

Полімер-темплатний синтез мезопористого глинозему

Г.І. Жуков^а, Р. Лебода^б, Я. Скубішевська-Земба^б, В.В. Брей^а

^аІнститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

^бУніверситет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Методом полімер-темплатного синтезу одержано зразки мезопористого глинозему діаметром пор 4,3–8,7 нм, питомою поверхнею 250–380 м²/г і питомим об'ємом пор 0,3–0,7 см³/г. Досліджено вплив співвідношення нітрату алюмінію : полівініловий спирт на структуроутворення як полімер-алюмогелів, так і цільового оксиду алюмінію.

Системи органічний полімер-неорганічний металоксидний прекурсор нині досить широко використовують для синтезу мезопористих оксидних матеріалів, зокрема глинозему [1]. В огляді [2] проаналізовано взаємодії, що виникають між полімером й іонами металів у водному розчині та процеси подальшого піролізу утворених полімер-неорганічних композитів. При цьому відзначається роль комплексоутворення іонів металів із функціональними групами полімерів у формуванні структур як полімер-неорганічних гелів, так і кінцевих матеріалів. Полівініловий спирт (ПВС) є зручним полімерним темплатом з огляду на його доступність, розчинність у воді й наявність здатних до координації гідроксильних груп [3]. Зокрема, цей полімер застосовували для синтезу мезопористого вольфрамат-вмісного діоксиду цирконію [4]. У цій праці наведено результати синтезу мезопористого оксиду алюмінію з використанням ПВС, як темплату, і обговорюється вплив співвідношення Al:ПВС на структурні властивості одержаного глинозему.

Матеріал і методи дослідження

Нітрат алюмінію використовували у вигляді ~1 М водного розчину. Алюміній азотнокислий 9-водний марки "ч." (ГОСТ 3757-75) розчиняли в мінімальній кількості дистильованої води, розчин фільтрували і розводили дистильованою водою до концентрації ~1 М. Остаточний вміст алюмінію у розчині (1,032 М) визначали трилонометрично за відомою методикою [5]. ПВС (сорт "вищий", виробництва Северодонецького ВО "Азот") і карбамід марки "ч.д.а." (ГОСТ 6691-77, вміст основної речовини не менше 99,8 %) застосовували без додаткової очистки.

Методика синтезу у водному середовищі з використанням ПВС полягала у приготуванні двох серій гарячих його розчинів різної концентрації, до яких додавали однакову кількість (100,0 мл) розчину нітрату алюмінію за інтенсивного перемішування. Розчини першої серії витримували протягом 1 год за температури 95 °С, потім додавали розчин аміаку в незначному надлишку до досягнення рН реакційної суміші 7–8 і охолоджували. Одержані гелі відокремлювали,

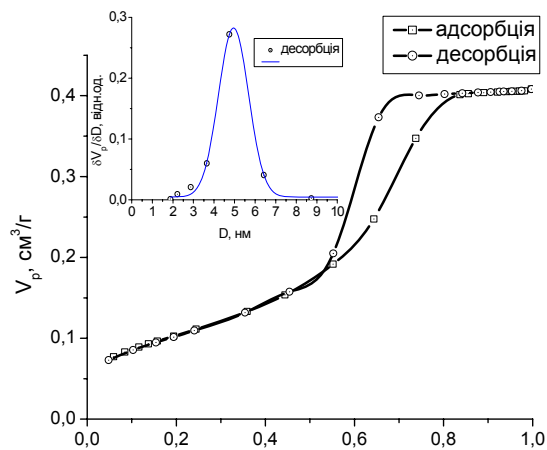
промивали, висушували і наступною термічною обробкою видаляли темплат. До розчинів другої серії додавали карбамід у 10 % надлишку від кількості, потрібної для повного гідролізу нітрату алюмінію, витримували протягом 50 год за температури 95 °С та періодичного перемішування, відтак приливали розчин аміаку до досягнення рН 7–8 і охолоджували. Подальші процедури були аналогічними описаним для зразків першої серії. Термічна обробка полягала у поступовому нагріванні ксерогелів зі швидкістю 2,5 °С/хв до 500 °С в інертному середовищі (Ar) і витримуванні за цієї температури до припинення виділення продуктів піролізу ПВС. Видалення утвореного при цьому вуглецю досягали прожарюванням зразків за температури 600 °С у середовищі кисню протягом 4 год.

Ізотерми адсорбції азоту на синтезованих зразках Al₂O₃ після їх попереднього вакуумування за 10⁻⁵ Па і температури 100 °С було знято з використанням установки ASAP 2010 (фірми "Micromeritics Instrument Corporation"). З ізотерм визначали питому поверхню (БЕТ), питомий об'єм пор, їх середній розмір і розподіл за розмірами (ВН). Порошкові рентгенограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 (CuK_α).

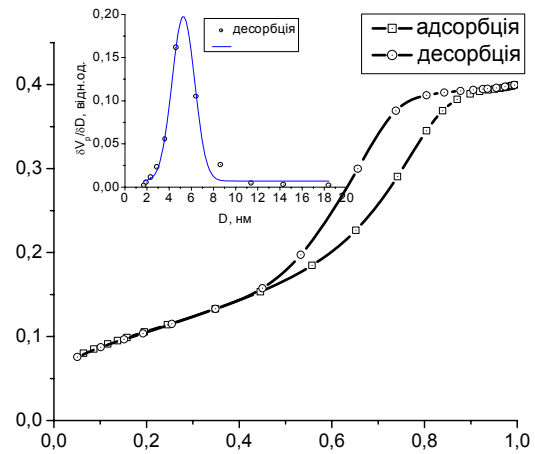
Результати досліджень та їх обговорення

Ізотерми адсорбції азоту на одержаних зразках і розподіл пор за діаметром наведено на рис. 1. Мікропористості у них не встановлено.

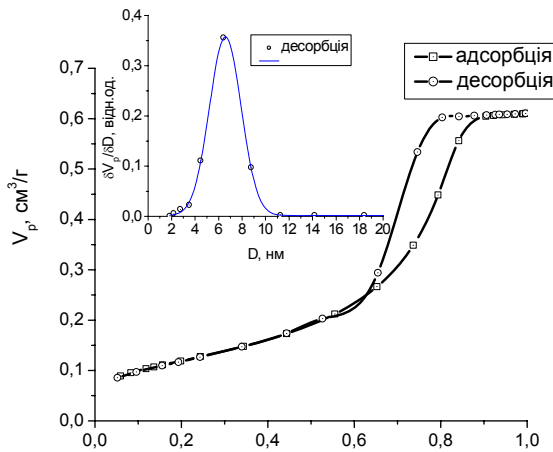
У цій роботі змінювали співвідношення Al : ПВС і умови синтезу (спосіб гідролізу, температура і час старіння гелевої композиції). Готували дві серії зразків із співвідношеннями Al : ПВС = 1:1, 1:3 і 1:5, де під ПВС розуміли кількість функціональних груп (мономерних ланок ПВС) на 1 атом алюмінію. Зразки першої серії (рис. 1, 1–3) гідролізували додаванням розчину аміаку відразу після змішування розчинів ПВС і нітрату алюмінію й витримували 120 год для дозрівання за кімнатної температури. Зразки другої серії (4–6) гідролізували додаванням карбаміду і витримували за температури 95 °С протягом 50 год, потім приливали розчин аміаку і витримували за кімнатної температури упродовж 50 год.



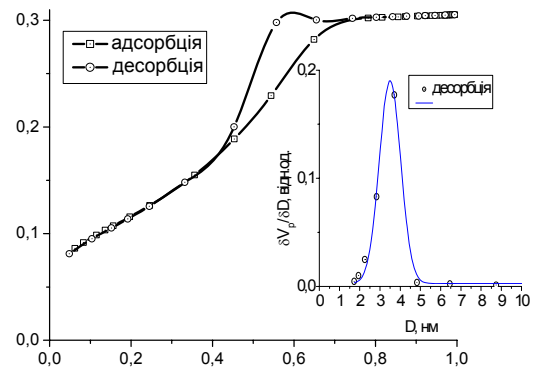
а



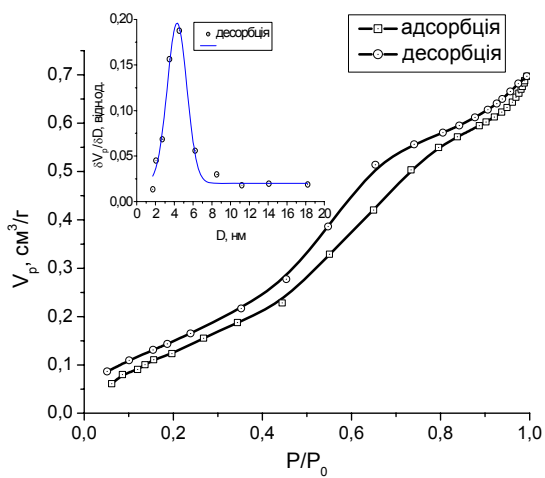
б



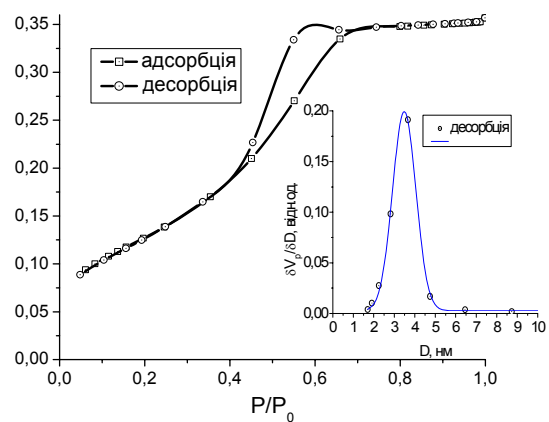
в



г



д



е

Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту і розподіл пор за діаметрами для зразків:
а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5; е – 6

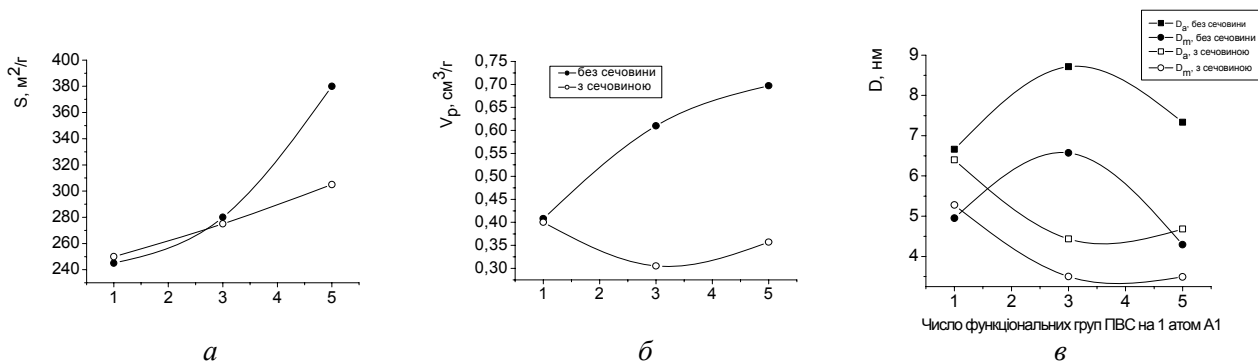


Рис. 2. Залежність питомої поверхні (а), питомого об'єму пор (б), діаметрів (середнього D_a – квадрат і найвірогіднішого D_m – круг) пор (в) від кількості функціональних груп ПВС, що припадають на 1 атом алюмінію для зразків 1–6: закриті символи – синтез без карбаміду (зразки 1–3), відкриті символи – синтез із карбамідом (зразки 4–6)

На рис. 2 наведено залежності розрахованих із ізотерм адсорбції величин питомої поверхні (а), питомого об'єму пор (б), середнього і найвірогіднішого (в) їх діаметрів від співвідношення Al : ПВС для цих зразків.

Як видно з рис. 1 і 2, усі вищезазначені характеристики зразків залежать як від співвідношення Al : ПВС, так і від умов синтезу, причому для кожної серії ці залежності є різними. Для першої серії збільшення кількості темплату спричинило різко прискорене збільшення питомої поверхні й сповільнене зростання питомого об'єму пор, що має наслідком екстремальну залежність для середнього і найвірогіднішого діаметрів пор з максимумами для Al : ПВС = 1:3. Для другої серії збільшення питомої поверхні залежно від кількості темплату було майже лінійне, питомий об'єм пор зменшився, що спостерігали також для середнього і найвірогіднішого діаметрів пор. Середній діаметр пор розраховували з величин питомого об'єму пор і питомої поверхні у припущенні циліндричної моделі за формулою $D = 4V/S$, тому його залежність від числа функціональних груп ПВС, що припадають на 1 атом алюмінію, для обох серій впливає з відповідних залежностей цих величин, від яких найвірогідніший діаметр пор в принципі не залежить. Симбатність залежностей середнього і найвірогіднішого діаметрів пор для обох серій засвідчує, що пористість усіх зразків визначається мезопорами з дуже вузьким розподілом за розмірами. Разом з тим, значно більші їх середні розміри порівняно з найвірогіднішими засвідчують відмінність реальної форми мезопор від циліндричної моделі. Слід зазначити, що за співвідношення Al : ПВС = 1:1 умови синтезу майже не впливали на питому поверхню, питомий об'єм пор і їх розмір. Поява гістерезису в області низьких тисків на ізотермі адсорбції азоту для зразка 3 і наближення її за виглядом до ізотерм II типу (рис. 1, в) може засвідчити пластинчасто-шарову структуру цього зразка [6].

Як видно з рис. 1 і 2, карбамід у цій системі відіграє роль не лише гідролізуючого, а й структуруючого агента. Його вплив є незначним за співвідношення

Al : ПВС = 1:1 і проявляється у більш похилому ході десорбційної гілки ізотерми (рис. 1, а, з). За співвідношення Al : ПВС 1:3 і 1:5 вплив карбаміду дедалі зростає, що особливо проявилось у зменшенні питомого об'єму пор і їх розміру порівняно зі зразками, синтезованими без додавання карбаміду (рис. 2, б, в). На ізотермах адсорбції азоту на цих зразках спостерігали зміщення петель гістерезису в область нижчих відносних тисків (рис. 1, б, в, д, е, відповідно). Відсутність петель гістерезису за відносних тисків вище 0,8 вказує на суттєво структурну (а не текстурну, міжчастинкову) мезопористість зразків [6]. За співвідношення Al : ПВС = 1:5 слід зазначити стабілізуючу роль карбаміду на кінцеву структуру оксидного матеріалу (рис. 1, в–е).

Визначальним у формуванні структури як полімер-алюмогелів, так і кінцевих матеріалів є процес комплексоутворення іонів Al^{3+} з полівініловим спиртом. Про утворення розчинних комплексів Al з ПВС у слабколужному ам'ячному середовищі засвідчує той факт, що сухий залишок після випаровування промивних вод під час подальшого нагрівання розкладався з утворенням об'ємистої вуглецевої маси, з випалюванням якої за температури 600 °C у середовищі кисню залишався високодисперсний оксид алюмінію.

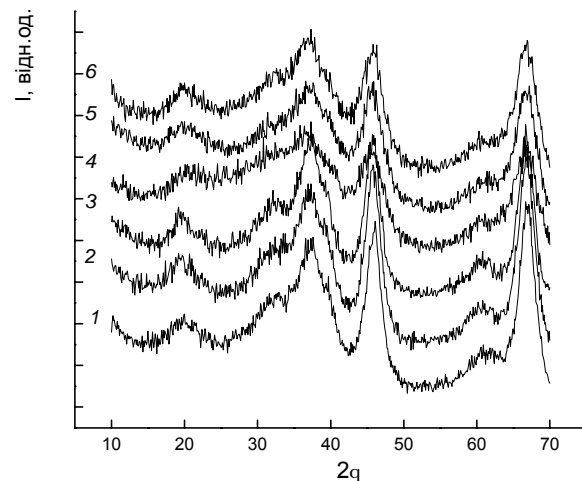


Рис. 3. Порошкові дифрактограми зразків ($CuK\alpha$)

На порошкових дифрактограмах (рис. 3) усіх синтезованих глиноземів виявлено слабкі й широкі піки η - Al_2O_3 , що засвідчує зародження цієї кристалічної структури після прожарювання зразків за температури 600 °С. Як видно з рис. 3, кристалічність зразків із карбамідом виражена слабше. Відсутність рефлексів на малих кутах засвідчує неупорядкованість і неоднорідність мезопор.

Таким чином, методом полімер-темплатного синтезу із застосуванням ПВС одержано зразки мезопористого глинозему, що характеризуються досить розвиненими питомими поверхнями (250–380 м²/г) і значними питомими об'ємами пор (0,3–0,7 см³/г), середній діаметр яких знаходиться в межах 4,3–8,7 нм, відсутністю мікропористості і структурної впорядкованості мезопор. Показано, що збільшення кількості ПВС відносно алюмінію призводить до зростання питомої поверхні й питомого об'єму пор і дає екстремальну залежність для середнього і найвірогіднішого розмірів пор з максимумами, що відповідають співвідношенню $\text{Al} : \text{ПВС} = 1:3$ у розрахунку кількості функціональних груп ПВС на 1 атом алюмінію. Витримання реакційної суміші протягом 50 год за температури 95 °С з надлишком карбаміду має наслідком зростання питомої поверхні, а також зменшення питомого об'єму і розмірів пор. Вияв-

лено утворення розчинних комплексів Al з ПВС в слабколужному аміачному середовищі, що дає підстави вважати комплексоутворення Al з ПВС первинним і визначальним у формуванні структури як полімер-алюмогелів, так і цільових оксидних матеріалів.

Робота виконана в рамках спільного українсько-польського проекту (Міністерство освіти і науки України).

1. Bagshaw S.A., Pinnavaia T.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1102.
2. Остроушко А.А., *Рос. Журн. ЖВХО им. Д.И. Менделеева*, 1998, **42**, (1/2), 123–133.
3. Ушаков С.Н., *Поливиниловый спирт и его производные*, Москва; Ленинград, изд-во АН СССР, 1960, т. 1.
4. Melezhyk O.V., Prudius S.V., Brei V.V., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **40**, 39–44.
5. Шарло Г., *Методы аналитической химии*, Москва, Химия, 1965.
6. Грег С., Синг К., *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.

Надійшла до редакції 07.09.2004 р.

Полимер-темплатный синтез мезопористого глинозёма

Г.И. Жуков^а, Р. Лебода^б, Я. Скубишевска-Земба^б, В.В. Брей^а

^аИнститут сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,

Украина, 03164 Киев, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

^бУниверситет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет, Польша, Люблин

Методом полимер-темплатного синтеза получены образцы мезопористого глинозема с диаметром пор 4,3–8,7 нм, удельной поверхностью 250–380 м²/г и удельным объемом пор 0,3–0,7 см³/г. Изучено влияние соотношения нитрат алюминия : поливиниловый спирт на структурообразование как полимер-алюмогелей, так и целевого оксида алюминия.

Polymer-template synthesis of mesoporous alumina

G.I. Zhukov^a, R. Leboda^b, J. Skubiszewska-Zemba^b, V.V. Brei^a

^aInstitute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,

Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax: 380 (044) 452-93-27

^bFaculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

The mesoporous alumina samples with pore diameters of 4,3–8,7 nm, specific surface areas of 250–380 м²/g as well as specific pore volumes of 0,3–0,7 см³/g have been prepared by polymer-template method. The influence of aluminum nitrate: polyvinyl alcohol ratio on the structure formation of the polymer-alumogel as well as of the target aluminum oxide has been studied.