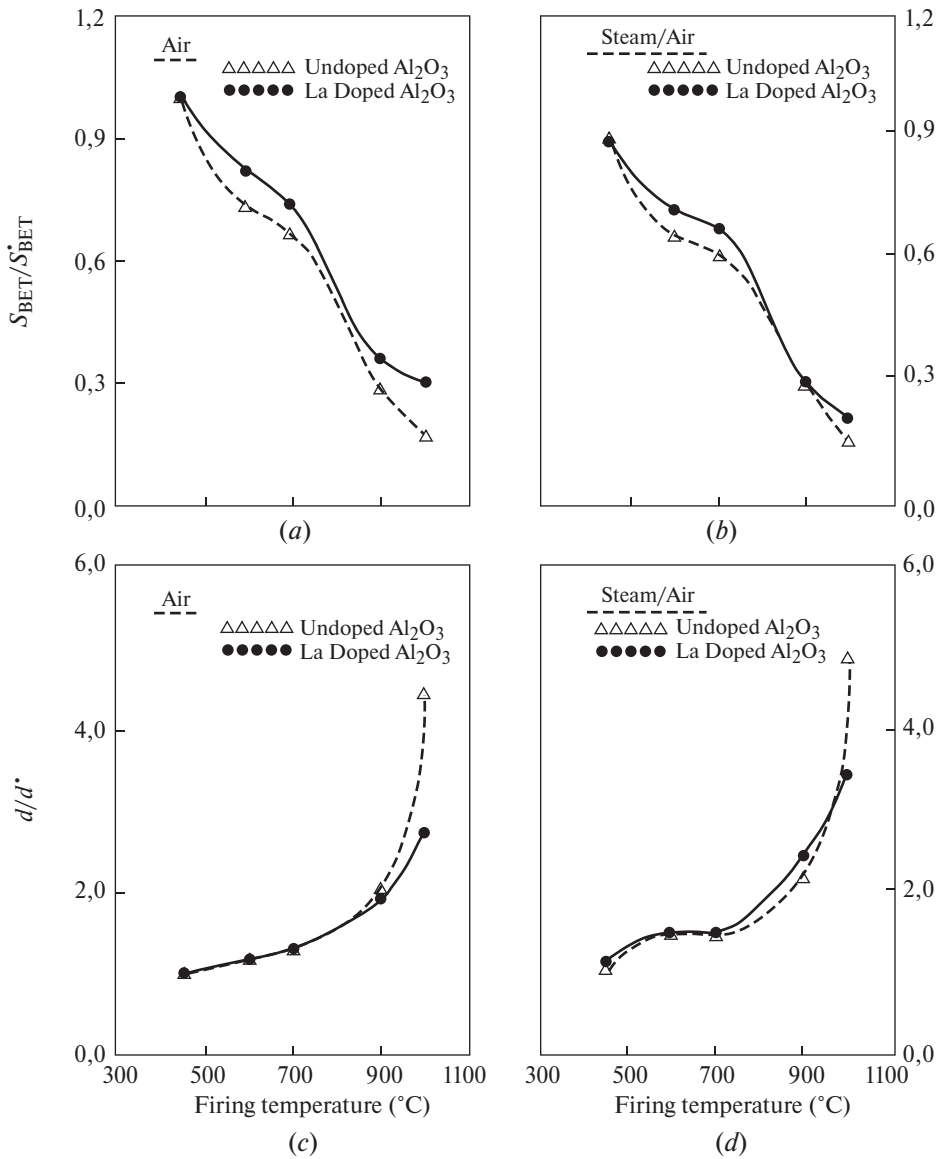


Рис. 4.4. Влияние условий проведения теплообработки на характеристики поро-структуры мембран на основе Al₂O₃, легированных La₂O₃ (S^*_{BET} и d^* удельная поверхность и средний размер пор из табл. 2 [151])

(границе) и кристаллического роста [226], образование крупных зёрен новой фазы будет сопровождаться дальнейшим уменьшением площади поверхности и увеличением размера пор.

Изменение поро-структуры керамических мембран на основе оксида алюминия, легированного лантаном, авторы [15] объясняют главным образом механизмом поверхностной диффузии (для процесса спекания) и механизмом роста кристаллов (для фазового превращения). Влияние условий теплообработок на

характер изменения поро-структуры керамических мембран носит аналогичный характер как для нелегированного носителя, так и для легированного оксидом лантана.

Тем не менее, в дальнейшем авторы отмечают значительное улучшение стабильности поро-структуры и других характеристик керамических мембран с добавкой оксида лантана. Добавка оксида лантана, в частности, повышает начальную температуру превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по крайней мере на 200 °С (от 900 до 1100 °С).

Поскольку фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ в области исследуемых температур является термодинамически самопроизвольным (превращение из метастабильного в стабильное состояние) [44, 232–235], состояние устойчивого равновесия, которое бы управлялось кинетическими факторами, отсутствует. Энергия активации, необходимая для изменения структуры решётки, компенсируется за счёт повышения температуры образца. С другой стороны, для стимулирования фазового превращения необходимо присутствие зародышеобразующих центров.

Поэтому температура, при которой формируется из метастабильной новая устойчивая фаза, будет определяться характером различий структур кристаллических решёток между обеими фазами, природой зародышеобразующих центров, а также свойствами поверхности зерна. Следует отметить, что скорость образования новой фазы в объёме зависит от скорости зародышеобразования и кристаллического роста, которые, в свою очередь, определяются местоположением центров зародышеобразования и энергией активации роста кристаллов [236].

На основе механизма поверхностного зародышеобразования (согласно которому зародышеобразующими центрами являются дефекты на поверхности зерна или границе зёрен) можно провести корреляцию объёмной фракции новой фазы “х” до температуры T и времени t с помощью уравнения Avrami [236, 237]:

$$X = 1 - \exp [-(k t)^n], \quad (2)$$

где

$$k = k_0 \exp (-E/RT), \quad (3)$$

где E – энергия активации зародышеобразования, R – газовая const; k_0 и n – константы ($n = 1$ для механизма поверхностного зародышеобразования) [236].

При объединении уравнений получаем выражение:

$$\ln [\ln (1-x)] = \ln (k_0 t) - E/RT. \quad (4)$$

Энергию активации зародышеобразования можно оценить из данных, полученных для объёмной фракции, на основе графиков Avrami при условии, что влияние этапов нагревания и охлаждения будет незначительным.

Повышение температуры и уменьшение скорости фазового превращения авторы [15] связывают с предположением об образовании покрытия из оксида добавки на поверхности зёрен оксида алюминия. Присутствие двумерного слоя на поверхности частиц носителя уменьшает количество зародышеобразующих центров (линейные и точечные дефекты) и способствует повышению энергии активации превращения, а следовательно, и уменьшению общей скорости фазовой трансформации.

В той же работе [15] было установлено, что в мембранах нелегированного диоксида циркония в области фазового превращения (600–900 °С) размеры пор существенно возрастают. Для мембран на основе диоксида циркония, легирован-

ного оксидом иттрия, такого резкого увеличения размера поры не наблюдалось, а температура фазового превращения в сравнении с предыдущим вариантом поднималась примерно на 300 °С. Подобный эффект стабилизации размера поры отмечался также и в мембранах на основе оксида алюминия, но при более высокой температуре 1100–1200 °С [11, 12].

Добавка второго оксида улучшает также и гидротермальную устойчивость керамических мембран. Для нелегированных мембран присутствие паров воды в атмосфере тепловой обработки стимулирует процесс спекания и фазового превращения. Наблюдаемый эффект является следствием повышения поверхностной энергии частиц за счёт увеличения концентрации дефектов или формирования на поверхности зерен более подвижных гидроксильных групп [226].

Предполагается, что дополнительный двумерный оксидный слой, выполняющий также защитные функции, способен затормаживать некоторые механизмы, усиливающие спекание и скорость фазового превращения, и таким образом улучшать гидротермальную устойчивость керамических наноструктурных мембран.

Следует отметить, что нельзя полностью предотвратить структурные изменения в мембранах при повышенных температурах с помощью введения второго оксида. Но опубликованные данные свидетельствуют о том, что нанесение второго оксида на поверхность зёрен носителя несомненно даёт положительный эффект.

Характер изменения поро-сруктуры или фазового состава в процессе спекания или фазового превращения описывается экспоненциальной зависимостью от температуры, но линейной от продолжительности процесса, как следует из уравнений (1) и (4), представленных в следующем виде:

$$\text{для спекания } [\Delta S/S]^{3,5} \approx k t \exp(-E/RT), \quad (5)$$

$$\text{для фазового превращения } \ln(1-x) = -k t \exp(-E/RT), \text{ где } k - \text{const.} \quad (6)$$

Разработанный метод [15] раствора-золя применительно к технологии керамических мембран для нанесения поверхностного слоя второго оксида на частицы носителя (первого оксида) является универсальным и может с успехом использоваться для модифицирования химии поверхности и других свойств керамических материалов, получаемых по золь-гель технологии.

Многими исследовательскими группами теоретически и экспериментально была показана принципиальная возможность и положительный эффект при разделении смеси газов с помощью разделительных проницаемых мембран [238–240]. Предлагалось также с помощью данного метода удалять отработанные газы с теплоэлектростанций. Для использования тепловой энергии выхлопного газа с последующим сжижением CO₂ разделительный процесс необходимо проводить при повышенной температуре (300–600 °С). В данных условиях способны работать микропористые керамические мембраны на основе оксида алюминия. Однако эффективность их работы в качестве разделительных проницаемых мембран будет определяться наличием и стабильностью определённого размера пор и характером их распределения. Разделительный процесс включает несколько этапов, в том числе адсорбцию проникающего вида газа на стенках поры материала мембраны с последующим его переносом за счёт поверхностной диффузии, создаваемой парциальным давлением. Однако для реализации полезного эффекта необходимо

обеспечение химического взаимодействия уже при рабочих температурах мембраны. В большинстве исследований по данной тематике полученный эффект демонстрировался при комнатной температуре.

Поэтому решение проблемы термостабилизации проницаемых керамических мембран продолжает оставаться актуальным и привлекает внимание многих исследовательских коллективов.

Исследования группы Björkert (1999 г.) были направлены на изучение термической устойчивости, микроструктуры и фазового состава композитных мембран на основе оксида алюминия и диоксида титана в качестве второй фазы, модифицированных оксидом лантана [23]. Предполагалось также, что добавка оксида лантана способна ускорять химическое взаимодействие между материалом мембраны и CO_2 .

В качестве исходных компонентов при изготовлении легированного оксидом лантана композиционного материала на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ использовали сек-бутоксид алюминия, изопропоксид титана (ГУ) и нитрат лантана. Все исходные предшественники являлись стандартизированными промышленными химикатами.

Были изготовлены и отдельно гидролизованы два золя – титан-алкоксид и алюминий-алкоксид. Золь сек-бутоксида алюминия, согласно технологии Yoldas [241], получали в два этапа: гидролиз с последующей пептизацией при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$. Молярное отношение воды к алкоксиду и молярное отношение HCl к алкоксиду составляло соответственно 100 и 0. Нитрат лантана добавляли на этапе гидролиза бёмита в таком количестве, чтобы отношение добавляемых ионов лантана к сумме ионов Al^{3+} и Ti^{4+} [$r = n_{\text{La}}/(n_{\text{Al}} + n_{\text{Ti}})$] составляло 0; 0,05; 0,1 и 0,15.

Для получения золя изо-пропоксида титана (ГУ) использовали один этап – гидролиз при 80°C , при этом молярное отношение воды к алкоксиду и HNO_3 к алкоксиду составляло соответственно 300 и 0,5. Количество ионов металла в золе Ti-алкокса доводили изопропанолом до концентрации $1,6 \times 10^{-1}$ моль \cdot 1^{-1} .

Полученные золи смешивали друг с другом до получения в конечном материале после пиролиза следующие концентрации: 95, 90 и 85 мол.% Al_2O_3 (остальное TiO_2), а полная концентрация иона металла была доведена во всех золях до уровня 4×10^{-1} моль \cdot 1^{-1} разбавлением водой. При высушивании золь до сухого состояния при температуре 50°C в воздушной атмосфере получали ксерогель.

Затем ксерогели нагревали до температур 275, 325, 600, 800, 900, 1000, 1100, 1200 $^\circ\text{C}$ в воздушной среде со скоростью нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при конечной температуре в течение 3 часов.

Для изучения процесса фазообразования и исследований микроструктуры композиционных материалов использовали рентгеноструктурный анализ порошков, электронную микроскопию в проходящем режиме (ТЕМ) и методы ядерного магнитного резонанса (MAS – NMR). Для получения информации о характере кристаллизации и температурам фазового превращения порошков ксерогелей выполняли термоанализ, включая дифференциально-термический анализ (DTA) и термогравиметрический анализ (TGA).

Установлено, что при легировании двухфазной мембраны оксидом лантана температура превращения низкотемпературных фаз (γ -глинозёма и анатаза) повышается не менее, чем на 200°C (рис. 4.5, а, б). Основной вклад

в улучшение термостабильности вносит образование на поверхности частиц глинозёма фазы LaAlO_3 . При повышенных уровнях легирования ($r = 0,10$ и $r = 0,15$) алюминат лантана в исследуемых композициях образуется при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ или в области более низких температур для случаев с более высоким содержанием La_2O_3 .

Однако для состава 85 мол.% Al_2O_3 на рентгенограммах исследуемых образцов наблюдали сдвиг дифракционных линий, относящихся к LaAlO_3 , в область меньших углов, соответствующий увеличению межплоскостного расстояния d . В связи с указанным фактом авторы сделали предположение о возможности образования твёрдого раствора $\text{LaAlO}_3\text{--LaTiO}_3$, поскольку титанат лантана характеризуется близкой структурой типа перовскита, относящейся к пространственной группе Pm-3m и имеет те же позиции, что и в LaAlO_3 , но с большим параметром решётки ($3,92\text{ \AA}$ в сравнении с $3,79\text{ \AA}$).

При низких уровнях легирования ($r = 0,05$) в составах с 85% мол. Al_2O_3 отмечалось образование соединения $\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$ (рис. 4.5, с).

Дополнительным фактором улучшения термостабильности, по мнению авторов, являлось образование твёрдого раствора между La_2O_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, о чём свидетельствует уширение дифракционных линий на рентгенограммах кальцинированных порошков. Интересно отметить, что аналогичный эффект уширения дифракционных линий, относящихся к псевдо-бёмиту, отмечался и на рентгенограммах исходных ксерогелей в присутствии легирующей добавки. При повышении концентрации La_2O_3 в исходной композиции на рентгенограммах высушенных образцов ксерогеля отмечалось соответствующее уширение дифракционных максимумов бёмита. Выявленные особенности в поведении легированных композиций носителя авторы связывали с возможным уменьшением размеров частиц ксерогеля в присутствии легирующей добавки, либо с разупорядочением структуры бёмита вследствие внедрения в кристаллическую решётку крупных катионов лантана.

Показано, что добавка La_2O_3 задерживает перестройку катионной подрешётки в γ -глинозёме, препятствуя образованию других фаз оксида алюминия.

Начальная температура α -превращения определяется содержанием в образце La_2O_3 , перемещаясь в область более высоких температур по мере повышения концентрации добавки (рис. 4.5).

Авторы [23] отмечают, что присутствие в материале мембраны фазы TiO_2 оказывает каталитическое действие на $\gamma \rightarrow \alpha$ переход. Они полагают, что присутствие диоксида титана обеспечивает подходящие позиции для зарождения α -фазы, что на практике понижает температуру α -превращения оксида алюминия (без добавок оксида лантана) на $150\text{ }^\circ\text{C}$. Указанный факт приобретает особое значение в связи с тем, что α -превращение в оксиде алюминия протекает по механизму зародышеобразования и роста кристаллов, что приводит к загроблению структуры и как наблюдалось в проходящем электронном микроскопе исчезновению наноразмерных пор. На рисунках 4.6 и 4.7 представлены графики зависимости размеров кристаллов основных фаз γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, анатаза и рутила, рассчитанных по данным рентгеноструктурного анализа, от температуры термообработки и концентрации модификатора La_2O_3 [23].

Авторы провели также исследования изменений удельной поверхности и размера пор в композиционных мембранах в зависимости от содержания в них



Рис. 4.5. Фрагменты дифрактограмм образцов состава 85% Al_2O_3 : (a) $\gamma = 0$, (b) $\gamma = 0,15$, (c) $\gamma = 0,05$ и (d) 95 мол. % Al_2O_3 $\gamma = 0,05$ при различных температурах процесса: 1) γ - Al_2O_3 ; 2) α - Al_2O_3 ; 3) $\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$; 4) твёрдый раствор $\text{LaAlO}_3/\text{LaTiO}_3$; 5) анатаз; 6) рутил

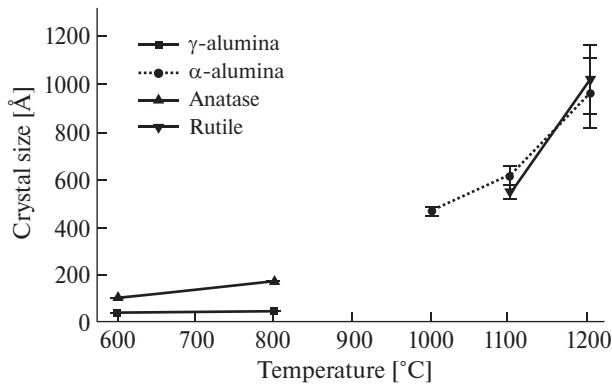


Рис. 4.6. Зависимость размеров кристаллов основных фаз γ - Al_2O_3 ; анатаза и рутила от температуры термообработки [23]

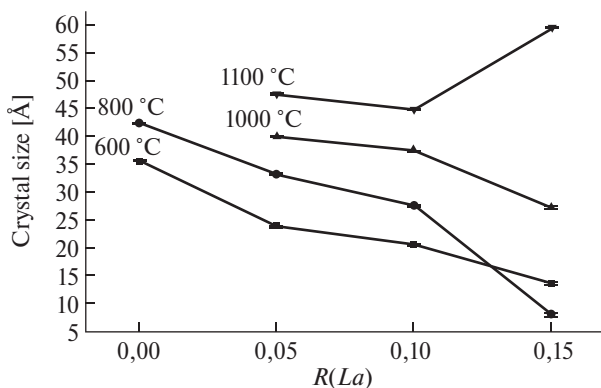


Рис. 4.7. Зависимость размеров кристаллов основных фаз γ и α - Al_2O_3 , анатаза и рутила от содержания модификатора La_2O_3 [23]

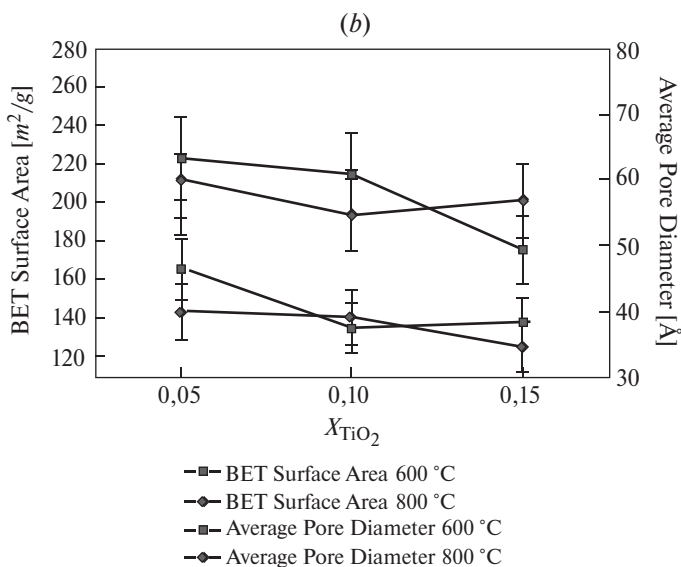


Рис. 4.8. Изменение удельной поверхности и размера пор в композиционных мембранах в зависимости от содержания в них La_2O_3 и TiO_2 после термообработки образцов при температурах 600 и 800 °C

La_2O_3 и TiO_2 после термообработки образцов при температурах 600 и 800 °C (рис. 4.8).

Полученные результаты показывают, что удельная поверхность образцов постепенно уменьшается с увеличением количества добавок примерно в линейной зависимости. В равной мере это относится и к уменьшению площади поверхности с увеличением температуры процесса.

После термообработки при 600 °C размер поры мало зависит от содержания добавки La_2O_3 в образцах и примерно составляет 42 Å [23]. Однако для образцов, прокалённых при 800 °C, просматривается зависимость увеличения размера пор с повышением концентрации La_2O_3 . В материале без добавок средний размер пор составляет 60 Å, а для состава с $r = 0,15$ размер поры увеличивается до 86 Å.

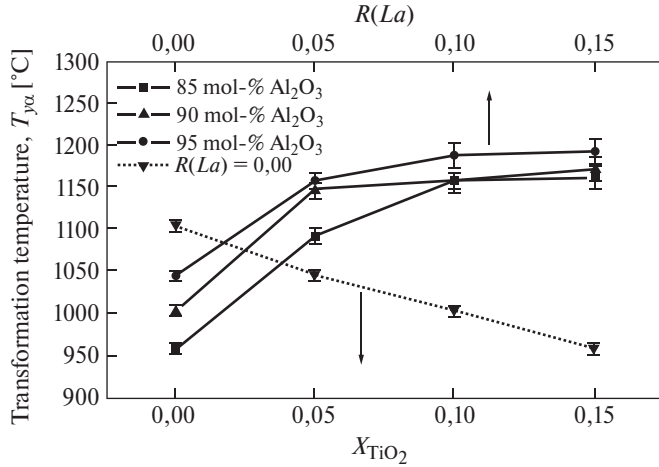


Рис. 4.9. Изменение начальной температуры фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ в зависимости от концентрации TiO и уровня легирования LaO, по данным [23]

Для обеих температур (600 и 800 °C) уменьшение объёма пор между составами с $r = 0$ и $r = 0,15$ составляет 29%.

По данным ВЕТ-определений, повышение в материале содержания фазы TiO_2 сопровождается незначительным уменьшением площади поверхности и размера пор. С повышением температуры термообработки мембраны удельная поверхность заметно уменьшается, а размер пор возрастает.

Определение фазового состава с помощью электронной микроскопии в проходящем режиме согласуется с данными рентгенофазового анализа. Текстура мембран, прокалённых при температуре 600 °C, характеризуется наличием высокой пористости. По данным рентгеноспектрального анализа в материале композиционной мембраны идентифицируются две фазы на основе оксида алюминия и диоксида титана, так называемые гамма-глинозём и анатаз, состоящие из мельчайших кристаллитов размерами, соответственно ~ 100 и ~ 35 Å. Размеры пор характеризуются однородным распределением и согласно измеренным значениям изменяются в интервале 50–55 Å. Средний размер кристаллов для нелегированного материала состава 95% мол. Al_2O_3 равен 61 Å. Указанный размер хорошо согласуется с данными, рассчитанными с помощью рентгеноструктурного метода для среднего размера кристаллов двух основных фаз. При более высоких уровнях легирования ($r = 0,10$ и $r = 0,15$) отмечалось присутствие небольших количеств (на уровне нескольких %) фазы $LaAlO_3$, содержание которой повышалось после термообработки образцов при 800 °C, но оставалось в пределах 5–10%. Также после проведения термообработки в данных условиях отмечалось увеличение размера пор до 55–60 Å.

Авторы [23] подчёркивают, что образование фазы $LaAlO_3$ сопровождалось закрублением микроструктуры, которое характеризовалось уменьшением общего объёма пор и увеличением их размеров. Установлено, что при температуре процесса 1000 °C в материале без добавок или для состава $r = 0,05$ начинается образование фазы $\alpha-Al_2O_3$. α -Превращение сопровождалось значительным

укрупнением структуры и снижением пористости, при этом средний размер кристаллов составлял 935 Å, что хорошо согласовывалось с рентгеновскими данными. На рисунке 4.9 приведены графики изменения начальной температуры фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным [23] в зависимости от концентрации TiO_2 и уровня легирования La_2O_3 .

Проведённые исследования показали, что в присутствии второй фазы диоксида титана эффект структурной стабилизации отсутствует. Напротив, фаза TiO_2 оказывает негативное действие, способствуя фазовой трансформации полиморфных форм Al_2O_3 и понижая температуру α -превращения на 150 °С.

5. Заключение

Ультрадисперсные высокопористые оксидные материалы находят широкое применение в области разделения и катализа. Во многих промышленных каталитических процессах требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую поверхность с устойчивостью при повышенных температурах, особенно в присутствии паров воды.

Носителем, удовлетворяющим этим требованиям в наибольшей степени, является гамма-глинозём ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и другие переходные формы оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью. Благодаря малому размеру частиц, высокой площади поверхности и каталитической активности, переходные формы оксида алюминия и, особенно γ -глинозём, называемыми также активными формами, находят широкое применение в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов или каталитических носителей, защитных покрытий и абразивов.

К настоящему времени накоплен достаточно большой объём теоретических и экспериментальных исследований в области изучения процессов получения, спекания и условий стабилизации микроструктуры и текстуры активных полиморфных форм оксида алюминия.

Одна из основных трудностей использования пористых наноструктурных материалов на основе гамма-глинозёма – в их внутренней противоречивой тенденции уменьшения поверхности и пористости. Несмотря на то что зависимость удельной поверхности глинозёма от температуры была выявлена ещё в 1940–1960-е годы, до сих пор мало что известно о кинетике процесса спекания, сопровождающегося потерями поверхности.

Другая причина снижения удельной поверхности глинозёма при нагревании имеет отношение к процессу трансформации метастабильных форм оксида алюминия в единственную термодинамически устойчивую форму оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Указанное превращение осуществляется путём перестройки кислородной анионной подрешётки из кубической в гексагональную плотно упакованную, что приводит к полной рекристаллизации с изменением площади поверхности. Существует мнение, что процессы фазовой трансформации являются основной причиной уменьшения поверхности оксидов алюминия при повышенных температурах.

На процессы спекания и фазовых превращений можно оказать влияние, например, с помощью введения добавок. Такие элементы, как лантан, церий, барий, цирконий, торий, известные как ингибиторы процесса спекания, противодействуют снижению поверхности гамма-глинозёма и других активных форм оксида алюминия, повышая их термическую устойчивость. Среди известных добавок оксидов металлов, сдерживающих процесс спекания активных форм оксида алюминия с высокой поверхностью, лучшим признан оксид лантана.

Эффективность некоторых ингибиторов процесса спекания гамма-глинозёма оценивается следующей последовательностью: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{BaO} > \text{CeO}_2$.

Среди неметаллов к ингибиторам относят бор, фосфор и кремний, причём последний элемент в зависимости от структуры оксида может либо

противодействовать фазовому превращению и спеканию (например, аморфный кремнезём), либо ускорять эти процессы (например, кварц и кристобалит).

На основании анализа проведённых исследований представляется возможным выделить основные факторы, определяющие термостабильность активного глинозёма. Одним из основных факторов является высокая поверхность оксида алюминия с хорошо развитой поровой структурой, определяющей функциональные адсорбционные характеристики носителя.

Другой фактор связан с выбором модифицирующего компонента, избирательно стабилизирующего ту или иную структуру оксида алюминия с учётом механизма стабилизации (объёмная стабилизация с образованием твердых растворов или поверхностная стабилизация с образованием соединений родственных структур на поверхности частиц глинозёма), понижающего энергию активации поверхностной диффузии и повышающего энергию активации фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$. Выбор стабилизирующего компонента определяется функциональным назначением носителя и условиями его эксплуатации.

С точки зрения технологического обеспечения имеет значение способ распределения модификатора в системе носителя и определение оптимального уровня легирования в зависимости от метода введения модифицирующего компонента.

Критериями термостабильности носителя являются степень изменения кристаллической структуры (степень превращения) и характеристик текстуры (поро-структуры и удельной поверхности) оксида алюминия.

За прошедшее десятилетие был достигнут значительный прогресс в понимании полиморфизма Al_2O_3 и механизмов полиморфных фазовых трансформаций в процессе спекания наноразмерных порошков оксида алюминия, в том числе гамма-глинозёма, который при спекании переходит в корунд.

Метастабильные структуры Al_2O_3 поделены на два обширных семейства: кубические гранцентрированные (fcc) и гексагональные (hcp) с плотно упакованными положениями анионов кислорода, и последовательно описаны в установке упорядоченных катионных устройств в промежуточных положениях кислородно-ионной плотно упакованной подрешётки (кубической или гексагональной).

Распределение катионов внутри каждого семейства является определяющим в различии полиморфных форм. Исследованные метастабильные формы Al_2O_3 включают шесть структур, основанных на fcc и четыре на hcp упаковке кислородных анионов.

Комплексные исследования методами электронной микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения позволили определить параметры решётки и реальную симметрию большинства полиморфных структур оксида алюминия.

Формальный анализ изменений симметрии полиморфных форм при фазовых превращениях оксида алюминия позволил с некоторой относительностью интерпретировать комплексную доменную структуру, обычно развивающуюся в метастабильных фазах Al_2O_3 .

Несмотря на достигнутый прогресс, остаются неразрешёнными некоторые фундаментальные вопросы. В частности, нельзя получить информацию о координатах заселённых атомных позиций во всех метастабильных структурах оксида алюминия, отличных от $\theta-Al_2O_3$. Остаются неизвестными конкретные условия образования одной или другой полиморфной формы.

Модели кристаллических решёток поверхностей раздела между полиморфными формами оксидов алюминия могут привести дополнительную информацию о механизмах структурных перестроек.

Другая проблема касается процесса превращения метастабильной формы в стабильную структуру корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Необходим эксперимент, позволяющий прямое наблюдение за стадией зародышеобразования корунда. Анализ фронта нарастающего превращения $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при использовании подложек сапфира с эпитаксиальным слоем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может стать отправной точкой к некоторому пониманию этого процесса.

Эффект улучшения термической устойчивости метастабильной формы оксида алюминия можно получить, действуя в направлении уменьшения поверхностной энергии и количества зародышеобразующих центров или в направлении повышения энергии активации процессов спекания и фазовой трансформации.

Наибольший интерес в исследованиях по катализаторам представляет, так называемый покрывающий монослой второго оксида (в качестве катализатора) на поверхности частиц первого оксида (в качестве носителя).

С позиций термодинамики формирование монослоя второго оксида на поверхности частиц первого оксида является равновесным процессом при наличии сильной поверхностной связи между частицами первого и второго оксидов, а также при условии, что размер иона металла второго оксида больше размера иона металла первого оксида.

Для выхлопных катализаторов с благородными металлами присутствие лантана в качестве модифицирующего компонента в системе носителя способствует лучшему распределению благородного металла и его термосопротивлению процессу спекания.

Свойства редкоземельных элементов стабилизировать структуры переходных форм оксидов алюминия хорошо известны и используются для улучшения термической устойчивости глинозёмных носителей. Наиболее широкое распространение получили церий и лантан. Несмотря на то что эти системы довольно хорошо изучены, точная природа взаимодействий между редкоземельными элементами и метастабильными модификациями оксида алюминия недостаточно понятна.

Подавляющее большинство исследователей являются сторонниками концепции термостабилизации структур переходных форм оксида алюминия при повышенных температурах под воздействием образующихся поверхностных оксидов типа перовскита LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). При этом отрицается возможность стабилизации структуры за счёт образования твёрдого раствора в системе $\text{Ln-Al}_2\text{O}_3$, в связи с сомнением в том, что крупные ионы $\text{O}_h \text{Ln}^{3+}$ могут занимать кислородные O_h вакансии или промежуточные положения Al^{3+} в fcc кислородной подрешётке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В основе предлагаемой концепции лежит структурное подобие обоих соединений (Al_2O_3 и LnAlO_3) и подразумевается возможность кристаллографической адаптации поверхностных плоскостей решёток в области интерфейса.

В более поздних работах было показано, что оксид лантана присутствует на поверхности частиц глинозёма в форме двумерного слоя или монослоя, либо внедряется в структуру решётки оксида алюминия. В связи с тем, что идентифицировать точное химическое состояние лантана при пониженных концентрациях в наночастицах глинозёма не представляется возможным, для объяснения положи-

тельного эффекта при легировании оксида носителя обычно используется модель двумерного слоя. Согласно механизму стабилизации, присутствие двумерного слоя оксида модифицирующего компонента на поверхности зерна глинозёма уменьшает количество зародышеобразующих центров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (дефектов и вакансий), а также повышает энергию активации фазового перехода, что приводит к снижению общей скорости фазового превращения. Эффект понижения поверхностной энергии частиц глинозёма за счёт поверхностного слоя оксида лантана при повышенных температурах затормаживает процесс поверхностной диффузии и в результате приводит к уменьшению скорости спекания материала.

Образование поверхностного защитного слоя должно удовлетворять условию эпитаксиального срастания с гранями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его термической устойчивости в широком интервале температур. В данном случае ими могли бы быть фазы со шпинельной структурой, например благородная шпинель MgAl_2O_4 или сверхструктуры шпинели типа LiAl_5O_8 , LiFe_5O_8 и др. Однако к настоящему времени данное положение не нашло практического подтверждения.

Среди щелочноземельных элементов Ва с большим ионным радиусом (1,29 Å) является наиболее эффективным ингибитором фазовых превращений переходных форм оксида алюминия и способен сохранять высокую площадь поверхности глинозёма при температурах, превышающих 1000 °С.

Механизм действия ВаО связывают с образованием гексагонального слоистого алюмината $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

Существует мнение, что в некоторых щелочноземельных оксидно-глинозёмных системах алюминаты, кристаллизующиеся в структурах слоистых алюминатов, обладают высокой удельной поверхностью. Некоторые алюминаты редкоземельных металлов слоистых структур после прокаливания при высоких температурах также проявляют высокие площади поверхности. Среди ряда слоистых алюминатов с большими двух и трёхвалентными катионами соединение состава $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наиболее высокой площадью поверхности.

Эффективное стабилизирующее действие на γ -модификацию оксида алюминия оказывает создание на его поверхности слоя муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{11}$).

Последнее соединение обладает хорошими термомеханическими свойствами: высокой прочностью и устойчивостью к ползучести при высоких температурах, термостойкостью и низким термическим сопротивлением, что делает его одним из перспективных высокотемпературных материалов.

Нанесение кремнеоксидного слоя определённой толщины на поверхности исходных частиц оксида алюминия методом молекулярного наслаивания с последующей термообработкой системы является одним из передовых способов создания термостабильных высокопористых материалов. Создание такого слоя на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ препятствует деградации поровой структуры носителя.

Перспективность данного направления подтверждается дальнейшим расширением исследований в области высокоэффективных технологий высокотемпературных термостабильных материалов.

Сообщения, появившиеся за последнее время относительно создания новых термостабильных пористых материалов, таких как кремнезёмисто-глинозёмные волокнистые материалы, устойчивые вплоть до 1200 °С, а также высокопористые материалы на основе смешанных оксидов Al/Zr в аморфном состоянии, стабилизированных оксидом кремния, структуры которых устойчивы до 1400 °С

без фазового расслоения и нанокристаллических образований, подтверждают перспективность данного научного направления в плане новых достижений в развитии эффективных технологий высокотемпературных термостабильных пористых материалов.

Список литературы

1. Xu Q. and Anderson M. A. J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 2093.
2. Komarneni S. J. Mater Chem., 2 (1992) 1219.
3. Okabo T., Watanabe M., Kusakabe K. and Morooka S. J. Mater Sci., 25 (1990) 4822.
4. Leenaars A. F. M., Keizer K. and Burggraaf A. J. J. Mater Sci., 19 (1984) 1077.
5. K.-Kumar N. P., Keizer K., Burggraaf A. J., Okubo T. and Nagamoto H. J. Mater Chem., 3 (1993) 923.
6. Zaspalis V. T., Van Praag W., Keizer K., Doesburg J. R. H., Burggraaf A. J. and Ross J. R. H. Applied Catalysis, 71 (1991) 363.
7. Larbot A., Fabre J. P., Guizard C. and Cot L. J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989 a) 257.
8. Asaeda M. and Du L. D. J. Chem Eng. Japan, 19 (1986) 72.
9. Brinker C. J., Ward T. L., Sehgal R., Raman N. K., Hietala S. L., Smith D. M., Hua D.-W. and Headley T. J. Membrane J., Sci., 77 (1993) 165.
10. Asaeda M., Du L. D. and Fuji M. J. Chem Eng. Japan., 19 (1986) 84.
11. Lin Y. S., de Vries K.J., and Burggraaf A. J. J. Mater Sci., 26 (1991) 715.
12. Lin Y. S. and Burggraaf A. J. J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 219.
13. Cho J.-K., Han K., Lee K.-H. J. Membr. Sci., 104 (1995) 219.
14. Larbot A., Alami-Younssi S., Persin M., Sarrazin J., Cot L. J. Membr. Sci., 97 (1994) 167.
15. Lin Y. S., Chang C.-H. and Gopalan R. Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 860.
16. Uhlhorn R. J., Keizer K., Burggraaf A. J. J. Membr. Sci., 46 (1989 b) 225.
17. Gieselmann M. J., Anderson M. A., Moosemiller M. D. and Hill C. G. Jr. Separ. Sci. Techn. 23 (12, 13) (1988) 1695.
18. Gandia L. M., Vicente M. A., Gil A. Appl. Catal., A: General, 196 (2000) 281.
19. Erhan Aksoylu A., Inci Isli A., Ilksen Z. Önsan. Appl. Catal., A: General, 183 (1999) 357.
20. Lourdes Meriño I., Aristóbuto Centeno, Sonia Giraldo A. Appl. Catal., A: General, 197 (2000) 61.
21. Nair J., Nair P., Van Ommen J. G., Ross J. R. H. and Burggraaf A. J. J. Am. Ceram. Soc., 81 (10) (1998) 2709.
22. de Resende N.S., Eon J.-G. and Schmal M. Catalysis J. 183 (1999) 6.
23. Björkert U. S., Mayappan R., Holland D. and Lewis M. H. Europ J. Ceram. Soc., 19 (1999) 1847.
24. Höhle B. Jül. Report № 1433, KFA Jülich GmbH (1977).
25. Williams A., Butler G. A. and Hammonds J. J. Catal 24 (1972) 352.
26. K.-Kumar N. P., Tranto J., Nair B. N., Kumar J., Høj J. W. and Engell J. E. Mat. Res. Bull., 29 (5) (1994) 551.
27. Brey W. S. and Krieger K. A. J. Amer. Chem. Soc. (1949) 3637.
28. Maciver D. S., Tobin H. H. and Barth R. T. J. Catal 2 (1963) 485.
29. Vinnikova T. S., Dzisko V. A., Kefeli L. M. and Plyasova L. M. Kinet. Catal., 9 (1968) 1098.
30. Kuklina V. N., Plyasova L. M., Kefeli M. L. and Levitskii E. A. Kinet. Catal., 12 (1971) 963.
31. Gagarina V. A., Kuklina V. N., Khomyakova L. G., Ione K. G., Ryzhak I. A. and Levitskii E. A. Kinet. Catal., 13 (1972) 149.
32. Katsobashvili Y. G., Kurkova N. S., Safonova V. F. and Bukhtenko O. V. J. Appl. Chem. Of USSR, 47 (1947) 2468.

Теоретические и экспериментальные основы получения активных форм оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью

33. *German R. M. and Munir Z. A. J. Amer. Ceram. Soc.*, 59 (1976) 379.
34. *Schaper H. and van Reijen L.L. Proc. 5 th Int. Round Table Conference on Sintering, Portoroz (1981).*
35. *Bettman M., Chase R. E., Otto K. and Weber W. N. "Dispersion Studies on the System $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Catal 117 (1989) 447.*
36. *Shaper H., Doesburg E. B. M. and Van Reijen. L.L. Appl. Catal. 7 (1983) 211.*
37. *Schaper H., Doesburg E. B. M., De Kort P. H. M. and Van Reijen L.L. Solid State Ionics, 16 (1985) 261.*
38. *Vereshagin V. I., Zelenskii V. Yu., Khabas T. A. and Kolova N. N. J. Appl. Chem. USSR, 55 (1982) 1792.*
39. *Matsuda S., Kato A., Mitsumoto M. and Yamashita H. in Proceedings of 8 th International Congress on Catalysis, Berlin (1984) (Verlag Chemie. Weinheim) p. 879.*
40. *Ropp R. C. and Carrol B. J. Amer. Ceram. Soc., 63 (1980) 416.*
41. *Schaper H., Amez D. J., Doesburg E. B. M. and Van Reijen L.L. Appl. Catal., 9 (1984) 129.*
42. *Tijburg I. I. M., Gens J. W. and Zandbergen H. W. J. Mater Sci., 26 (1991) 6479.*
43. *Schaper H. PhD Thesis, University of Technology Delft, The Netherlands (1984).*
44. *Wefers K. and Misra C. "Oxides and Hydroxides of Aluminum", Alcoa Technical Paper № 19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA, 1987.*
45. *Levin I. and Brandon D. "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences", J. Am. Ceram. Soc., 81 (8) (1998) 1995.*
46. *Wilson S. J. "Phase Transformations and Development of Microstructure in Boehmite-Derived Transition Aluminas", Proc. Br. Ceram. Soc., 28 (1979) 281.*
47. *Lippens C. L. and De Boer J. H. "Study of Phase Transformations during Calcination of Aluminum Hydroxids by Selected Area Electron Diffraction", Acta Crystallogr., 17 (1964) 1312.*
48. *Megan H. D. Crystal Structures: A Working Approach. Saunders, Philadelphia, London, Toronto, 1973.*
49. *Zigan F., Joswig W. and Burger N. "Die Wasserstoffpositionen in Bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ", Kristallogr Z. 148 (1978) 255.*
50. *Corbato C. E., Tettenhorst R. T. and Christoph G. G. "Structure Refinement of Deuterated Boehmite". "Clays Clay Miner., 33 [1] (1985) 71.*
51. *Yamaguchi G., Yanagick H. and Ono S. "Neww Alumina Hydrate, "Tohdite" ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)", Bull. Chem. Soc. Jpn., 37 (1964) 1555.*
52. *Yamaguchi G. and Okumiya M. "Refinement of the Structure of Tohdite $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", Bull. Chem. Soc. Jpn., 42 (1969) 2247.*
53. *Young L. Anodic Alumina Films. New York: Academic Press, 1961.*
54. *El-Mashri S. M., Jones R. G. and Forty A. J. "An Electron-Yield EXAFS Study of Anodic Oxide and Hydrated Oxide Films on Pure Aluminum", Philos. Mag. A, 48 (1983) 665.*
55. *Bourdillon A. J., El-Mashri S. M. and Forty A. J. "Application of TEM Extended Electron Energy Loss Fine Structure to the Study of Aluminum Oxide Films", Philos. Mag. A, 49 [3] (1984) 341.*
56. *Hahn T. (Ed.). International Tables of Crystallography, Vol. Kluwer A., London, U.K. 1995.*
57. *Hornstra J. "Dislocations, Stacking Faults, and Twins in the Spinel Structure", J. Phys. Chem. Solids, 15 (1960) 311.*
58. *Khachatryan A. G. and Pokrovsky B. I. "Concentration Wave Approach in Structural and Thermodynamic Characterization of Ceramic Crystals", Prog. Mater. Sci., 29 (1985) 1.*
59. *Shirasuka K., Yamagida H. and Yamaguchi G. "The Preparation of η -Alumina and Its Structure", Yogyo Kyokai-Shi, 84 [12] (1976) 610.*
60. *John C. S., Alma V. C. M. and Hays G. R. "Characterization of Transition Alumina by Solid-State Magic Angle Spinning Aluminum NMR", Appl. Catal., 6 (1983) 341.*

61. Ernst F., Pirouz P. and Heuer A. H. "HRTEM Study of a Cu-Al₂O₃ Interface", *Philos. Mag. A*, 63 [2] (1991) 259.
62. Zhou R. S. and Snyder R. L. "Structures and Transformation Mechanisms of the h, g, and Transition Aluminas", *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 47 (1991) 617.
63. Blonski S. and Garofalini S. H. "Molecular Dynamics Simulations of α -Alumina and γ -Alumina Surfaces", *Surf. Sci.*, 295 (1993) 263.
64. Yamaguchi G. and Yanagida H. "Thermal Effects on the Lattices of h and g Aluminum Oxide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 37 (1964) 1229.
65. Jayaram V. and Levi C. G. "The Structure of δ -Alumina Evolved from the Melt and the $\gamma \rightarrow \delta$ Transformation", *Acta Metall.*, 37 [2] (1989) 569.
66. Dragoo A. L. and Diamond J. J. "Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300° to 1200 °C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 568.
67. Morrisey K. J., Czanderna K. K., Merrill R. P. and Carter C. B. "Transition Alumina Structures Studied Using HREM", *Ultramicroscopy*, 18 (1985) 379.
68. Levin I., Bendersky L. A., Brandon D. G. and Rühle M. "Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina", *Acta Metall. Mater.*, 45 [9] (1997) 3659.
69. Levin I. and Brandon D. G. "A New Alumina Polymorph with Monoclinic Symmetry" *Philos. Mag. Lett.*, 77 [2] (1998) 117.
70. Doychak J., Smialek J. L. and Mitchell T. E. "Transient Oxidation of Single-Crystal Nickel-Aluminum (β -NiAl)", *Metall. Trans.*, A.20 (1989) 499.
71. Prüssner K., Bruley J., Salzberger U., Zweggart H., Schumaun E. and Rühle M. "SEM and TEM Observations on the Development of the Oxide Scale on Y-Implanted Single Crystalline β -NiAl under Low Oxygen Partial Pressure", p. 435 in *Microscopy of Oxidation-2*, Proceedings of 2nd International Conference. Edited by Newcomb S. and Bennett M. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993.
72. Yang J., Schumann E., Levin I. and Rühle M. "Transient Oxidation of NiAl", *Acta Mater.*, 46 [6] (1998) 2195.
73. Rooksby H. P. and Rooymans C. J. M. "The Formation and Structure of Delta Alumina", *Clay Miner. Bull.*, 4 (1961) 234.
74. Dager A., Fageot D. and Lortholary P. "Transformations de Phase Dans Al₂O₃ et (Al₂O₃) n-MgO Projetes au Chlumeau a Plasma. Phases I., Metastables Dans l'Alumine Pure", p.p. 157–63 in *Science of Ceramics*, Vol. Edited by Carlsson R. and Karlsson S. Swedish Ceramic Society, 1981.
75. Dager A., Fargeot D. and Laval J. P. "Metastable Phases of Alumina", *Mater. Res. Symp. Proc.*, 21 (1984) 207.
76. Bonevich J. E. and Marks L. D. "The Sintering Behavior of Ultrafine Alumina Particles", *J. Mater. Res.*, 7 [6] (1992) 1489.
77. Repelin Y. and Husson E. "Etudes Structurales d'Aluminides de Transition. I-Aluminides Gamma et Delta", *Mater. Res. Bull.*, 25 (1990) 611.
78. Levin I., Gemming T. and Brandon D. G. "Some Metastable Phases and Transient Stages of Transformation in Alumina", *Phys. Status Solidi, A*, 166 [1] (1998) 197.
79. Kohn J. A., Katz G. and Broder J. D. "Characterization of β -Ga₂O₃ and its Alumina Isomorph, θ -Al₂O₃", *Am. Mineral.*, 42 (1957) 398.
80. Geller S. "Crystal Structure of β -Ga₂O₃", *J. Chem Phys.*, 33 (1960) 676.
81. Yamaguchi G., Yasui I. and Chiu W.-C. "A New Method of Preparing θ -Alumina and the Interpretation of Its X-ray Powder Diffraction Pattern and Electron Diffraction Pattern", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 2487.
82. Landau L. D. and Lifshitz E. M. *Statistical Physics*. Pergamon Press, Oxford, U, K., 1970.
83. Bendersky L. A., Boettinger W. J., Burton B. P., Bianconiello F. S. and Shoemaker C. B. "The Formation of Ordered w-Retated Phases in Alloys of Composition Titanium, Aluminum, Niobium (Ti₄Al₃Nb)", *Acta Metall.*, 38[6] (1990) 931.

84. *Bendersky L. A., Boytburd A. and Boettinger W. J.* "Phase Transformations in the (Ti, Al)₃Nb Section of the Ti-Al-Nb System-Microstructural I., Predictions Based on a Subgroup Relation Between Phases" *Acta Metall.*, 42 [7] (1994) 2323.
85. *Ansell S., Kriss S., Hnan Weber J. K. R., Felten J., Nordine P. C., Beno M. A., Price D. L. and M.-Saboungue L.* "Structure of Liquid Aluminum Oxide", *Phys. Rev. Lett.*, 78 [3] (1997) 464.
86. *Stumpf H. C., Russel A. S., Newsome J. W. and Tucker C. M.*, *Ind. Eng. Chem.*, 42 (1950) 1398.
87. *Brindley G.W. and Choe J. O.* "The Reaction Series, Gibbsite→c→alumina→k-Alumina→Corundum. I.", *Am. Mineral.*, 46 (1961) 771.
88. *Okumija M., Yamada G. and Ono S.* "The Formation of k- and k' -Al₂O₃ from the Dehydration of Tohdite 5Al₂O₃·H₂O", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 418.
89. *Liu P. and Skogsmo J.* "Space-Group Determination and Structure Model for k-Al₂O₃ by Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)", *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 47 (1991) 425.
90. *Kronberg M. L.* "Plastic Deformation of Single Crystals of Sapphire-Basal Slip and Twinning", *Acta Metall.*, 5 (1957) 507.
91. *Bild-Sørensen J. B., Lawlor B. F., Geipel T., Pirouz P., Heuer A. H. and Lagerlöf K. P. D.* "On Basal Slip and Basal Twinning in Sapphire (α-Al₂O₃) – Basal I. Slip Revisited", *Acta Metall. Mater.*, 44 [5] (1996) 2145.
92. *Цвицунов А. Н., Хотин В. Г., Кузнецов С. Е., Пузырёва Т. Б., Светов Б. С., Власов А. С.* "Детонационный синтез взрывом новой модификации оксида алюминия из гиббсита". *Стекло и керамика*, № 12, (1998) 16.
93. *Ковба Л. М.* Рентгенография в неорганической химии: Учебн. пособие. М.: Изд. МГУ, 1991, 256 с.
94. *Waseda Y., Sugiyama K. and Toguri J. M.* "Direct Determination of the Local Structure in Molten Alumina by High-Temperature X-ray Diffraction", *Naturforsch. Z. A: Phys.*, 50 [8] (1995) 770.
95. *Bourdillon A. J., El-Mashri S. M., and Forty A. J.* "Application of TEM Extended Electron Energy Loss Fine Structure to the Study of Aluminum Oxide Films", *Philos. Mag. A*, 49 [3] (1984) 341.
96. *Fredriksson E. and Carlsson J. O.* "Factors Influencing the k-Al₂O₃→α-Al₂O₃ Transformation during CVD Growth", *Surf. Coat. Technol.*, 56 [2] (1993) 165.
97. *Lidulf N., Halvarsson M., Norden H. and Vurinen S.* "Microstructural Investigation on the k-Al₂O₃→α-Al₂O₃ Transformation in Multilayer Coatings of Chemically Vapor Deposited k-Al₂O₃", *Thin Solid Films*, 253 [1–2] (1994) 311.
98. *Vuorinen S. and Skogsmo J.* "Characterization of Aluminum Oxide α-Al₂O₃, k-Al₂O₃, and a→k Multioxide Coatings on Cemented Carbides", *Thin Solid Films*, 193–194 (1990) 536.
99. *Chou T. C. and Nieh T. G.* "Nucleation and Concurrent Anomalous Grain Growth of α-Al₂O₃ during γ→α Phase Transformation" *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 2270.
100. *Levin I. and Brandon D.* "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8] (1998) 1995.
101. *Kachi S., Momiyama K. and Shimizu S.* "An Electron Diffraction Study and a Theory of the Transformation from γ-Fe₂O₃ to α-Fe₂O₃", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18 [1] (1963) 106.
102. *Ishitobi Y., Shimada M. and Koizumi M.* "Sintering of Dense Alumina by Direct Transformation from Eta to Alpha Al₂O₃ under High Pressure": pp. 113–32 in *Proceedings of Round Table Meeting on Special Ceramic Electronics and Electrical Engineering (1979)*.
103. *Dynys F. W. and Halloran J. W.* "Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [9] (1982) 442.
104. *Badkar P. A., Biley J. E. and Barker H. A.* "Sintering Behaviour of Boehmite Gel", pp. 311–22 in *Sintering and Phenomena, Materials Science Research, Vol. 6. Plenum, New York, 1973.*

105. *Ishitobi Y., Shimada M. and Koizumi M.* “Reactive Pressure Sintering of Alumina”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59 [12] (1980) 1208.
106. *Gonzalez E. J., Hockey B. and Piermarini G. J.* “High Pressure and Sintering of Nano-Size γ -Al₂O₃ Powder”, *Mater. Manuf. Processes*, 11 [6] (1996) 951.
107. *Kumagai M. and Messing G. L.* “Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [9] (1985) 500.
108. *C.J.-Seiner P., Hasselman D. P. H. and Spriggs R. M.* “Kinetics of the Gamma-to-Alpha Alumina Phase Transformation” *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [8] (1971) 412.
109. *Vereshagin V. J., Zelinskii Yu V., Khabas T. A. and Kolova N. N.* “Kinetics and Mechanism of Transformations of Low-Temperature Forms of Alumina in α -Aluminum Oxide in the Presence of Additives”, *Zh. Prikl. Khim.*, 55 (1982) 1946.
110. *Sirota N. N. and Shokhina G. N.* “Kinetics of Polymorphous Transformations of Anodic Alumina”, *Krist. Tech.*, 9 [8] (1974) 913.
111. *Wynnyckyj J. R. and Morris C. G.* “A Shear-Type Allotropic Transformation in Alumina”, *Metall. Trans. B.*, 16B (1985) 345.
112. *Simpson T. W., Wen Q., Tu N. and Clarke D. R.* “Kinetics of the Amorphous \rightarrow Gamma \rightarrow Alpha Alumina Transformations in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [1] (1998) 61.
113. *Yu N., Simpson T. W., McIntyre P. C., Nastasi M. and Mitchell I. V.* “Doping Effects on the Kinetics of Solid-Phase Epitaxial Growth of Amorphous Alumina Thin Films on Sapphire”, *Appl. Phys. Lett.*, 67 [7] (1995) 924.
114. *Будников П. П., Балкевич В. Л., Бережной А. С., Булавин И. А., Куколев Г. В., Полубояринов Д. Н., Попильский П. Я.* Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Изд-во литературы по строительству, 1972, 552 с.
115. *Wilson M., Exner M., Huang Y.-M. and Finnis M.* “Transferable Model for the Atomistic Simulation of Al₂O₃”, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 54 [22] (1996) 15683.
116. *Borosy A. P., Silvi B., Allavena M. and Nortier P.* “Structure and Bonding of Bulk and Surface θ -Alumina from Periodic Hartree-Fock Calculations”, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 12189.
117. *Mo S.-D., Xu Y.-N. and Ching W. Y.* “Electronic and Structural Properties of Bulk γ -Al₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [5] (1997) 1193.
118. *De Boer J. H. and Houben G. M.* “Binding of Water in and on Al₂O₃”, pp. 237–44 in *Proceeding of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Part I* (1952).
119. *Soled S.* “ γ -Alumina Viewed as a Defect Oxyhydroxide”, *J. Catal.* 81 (1983) 252.
120. *Tsuchida T. and Takahashi H.* “X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Hydrated Aluminas and Aluminas”, *J. Mater. Res.*, 9 [11] (1994) 2919.
121. *Burtin P., Brunelle J. P., Pijolat M. and Soustelle M.* “Influence of Surface Area and Additives on the Thermal Stability of Transition Alumina Catalyst Supports. II: Kinetic Model and Interpretation”, *Appl. Catalysis*, 34 (1987) 239.
122. *Bye G. C. and Simpkin G. T.* “Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 [8] (1974) 367.
123. *Moroz E. M., Kirichenko O. A., Ushakov A. V. and Levitskii E. A.* “Phase composition of Aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 28, № 1 (1985) 9.
124. *Phillips B., Hutta J. J., Warsaw I. J.* *Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 581.
125. *Ozawa M., Kato O., Suzuki S.* “Sintering and Phase Evolution of γ -Al₂O₃ with Transition-metals addition at around α -transition Temperature”, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 564.
126. *Goldschmidt V. M.* “Geochemistry” (Oxford University Press, 1954).
127. *Pauling L.* “The nature of the chemical bond”, 3rd Edn (Cornell Univ. Press, New York, 1960).
128. *Burtin P.* Thesis, Ecole National Supérieure des Mines, Saint-Etienne, 1985.
129. *Yamashita H., Kato A., Uno S.* European Patent 0.130.835 (1985).
130. *Gaugin R., Graulier M. and Papee D.* *Adv. Chem. Chem. Ser.* 143 (1975) 147.

131. *Oudet F., Courtine P. and Vejux A.* "Thermal Stabilization of Transition Alumina by Structural Coherence with LnAlO_3 (Ln = La, Pr, Nd)", *J. Catal.* 114 (1988) 112.
132. *Oudet F., Courtine P., Lambert C., Maxant G. and Guerlet J. P.* French Patent 86.04.267 (1986).
133. *Oudet F., Bordes E., Courtine P., Maxant G., Lambert C. and Guerlet J. P.* in "Studies in Surface Science and Catalysis" (*Frennet A. and Crucq A.* Eds.), Vol. 30, p. Elsevier, Amsterdam, 1987.
134. *Shannon R. D.* *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
135. ASTM Files, LaAlO_3 : № 9/72, PrAlO_3 : № 9/71, NdAlO_3 : № 9/73.
136. *Wyckoff R. W.* "Crystal Structures", Vol.2. Interscience, NewYork, 1964.
137. *Ozawa M., Kimur M., Isogai A.* "Thermal stability and characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with lanthanum or cerium", *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 (1990) 709.
138. *Kato A., Yamashita H. and Matsuda S.* in *Successful Design of Catalysts*, ed. *Inui T.*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988).
139. *Kumar K.-N. P.* Internal Report, IM006/93/DTH, Institute of Mineral Industry, Technical University of Denmark.
140. *Kofstad P.* *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New-York (1972) 276.
141. *Hillert M. and Bo Jonsson*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 732.
142. *Toft O., Sørensen*, *Nonstoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 1981.
143. *Комтон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. I. Химия непереходных элементов. М.: Изд. "Мир", 1969.
144. *Okada A. U., Hattori K., Kameshima A., Yasumori Y., Das A. J.* *Amer. Ceram. Soc.*, v. 83, № 5 (2000).
145. *Xue L. A., Chen I.-W.* "Influence of additives on the γ - to a transformation of alumina", *Mater J. Sci. Lett.*, 11 (1992) 443.
146. *Datta R. K., Roy R. J.* *Amer. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 388.
147. *Lejüs A. M.* *Rev. Haut. Temper. Et Reract*, 1 (1964) 53.
148. *Галахов Ф. Я.* *Изв. АН СССР, ОХН*, № 4 (1959) 575.
149. *Barlett H. B. J.* *Amer. Ceram. Soc.*, 15 (1932) 361.
150. *Hatch R. A.* *Amer. Mineralogist*, 28 (1943) 471.
151. *Kordes E.* *Zs. Kristallogr.*, 91, № 1 (1935) 3.
152. *Pijolat M., Dauzat M. and Soustelle.* "Influence of Additives and Water Vapour on the Transformation of Transition Aluminas into Alpha Alumina", "Thermochimica Acta", 122 (1987) 71.
153. *Machida M., Eguchi K. and Arai H.* *Chem. Lett.*, 151 (1986).
154. *Machida M., Eguchi K. and Arai H.* *J. Catal.* 103 (1987) 385.
155. *Machida M., Eguchi K. and Arai H.* "Preparation and characterization of large Surface Area $\text{BaO} \cdot 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 3659.
156. *Stevens A. L. N. and Schrama-de Pauw A. D. M.* *Electrochem J.* 123 (1976) 691.
157. *Kimura S., Bannai E. and Shindo I.* *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 209.
158. *Iyi N., Takekawa S., Bando Y. and Kimura S. J.* *Solid State Chem.*, 47 (1983) 34.
159. *Yamashita H., Kato A., Watanabe N. and Matsuda S.* *Nippon Kagaku Kaishi*, (1986) 1169.
160. *Isli Al., Aksoylu A.E., Onsan Z.I.* "The effect of lanthanum and barium additives on the thermal stabilization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Turkish Journal of Chemistry*, 22 [3] (1998).
161. *Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F.* Phase diagrams for ceramists, in: *Reser M. K.* (Ed.), *The American Ceramic. Society*, Columbus, OH, 1964.
162. *Bloch B., Ravi B. G., Chaim R.* "Stabilization of transition alumina and grain growth inhibition in ultrafine Al_2O_3 -5 wt.% SrO alloy", *Materials Lett.* 42 (2000) 61.
163. *Tsuchida T., Furuichi R., Ishii T. and Itoh K.* *Thermochim. Acta* 64 (1983) 337.

164. *Shelleman R. A. and Messing G. L.* J. Amer. Ceram. Soc. 71 (1988) 317.
165. *Lopasso E. M., Andrade J. J., Gamboa, Astigueta J. M., Pasquevich D. M.* Enhancing effect of Cl₂ atmosphere on transition aluminas transformation, Mater J. Sci. 32 (1997) 3299.
166. *Wakai F., Iga T. and Nagano T.* J. Ceram. Soc. Jpn., 96 (1988) 1206.
167. *Chen I.-W. and Xue L. A.* J. Amer. Ceram. Soc. 73 (1990) 2585.
168. *Smothers W. J. and Reynolds H. J.* J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) 588.
169. *Павлушкин Н. М.* Стекло и керамика, 13 (1956) 19.
170. *Johnson M. F.* J. Catal. 123 (1990) 245.
171. *Inoue M., Otsuf H., Komonomi H., Nakamura T., Inui T.* "Thermal stability of phosphorus-modified alumina prepared by the glycothermal method", J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 787.
172. *Inoue M., Tanino H., Kondo Y. and Inui T.* J. Amer. Ceram. Soc. 72 (1989) 352.
173. *Inoue M., Kominami H. and Inui T.* J. Chem Soc., Dolton Frans. (1991) 3331.
174. *Inoue M. and Kondo Y.* Inorg. Chem. 27 (1988) 215.
175. *Inoue M., Otsu H., Kominami H. and Inui T.* J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 269.
176. *Yaldas B. E. and Partlow D. P.* J. Mater. Sci. 23 (1988) 1895.
177. *Brook R. J.* J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 114.
178. *Church J. S., Cant N. W. and Trimm D. L.* Appl. Catal. A 101 (1993) 105.
179. *Raman S. V.* J. Mater. Sci. 22 (1987) 3161.
180. *Wakao Y. and Hibino T.* Nagoya Kodyo Shikensyo Hokoku 11 (1962) 585.
181. *Idem.* J. Amer. Ceram. Soc. 74 (1991) 1452.
182. *Iler R. K.* "Effect of Silica on Transformations of Fibrillar Colloidal Boehmite and Gamma Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 47 [7] (1964) 339.
183. *Yaldas B. E.* "Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dohfnts on the Surface Area", J. Mater Sci., 11 (1976) 465.
184. *Beguín B., Garbowski E. and Primet M.* "Stabilization of Alumina toward Thermal Sintering by Silicon Addition", J. Catal. 127 (1991) 595.
185. *Horiuchi T., Sugiuama T. and Mori T.* "Factors for Mainenance of a High Surface Area of Silica-coated α -Alumina after Heating > 1573 K", J. Mater. Chem., 3 [8] (1993) 861.
186. *Saito Y., Takei T., Hayashi S., Yasumori A. and Okada K.* "Effects of Amorphous and Crystalline SiO₂ Additives on γ -Al₂O₃ – to – α -Al₂O₃ Phase Transitions", J. Am. Ceram. Soc., 81 [8] (1998) 2197.
187. *Niwa M., Inagaki S. and Murakami Y.* "Alumina: Sites and Mechanism for Benzaldehyde and Ammonia Reaction", J. Phys. Chem., 89 [12] (1985) 2550.
188. *Niwa M., Katada N. and Murakami Y.* "Thin Silica Layer on Alumina: Evidence of the Acidity in the Monolayer", J. Phys Chem., 94 [16] (1990) 6441
189. *Смирнова Ж. Н., Гусаров В. В., Малков А. А., Малыгин А. А., Суворов С. А.* Неорганический синтез и технология неорганических производств. «Стабилизация γ -формы оксида алюминия в системе AlO_{1,5}-SiO₂ с различным уровнем пространственного сопряжения компонентов». Ж. Прикладная химия. 68 [12] (1995) 1950.
190. *Kapuri N., Rai K. N., Upadnyaya G. S.* Processing of Mullite and It's Composites, Ceram. Ind. Int. № 1114 (1995) 12.
191. *Sacks M. D., Lee H.-W.* "A Review of Poudrer Preparation Methods and Densification Procedures for Fabricating High Density Mullite. Mullite and Mullite Matrix Composites", Proc. Int. Comf. Mullite. 1987, Tokyo – Westerville (1990) 167.
192. *Калинина А. М., Филиппова В. Н.* О природе термических превращений каолинита и алюмосиликатных гелей. Силикаты и окислы в химии высоких температур. М., (1963) 81.
193. *Сычев М. М.* Перспективы использования золь-гель методов технологии неорганических материалов. Журнал прикладной химии, 3 (1990) 189.

194. Бокова Н. М., Каврус И. В., Радион Е. В., Поповская Н. Ф. Формирование муллита, получаемого методом совместного осаждения. Стекло и керамика, 6 (1998) 18.
195. Okada K., Otsuka N. Formation Process of Mullite. Mullite and Mullite Matrix Composites. Proc. Int. Conf. Mullite. Tokyo – Westerville, 1990, p. 375.
196. Hasegawa A. “Surface modification of Silica fiber by alumina and its thermal stability”, J. Ceram. Soc. Jap., 107 [2] (1999).
197. Dwivedi R. K., Gowda G. “Phase transition in alumina gels containing lithium oxide”, J. Mater. Science Lett., 5 (1986) 606.
198. Hedvall J. A. and Sjoman P. S. El Z. Chem., 37 (1931) S. 130.
199. Kumar K.-N. P., Keize K., Burggraaf A. J., Okubo T., Nagamoto H. and Morooka S. Nature (London), 358 (1992) 48.
200. Ковтуненко П. В. Влияние γ -нестехиометрии на обращение шпинели. Стекло и керамика, 8 (1997) 12.
201. Резницкий Л. А. Энергетика координационных полиэдров. Итоги науки и техники. ВИНТИ, 6 (1984) 42.
202. Ковтуненко П. В. Особенности дефектообразования в шпинелях при кислородной нестехиометрии. Стекло и керамика. 5 (1997) 9.
203. Ковтуненко П. В. Физическая химия твёрдого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1933, 1352 с.
204. Уэдсли А. Д. Неорганические нестехиометрические соединения. Нестехиометрические соединения. М.: Химия, 1971, 101.
205. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974, 288 с.
206. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968, 184 с.
207. Shannon R. D., Prewitt C. T. Acta Cryst. 25 B (1969) 925.
208. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд. МГУ, 1974, 364 с.
209. Горшков В. С., Савельев В. Г., Фёдоров Н. Ф. Физическая химия силикатов. М.: Выш. шк., 1988, 239 с.
210. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд. стандартов, 1986, 239 с.
211. Klein L., Maier W. F. “Thermal Stability of sol-gel – derived porous AM-Al x Zr mixed oxides”, Chem. Mater., 11 [9] (1999).
212. Burggraaf A. J., Keizer K., Van Hassel V. A. “Nanophase Ceramics, Membranes and Ion Implanted Layers”, Surf. Interf. Ceram. Mater. (1989) 705.
213. Egan B. E. Using Inorganic Membranes to Separate Gases: R & D Status Review; ORNL/TM-11345; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN (1989).
214. Bhava R. Inorganic Membranes, Synthesis, Characterization and Properties; Van Nostrand Reinhold: New York (1991).
215. Alvin M. A., Lippert T. E., Lane J. E. “Assessment of Porous Ceramic Materials for Hot Gas Filtration Applications”, Ceram. Bull. 70 (1991) 1491.
216. Leenaars A. F. M., Burggraaf A. J. J. Colloid. Interface Sci. 27 (1985 a) 105.
217. Leenaars A. F. M., Burggraaf A. J. J. Membr. Sci. 24 (1985 b) 245.
218. Leenaars A. F. M., Burggraaf A. J. J. Membr. Sci. 24 (1985 c) 261.
219. Anderson M. A., Gieselmann M. J., Xu Q. “Titania and Alumina Ceramic Membranes”, Membrane J., Sci. 39 (1988) 243.
220. Cini P., Blaha S., Harold M. P. J. Mater. Sci. 55 (1991) 199.
221. Larbot A., Fabr J. P., Guizard C., Cot L. J. Mater. Sci., 39 (1988) 203.
222. Lijzenga C., Zaspalis V. T., Ransijn C. D., Kumar K. P., Keizer K., Burggraaf A. J. “Nanostructure Characterization of Titania Membranes”, Key Eng. Mater, 61 (1991) 379.
223. Chang C.-H. Thermal and Hydrathermal Stability and Its Improvement of Nanostructured Ceramic Membranes, Thesis M. S., University of Cincinnati (1993).
224. Larbot A., Julbe A., Guizard C., Cot L. “Silica Membranes by the Sol-Gel Process” J. Membr. Sci. 44 (1989 b) 289.

225. Van Veen H. M., Top J. P. M., Terpstra R. A., Engel A. J., Veringa H. J. In Euro-Ceramics, Vol. 3, Engineering Ceramics; de Wit, G., et al. Eds., Elsevier: Amsterdam (1989) 583.
226. Chang C.-H., Gopalan R., Lin Y. S. "Thermal and Hydrothermal Stability of Porous Ceramic Membranes", J. Membr. Sci. (1993) in press.
227. Shi J. L., Lin Z. X., Yen T. S. "Effect of Dopants on the Crystallite Growth of Superfine Zirconia Powder", J. Eur. Ceram. Soc. 8 (1991) 117.
228. Hishita S., Mutoh I., Koumoto K., Yanagida H. "Inhibition Mechanism of the Anatase-Rutile Phase Transformation by Rare Earth Oxide", Ceram. Int. 61 (1983).
229. Lipsch J. G., Schuit G. C. A. "The CoO–MoO₃–Al₂O₃ Catalyst: II The Structure of the Catalyst", J. Catal. 15 (1969) 174.
230. Xie Y.-C., Tang Y.-Q. "Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surface of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis", Adv. Catal. 37 (1990) 1.
231. German R. M. "Simulation of Diffusion Controlled Sphere-sphere Sintering", In Sintering – New Developments; Ristic, M. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam (1977) 18.
232. Wilson S. J. "The Development of Porous Microstructure During the Dehydration of Boehmite", Mineral. Mag. 43 (1979) 301.
233. Vahldiek F. W. "Phase Transition of Titanium Dioxide under Various Pressures", J. Less-Common Met. 11 (1966) 99.
234. Scott M. G. "Phase Relation in the Zirconia–Yttria System", J. Mater. Sci. 10 (1975) 1527.
235. Garvie R. C. "Stabilization of the Tetragonal Structure of Zirconia Microcrystals", J. Phys. Chem. 82 (1978) 218.
236. Christian J. W. The Theory of Transformation in Metals and Alloys; Pergamon Press: New York (1975) Chapter 12.
237. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science; Academic Press: Boston, MA, 1990; Chapter 11.
238. Furukawa S.-I. and Nitta T. "Computer Simulation of Permeation of Gas Mixtures through Carbon Membranes using Non-Equilibrium Molecular Dynamics", Proceeding of the International Congress on Membranes and Membrane Processes, Yokohama, Japan, Aug. 1996.
239. Van de Graaf J. M., Bakker W. J. W., Kapteijn F. and Moulijn J. A. "Unified Description of the Permeation and Separation Behavior of Silicalite – 1 Membrane", Proceeding of the International Congress on Membranes and Membrane Processes, Yokohama, Japan, Aug. 1996.
240. Asaeda M., Tsuru T., Manabe T. and Hashimoto H. "Porous Silica and Silica-zirconia Membranes for Separation of Inorganic Gas Mixtures Including Carbondioxide", Proceedings of the International Congress on Membranes and Membrane Processes, Yokohama, Japan, Aug. 1996.
241. Yoldas B. E. "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", Am. Ceram. Soc. Bull., 54 (1975) 289.
242. Thompson P., Cox E. and Hastings J. B. "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer's Synchrotron X-ray data from Al₂O₃", J. Appl. Crystallography, 20 (1987) 79.
243. Morris R. E., Owen J. J., Stalick J. K. and Cheetham A. K. "Determination of Complex Structures from Powder Diffraction Data – the Crystal-structure of La₃Ti₅Al₁₅O₃₇", J. Solid. State Chem., 111 (1994) 52.
244. Fedulov S. A., Venevtsen N. and Dzhmukhadze D. F. Kristallografiya, 7 (1962) 408.

Научное издание

Тельнова Г. Б., Солнцев К. А., Коломиец Т. Ю.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
С ВЫСОКОРАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Издатель – Российская академия наук
Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН)
от 13.02.2025 № 19 и распространяется бесплатно

Художник *П. Э. Палей*
Корректоры: *А. Ю. Обод, С. О. Розанова, А. К. Рудзик*

Подписано к печати 01.12.2025
Формат 70 × 100^{1/16}. Гарнитура Times New Roman
Печать офсетная
Усл.печ.л. 6,5. Уч.-изд.л. 8,0
Тираж 300 экз. Тип. зак.

ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

E-mail: info@naukapublishers.ru
<https://naukapublishers.ru>
<https://naukabooks.ru>

ФГБУ «Издательство «Наука»
(Типография «Наука»)
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1