

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

**А.В. Бричка, Г.П. Приходько, С.Я. Бричка,
О.І. Оранська, В.М. Огенко**

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Вивчено термічні властивості зразків мембран оксиду алюмінію, синтезованих електрохімічним шляхом. Показано, що на термічну стійкість мембран впливають оксалатні комплекси алюмінію.

The thermal properties of samples of alumina membranes synthesized by electrochemical method have been investigated. An effect of oxalic complexes of aluminum on thermal stability of membranes has been shown.

Вступ

Синтез нанотрубок вуглецю і неорганічних речовин привертає увагу багатьох дослідників завдяки корисним властивостям одержуваних матеріалів [1-3]. Серед методів синтезу таких нанорозмірних матеріалів вирізняється метод піролізу вуглеводнів з використанням твердих каталізаторів, що мають регулярну структуру пор [4-7]. Пластинка оксиду алюмінію з однарними порами (мембрана), одержана електрохімічним шляхом, слугує каталізатором синтезу вуглецевих нанотрубок із заданими діаметром і довжиною [2, 5, 8, 9]. Аодне оксидування алюмінію - добре вивчений процес, який використовують для захисту матеріалів від корозії, підвищення твердості і зносостійкості, електроізоляції виробів [10]. У той же час дослідження властивостей оксиду алюмінію, одержаного електрохімічним методом, на наш погляд, висвітлені недостатньо.

У даній роботі подано опис синтезу оксиду алюмінію в щавлевій кислоті та його характеристик. Особлива увага приділена термічним властивостям синтезованих каталізаторів і їхнього впливу на синтез вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

Експериментальна частина

Для проведення синтезів використовували такі реагенти: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), Cr_2O_3 (ч.д.а.), H_3PO_4 (х.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), алюміній технічний, вода дистильована. Пластинки алюмінію з попередньо підготованою поверхнею за методикою [10] піддавали електрополіруванню в електроліті складу: H_3PO_4 (40% мас.), H_2SO_4 (25% мас.), Cr_2O_3 (5% мас.) і вода (25% мас.) протягом 5 хв при температурі 60-80°C і напрузі 12 В з метою формування поліпшеного поверхневого шару металу шляхом видалення дефектів, сторонніх включень, згладжування рельєфу поверхні. Далі алюміній (анод) занурювали в попередньо приготований електроліт (0,4 М розчин щавлевої кислоти, $\text{pH} \approx 1$). Як катод використовували графітовий електрод. Аодне оксидування алюмінію проводили протягом 0,5-16 год. при температурі 20-25°C, напрузі 31 ± 1 В. Синтезовані пластинки оксиду алюмінію прозорі у воді і мають жовтуватий відтінок після просушування на

повітрі. Для фізико-хімічних досліджень використовували зразки оксиду алюмінію, одержані без стадії промивання від електроліту, і зразки, ретельно відмиті у воді. Зразки каталізатора досліджували методами рентгенографічного аналізу (дифрактометр ДРОН-2М з CuK_α -випромінюванням), ІЧ спектроскопії, термічного аналізу (прилад Q-1500D). Товщину мембран вимірювали механічним мікрометром (похибка вимірювання ± 2 мкм). Синтез ВНТ проводили піролізом хлористого метилена при 500°C та толуолу при 1150°C . Каталізатор оксид алюмінію поміщали в кварцовий реактор, через який пропускали суміш вуглеводню з аргоном (швидкість потоку $0,02-0,025$ л·хв $^{-1}$) протягом 20 хв. Синтезований композит обробляли розчином HF для видалення оксидної фази. Вуглецеві зразки ідентифікували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (JEM-100СХІІ).

Результати та їхнє обговорення

За описаною вище методикою було синтезовано зразки мембран оксиду алюмінію різної товщини. На рис. 1 наведено криву залежності товщини мембран від часу синтезу. При часі синтезу до 2 год. спостерігається лінійна залежність товщини від тривалості процесу, далі збільшення товщини пористої оксидної плівки за одиницю часу зменшується. Так, при 2 год. реакції товщина мембрани складає 20 мкм, а при 16 год. - 80 мкм. Причина такої нелінійної залежності полягає в тому, що поряд з окисненням алюмінію відбувається розчинення його оксиду з боку контакту з електролітом.

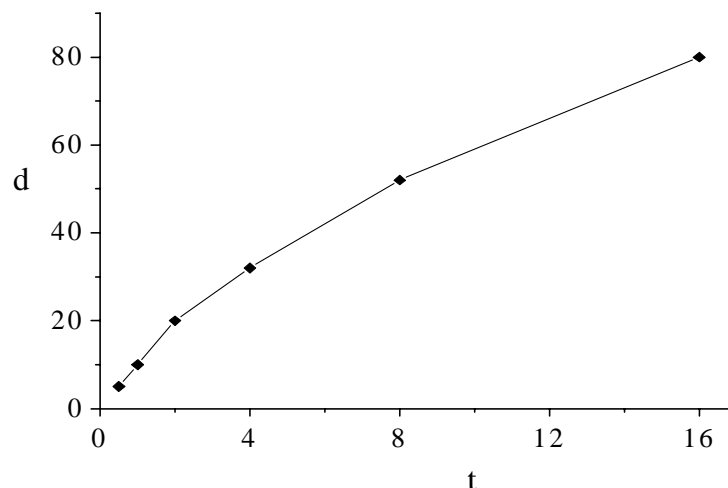


Рис. 1. Залежність товщини мембрани оксиду алюмінію від часу синтезу (d – товщина, мкм; t - час синтезу, год.)

На рис. 2, а наведено дифрактограму синтезованого зразка. Відсутність дифракційних піків вказує на аморфний стан оксиду алюмінію. В ІЧ спектрі зразків оксиду алюмінію спостерігаються інтенсивні, значно розширені через аморфність, смуги поглинання в області $400-1800$ cm^{-1} . Аналіз спектрів дозволив віднести смуги $\nu_{\text{as}}=630$ cm^{-1} і $\nu_{\text{s}}=500$ cm^{-1} до валентних коливань зв'язків Al-O, що характерні для іонів алюмінію (Al^{3+}) в октаедричному оточенні [11, 12]. Смуги поглинання з максимумами при $950-740$ cm^{-1} вказують на присутність у зразку тетраедрів AlO_4^{5-} . Подібні спектральні характеристики спостерігалися в ІЧ спектрах досліджених нами аморфних зразків боратів алюмінію з невеликим вмістом бору [13].

Виходячи з умов синтезу, можна віднести смуги поглинання, що перекриваються в області коливань подвійного зв'язку (C=O) при $1700-1400$ cm^{-1} , до функціональних груп щавлевої кислоти або її похідних. Аналіз спектрів і віднесення смуг поглинання, що

спостерігаються, до групових частот дозволив припустити, що смуги валентних коливань при 1665, 1485 cm^{-1} відносяться до щавлевої кислоти. Зсунуті в низькочастотну область смуги з максимумами при 1615, 1370 cm^{-1} відносяться до коливань оксалат-аніона. Появу оксалатних комплексів Al^{3+} в матриці мембрани синтезованих зразків можна пояснити взаємодією утвореного оксиду алюмінію з щавлевою кислотою. Таким чином, основними структурними елементами мембран оксиду алюмінію є поліедри октаедричного і тетраедричного Al^{3+} , до складу яких входять оксалатні комплекси Al^{3+} , одержані під час електрохімічного оксидування алюмінію в щавлевій кислоті.

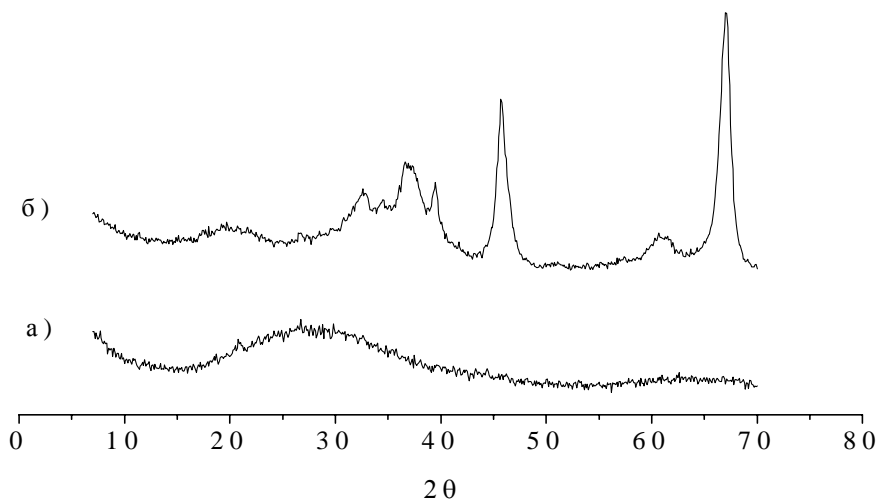


Рис. 2. Дифрактограми оксиду алюмінію, синтезованого анодним оксидуванням:
a – без термічної обробки; *б* – прожареного на повітрі при 1000°C
 (θ - кут Брегга, град.)

Температура синтезу вуглецевих нанотрубок з використанням мембран оксиду алюмінію становить 700°C і вище, тому термічна стійкість мембран має важливе значення. Криві ТГ і ДТА двох зразків Al_2O_3 представлені на рис. 3. Зразок без промивання досліджували для того, щоб вивчити вплив промивання водою на характеристики зразків. Результати термічного аналізу вказують на те, що зразки втрачають масу в три стадії. За даними ТГ аналізу, в інтервалі 20-240°C відбувається десорбція молекулярної води, що складає близько 2% втрати маси для кожного зразка. Виділення води супроводжується ендотермічним ефектом, пік якого на наведених кривих слабо виражений, що пов'язано з малою втратою маси. Характер зміни маси при 240-400°C для двох зразків істотно відрізняється, для ретельно відмитого зразка спостерігається втрата маси ~1,2%, а для іншого - 4%. Імовірно, що в цьому інтервалі температур в основному видаляється щавлева кислота, яка у випадку промитого зразка вилучена. На кривій ДТА (рис. 3, а) спостерігається пік ендотермічного ефекту, який супроводжує десорбцію кислоти.

Наступний етап втрати маси відбувається при 850-950°C і складає для кожного зразка ~5%. Зміна маси супроводжується екзотермічним ефектом, різниця температур максимумів піків за даними кривих ТГ і ДТА складає 25-30°C. Поява вузьких піків на рентгенограмі зразка, прожареного при 1000°C, (рис. 2, б) свідчить про те, що причина термічного ефекту полягає в кристалізації зразка з утворенням окремої фази оксиду. Розшифровка рентгенограми (рис. 2, б) вказує на присутність кристалічної фази $\Delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. У спектрі також чітко видно вихідне "гало" при $2\theta=15-25$ град., що свідчить про

частковий фазовий перехід аморфного зразка в кристалічну форму (тобто до складу прожареної при 1000°C мембрани входять аморфні і кристалічні частини оксиду).

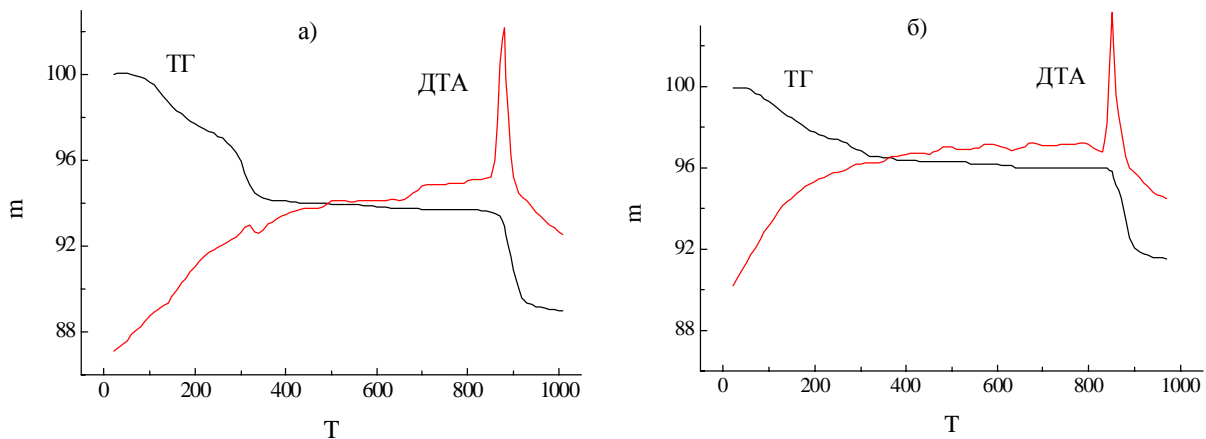


Рис. 3. Криві ТГ і ДТА оксиду алюмінію: *а* – синтезованого без стадії промивання, *б* - ретельно відмитого; *m* - маса зразків (%), *T* - температура (°C)

За даними ІЧ спектроскопії, втрата маси збігається з різким зменшенням інтенсивності смуг поглинання C=O-групи. При термічній обробці зразка протягом 0,5 год. при 700°C інтенсивність смуг в області 1700-1400 cm^{-1} практично така ж, як у вихідного зразка, а при 900°C спостерігається різке зменшення інтенсивності поглинання оксалат-аніона, що свідчить про його руйнування. Повне зникнення поглинання в області C=O-коливень спостерігається при 1200°C. Очевидно, що ретельне відмивання зразка водою не призводить до видалення з нього оксалатів.

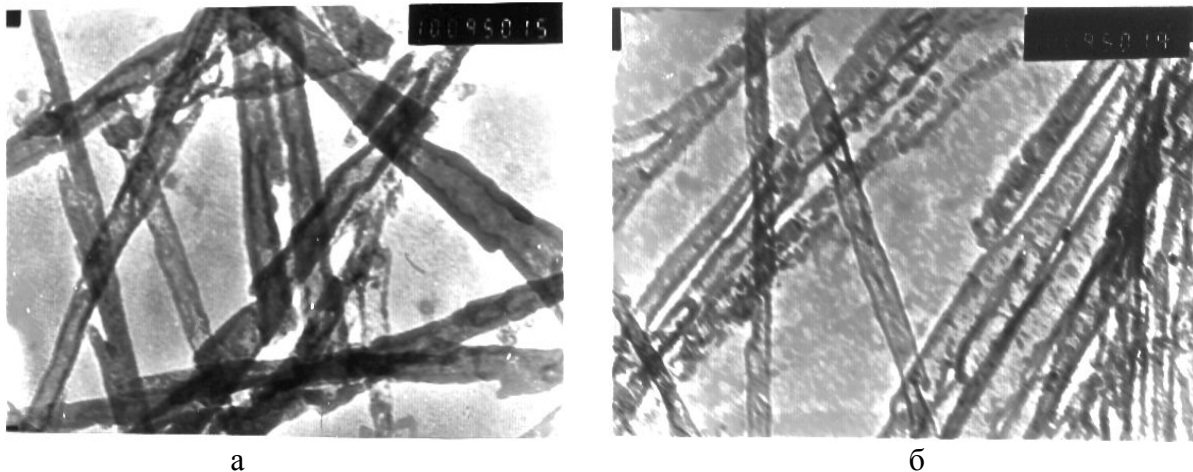


Рис. 4. Фотографії вуглецевих нанотрубок синтезованих піролізом хлористого метилена (*а*, $\times 100000$) і піролізом толуолу (*б*, $\times 100000$)

З метою встановлення впливу фазового складу мембран оксиду алюмінію на одержання ВНТ було обрано дві температури їхнього синтезу - 500°C (коли зразок аморфний) і 1150°C (зразок містить фазу $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Використання термічно нестійкого хлористого метилена дозволило нам знизити температуру синтезу ВНТ, у той же час при температурі нижчій, ніж 1000°C синтез ВНТ з толуолу неможливий [14]. На рис. 4 представлені фотографії ВНТ, синтезованих з хлористого метилена (*а*) і толуолу (*б*). Можливість одержання ВНТ при 1150°C підтверджує положення про те, що при прожарюванні мембран оксиду алюмінію (900-1150°C) відбувається неповна кристалізація

аморфного оксиду алюмінію, а фаза δ - Al_2O_3 слабо впливає на утворення ВНТ, тому що за даними трансмісійної мікроскопії (рис. 4) істотних розходжень у морфології ВНТ не помічено.

Висновки

Під час електрохімічного оксидування алюмінію утворюються мембрани оксиду алюмінію, що знаходяться в аморфному стані і складаються з алюмокисневих октаедрів та тетраедрів. У складі отриманого оксиду містяться також оксалатні комплекси, що не видаляються із зразків без зміни фазового складу мембран. Ретельне промивання вихідних зразків впливає тільки на видалення адсорбованої кислоти. Термічна стабільність зразків лімітується стадією руйнування оксалатних комплексів алюмінію. Показано можливість використання мембран оксиду алюмінію для синтезу ВНТ до температури 1150°C .

Література

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок// Успехи химии. – 2001. – Т.70, №10. – С.934–973.
2. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок// Успехи химии. – 2000. – Т.69, №1. – С.41–59.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки неорганических веществ// Журнал неорганической химии. – 1999. – Т.44, №11. – С.1827-1840.
4. Martin C.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach// Science. – 1994. – V.266. – P.1961–1966.
5. Kyotani T., Pradhan B.K., and Tomita A. Synthesis of carbon nanotube composites in nanochannels of an anodic aluminum oxide film// Bull. Chem. Soc. Japan. – 1999. – V.72. – P.1957–1970.
6. Pradhan B.K., Kyotani T., Tomita A. Nickel nanowires of 4 nm diameter in the cavity of carbon nanotubes// Chem. Commun. – 1999. – P.1317–1318.
7. Sui Y.C., Acosta D.R., Gonzalez-Leon J.A., Bermudez J., Feuchtwanger J., Cui B.Z., Flores J.O., and Saniger J.M.. Structure, thermal stability, and deformation of multibranched carbon nanotubes synthesized by CVD in the AAO template// J. Phys. Chem. B. – 2001. – V.105. – P.1523–1527.
8. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes// Science. – 1996. – V.274. – P.1701-1703.
9. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Огенко В.М., Чуйко А.А. Матричный синтез N-содержащих углеродных нанотрубок// Теор. и эксперим. химия. – 2002. – Т.38, №2. – С.107-109.
10. Практикум по прикладной электрохимии/ Под ред. В.Н. Кудрявцева и В.Н. Варыпаева. - Л.: Химия, 1990. - 304 с.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. - 536 с.
12. Бричка С.Я., Брей В.В., Чуйко А.А. Синтез и исследование микропористых оксигалогенидов алюминия и бора// Журн. прикл. химии. – 1997. – Т.70, №9. – С.1447-1450.
13. Brichka S.Ya., Brei V.V. Synthesis and Surface Acidity of Amorphous Fluorine-Containing Aluminium Borates// Polish J. Chem. – 2001. – V.75. – P.719-732.
14. Огенко В.М., Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Чуйко А.А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом толуола // Доп. НАН України. – 2002. – №7. – С.152-155.