

УДК 620.193.43

**СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА α - Al_2O_3
В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 700–800°С**© 2019 г. Л. А. Елишина^а,*, В. А. Елишина^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 26.06.2019 г.

Исследовано химическое взаимодействие расплавленного алюминия с глюкозой в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов при температурах 700–800°С. Показано, что в ходе взаимодействия в объеме солевого расплава образуется порошок α - Al_2O_3 , который состоит из нанокристаллов размерностью 20–100 нм. Образование нанокристаллического α - Al_2O_3 подтверждено методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: алюминий, галогенидный расплав, синтез, нанопорошок, α - Al_2O_3 .

DOI: 10.1134/S0235010619060033

ВВЕДЕНИЕ

Получение нанопорошков оксидов металлов является одной из важнейших практических задач из-за многочисленных возможных применений их в электрических устройствах, солнечных батареях и других областях “зеленых” технологий [1, 2]. В настоящее время разработаны два основных подхода к получению нанопорошков: диспергационный [3–5] и конденсационный [6–8]. Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров. Конденсационные способы связаны с образованием наночастиц при фазовых переходах. К диспергационным методам относят механическое диспергирование (механохимический синтез), а также пиролиз водных растворов солей. В химических конденсационных методах образование наночастиц в этих методах осуществляется через ряд переходных состояний при образовании промежуточных ансамблей, приводящих к возникновению зародыша новой фазы, спонтанному его росту и появлению физической границы раздела фаз. При этом важно обеспечить высокую скорость образования зародышей новой фазы и малую скорость их роста. К этим методам можно отнести самый широко используемый золь-гель метод, метод сублимации, гидротермический синтез, а также синтез в расплавленных солях (MSS-синтез) [9, 10]. Эти методы обладают чрезвычайно широкими возможностями, а его недостатками являются широкое распределение по размерам образующихся наночастиц и необходимость использования очень разбавленных по основному компоненту растворов, т.к. только в этом случае удастся получать нанопорошки из-за нехватки в зоне реакции основного компонента реакции, а также необходимость в последующем отжиге продуктов взаимодействия.

Нашими исследованиями в предыдущие годы [11–15] было показано, что электрохимический синтез в расплавленных кислородсодержащих солях позволяет осуществ-

лять синтез нанопорошков оксидов металлов с узким распределением по размерам частиц и тонких оксидных покрытий с высокими защитными свойствами. Таким образом были синтезированы нанопорошки оксидов алюминия [12], тантала [13], циркония [14] и свинца [15]. Наличие в расплавах нитрит-ионов, образующихся при термическом разложении нитрата натрия при температурах выше 700 К. относили к нежелательному фактору, который приводит к возможному ухудшению адгезии оксидного покрытия к металлической основе. Однако синтез порошков оксидов металлов в хлоридно-нитритном расплаве в таком случае становится чрезвычайно привлекательным процессом.

В настоящем исследовании предлагается новый метод синтеза нанопорошков оксида алюминия, получаемых при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с твердым органическим прекурсором в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов в воздушной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов проводился при химическом взаимодействии жидкого алюминия с органическим прекурсором в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов. Навеска алюминия помещается в корундовый тигель, в который добавляют смесь галогенидов щелочных металлов на основе хлоридов, например хлорида калия. В качестве затравки процесс помещают навеску кислородсодержащей органической добавки, например, глюкозы. Тигель помещают в открытую печь вертикального нагрева, выдерживают 1–2 ч в зависимости от массы прекурсора, выливают в холодный тигель, остужают, после чего остывший королек металла и солевой расплав, содержащий образованные оксид алюминия и углеродные наноматериалы, растворяют в дистиллированной воде. Королек металла удаляют, углеродные хлопья – очень легкие, они поднимаются к верху стакана с водой, и их легко можно снять и отфильтровать. Оставшийся раствор после растворения соли содержит большое количество порошка белого цвета. Порошок отделяли центрифугированием, сушили, после чего проводили отжиг при температуре 500°C на воздухе. Полученный порошок анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam Workstation (Carl Zeiss NTS, Germany), со энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350 X-MAX, (Oxford instruments, UK), спектроскопии комбинационного рассеяния света при помощи “Renishaw-1000” с зеленым лазером с длиной волны 514 нм, при помощи рентгенофазового метода на Rigaku DMAX 2200PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие алюминия с глюкозой под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов протекает очень интенсивно с выделением газообразного водорода, которое сопровождается легкими хлопками. Основными продуктами взаимодействия является углерод, который формирует нанотонкие пленки внутри алюминиевой матрицы, углеродные пленки, образуемые в объеме солевой фазы, а также оксид алюминия по реакции (1):



Энергия Гиббса, рассчитанная при 750°C ($\Delta G_{750^\circ\text{C}} = -2320.5$ кДж/моль) – очень отрицательная величина. Окончание процесса обычно было связано с прекращением образования пузырьков водорода.

После растворения реакционной солевой смеси, белый порошок не осаждался в виде осадка, проходил через все фильтры из-за крайне малого размера частиц. Поэтому

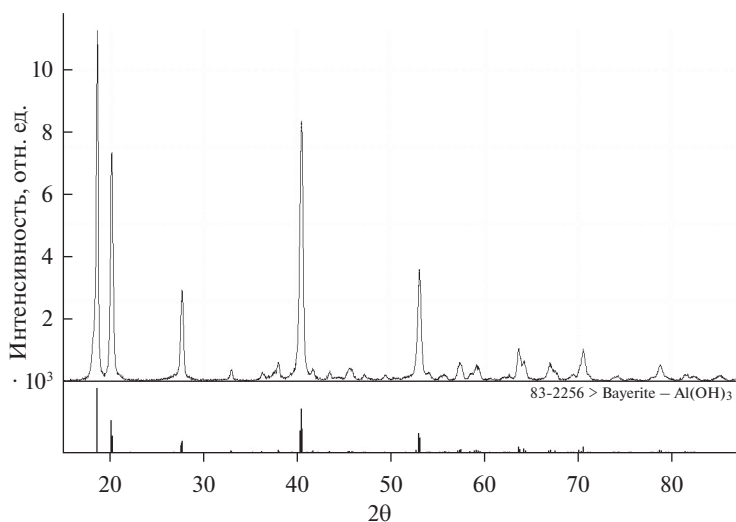


Рис. 1. Рентгенограмма порошка байерита, синтезированного при температуре 750°C по реакции (1).

раствор с содержащимся там в виде взвеси порошком центрифугировали со скоростью 6000 об./мин в течение 6 ч, выделенный белый порошок сушили, была снята рентгенограмма этого (рис. 1). Синтезированный порошок оказался однофазным и состоял из байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$. По всей вероятности, гидратирование порошка оксида алюминия в водном растворе произошло из-за длительности времени, в течение которого чрезвычайно мелкодисперсный порошок находился в воде.

Следующим технологическим этапом была сушка порошка байерита на воздухе в открытой печи при температуре 500°C в течение 1 ч.

Аттестацию порошка после отжига провели при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), как крайне чувствительного метода определения структуры вещества, позволяющего точно разделять фазы оксида и гидроксида алюминия.

Спектр КРС порошка после отжига представлен на рис. 2. Спектр порошка представляет семь комбинационных активных фоннных мод, $2\text{Alg} + 5\text{Eg}$ (416.9 и 643.8; 378, 429.9, 448.9, 749.5, 576 cm^{-1}). Этот спектр является характеристическим для оксида алюминия в модификации корунда α - Al_2O_3 [16]. Однако следует отметить, что все линии спектра прекрасно выражены, но несколько сдвинуты (на 2–3 cm^{-1}) в сторону меньших длин волн, что можно связать с наноразмерностью частиц получаемого порошка α - Al_2O_3 . Известно, что α - Al_2O_3 образуется при отжиге β - Al_2O_3 при температурах 1600–1700°C. Таким образом, синтез оксида алюминия в модификации корунда происходит при температурах на 900° ниже, чем при существующих на сегодняшний день методах.

Порошок α - Al_2O_3 был исследован при помощи сканирующей электронной микроскопии (рис. 3). Показано, что образующийся порошок корунда состоит из наночастиц в форме правильных призм с размерностью от 20 до 100 нм. Таким образом, можно считать доказанным, что при синтезе в расплавленной соли и последующем отжиге

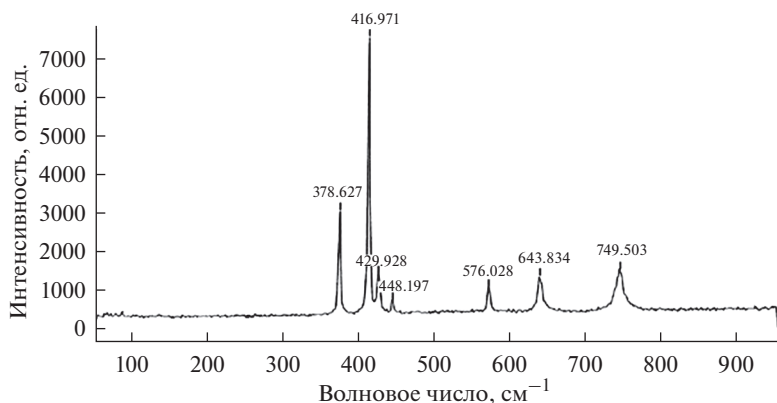


Рис. 2. Спектр КРС порошка после отжига.

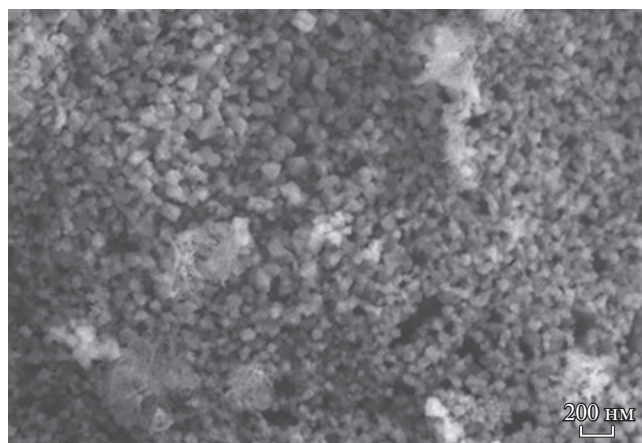


Рис. 3. Микрофотография нанокристаллического порошка α - Al_2O_3 .

на воздухе образуется нанокристаллический порошок оксида алюминия в модификации корунда.

ВЫВОДЫ

Впервые методом химического взаимодействия расплавленного алюминия с глюкозой в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов при температуре 750°C с последующим отжигом при температуре 500°C был синтезирован кристаллический порошок α - Al_2O_3 с размером частиц от 20 до 100 нм. Синтез нанопорошка α - Al_2O_3 проходит при температуре, которая на 900° ниже, чем в существующих технологиях. Он очень прост аппаратурно, легко воспроизводим, и может стать основой новых нанотехнологий.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН и “Современные нанотехнологии” УрФУ им. Б.Н. Ельцина. Работа выполнена в соответствии с бюджетным планом Института по теме АААА-А19-119020190042-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Zumeta, R. Espinosa, J.A. Ayllón et al. Comparative study of nanocrystalline TiO_2 photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003. **76**. P. 15–24.
2. A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, J. Hu. Textural and capacitive characteristics of MnO_2 nanocrystals derived from a novel solid-reaction route// *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 1021–1026.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М., Физматлит. 2001.
4. P.N. Kusnetsov, L.I. Kusnetsova, A.M. Zhyzhaev et al. Ultrafast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation // *Applied Catalysis A*. 2002. **227**. P. 299–307.
5. C. Xu, X. Zhao, Sh. Liu, G. Wang. Large-scale synthesis of rutile SnO_2 nanorods // *Solid state communications*. 2003. **125**. P. 301–304.
6. J. Hu, J. Zhang, Ch. Cao. Thermolytic formation and microstructure of $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ mixed oxide anodes from chloride precursors // *Thermochimica Acta*. 2003. **403**. P. 257–266.
7. H. Komonami, J. Kato, Sh. Murakami et al. Synthesis of titanium(IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. **144**. P. 165–171.
8. de Farias R.F., Arnold U., Martinez L. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2003. **64**. P. 2385–2389.
9. Marote P., Matei C., Sigala C., Deloume J.P. Influence of spectator ions on the reactivity of divalent metal salts in molten alkali metal nitrates. Morphology of the resulting metal oxide // *Materials Research Bulletin*. 2005. **40**. P. 1–11.
10. Harlé V., Vrinat M., Scharff J.P., Durand B., Deloume J.P. Catalysis assisted characterizations of nanosized TiO_2 - Al_2O_3 mixtures obtained in molten alkali metal nitrates. Effect of metal precursor // *Applied Catalysis A: General*. 2000. **196**. № 2. P. 261–269.
11. Yolshina L.A. Mechanism of formation of oxide nanopowders by anodic oxidation of metals in molten salts – nanomaterials: properties, preparation and processes, ISBN: 978-1-60876-627-7, NOVA Publishers, New York, USA. 2011. P. 255–293.
12. Yolshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Corrosion and electrochemical behavior of aluminium treated with high-temperature pulsed plasma in CsCl - NaCl - NaNO_3 melt // *Corrosion Science*. 2011. **53**. P. 2015–2026.
13. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Elshin A.N. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Oxide Thin Films and Nanopowders of Some Metal Oxides // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. **34**. № 5. P. 617–622.
14. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G., Antonov B.D. The mechanism of formation of thin oxide coatings and nanopowders at the anodic oxidation of zirconium in molten salts // *Protection of Metals*. 2008. **44**. № 3. P. 257–262.
15. Yolshina L.A., Malkov V.B., Yolshin A.N. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid solutions // *J. Power Sources*. 2009. **191**. P. 36–41.
16. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Raman and photoluminescence properties of α - Al_2O_3 microcones with hierarchical and repetitive superstructure // *Materials Letters*. 2010. **64**. P. 161–163.

Synthesis of Nanocrystalline Powder α -Al₂O₃ in Molten Halides at Temperature Range 700–800°C

L. A. Yolshina¹, V. A. Yolshina¹

¹*Institute of High-Temperature electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The chemical interaction of molten aluminum with glucose in the media of molten alkali halides at temperatures 700–800°C studied. It shown that the powder of α -Al₂O₃ which consists of nanocrystals with the sizes from 20 to 100 nm forms at interaction in the melt bulk. The formation of nanocrystalline α -Al₂O₃ confirmed by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

Keywords: aluminum, halide melt, synthesis, nanopowder, α -Al₂O₃

REFERENCES

1. I. Zumeta, R. Espinosa, J.A. Ayllón et al. Comparative study of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003. **76**. P. 15–24.
2. A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, J. Hu. Textural and capacitive characteristics of MnO₂ nanocrystals derived from a novel solid-reaction route // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 1021–1026.
3. Gusev A.I., Rempel' A.A. Nanokristallicheskiye materialy [Nanocrystalline materials]. M., Fizmatlit. 2001. (in Russian).
4. Kusnetsov P.N., Kusnetsova L.I., Zhyzhaev A.M. et al. Ultrafast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation // *Applied Catalysis A*. 2002. **227**. P. 299–307.
5. Xu C., Zhao X., Liu Sh., Wang G. Large-scale synthesis of rutile SnO₂ nanorods // *Solid state communications*. 2003. **125**. P. 301–304.
6. Hu J., Zhang J., Cao Ch. Thermolytic formation and microstructure of IrO₂ + Ta₂O₅ mixed oxide anodes from chloride precursors // *Thermochimica Acta*. 2003. **403**. P. 257–266.
7. Komonami H., Kato J., Murakami Sh. et al. Synthesis of titanium(IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high- temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. **144**. P. 165–171.
8. de Farias R.F., Arnold U., Martinez L. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2003. **64**. P. 2385–2389.
9. Marote P., Matei C., Sigala C., Deloume J.P. Influence of spectator ions on the reactivity of divalent metal salts in molten alkali metal nitrates. Morphology of the resulting metal oxide // *Materials Research Bulletin*. 2005. **40**. P. 1–11.
10. Harlé V., Vrinat M., Scharff J.P., Durand B., Deloume J.P. Catalysis assisted characterizations of nanosized TiO₂–Al₂O₃ mixtures obtained in molten alkali metal nitrates. Effect of metal precursor // *Applied Catalysis A: General*. 2000. **196**. № 2. P. 261–269.
11. Yolshina L.A. Mechanism of formation of oxide nanopowders by anodic oxidation of metals in molten salts – nanomaterials: properties, preparation and processes, ISBN: 978-1-60876-627-7, NOVA Publishers, New York, USA. 2011. P. 255–293.
12. Yolshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Corrosion and electrochemical behavior of aluminium treated with high-temperature pulsed plasma in CsCl–NaCl–NaNO₃ melt // *Corrosion Science*. 2011. **53**. P. 2015–2026.
13. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Elshin A.N. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Oxide Thin Films and Nanopowders of Some Metal Oxides // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. **34**. № 5. P. 617–622

-
14. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G., Antonov B. D. The mechanism of formation of thin oxide coatings and nanopowders at the anodic oxidation of zirconium in molten salts // *Protection of Metals*. 2008. **44**. № 3. P. 257–262.
 15. Yolshina L.A., Malkov V.B., Yolshin A.N. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid solutions // *J. Power Sources*. 2009. **191**. P. 36–41.
 16. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure // *Materials Letters*. 2010. **64**. P. 161–163.