

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Михайлов Василий Игоревич

**Получение и физико-химические свойства материалов на основе
нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III)**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Кривошапкин Павел Васильевич

Сыктывкар – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Особенности строения и фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия и железа	11
1.1.1 Структура и фазовые переходы гидроксидов и оксидов алюминия	11
1.1.2 Структура и фазовые переходы гидроксидов и оксидов железа	14
1.1.3 Фазовые равновесия в системе оксид алюминия – оксид железа (III)	18
1.2 Особенности гидролиза неорганических солей алюминия и железа (III) и агрегативная устойчивость дисперсных систем	21
1.3 Материалы различной морфологии на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа: методы получения и применение	28
1.3.1 Порошки оксидов алюминия и железа (III).....	28
1.3.1.1 Золь-гель синтез	29
1.3.1.2 Гидротермальный синтез.....	31
1.3.1.3 Другие методы получения.....	32
1.3.2 Волокна оксидов алюминия и железа (III)	33
1.3.3 Пленки оксидов алюминия и железа (III).....	37
Глава 2. Методы синтеза и исследования образцов.....	41
2.1 Используемые реактивы	41
2.2 Методы синтеза образцов	41
2.2.1 Синтез золь-гелей и расчет кривых парного взаимодействия частиц.....	41
2.2.2 Получение нанопорошков оксидов алюминия и железа (III)	43
2.2.3 Получение композиционных порошков на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III) гидротермальным методом	43
2.2.4 Получение волокон оксидов алюминия и железа (III) темплатным методом	44
2.2.5 Получение пленок оксидов алюминия и железа золь-гель методом	45
2.3 Методы исследования образцов и золь-прекурсоров	46
2.3.1 Исследование гидродинамического диаметра и ЭКП частиц	46
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	46
2.3.3 Электронная и атомно-силовая микроскопия	46
2.3.4 Термический анализ	47
2.3.5 Низкотемпературная физическая сорбция азота	47
2.3.6 Ртутная порометрия.....	47
2.3.7 Исследование оптических свойств мезопористых пленок	48

2.3.8 Исследование мезопористых пленок методом рентгеновской спектроскопии поглощения.....	48
2.3.9 Исследование каталитических свойств в реакции разложения пероксида водорода ...	49
2.3.10 Исследование адсорбции Cr(VI) из водных растворов	49
Глава 3. Физико-химические, каталитические и сорбционные свойства материалов на основе оксидов алюминия и железа.....	50
3.1 Золь-гель синтез композиционных порошков оксидов алюминия и железа (III).	50
3.1.1 Фазовый состав порошков	52
3.1.2 Тепловые эффекты при термической обработке порошков	53
3.1.3 Морфология и текстурные характеристики порошков	55
3.2 Гидротермальный синтез композиционных порошков оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III)	57
3.2.1 Гидротермальный синтез с использованием растворов $AlCl_3$ и $FeCl_3$	57
3.2.2 Гидротермальный синтез с использованием растворов солей металлов и карбамида .	59
3.2.2.1 Фазовый состав порошков.....	59
3.2.2.2 Синхронный термический анализ продуктов гидротермального синтеза	62
3.2.2.3 Текстурные характеристики порошков.....	63
3.2.2.4 Морфология частиц продуктов гидротермального синтеза.....	65
3.2.3 Комбинационный золь-гель и гидротермальный синтез порошков	68
3.2.3.1 Фазовый состав порошков.....	68
3.2.3.2 Морфология частиц продуктов комбинационного синтеза	70
3.2.3.3 Синхронный термический анализ	72
3.2.3.4 Текстурные характеристики порошков.....	73
3.2.3.5 Влияние состава дисперсионной среды на продукты синтеза.....	74
3.3 Волокнистые оксиды алюминия и железа	75
3.3.1 Тепловые эффекты при термической обработке целлюлозы, содержащей наночастицы оксидов металлов	75
3.3.2 Фазовый и элементный состав керамических волокон.....	77
3.3.3 Морфология и механизм формирования керамических волокон	80
3.3.4 Текстурные характеристики керамических волокон.....	84
3.4. Мезопористые пленки оксидов алюминия и железа.....	87
3.4.1 Тепловые эффекты при термической обработке композиций поливиниловый спирт – наночастицы оксидов металлов.....	88
3.4.2 Микроструктура оксидных пленок	89
3.4.3 Состав пленок.....	94
3.4.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения	95

3.4.5 Текстурные характеристики пленок	98
3.4.6 Оптические свойства пленок	100
3.5 Адсорбционные и каталитические свойства материалов	104
3.5.1 Адсорбционные свойства материалов	104
3.5.2 Каталитические свойства материалов.....	107
Заключение	110
Список сокращений и условных обозначений	112
Список цитированной литературы	113

Введение

Актуальность темы работы

Работа направлена на решение фундаментальной задачи использования высокодисперсных систем оксидов алюминия и железа (III) для создания наноструктурированных материалов различной морфологии с заданными свойствами.

Благодаря уникальным свойствам материалов в наноструктурном состоянии, они имеют широкое применение в промышленности, информационных технологиях, биотехнологиях и медицине [1]. Особый интерес вызывают композиционные наноматериалы, обладающие новыми свойствами, которых нет ни у одного из компонентов в отдельности. Разработка таких материалов с новыми или улучшенными свойствами является актуальной задачей вследствие широкого развития промышленности и технологий. Благодаря высокоразвитой поверхности, они часто используются в качестве адсорбентов и катализаторов.

Наиболее перспективными для получения композиционных наноматериалов являются методы «мягкой» химии – золь-гель и гидротермальный. Данные подходы являются относительно простыми и позволяют контролировать состав, дисперсность, размер и морфологию частиц, а, следовательно, и свойства конечных продуктов. При использовании композиционных материалов в промышленных масштабах помимо высокой эффективности важным фактором является стоимость продукта. Снижение стоимости может быть осуществлено путем использования недорогих прекурсоров, «мягких» методов синтеза и отказа от органических растворителей в пользу водных систем. Актуальной задачей является также синтез агрегативно-устойчивых золей, что является необходимым условием при получении новых наноматериалов с воспроизводимыми свойствами.

В данной работе выбор системы «оксид алюминия – оксид железа» основан на: 1) способности образовывать устойчивые золи в водной среде, 2) известных каталитических и сорбционных свойствах композитов данного состава, полученных методом пропитки оксида алюминия в растворах солей железа, 3) низкой стоимости и высокой доступности прекурсоров вследствие широкой распространенности элементов, 4) слабой изученности или отсутствии данных о свойствах композиционных материалов различной морфологии состава оксид алюминия – оксид железа, полученных с использованием золь-гель и гидротермального методов.

Степень разработанности тематики

В связи с широкой областью применения отдельных оксидов и гидроксидов алюминия или железа в литературе имеется большое количество работ, посвященных их синтезу и исследованию (включая золь-гель и гидротермальный методы). Имеется также множество

работ, в которых композиция $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ получена путем пропитки различных форм оксида алюминия в растворах солей железа с последующим обжигом, а также путем соосаждения из растворов. В то же время работы по гидротермальному и золь-гель синтезу композиционных порошков данного состава достаточно редки. При наличии исследований, посвященных тонким пленкам, работы по получению композитных микроразмерных пленок на основе оксидов алюминия и железа (III) встречаются редко. Отсутствуют также исследования по получению волокон композиционного состава на основе оксидов алюминия и железа темплатным методом.

Цель работы – исследование физико-химических свойств композиционных материалов в виде порошков, волокон и пленок на основе оксидов алюминия и железа (III), полученных с использованием золь-гель, гидротермального и темплатного методов.

Основные задачи работы:

1. Разработка методов получения порошков состава оксид алюминия – оксид железа (III) золь-гель, гидротермальным методом и их комбинацией.
2. Разработка метода получения волокон на основе оксидов алюминия и железа с использованием волокнистой целлюлозы в качестве темплата;
3. Разработка метода получения мезопористых композиционных пленок с использованием водорастворимого пленкообразующего полимера;
4. Физико-химический анализ состава, морфологии, структуры и термических свойств формирующихся продуктов;
5. Оценка каталитической активности индивидуальных и композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа в модельной реакции разложения пероксида водорода;
6. Изучение сорбционных свойств композиционных материалов по отношению к токсичным соединениям Cr(VI);
7. Исследование взаимодействия частиц в дисперсных системах, процессов формирования оксидных фаз и взаимного влияния компонентов на состав и свойства материалов.

Научная новизна

- Впервые комбинацией золь-гель и гидротермального методов получены и комплексно исследованы композиционные порошки оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III). Отмечена повышенная сорбционная емкость композиционных порошков по сравнению с чистыми оксидами. При использовании золь-гелей в качестве прекурсоров отмечена преимущественная ориентация кристаллитов (текстура), более высокая удельная поверхность и сорбционная емкость, а также понижение температуры фазовых переходов до 30 °С по сравнению с образцами, полученными из растворов солей металлов;

- Впервые сочетанием золь-гель и темплатного методов получены и исследованы композиционные волокна на основе оксидов алюминия и железа (III). Предложен механизм,

описывающий формирование волокон или трубок в нейтральной или кислой дисперсионной среде, соответственно;

- Впервые с использованием совместных золь гидроксидов металлов получены и комплексно исследованы мезопористые композиционные пленки на основе оксидов алюминия и железа (III). Установлено, что в результате обжига композиций $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3$ -поливиниловый спирт при 700 °С происходит формирование наноструктурированных алюмооксидных пленок толщиной 7–10 мкм с равномерным распределением наночастиц оксида железа (III). Показана возможность варьирования текстурных, каталитических и оптических свойств в зависимости от состава.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в описании механизмов формирования композиционных материалов с различной морфологией в зависимости от вида прекурсора и природы поверхности компонентов. Описанные механизмы позволяют адаптировать используемые подходы для получения материалов подобной морфологии на основе других оксидов.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования оксидных порошков, волокон и пленок в качестве каталитически и сорбционно-активных материалов для водоочистки (каталитическое разложение пероксида водорода и органических загрязнителей, сорбция соединений тяжелых металлов). Наноструктурированные пленки с варьируемыми оптическими и текстурными характеристиками могут быть использованы как составляющие оптических устройств и в качестве селективных мембранно-каталитических систем.

Положения, выносимые на защиту

Методики получения композиционных порошков, волокон и пленок оксидов алюминия и железа (III) с использованием комбинированных подходов на основе золь-гель, гидротермального и темплатного методов.

Результаты изучения свойств высокодисперсных порошков, получаемых гидротермальным методом с использованием золь гидроксидов алюминия и железа с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]>1$ и обладающих высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью по отношению к анионным формам Cr(VI).

Механизм формирования материалов волокнистой и трубчатой формы, основанный на электростатическом взаимодействии наночастиц гидроксидов металлов и полимерного темплата. Композиционные материалы, полученные золь-гель методом с использованием целлюлозных волокон в качестве темплата, сохраняют волокнистую морфологию.

Результаты сравнения текстурных, каталитических и оптических характеристик композиционных алюмооксидных пленок, содержащих наноразмерные частицы оксида железа

(III). Мезопористые композиционные пленки имеют равномерное распределение элементов в образце и обладают варьируемыми свойствами. Благодаря квантово-размерному эффекту пленки проявляют варьируемые оптические характеристики.

Результаты сравнения текстурных, каталитических и сорбционных характеристик композиционных материалов различной формы на основе оксидов алюминия и железа (III).

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современного научного оборудования и физико-химических методов анализа, известных и аттестованных методов определения содержания компонентов, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных.

Личный вклад автора заключается в синтезе всех образцов, изучении характеристик и свойств полученных материалов комплексом физико-химических методов исследования. Постановка эксперимента и интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (№ Гос. Рег. 01201260994). Работа поддержана грантами РФФИ № 12-03-31272 мол_а «Новые подходы к синтезу материалов на основе оксида алюминия различной морфологии, модифицированного оксидом железа» (исполнитель), № 13-03-90732 мол_рф_нр «Новый подход к синтезу композиционных нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) гидротермальным методом» (руководитель), № 14-33-50702 мол_рф_нр «Исследование композиционных нанодисперсных оксидов алюминия и железа, полученных гидротермально-микроволновым и золь-гель методом» (исполнитель), № 16-33-00066 мол_а «Роль наноразмерных частиц гидроксидов алюминия и железа при формировании высокоэффективных композиционных сорбентов в гидротермальных условиях» (руководитель), программой У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 3597ГУ2/2014, «Разработка пористых керамических материалов на основе природного сырья Республики Коми», программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН № 12-У-3-1014 «Керамические мембраны асимметричного типа на основе волокнистой формы оксида алюминия» (исполнитель), программой фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий и

финансируемых из средств Уральского отделения РАН № 12-С-3-1019 «Мембранно-каталитические системы на основе модифицированной пористой керамики» (исполнитель), а также грантами поддержки поездок аспирантов и молодых ученых УрО РАН для участия в научных конференциях (13-3-ТГ-288 и 14-3-ТГ-384).

Апробация работы

Результаты диссертационной работы доложены на 4 региональных, 16 всероссийских и 2 международных конференциях в устных и стендовых сообщениях: VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014); III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014); XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2011); Всероссийский фестиваль науки, Сыктывкар (2012); VI и VII Всероссийские конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев», (Санкт-Петербург, 2012, 2013); II, IV-VI Всероссийские молодежные научные конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2012, 2014-2016); II Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на севере» (Сыктывкар, 2013); VIII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013, 2016); Российская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2014)» (Сыктывкар, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); 23-й научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар, 2014); Национальная молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования» (Москва, 2015); Коми республиканские научные конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2012, 2015); III Республиканский молодежный инновационный конвент «Молодежь — будущему Республики Коми» (Ухта, 2013); Региональный межвузовский круглый стол «Актуальные проблемы химии, технологии и экологии растительного сырья» (Сыктывкар, 2012).

Структура диссертации

Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 15 таблиц и 18 формул. Список литературы включает 213 наименований. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю, к.х.н., доценту, зав. лаб. ультрадисперсных систем Института химии Коми НЦ УрО РАН Кривошапкину П.В. за общее руководство работой. Автор благодарит к.х.н. Кривошапкину Е.Ф. за помощь в проведении работы, ее проверку и обсуждение результатов, а также проведение исследований методом оптической спектроскопии; к.х.н. Масленникову Т.П. (Институт химии силикатов РАН, лаборатория исследования наноструктур) за руководство работой в рамках стажировок и проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. Истомину Е.И. за исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии; к.г.-м.н. Грасса В.Э. за выполнение рентгенофазового анализа образцов; к.х.н. Белого В.А. и к.т.н. Уголкова В.Л. (Институт химии силикатов РАН) за проведение синхронного термического анализа образцов; Мельгунова М.С (Институт катализа СО РАН), Тропникова Е.М. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН), Яковлева А.В (Институт химии силикатов РАН) за исследование образцов методом низкотемпературной физической сорбции азота; сотрудников физико-технического института за проведение микроскопических исследований на просвечивающем электронном микроскопе; к.ф.-м.н. Тригуб А.Л. (НИЦ "Курчатовский институт") за исследование образцов методом рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Особенности строения и фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия и железа

Оксиды алюминия и железа, а также их гидратированные формы, представляют собой большой класс неорганических соединений, хорошо распространенных в природе и используемых в различных приложениях. В таблице 1.1 приведены некоторые известные соединения и их пространственные группы.

Таблица 1.1. Названия и пространственные группы некоторых оксидов и гидроксидов алюминия и железа [2-4].

Оксиды и гидроксиды алюминия		Оксиды и гидроксиды железа	
Название	Пространственная группа	Название	Пространственная группа
байерит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$	$P2_1/n$	берналит $\text{Fe(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$Immm$
нордстрандит $\beta\text{-Al(OH)}_3$	$P1(-)$	Fe(OH)_2	$P3ml$
гиббсит $\gamma\text{-Al(OH)}_3$	$P2_1/n$	швертманнит $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$P4/m$
диаспор $\alpha\text{-AlO(OH)}$	$Pbnm$	ферригидрит	$P31c; P3$
бемит $\gamma\text{-AlO(OH)}$	$Cmcm$	гетит $\alpha\text{-FeO(OH)}$	$Pnma$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Fd3(-)m$	акаганеит $\beta\text{-FeO(OH)}$	$I2/m$
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Fd3(-)m$	лепидокрокит $\gamma\text{-FeO(OH)}$	$Bbmm$
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$P4(-)m2$	фероксигит $\delta\text{-FeO(OH)}$	$P3ml$
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Pna2_1$	маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$P4_332$
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$C2/m$	магнетит Fe_3O_4	$Fd3m$
корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R3(-)c$	гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$R3(-)c$
		вюстит FeO	$Fm3m$

1.1.1 Строение и фазовые переходы гидроксидов и оксидов алюминия

Известны три полиморфные модификации тригидроксидов алюминия: байерит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, нордстрандит $\beta\text{-Al(OH)}_3$ и гиббсит (гидраргиллит) $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Байерит и гиббсит получили наиболее широкое применение в промышленности [5]. Различия в строении данных фаз заключаются лишь в различном способе наложения пакетов (рис. 1.1). Каждый пакет представляет собой двойной слой гидроксильных анионов, причем катионы Al^{3+} занимают лишь $\frac{2}{3}$ октаэдрических вакансий. Другими словами, каждый пакет состоит из координационных октаэдров AlO_6 , каждый из которых соединен с другими октаэдрами тремя

общими рёбрами. Вследствие чередования вакантных и заполненных ионами Al^{3+} октаэдрических положений решетка оказывается деформированной: заполненные октаэдры увеличиваются в размерах, пустые уменьшаются [6]. Взаимное расположение пакетов можно описать следующими последовательностями: для гиббсита АВ ВА...АВ ВА, для байерита АВ АВ...АВ АВ, для нордстрандита (здесь реализуется промежуточный случай) АВ ВА...ВА АВ [7] (по другим данным АВ АВ...ВА ВА [6]). Слои связаны друг с другом посредством водородных связей.

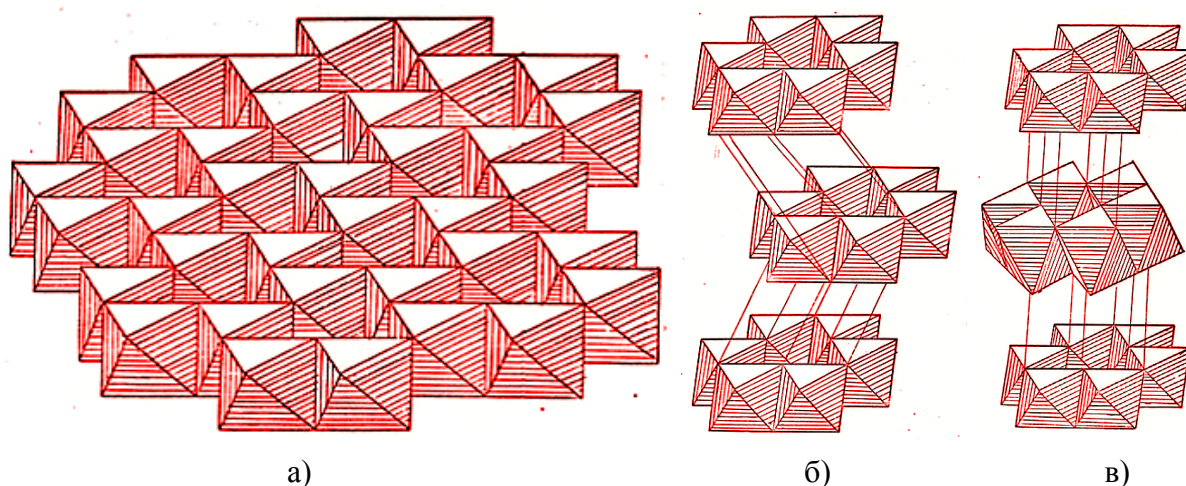


Рисунок 1.1 – Строение пакета $Al(OH)_3$ в октаэдрах Полинга (а) и их наложение в гиббсите (б) и байерите (в) [5].

Широко известны две полиморфные модификации моногидроксида алюминия: диаспор ($\alpha-Al(OH)_3$) и бемит ($\gamma-Al(OH)_3$). Последний подразделяют на хорошо окристаллизованный (бемит) и гелеобразный (псевдобемит). Положения рефлексов на дифрактограммах бемита и псевдобемита практически совпадают, однако в случае гелеобразного бемита происходит некоторое смещение отражений, отвечающих межплоскостным расстояниям для плоскостей (002) и (103), а сами пики сильно уширены [6]. Бемит, как и тригидроксиды алюминия, состоит из пакетов, связанных друг с другом посредством водородной связи. Тем не менее, в строении самих пакетов имеются принципиальные различия. В частности, пакет бемита содержит не один, а два слоя катионной подрешетки, причем заполнены все катионные октаэдрические позиции (рис. 1.2). Кроме того, в состав алюмокислородных октаэдров входят не только ионы Al^{3+} и OH^- , но и O^{2-} . Диаспор является единственным не слоистым гидроксидом алюминия [5]. Если не брать во внимание атомы водорода, то структура $\alpha-Al(OH)_3$ представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, содержащую атомы алюминия в некоторых октаэдрических полостях [6]. Данное обстоятельство делает благоприятным переход

диаспора при дегидратации непосредственно до корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), где атомы кислорода расположены подобным образом.

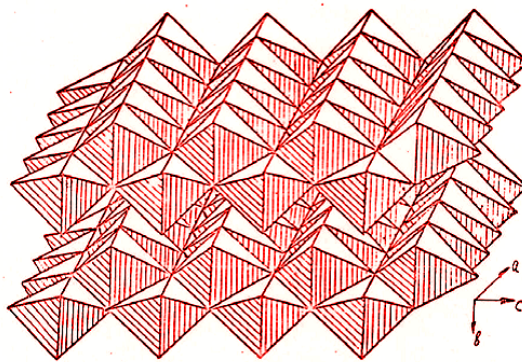


Рисунок 1.2 – Строение бемита в октаэдрах Полинга [5].

Все гидроксиды алюминия, за исключением диаспора, переходят в фазу корунда через несколько переходных метастабильных модификаций оксида алюминия. Обычно их подразделяют на низкотемпературные (γ -, η -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокотемпературные (δ -, κ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Низкотемпературные модификации Al_2O_3 образуются при температурах 500–700 °С, высокотемпературные – при 700–900 °С. Дальнейшее нагревание приводит к образованию корунда (900–1200 °С). При этом размер кристаллитов значительно влияет на температуру фазовых переходов. Так, если бемит переходит в фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 450 °С, то псевдобемит – уже при температуре около 300 °С.

Переходные формы оксида алюминия – соединения переменного состава, не имеющие четко определенного кристаллохимического строения и однозначной брутто-формулы [5, 8]. Низкотемпературные оксиды содержат на 1 моль Al_2O_3 до 0.6 моль H_2O , в то время как высокотемпературные – практически безводные. Все промежуточные модификации оксида алюминия имеют плотнейшую кубическую или близкую к ней упаковку атомов кислорода, а различия заключаются в различном расположении катионов. Решетки γ - и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень близки по строению к решетке шпинели (MgAl_2O_4), представляющей собой кубическую плотнейшую упаковку 32 атомов кислорода с 16 атомами алюминия в половине октаэдрических пустот и 8 атомами магния в тетраэдрических пустотах [6]. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по 24 позициям катионной подрешетки распределено всего $21\frac{1}{3}$ атомов алюминия, причем из них 30-37 % находятся в тетраэдрических пустотах, и около 6 % – в нешпинельных позициях [9]. В целом, распределение катионов зависит от типа исходного гидроксида и способа его получения. На дифрактограммах γ - и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеются резкие и размытые линии, что указывает на сильное разупорядочение решеток, причем степень разупорядочения в основном определяется беспорядком в распределении атомов алюминия в тетраэдрических позициях [6].

Структура $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляет собой тетрагональную сверхструктуру из трех элементарных ячеек шпинели и содержащую целое число атомов алюминия, при этом катионные вакансии располагаются упорядоченно по октаэдрическим позициям. В $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 50 % ионов алюминия занимают тетраэдрические, и 50 % – октаэдрические пустоты в искаженной кубической плотнейшей упаковке ионов кислорода [10]

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) обладает полностью упорядоченной структурой с плотнейшей гексагональной упаковкой анионов O^{2-} и катионами Al^{3+} , распределенными в $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот. Он завершает фазовые переходы при термообработке гидроксидов и оксидов алюминия [5].

На рисунке 1.3 приведена обобщенная схема фазовых переходов в гидроксидах и оксидах алюминия, происходящих при термообработке [11]. Стоит отметить, что гиббсит и байерит могут разлагаться при термообработке по двум различным механизмам в зависимости от размера кристаллитов [5, 11].

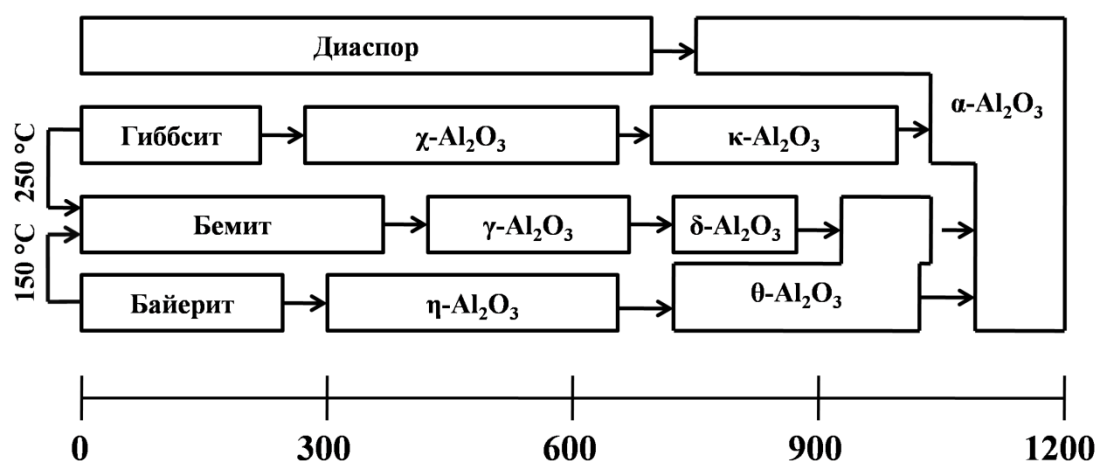


Рисунок 1.3 – Схема фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия (переведено из [11]).

1.1.2 Строение и фазовые переходы гидроксидов и оксидов железа

Среди кристаллических гидроксидов железа известны берналит ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Первый был открыт совсем недавно – в 1992 году. Кристалл имеет орторомбическую сингонию с близкими по значению параметрами элементарной ячейки ($a=0.7544$ нм, $b=0.7560$ нм, $c=0.7558$ нм). Изоструктурным соединением является перовскит CaTiO_3 . Считается, что молекулы воды занимают большие 8-координированные пустоты в структуре. Гидроксид железа (II) имеет типичную слоистую структуру и изоструктурен бруситу ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Гидроксид-ионы образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы $\text{Fe}(\text{II})$ заполняют половину октаэдрических пустот, причем слой с заполненными пустотами чередуется со слоем

незаполненных пустот. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется на воздухе и в воде, но структура сохраняется вплоть до 10 % замещения $\text{Fe}(\text{II})$ на $\text{Fe}(\text{III})$ [3].

Известными модификациями оксигидроксида железа являются α - FeOOH (гетит), β - FeOOH (акаганеит), γ - FeOOH (лепидокрокит), ϵ - FeOOH , δ - FeOOH (фероксигит), а также ферригидрит и швертманнит. Причем α - FeOOH изоструктурен диаспору (рис. 1.4а), а лепидокрокит γ - FeOOH – бемиту (рис. 1.4б). Акаганеит имеет в отличие от всех оксигидроксилов железа объемноцентрированную кубическую упаковку анионов, благодаря чему данная модификация является менее плотной по сравнению, например, с α - и γ - FeOOH . Катионы Fe^{3+} расположены в октаэдрических позициях. Структура состоит из расположенных параллельно двойных цепей октаэдров, причем октаэдры двойной цепи соединяются ребрами, а октаэдры между соседними двойными цепями – вершинами (рис. 1.4в). В результате этого формируется трехмерная структура, содержащая туннели с площадью поперечного сечения $\approx 0.5 \text{ nm}^2$. Данные туннели в структуре акаганеита стабилизируются хлорид-ионами, содержание которых в структуре составляет обычно 2–7 мол. % (что соответствует полной заполненности примерно $\frac{2}{3}$ туннелей). Концентрация хлорид-ионов, необходимая для сохранения структуры β - FeOOH , составляет 0.25–0.50 ммоль/моль. Полное их вымывание приводит к трансформации акаганеита в гетит или гематит в зависимости от pH. Хлорид-ионы могут быть замещены и другими анионами, диаметр которых не превышает 0.35 нм [3, 12, 13].

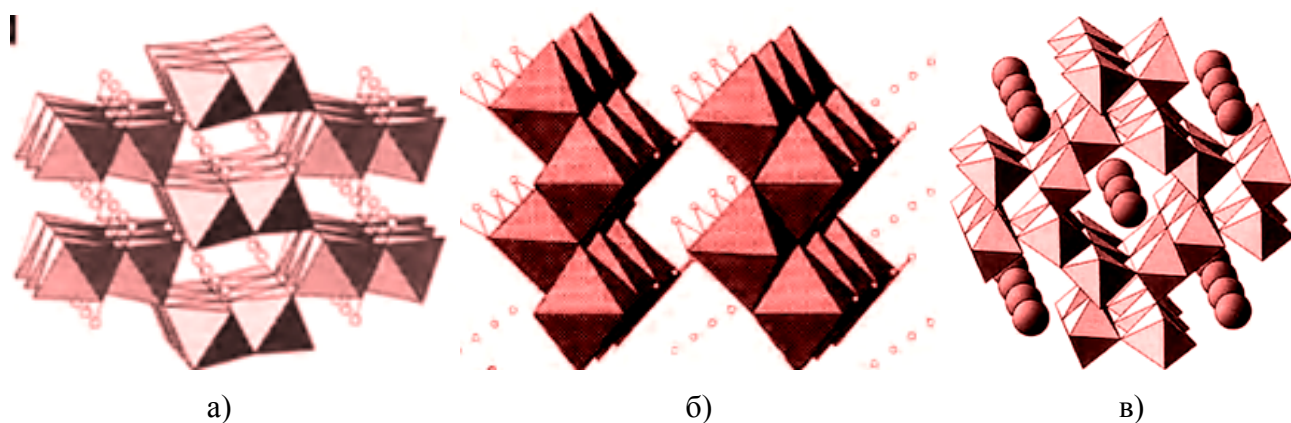


Рисунок 1.4 – Кристаллические структуры гетита α - FeOOH (а), лепидокрокита γ - FeOOH (б) и акаганеита β - FeOOH (в) [3].

В туннелях структуры β - FeOOH могут находиться и сульфат-ионы. Данный минерал носит название швертманнит ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $2.0 \leq z \leq 3.5$, $y=16-2z$). В связи с взаимодействием атомов кислорода сульфат-иона с катионами железа (III) появляется разупорядоченность структуры, в результате чего рефлексы на дифрактограммах уширены, а некоторые – отсутствуют.

Оксигидроксид железа высокого давления (ϵ -FeOOH) имеет орторомбическую сингонию с параметрами элементарной ячейки $a=0.4932$ нм, $b=0.4432$ нм, $c=0.2994$ нм. Структура близка к деформированной структуре рутила (TiO_2). Она состоит из отдельных лежащих вдоль оси c цепей октаэдров $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$, связанных ребрами. Каждая цепь связана с соседними посредством вершин [3, 14].

Ферроксигит (δ -FeOOH) изоструктурен с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и имеет несколько разупорядоченную гексагональную плотнейшую упаковку анионов, а ионы Fe^{3+} упорядоченно распределены в половине октаэдрических пустот. Имеются также доказательства, что 1/5 часть ионов Fe^{3+} может находиться в тетраэдрическом окружении [15].

Как природный, так и синтетический ферригидрит является слабоупорядоченным, в связи с чем всегда возникали сложности в определении его кристаллической структуры. Химический состав ферригидрита сильно зависит от его дисперсности: в зависимости от размера частиц меняется соотношение $\text{O}:\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$. В целом, исследования, выполненные В.А. Дрицем в 1995 году, показали, что ферригидрит состоит из трех компонентов:

- структурноупорядоченный ферригидрит (гексагональная элементарная ячейка с параметрами $a=0.296$ нм, $c=0.949$ нм);
- дефектный ферригидрит;
- ультрадисперсный гематит с размером ОКР до 2 нм [3, 15, 16].

Среди оксидов железа известны следующие модификации: α - Fe_2O_3 (гематит), β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 (маггемит), ϵ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 (магнетит), FeO (вюстит). Гематит является старейшим из известных оксидных соединений железа, цвет которого изменяется от кроваво-красного (для высокодисперсного Fe_2O_3) до черного (для грубокристаллизованного). Гематит изоструктурен корунду (α - Al_2O_3), кристаллическая решетка которого основана на гексагональной плотнейшей упаковке анионов, а катионы распределены в $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот (рис. 1.5а). Один октаэдр FeO_6 связан с тремя соседними октаэдрами в той же плоскости посредством ребер и одной гранью с октаэдром в смежной плоскости. Для обеспечения электрического баланса, часть ионов O^{2-} могут быть замещены OH^- -ионами, что сопровождается образованием вакансий в катионной подрешетке. Такая форма анион-замещенного гематита носит название гидро- или протогематит ($\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$). Внедрение гидроксильных групп приводит к расширению элементарной ячейки и уменьшению интенсивности рефлексов α - Fe_2O_3 , что позволяет определить содержание данных групп в структуре [3, 17].

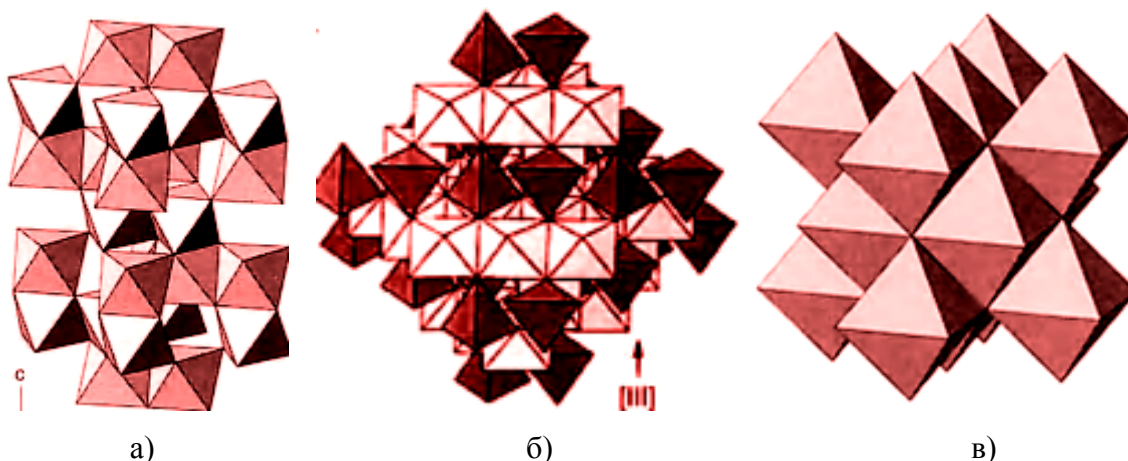


Рисунок 1.5 – Кристаллические структуры гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а), магнетита Fe_3O_4 (б) и вюстита FeO (в) [3].

β - и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются редкими и менее изученными веществами, полученными только в лабораторных условиях. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет кубическую объемноцентрированную упаковку анионов. Один октаэдр FeO_6 связан с двумя другими посредством ребер и еще с двумя посредством вершин [18]. Структура $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является промежуточной между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изоструктурными являются соединения AlFeO_3 и GaFeO_3 . Пространственная структура представляет собой параллельно расположенные тройные цепи октаэдров, соединенных посредством ребер, и одиночные цепи тетраэдров, соединенных вершинами. Тройные цепи октаэдров соединяются с соседними по вершинам таким образом, что между ними образуется полость, в которой и проходит цепь тетраэдров. Катионы в структуре $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты [3, 19].

Маггемит и магнетит имеют близкую кристаллическую структуру с близкими параметрами элементарной ячейки, в связи с чем возникают сложности в идентификации данных фаз. Магнетит имеет кристаллическую структуру обратной шпинели и содержит в своем составе как двух-, так и трехвалентное железо (рис. 1.5б). Формулу данного соединения можно представить следующим образом: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, где квадратные скобки обозначают октаэдрические пустоты. В элементарной ячейке 32 иона O^{2-} образуют кубическую плотнейшую упаковку, а 24 катиона заполняют как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты (причем 8 катионов Fe^{2+} занимают октаэдрические, а 16 катионов Fe^{3+} – поровну как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции). Основное отличие маггемита от магнетита – все или большинство катионов представлены трехвалентным железом. В элементарной ячейке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 8 катионов Fe^{3+} располагаются в тетраэдрических пустотах, а $13\frac{1}{3}$ – распределены по октаэдрическим позициям. Также имеются катионные вакансии ($2\frac{2}{3}$), образующиеся вследствие

окисления Fe^{2+} . В связи с близким строением Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$ взаимные превращения происходят достаточно легко [3, 15, 17].

Стехиометрический вюстит (FeO) при обычных давлениях не стабилен, в связи с чем имеются катионные вакансии. Общую формулу можно представить следующим образом: FeO_{1-x} ($0.83 < x < 0.95$). Для вюстита характерна кристаллическая структура $NaCl$ (рис. 1.5в). В элементарной ячейке, как в случае Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$, 32 иона O^{2-} образуют кубическую плотнейшую упаковку. Большинство катионов Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, и лишь небольшая часть может находиться в тетраэдрических. Иначе данную структуру можно описать как две взаимопроникающие гранецентрированные кубические решетки Fe^{2+} и O^{2-} [3].

Термические превращения в воздушной атмосфере для железооксидных систем происходят следующим образом. α -, β -, $\delta-FeOOH$, ферригидрит и $\gamma-Fe_2O_3$ трансформируются напрямую в $\alpha-Fe_2O_3$. Температурный диапазон данного перехода для разных соединений различается. Так, гетит переходит в гематит при 260-320 °С, $\delta-FeOOH$ – при температуре 150 °С. Акаганеит имеет гораздо более широкий диапазон температур фазового перехода (150-500 °С), что связано с высокой его чувствительностью к количеству избыточной воды и хлорид-ионов. Кроме того, в некоторых работах отмечено образование интермедиата – $\beta-Fe_2O_3$. Ферригидрит переходит в гематит в диапазоне температур 220-400 °С, маггемит – при 370-600 °С. Лепидокрокит $\gamma-FeOOH$ при температурах 200-280 °С на воздухе образует сначала $\gamma-Fe_2O_3$, а при дальнейшем нагревании образуется гематит. Магнетит Fe_3O_4 на воздухе уже при комнатной температуре и при небольшом нагревании окисляется до $\gamma-Fe_2O_3$, а при дальнейшем нагревании выше 300 °С образуется $\alpha-Fe_2O_3$ [3].

1.1.3 Фазовые равновесия в системе оксид алюминия – оксид железа (III)

Фазовые соотношения в системе корунд-гематит были подробно описаны в работах Муан и Ги [20-22] в середине прошлого века. На рис. 1.6 представлена двухкомпонентная диаграмма состояния данной системы на воздухе.

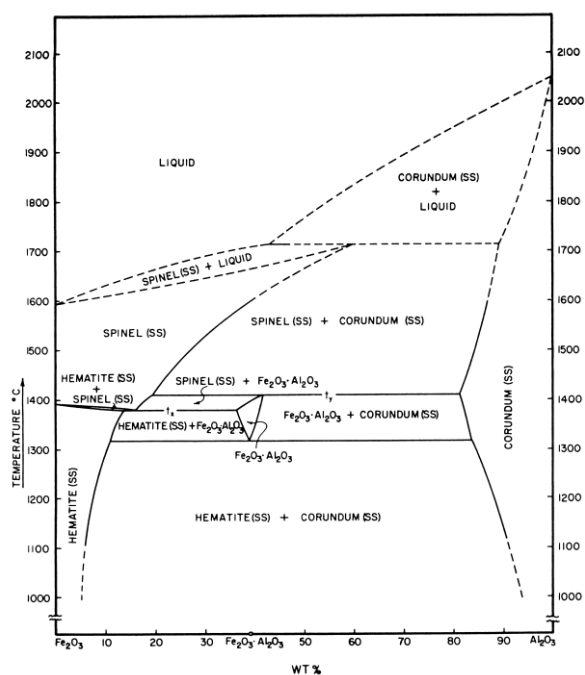
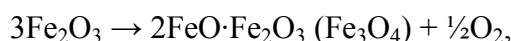


Рисунок 1.6 – Двухкомпонентная фазовая диаграмма системы Al₂O₃-Fe₂O₃ [21] на воздухе при 1 атм.

В системе корунд-гематит при температурах ниже 1318 °С на воздухе существуют только твердый раствор со структурой гематита, твердый раствор со структурой корунда и смесь данных твердых растворов. Видно также, что с увеличением температуры увеличивается и взаимная растворимость оксидов алюминия и железа (III). Орторомбическая фаза Fe₂O₃·Al₂O₃ (AlFeO₃) существует в температурном диапазоне 1318–1410 °С как единственная фаза (в узком диапазоне концентраций вблизи эквимолярного соотношения Al₂O₃/Fe₂O₃), а также в смеси с твердыми растворами корунда, гематита и шпинели. Данное соединение является привлекательным мультиферроидным материалом и проявляет пьезоэлектрические и ферромагнитные свойства, поэтому проблема синтеза однофазного AlFeO₃ является перспективной задачей [23, 24]. Отмечается, что данная фаза не может быть получена в чистом виде при высокотемпературном синтезе из соответствующих оксидов, но может быть синтезирована, например, при использовании жидких прекурсоров [25].

При температурах выше 1370 °С оксид железа (III) подвергается диссоциации по реакции:



в результате чего происходит образование шпинелевидной фазы, представляющей собой твердый раствор магнетита Fe₃O₄ и герцинита FeAl₂O₄ с некоторым избытком оксида железа (III) и/или оксида алюминия [21]. Таким образом, диаграмма становится квазибинарной при

температурах существования фазы шпинели. С увеличением содержания Al_2O_3 происходит уменьшение температуры разложения гематита.

В работе [21] Муан исследовал стабильность фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе. При парциальном давлении кислорода 1 бар область существования фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 1318–1490 °С. Снижение парциального давления кислорода приводило к постепенному уменьшению диапазона стабильности, а при давлении ниже 0.03 бар данное соединение не образовывалось. Авторами также показано, что пределы взаимной растворимости корунда и гематита не зависят от парциального давления кислорода в системе.

В недавней работе [26] была повторно изучена система корунд-гематит при температурах до 1300 °С. Авторами установлено, что пределы растворимости Fe_2O_3 в корунде отлично согласуются с ранее полученными данными. Тем не менее, обнаружена несколько большая растворимость Al_2O_3 в гематите.

В последнее время появляются работы, посвященные термодинамическому расчету фазовых равновесий в системе оксид алюминия – оксид железа. Так, в работе [27] проведено термодинамическое описание системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ и рассчитаны различные виды фазовых диаграмм (рис. 1.7). Авторами показано, что расчетные диаграммы неплохо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

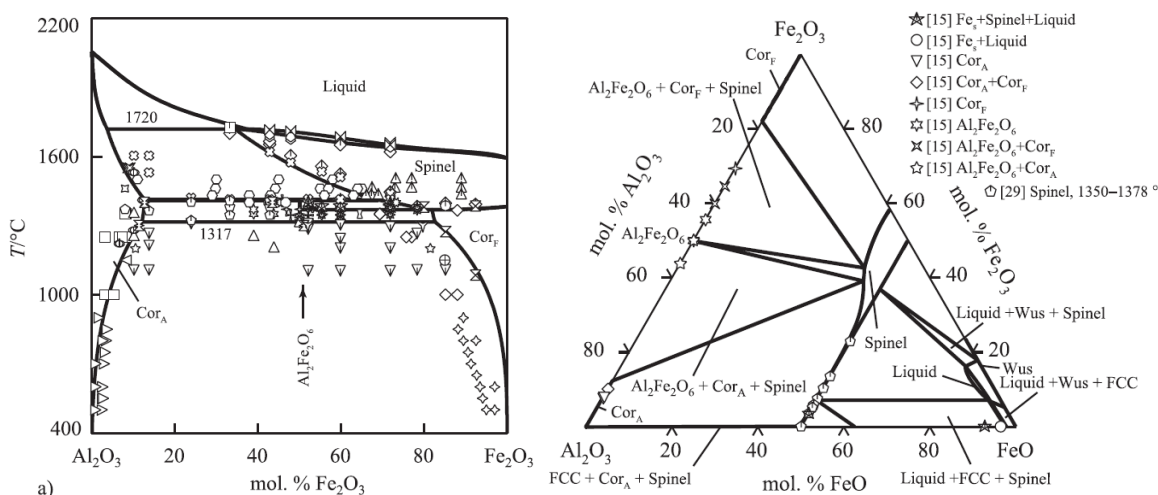


Рисунок 1.7 – Рассчитанные двухкомпонентная ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$) и трехкомпонентная ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ при температуре 1350 °С) фазовые диаграммы по [27].

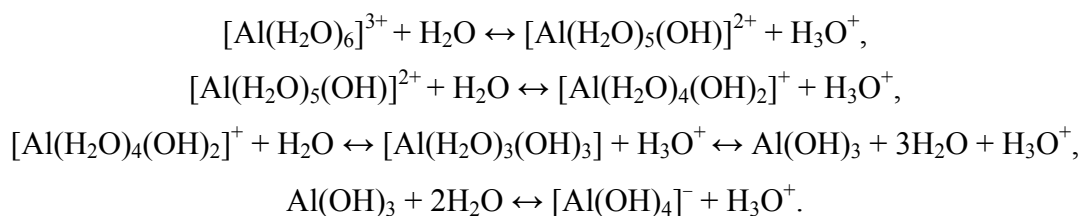
В ряде работ было проведено исследование влияния добавки Fe^{3+} на кристаллизацию оксида алюминия. Так, показано, что добавление Fe^{3+} или наноразмерного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к прекурзору получения оксида алюминия приводит к ускорению процесса зародышеобразования и сохраняет нанокристаллические особенности корундовой керамики. Образующийся $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

может выступать в качестве затравки для нуклеации α - Al_2O_3 вследствие изоморфности структур корунда и гематита. В результате этого фаза α - Al_2O_3 кристаллизуется при более низких температурах, чем в отсутствие соединений железа [28, 29].

1.2 Особенности гидролиза неорганических солей алюминия и железа (III) и агрегативная устойчивость дисперсных систем

Контролируемый гидролиз водных растворов солей соответствующих металлов является одним из способов получения золь малорастворимых гидроксидов (таких как $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$), которые в свою очередь являются прекурсорами при получении наночастиц и наноструктурированных материалов.

В общем случае, реакции гидролиза ионов алюминия можно описать следующими уравнениями [30].



Подобным образом можно описать и гидролиз ионов Fe^{3+} . На рисунках 1.8 и 1.9 представлено влияние pH на содержание различных фракций в растворе [30].

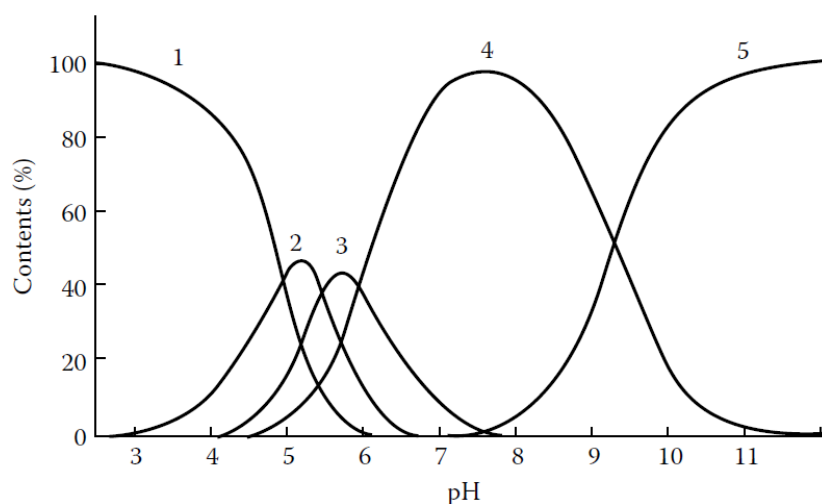


Рисунок 1.8 - Влияние pH на содержание различных гидроксокомплексов алюминия: 1 – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 2 – $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 3 – $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 5 – $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [30].

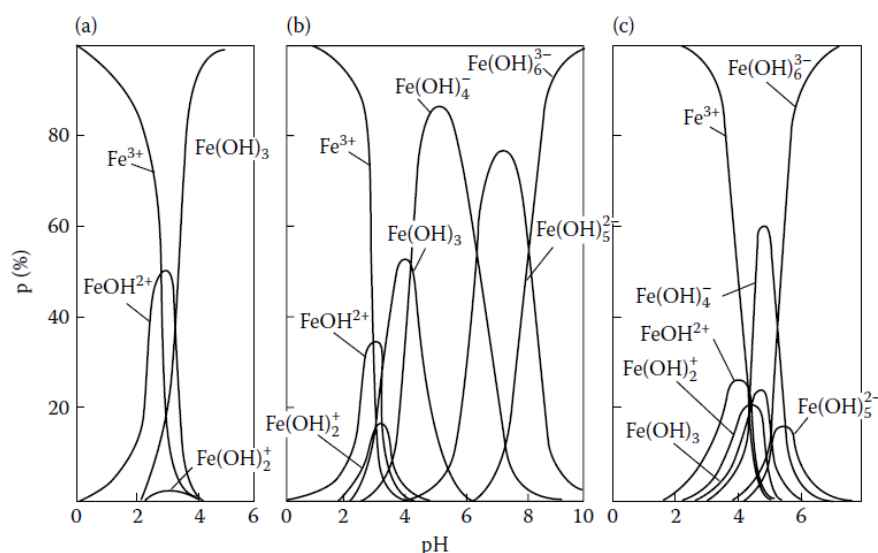


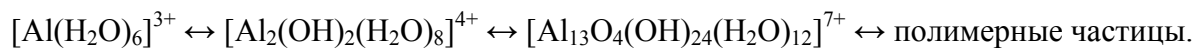
Рисунок 1.9 – Влияние рН и концентрации на содержание различных гидроксокомплексов железа: (а) 10^{-3} моль/дм³, (b) 10^{-4} моль/дм³, а (с) 10^{-5} моль/дм³ [30].

В концентрированных растворах солей алюминия и железа (III) возможно сосуществование мономеров, димеров и полиядерных гидроксокомплексов. Изучение и идентификация полимерных форм является важным шагом при выяснении механизмов формирования частиц. Работы по изучению процессов полимеризации ионов Al^{3+} и определению строения продуктов гидролиза идут и по сей день, при этом имеются разрозненные экспериментальные данные, что приводит к отсутствию единой точки зрения на данный процесс. Причиной разрозненных данных является не только различие в условиях проведения экспериментов различными учеными, но и сложность самой системы «ион Al^{3+} – вода», на кислотно-основное равновесие которой влияет множество факторов (величина рН, температура раствора, исходная концентрация Al^{3+} , форма прекурсора, активность присутствующих ионов и др.).

Общеизвестным является присутствие в исходных растворах солей алюминия октаэдрического гексааквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который при дальнейшем увеличении рН преобразуются сначала в мономерные аквагидроксокомплексы (по диссоциационному механизму) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$. Депротонированные ионы далее полимеризуются с образованием димеров $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, в которых два иона алюминия соединены посредством диоловой группы [5, 31-34].

Согласно одной из моделей (в иностранной литературе «Core-Links», [35]), при последующем повышении рН происходит образование либо циклических шестиядерных аквагидроксокомплексов состава $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, либо бициклических – $[\text{Al}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_{22}]$, которые далее взаимодействуют друг с другом вплоть до образования комплексов состава $[\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}]^{18+}$, после чего формируется полимерный гель $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$.

Однако прямых доказательств существования таких полимерных форм нет. Согласно другой модели («Cage-Like») [36], формирование полимерных гелей происходит через образование комплекса состава $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (ион Кеггина), строение которого было хорошо изучено экспериментальными методами. Дальнейшая полимеризация заключается в направлении агрегации комплексов Al_{13} :



Комплексы Al_{13} имеют сферическую форму и размер 1.8-2.0 нм [34].

Тем не менее, обе данные модели основываются на экспериментах, проведенных в различных условиях: в первой модели «Core-Links» происходит титрование соли алюминия со средней скоростью, в то время как во второй «Cage-Like» – очень медленное добавление основания к раствору сульфата алюминия с промежуточным старением и/или нагреванием. В 2004 году Би и соавторы [32] сделали попытку объединить две данные модели и предложили свою модель, которая может объяснить весь ход гидролиза при добавлении основания к раствору. Схема гидролиза приведена на рис 1.10.

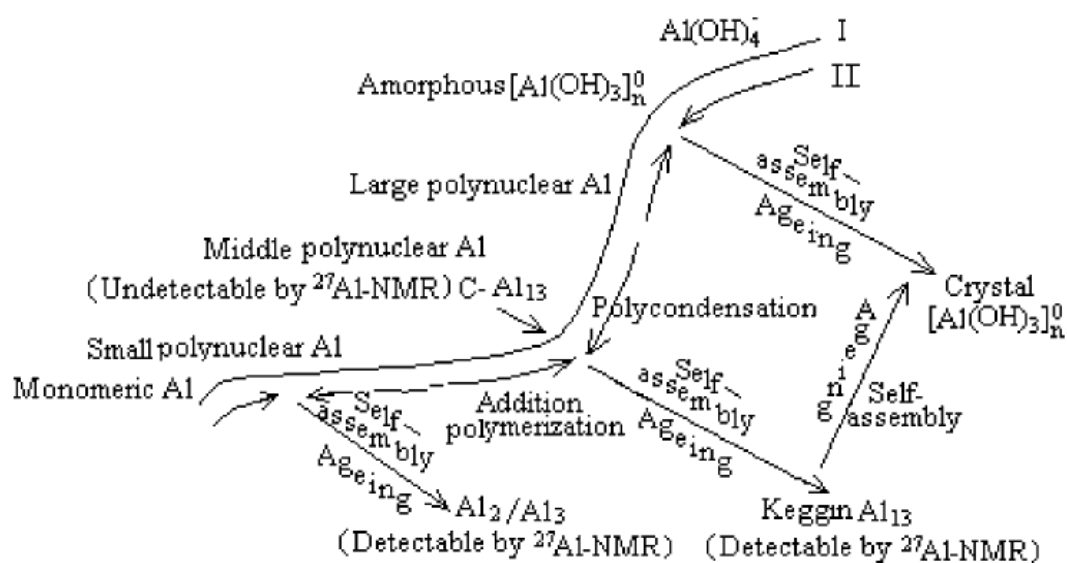


Рисунок 1.10 – Схема гидролиза Al^{3+} согласно непрерывной модели [32].

Состав полиядерных гидроксокомплексов железа (III) также был предметом множества исследований, но однозначных данных об их формах в растворах с различными концентрациями и при разных температурах нет. Если в литературе имеется большое количество информации по изучению продуктов гидролиза Al^{3+} , то для Fe^{3+} выделение полимерных форм и их описание осложнено высокими скоростями процессов гидролиза и осаждения [37]. В исходных растворах солей Fe^{3+} могут присутствовать гексааквакомплексы $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ и димер $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$. Полимеризация при увеличении pH

сопровождается процессами оляции и оксоляции, в результате чего происходит образование двойных цепей октаэдров $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$. Конденсация двойных цепей приводит сначала к образованию сферических частиц диаметром 2–4 нм, содержащим порядка 100 атомов Fe, а затем и анизотропных частиц $\alpha\text{-FeOOH}$ или $\beta\text{-FeOOH}$ в зависимости от условий эксперимента и прекурсоров (в растворах хлоридов доказано существование поликатиона состава $\text{Fe}_{24}\text{O}_{12}(\text{OH})_{32}^{16+}$, локальное окружение которого близко к структуре $\beta\text{-FeOOH}$), при этом образование $\gamma\text{-FeOOH}$ происходит преимущественно из низкомолекулярных соединений [3, 38–42]. Примерная схема гидролиза $\text{Fe}(\text{III})$ приведена на рис. 1.11.

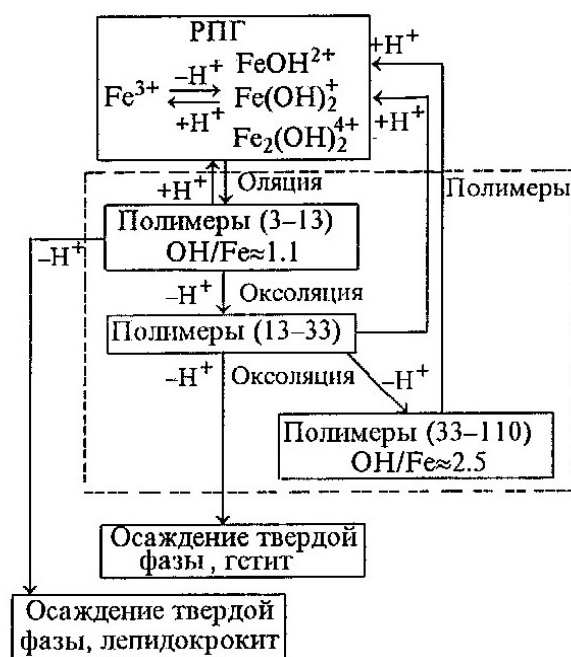


Рисунок 1.11 – Схема гидролиза аквакомплексов Fe^{3+} (в скобках – число атомов железа в полимерной частице) [42].

Таким образом, в отличие от ионов Al^{3+} , ближний порядок в полимерных молекулах, содержащих Fe^{3+} , практически идентичен конечным кристаллическим оксигидроксидам FeOOH . Это обстоятельство объясняет повышенную скорость кристаллизации оксигидроксида железа по сравнению с гидроксидами алюминия – не требуется глубокая перестройка полиядерных гидроксокомплексов, а необходимо лишь замещение молекул воды или анионов соли на оксо- или гидроксогруппы, что требует меньших энергетических затрат. В работе [43] также замечено, что при соосаждении гидроксидов алюминия и железа (III) в процессе золь-гель синтеза образуются полиядерные гидроксокомплексы, отличающиеся друг от друга по структуре. Это проявляется в независимости процессов поликонденсации в смешанных растворах солей алюминия и железа (III), то есть частицы золя гидроксида железа не

захватывают ионы Al^{3+} , и наоборот. Тем не менее, наблюдаются две области взаимного влияния компонентов на процессы поликонденсации:

1. $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] > 1$, где избыточные ионы Al^{3+} стабилизируют частицы золя гидроксида железа, а коагуляция происходит только после полного связывания Al^{3+} в частицах золя $\text{Al}(\text{OH})_3$;
2. $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] \leq 1$, где золь гидроксида железа не стабилизирован и коагулирует еще до начала поликонденсации ионов Al^{3+} .

Важным фактором при получении материалов с воспроизводимыми характеристиками является агрегативная устойчивость дисперсных систем. Теория ДЛФО (названа по первым буквам фамилий авторов: Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) является фундаментом практически всех исследований в области устойчивости дисперсных систем и обладает большим математическим аппаратом, позволяющим проводить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными количественные расчеты. В классической теории ДЛФО учитываются только две составляющие сил, действующих между конденсированными поверхностями – электростатическое отталкивание (U_e) и молекулярное притяжение (U_m). Силы притяжения обусловлены межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (дисперсионные силы), силы отталкивания – электрическим взаимодействием зарядов ионных атмосфер, окружающих коллоидные частицы. При этом классическая теория ДЛФО не учитывает силы отталкивания, которые могут иметь природу, отличную от электростатической. Так, на гидрофильных поверхностях вода (или другой растворитель) способна образовывать полимолекулярные слои, структура которых отличается от структуры объемной жидкости. Перекрытие граничных слоев воды приводит к появлению структурной составляющей сил отталкивания (U_s). Перекрытие диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул растворенного вещества приводит к появлению адсорбционной составляющей сил отталкивания. В ряде случаев учитываются также стерические, осмотические, магнитные и др. силы. Таким образом, современная обобщенная теория ДЛФО учитывает не только электростатическую и молекулярную, но и другие составляющие расклинивающего давления [44-46].

Общее уравнение для расчета энергии парного взаимодействия частиц с учетом структурной составляющей может быть записано в виде:

$$U(h) = U_e + U_m + U_s. \quad (1)$$

Уравнения для расчета энергии парного взаимодействия частиц могут иметь различный вид в зависимости, например, от типа взаимодействующих тел (сфера–сфера, сфера–плоскость, плоскость–плоскость), а также от используемого приближения.

Для расчета энергии электростатического отталкивания двух сферических частиц различной природы зачастую используется следующая формула [45-48]:

$$U_e(h) = 64\pi\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp\{-\kappa h\}, \quad (2)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды;

$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума;

r_i – радиус частиц, нм;

$k = 1.38065$ Дж/К – постоянная Больцмана,

T – температура, К;

z – кратность заряда иона;

$e = 1.60218 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона;

$$\gamma = \frac{1 - e^{\frac{-zF\phi_i}{2RT}}}{1 + e^{\frac{-zF\phi_i}{2RT}}};$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon_0 RT}} \text{ – параметр Дебая, нм}^{-1};$$

h – расстояние между частицами, нм;

$F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея;

ϕ_δ – потенциал диффузной части ДЭС, эВ;

$R = 8.3145$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная;

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \text{ – ионная сила раствора (дисперсионной среды), моль/дм}^3;$$

В случае идентичных частиц данное уравнение можно записать в следующем виде:

$$U_e(h) = 32\pi\epsilon r \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma^2 \exp\{-\kappa h\}. \quad (3)$$

Для малых значений ζ -потенциала выражение (3) упрощается:

$$U_e(h) = 2\pi\epsilon_0 r \phi_\delta^2 \ln[1 + \exp\{-\kappa h\}]. \quad (4)$$

Для расчета энергии электростатического отталкивания между двумя сферическими частицами нередко применяется формула Ошима, Хили и Уайта [49, 50]:

$$U_e(h) = U_e^*(h) + \frac{8\pi r_1 r_2 cRT}{\kappa(r_1 + r_2)} \left\{ -\frac{1}{48} (\gamma_+^4 + 3\gamma_+^2 \gamma_-^2) \frac{\kappa h}{2} \left[1 - th\left(\frac{\kappa h}{2}\right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{48} (\gamma_-^4 + 3\gamma_+^2 \gamma_-^2) \frac{\kappa h}{2} \left[cth\left(\frac{\kappa h}{2}\right) - 1 \right] - \frac{\gamma_+^4}{96} \frac{1 - \frac{\kappa h}{2} th\left(\frac{\kappa h}{2}\right)}{ch^2\left(\frac{\kappa h}{2}\right)} - \frac{\gamma_-^4}{96} \frac{\frac{\kappa h}{2} cth\left(\frac{\kappa h}{2}\right) - 1}{ch^2\left(\frac{\kappa h}{2}\right)} \right\}, \quad (5)$$

$$\text{где } U_e^*(h) = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_1 r_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{r_1 + r_2} \left\{ \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \left[\frac{1 + \exp\{-\kappa h\}}{1 - \exp\{-\kappa h\}} \right] + \ln [1 + \exp\{-2\kappa h\}] \right\},$$

$$\gamma_+ = \frac{ze(\varphi_1 + \varphi_2)}{kT}; \quad \gamma_- = \frac{ze(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}.$$

К расчету молекулярной составляющей расклинивающего давления имеется два принципиально отличающихся подхода – микроскопический и макроскопический. По микроскопической модели взаимодействие двух макрообъектов описывается как сумма всех межмолекулярных взаимодействий, а расчет ведется, например, по формуле Гамакера [47]:

$$U_m(h) = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} + \ln \frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} \right\}, \quad (6)$$

где A – константа Гамакера, Дж.

Основным недостатком данного подхода является предположение аддитивности лондоновских сил. Преодолеть данный недостаток можно путем использования макроскопического подхода, в котором взаимодействующие тела рассматриваются как сплошные среды. Идея подхода заключается в рассмотрении взаимодействия между телами через посредство флуктуационного электромагнитного поля, всегда присутствующего внутри любой материальной среды и выходящего за ее пределы [51]. Расчет энергии притяжения между двумя сферическими частицами по макроскопической теории может быть произведен по формулам, учитывающим поправку на электромагнитное запаздывание дисперсионных сил [47, 52]:

$$U_m(h) = -\frac{Ar_1 r_2}{6(r_1 + r_2)h} \left(\frac{1}{1 + 1.77p} \right) \text{ при } p < 0.5, \quad (7)$$

$$U_m(h) = -\frac{2Ar_1 r_2}{(r_1 + r_2)h} \left(\frac{2.45}{60p} - \frac{2.17}{180p^2} + \frac{0.59}{420p^3} \right) \text{ при } p > 0.5,$$

где $p = \frac{2\pi h}{\lambda}$; λ – характеристическая длина волны материала частиц, нм.

Структурную составляющую энергии парного взаимодействия частиц принято рассчитывать по формуле [49, 52]:

$$U_s = \pi r K l^2 \exp(-h/l), \quad (8)$$

где K – параметр интенсивности, связанный с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, Дж/м³; l – длина корреляции, нм.

На рисунке 1.12 представлены графики зависимости энергий отталкивания, притяжения и суммарного взаимодействия от расстояния между коллоидными частицами. В области I преобладают силы притяжения, приводящие к непосредственному контакту частиц. В области

II преобладают силы отталкивания, порождающие энергетический барьер, препятствующий сближению частиц и процессу коагуляции. В области III снова преобладают силы притяжения (неглубокий минимум), приводящие к появлению малоустойчивых периодических коллоидных структур, в которых частицы дисперсной фазы разделены достаточно широкими прослойками дисперсионной среды.

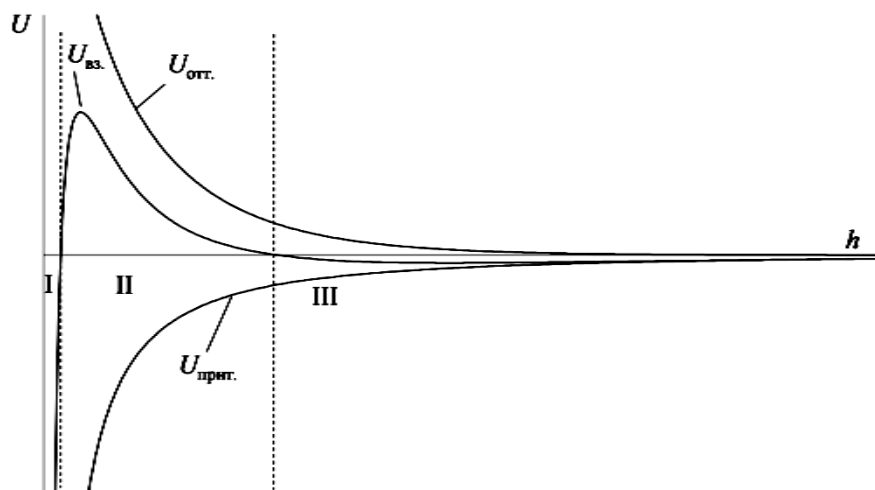


Рисунок 1.12 – Зависимость энергии отталкивания ($U_{отт.}$), притяжения ($U_{прит.}$) и суммарной энергии взаимодействия коллоидных частиц ($U_{вз.}$) от расстояния между ними h .

1.3 Материалы различной морфологии на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа: методы получения и применение

1.3.1 Порошки оксидов алюминия и железа (III)

Наноразмерные частицы фактически являются центральным элементом современного развития в области нанотехнологии. Использование наночастиц позволяет создавать функциональные материалы с беспрецедентными свойствами, а также разрабатывать новые приборы и процессы. Наиболее привлекательной особенностью таких частиц является зависимость физических и химических свойств от размера. Например, в полупроводниковых нанокристаллах уменьшение размера частиц (обычно от 10 до 1 нм) приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Размерная зависимость электронной структуры оказывается полезной для получения материалов с улучшенными и иногда неожиданными каталитическими характеристиками, а при сочетании таких свойств с магнитными появляется возможность получить эффективные гетерогенные катализаторы, легко удаляемые из сферы реакции [53]. Кроме того, по сравнению с объемными, наноструктурированные материалы часто имеют улучшенные механические характеристики.

К настоящему времени диапазон методов получения наноразмерных оксидных частиц чрезвычайно широк, при этом все существующие методы наиболее часто классифицируют по стратегии синтеза: диспергирование (подход «сверху-вниз») и конденсация (подход «снизу-вверх») [54, 55]. Основным недостатком подходов «сверху-вниз» является несовершенство структуры получаемой поверхности (кристаллографические повреждения, дефекты на поверхности), что может значительно повлиять на физические свойства и поверхностную химию. Кроме того, конечный размер получаемых продуктов чаще всего находится в субмикронном диапазоне. В результате синтеза «снизу-вверх» образуются наноструктуры с меньшим количеством дефектов и более однородным химическим составом, вследствие чего именно данному подходу придается большое значение в литературе [55]. Жидкофазные способы формирования оксидных наночастиц являются удобными, простыми и малозатратными [56]. Несмотря на это, механизмы физико-химических процессов, происходящих как в растворе, так и на твердой поверхности, в настоящее время мало изучены.

Вследствие наличия в литературе огромного числа работ, связанных с различными способами получения порошков отдельных оксидов и гидроксидов алюминия и железа, а также их модификациями, в данной части будут рассмотрены только работы, посвященные методам получения композиционных порошков на основе оксидов алюминия и железа.

1.3.1.1 Золь-гель синтез

Одним из наиболее эффективных жидкофазных конденсационных способов получения наночастиц является золь-гель метод. Наиболее важными преимуществами метода являются низкая температура синтеза, высокая гомогенность и монодисперсность продукта, возможность контролировать размер образующихся наночастиц, возможность синтеза многокомпонентных композиционных оксидов, а также относительно легкая реализуемость в лабораторных условиях. Стоит отметить, что одним из важнейших факторов при получении материалов золь-гель методом с воспроизводимыми характеристиками является агрегативная устойчивость дисперсных систем. Более подробно данный фактор был рассмотрен в главе 1.2. Кроме того, золь-гель метод подходит для синтеза не только порошкообразных материалов – благодаря механическим свойствам золь и гелей, с его помощью возможно получение волокон и пленок [54, 55, 57].

Данный подход включает в себя следующие основные стадии: приготовление раствора прекурсора, перевод его в золь, затем в гель (за счет гидролиза и конденсации), старение, высушивание и термообработка. Зачастую термин используется и для процессов, в которых отсутствует одна из приведенных стадий.

В литературе имеется ряд работ, посвященных золь-гель синтезу и исследованию совместных оксидов (гидроксидов) алюминия и железа (III). Так, в работах Ванг и Меи [58, 59] системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ были получены золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров растворов нитрата железа (III) и нитрата или изпропилата алюминия. Исследования показали, что данные системы проявляют очень высокую активность и устойчивость к спеканию в процессе «сжигания в химическом цикле» («Chemical Looping Combustion») – новой технологии сжигания топлива. Суть метода сводится к такой организации процесса горения, когда переносчиком кислорода к топливу является не воздух, а твердый оксид металла. При этом оксид металла в топливном реакторе взаимодействует с топливом и восстанавливается до металла или более низкого оксида с выделением CO_2 . Далее восстановленный продукт попадает в воздушный реактор, где окисляется кислородом воздуха и снова переносится в топливный реактор [60]. Главными преимуществами такого метода сжигания является отсутствие в отходящих газах вредных оксидов азота, а также полное окисление топлива до CO_2 . В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ активным оксидом, участвующим в окислительно-восстановительных реакциях, является оксид железа. Оксид алюминия выступает в качестве инертного носителя, препятствующего спеканию и истиранию активного оксида. Отмечено, что данная оксидная система, полученная золь-гель методом, проявляет лучшие характеристики по сравнению с той же системой, полученной другими существующими методами получения.

Работы [61, 62] посвящены изучению процессов кристаллизации совместных гелей гидроксидов алюминия и железа (III). Мальдонадо и соавторы [63] провели сопоставление как физико-химических, так и каталитических свойств порошков, полученных золь-гель способом и методом пропитки. Результаты показали, что при низких температурах процесса $<250\text{ }^\circ\text{C}$, более активным в реакции конверсии трихлорэтилена оказывается катализатор, полученный золь-гель способом, в то время как катализатор, полученный методом пропитки, эффективен при более высоких температурах. В работе [64] получены композиционные порошки оксидов алюминия и железа (III) золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров нитратов алюминия и железа (III) и этиленгликоля. Авторами проведено исследование влияния соотношения оксидов и температуры обжига на каталитические свойства продукта в реакции фотокаталитического разложения бисфенола А. Показано, что с увеличением содержания оксида алюминия происходит увеличение удельной поверхности образцов, при этом оксид алюминия подавляет трансформацию маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наибольшая скорость реакции разложения бисфенола А достигалась при использовании катализаторов, полученных при температурах 420 и 550 $^\circ\text{C}$, с содержанием оксида алюминия 10 мол. %. Отмечено, что в данных образцах содержится смесь фаз оксида железа – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Авторами [65] была исследована сорбционная активность системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (с избыточным содержанием оксида железа) при удалении соединений хрома (VI) из водных растворов. Сорбент был получен в результате высушивания и дальнейшего обжига золя, синтезированного путем нагревания с обратным холодильником водно-этанольного раствора, содержащего нитраты алюминия и железа, гидроксид аммония и триблок-сополимер F-127. Максимальная сорбционная емкость была достигнута при использовании сорбента с максимальной удельной поверхностью (при $600\text{ }^\circ\text{C}$ – $102.1\text{ м}^2/\text{г}$) и при низких pH (2.0).

1.3.1.2 Гидротермальный синтез

Другим важным и часто применяемым методом получения наночастиц и монокристаллов является гидротермальный (сольвотермальный) метод, в основе которого лежит высокая растворимость неорганических веществ в воде (или другом растворителе) при повышенных температуре и давлении. Возможность контролировать температуру, давление паров и время синтеза делает гидротермальный метод наиболее подходящим для синтеза наночастиц с заданными характеристиками. Гидротермальный метод позволяет легко контролировать морфологию и дисперсность продукта, а также является привлекательным с точки зрения возможности получения субмикронных слабоагрегированных монодисперсных частиц [66-68].

В последнее время возрастает интерес к материалам, состоящим из нано- или микропористых частиц определенной морфологии. Повышенное внимание к таким материалам связано с наличием тесной связи между размером, формой частиц и свойствами конечного продукта. В литературе к настоящему времени имеется огромное количество работ, посвященных гидротермальному синтезу и исследованию различных форм отдельных оксидов и гидроксидов алюминия и железа (III), что связано с их широкой областью применения. Активно изучается влияние различных факторов (природа аниона, концентрация прекурсора, наличие и концентрация ПАВ, pH среды, температура и время гидротермальной обработки, давление и др.) на морфологию и свойства оксидов и гидроксидов алюминия и железа (III) [69-72].

Тем не менее, работ по гидротермальному синтезу смешанных систем на основе оксидов алюминия и железа встречается крайне мало. Так, авторы [73] с использованием золь-гель метода с последующей гидротермальной обработкой получили сорбенты составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ и изучили влияние различных факторов на кинетику сорбции фосфат-ионов. В работе [74] гидротермальным способом был получен оксидный композит с молярным соотношением Al:Fe (1:1). Авторы данной работы исследовали сорбцию конго красного как необожженными образцами, так и обожженными при 500 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Было

показано, что композит состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученный при 500 °С, проявляет повышенные адсорбционные характеристики в отношении конго красного. Авторами [75] проведено исследование влияния содержания ионов Fe^{3+} на фазовый состав, термические свойства и морфологию частиц бемита $\gamma\text{-AlOOH}$, полученных в гидротермальных условиях с использованием нитратов в качестве прекурсоров. Показано, что при увеличении содержания ионов Fe^{3+} в исходном растворе с 5 до 20 мол. % происходит постепенное изменение габитуса образующихся наночастиц бемита в последовательности: волокнистые (и игольчатые) НЧ → пластинчатые НЧ → нанотрубки, при этом использование исходных растворов с содержанием Fe^{3+} до 5 мол. % практически не приводит к изменениям в морфологии.

1.3.1.3 Другие методы получения

Исходя из литературных данных, наиболее часто используемым методом получения композиционных порошков оксидов алюминия и железа (III) является метод пропитки оксида алюминия в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или, реже, δ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в растворе соли железа (III) с последующим обжигом композиции [60, 63, 76-82]. Известно, что оксид железа проявляет превосходные каталитические свойства в широком спектре процессов, особенно в наноразмерном состоянии, что связано с более высокой активностью и удельной поверхностью по сравнению с объемным материалом [79]. Тем не менее, вследствие низкой агрегативной устойчивости в воде и сложностью отделения наноразмерного железоксидного катализатора из реакционной среды, его использование в гетерогенном катализе ограничено. Одним из способов снятия таких ограничений является иммобилизация железоксидных наночастиц на поверхности носителя, обладающего высокой удельной поверхностью. Оксид алюминия является перспективным материалом для использования в качестве носителя катализатора благодаря таким качествам, как высокая удельная поверхность и высокая термоустойчивость. Этим объясняется большой интерес к катализаторам состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного методом пропитки. Данная система проявила себя как высокоэффективный катализатор таких процессов, как синтез Фишера-Тропша [83], каталитическое окисление метакрезола [76], толуола [84], фенола [85] и органических красителей [86, 87], разложения 2-хлорфенола [78], озонирования параклорбензойной кислоты [79], конверсии трихлорэтилена [63] и др.

Другим часто применяемым способом получения композиционных оксидов алюминия и железа (III) является метод соосаждения из растворов. Авторы работы [28] провели подробное исследование фазового состава, текстурных характеристик и магнитных свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне температур и соотношений оксидов. Показано, что удельная поверхность образцов уменьшается при увеличении температуры обжига от 500 до 700 °С и при уменьшении содержания Al_2O_3 в образцах. Размер кристаллитов Al_2O_3 и Fe_2O_3 оказался меньше

в смешанных системах, чем у отдельных оксидов. Авторами была также предложена фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в области температур 300–1000 °С. В работе [77] показана эффективность композиционного оксида, полученного методом соосаждения, в каталитической реакции дегидрирования этилбензола. Кроме того, в литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию процесса синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон с использованием катализаторов на основе композиционных оксидов алюминия и железа (III) [88-91]. Авторы [88] показали, что использование такого катализатора, полученного методом соосаждения, приводит к плотному росту практически бездефектных многослойных углеродных нанотрубок в форме пучков. В работе [90] было проведено сравнение эффективности катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных методами контролируемого взрывного горения нитратов и соосаждения, в синтезе углеродных нанотрубок. В результате использования катализатора, полученного методом контролируемого взрывного горения, скорость синтеза и выход углеродных нанотрубок оказались выше, чем при использовании катализатора, полученного соосаждением. Авторы связали данный эффект с более высокой удельной поверхностью и более мелким размером частиц Fe_2O_3 в первом катализаторе.

В работах [92, 93] система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была получена также методом сжигания нитратов алюминия и железа (III), но при более медленном нагревании до температуры 1150 °С. Полученный продукт был исследован в качестве катализатора разложения оксида азота (I).

Для синтеза композиционного порошка на основе оксидов алюминия и железа была использована модификация метода Печини. Авторы [94] использовали в качестве исходной системы раствор нитратов алюминия и железа в этиленгликоле. Данный раствор путем выпаривания переводили в гелеобразное состояние, после чего происходило самовозгорание системы с образованием порошка, который далее дополнительно обжигали при температурах 300–1000 °С. Полученные порошки исследовались для одновременной сорбции катионов (Ni^{2+} , NH_4^+) и анионов (H_2PO_4^-) из водных растворов. Авторами установлено, что наибольшей сорбционной емкостью обладает образец, содержащий 20 % Al_2O_3 , в котором оксид железа находится в двух фазовых состояниях (α - и γ - Fe_2O_3). Удельная поверхность порошков при этом не оказывала решающего влияния на сорбционную емкость.

1.3.2 Волокна оксидов алюминия и железа (III)

Неорганические волокна и волокнистые материалы, включая керамические оксидные волокна, играют важную роль в современной химической технологии. Волокнистые материалы на основе оксида алюминия являются одними из наиболее часто используемых и коммерчески доступных. Высокую популярность данные материалы получили благодаря таким характеристикам оксида алюминия, как легкодоступность сырья, превосходная химическая,

термическая и окислительно-восстановительная стабильность, повышенные механические и огнеупорные характеристики, высокие значения теплопроводности и теплового расширения [95]. Традиционным применением любых волокнистых материалов является теплоизоляция благодаря особенностям структуры. Такие материалы состоят обычно из круглых, тонких и извилистых волокон, сцепленных в отдельных точках. Вследствие значительного теплового сопротивления таких контактов доля теплового потока, передающегося кондукцией по волокнам, мала [96].

Наиболее известными являются такие марки коммерческих волокон на основе оксида алюминия, как Nextel, Almax, Altex, Saphicon, Sumica, Saffil, а также волокна, производимые Zircar Zirconia и Zircar Ceramics [95, 97, 98]. Данные волокна отличаются друг от друга методами получения, фазовым состоянием оксида алюминия и составами. Так, волокна марок Nextel, Sumica, Altex и Saffil производятся с использованием золь-гель технологии, Saphicon – выращиванием из расплава, Almax – путем прядения из шликера на основе водной суспензии оксида алюминия, солей алюминия и других добавок. Фирмы Zircar Zirconia и Zircar Ceramics производят волокнистые оксиды методом пропитки [96]. Метод формования волокон из расплава не получил широкого распространения (как энергетически неэффективный), в то время как золь-гель метод зарекомендовал себя в качестве высокоэффективного как с энергетической точки зрения, так и с позиции возможности контроля характеристик получаемых материалов.

Промышленный способ получения волокон с использованием золь-гель подхода состоит из следующих стадий: получение золя-прекурсора с различными добавками, перевод золя в вязкий гель, формование гелевых волокон и последующий многостадийный обжиг для получения оксидных волокон [97]. При использовании золь-гель подхода достигается высокая однородность субстанции, что является полезным при получении многокомпонентных волокон [95, 99].

Чаще всего при получении алюмооксидных волокон прибегают к добавлению оксида кремния, который позволяет стабилизировать переходные модификации оксида алюминия и предотвращает кристаллизацию корунда до высоких температур. В некоторых случаях (например, при производстве волокон Nextel 610 и 720) к исходному золю-прекурору добавляли нитрат железа (III), в результате термического разложения которого образовывался изоморфный корунду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наночастицы гематита, равномерно распределенные по всему волокну, выступают как центры кристаллизации корунда, в результате чего уменьшаются размеры частиц и значительно увеличивается прочность волокна [97, 99]. Так как одной из сфер применения алюмооксидных волокон является упрочнение хрупких керамических материалов,

волокно должно быть как можно более прочным. Даже 0.4–0.7 масс. % α - Fe_2O_3 оказывается достаточным для существенного упрочнения волокна [96].

Одним из наиболее распространенных в последнее время в литературе способов получения волокнистых материалов на основе оксидов алюминия и железа является электроформование, в котором в качестве прядильного раствора используется вязкий раствор в присутствии полимера (чаще поливинилпирролидон) [100–106]. Морфология формирующихся волокон зависит от параметров процесса электроформования (состав раствора, напряженность электрического поля, расстояние и время осаждения). Так, данным методом были получены полые [101, 105, 107] и неполые [100, 104] волокна, наноструктуры «трубка в трубке», «волокно в трубке» [102] и волокна в форме косичек [103]. Полученные методом электроформования волокна оксида железа исследуются в качестве фотокатализаторов разложения красителей. Так, в работе [103] исследована фотокаталитическая активность наноструктурированных волокон α - Fe_2O_3 в реакции разложения конго красного. Авторы утверждают, что фотокаталитическая производительность такого продукта выше, чем для других наноструктур, о которых ранее сообщалось в литературе. О высоких фотокаталитических характеристиках (в реакции разложения метиленового голубого) волокнистых наноструктур на основе α - Fe_2O_3 сообщалось и в работе [105].

Методом электроформования были получены в том числе и композиционные волокна на основе системы Fe_2O_3 – Al_2O_3 . Mahapatra и соавторы [104] получили композиционные волокна состава корунд-гематит диаметром 200–500 нм и провели изучение сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов. Показано, что сродство катионов металлов к смешанным оксидным волокнам находится в ряду $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$. Li и соавторы [100] подтвердили привлекательность композиционных оксидных волокон для адсорбции тяжелых металлов. Авторы статьи методом электроформования синтезировали композиционное волокно ПВС – цитрат железа-аммония, на поверхность которого путем парофазного осаждения нанесли тонкий слой алюминия. В результате обжига были получены волокна состава α - Fe_2O_3 – γ - Al_2O_3 , проявляющие высокую сорбционную емкость по отношению к Cr(VI).

Нередко в литературе встречаются работы, посвященные самопроизвольному росту аморфных волокон гидроксида алюминия, в результате обжига которых можно получить алюмооксидные волокна. Так, в статьях [108, 109] аморфные нановолокна состава $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.25$) были получены электрохимическим окислением металлического алюминия. Для этого поверхность алюминиевой пластинки или фольги очищали от оксидного слоя и далее обрабатывали раствором или малым количеством твердого HgCl_2 . Образование амальгамы способствует окислению поверхности кислородом и парами воды из воздуха. В результате происходил быстрый рост волокна длиной 10–20 мм. В работе [110] предлагается

последовательность физико-химических процессов, приводящая к самопроизвольному росту волокна, обжигом которого можно получать нано- и микроразмерные волокна чистого алюмооксидного состава. Для получения волокон в воде при 50 °С растворяли при постоянном перемешивании нанокомпозит, состоящий из параформальдегидной матрицы и наночастиц оксида алюминия, до начала гелеобразования. Через 10–12 ч образец геля покрывается нитевидными волокнами.

Золь-гель и гидротермальный методы синтеза бемитных нановолокон также достаточно часто встречаются в литературе [111-116]. Золь-гель способ обычно заключается в росте нановолокна в процессе гидролиза солей (чаще алкоксидов) алюминия. Так, в работе [116] показано, что формирование нановолокон происходит только в области нейтральных рН, при этом вначале образуются сферические частицы, а спустя 3 часа начинают формироваться нановолокна. В гидротермальном методе старение происходит в закрытом сосуде при собственном автогенном давлении. В работе [114] исследовано влияние рН, наличия ПАВ и соотношения $Al^{3+}/ГДТМА$ на морфологию формирующихся в гидротермальных условиях волокон. Показано, что наиболее равномерные волокна толщиной 10 нм и длиной 150-250 нм образуются при следующих условиях синтеза: рН=8.0, $[Al^{3+}]/[ГДТМА]=80$, температура синтеза 200 °С, время выдержки 6 часов. Авторами работы [117] описан гидротермальный способ получения нанотрубок оксида железа (III), имеющих длину 500 нм, диаметр 100 нм и толщину стенки 15–20 нм. Данный материал в совокупности с альгинатным связующим показал превосходную электрохимическую активность и стабильность при использовании в качестве литий-ионных батарей.

Одним из способов получения керамических волокон является пропитка полимерных (как синтетических, так и природных) волокнистых материалов растворами солей или зольми оксидов металлов с дальнейшей термической обработкой [118, 119]. Данный способ получил название темплатного метода [120, 121]. После адсорбции солей из растворов или наноразмерных частиц золь волокон сушат и термически обрабатывают для удаления кристаллизационной, гидратной воды и темплата [122]. Полученные таким образом оксидные волокнистые материалы сохраняют текстуру исходного полимерного волокна. Данный способ получения волокон прост, энергетически малозатратен и легко реализуем в промышленных условиях. В работе [123] исследовано влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученных путем пропитки мерсеризированной и немерсеризированной хлопковой целлюлозы в гидрозоле оксида алюминия с последующей сушкой и обжигом. Авторами показано, что процесс мерсеризации приводит к изменению надмолекулярной структуры исходного волокна (увеличению внутренней поверхности целлюлозы) и, как следствие, к улучшению физико-механических показателей и морфологии

конечного корундового волокна. Подобным способом в работах [124, 125] были получены железооксидные трубки с диаметром 8–13 мкм и толщиной стенки 0.5–2.0 мкм. В качестве прекурсоров была использована волокнистая целлюлоза и золь гидроксида железа (III). В работе [126] также были синтезированы полые волокна оксида железа (III), но уже с использованием в качестве темплата активированных углеродных волокон с высокой удельной поверхностью (749 м²/г). Удельная поверхность конечных железооксидных волокон также оказалась достаточно высокой для подобного оксида (98 м²/г). О получении волокон композиционного состава на основе оксидов алюминия и железа темплатным методом ранее не сообщалось.

1.3.3 Пленки оксидов алюминия и железа (III)

Неорганические пленки и покрытия интенсивно изучаются в течение последнего столетия, причем особое внимание уделяется тонким пленкам, которые являются двумерными наноструктурами. Нанопленки в силу их наноразмерной толщины могут значительно отличаться от объемных образцов по своим свойствам [127]. В то же время, в некоторых приложениях (например, фильтрационные слои мембран, носители катализаторов, антикоррозионные и абразивно устойчивые покрытия и т.д.) толщина слоя должна находиться в микронном диапазоне [128, 129]. В результате многочисленных исследований разработаны, развиты и усовершенствованы различные методы получения оксидных пленок, многие из которых сегодня широко применяются в промышленности [55]. Относительно пленок и покрытий на основе оксидов алюминия и железа из литературы известны такие способы нанесения, как центрифугирование [130], погружение [129, 131-135], атомно-слоевое осаждение [136], магнетронное распыление [137-139], лазерное парофазное осаждение [140], химическое осаждение из газовой фазы [141], пиролиз аэрозолей [142], электроосаждение [143], испарение [144, 145] и др.

Использование золь-гель подхода при получении алюмо- и железооксидных пленок достаточно распространено. Золь-гель метод формирования пленок в отличие от остальных достаточно прост и не требует дорогостоящего аппаратного оформления, а соответственно и больших затрат. Мягкие условия синтеза (по сравнению с методами распыления и испарения) позволяют получать как аморфные, так и наноструктурированные оксидные пленки без побочных включений [135, 146]. Один из наиболее часто встречающихся подходов к получению пленок оксидов алюминия и железа заключается в погружении различного рода подложек (чаще стеклянных или кварцевых) в золи гидроксидов алюминия или железа (III) с последующим их вытягиванием с постоянной скоростью.

Пленки и покрытия на основе оксида алюминия обладают термической, химической, коррозионной и радиационной устойчивостью, а также имеют высокие значения ширины запрещенной зоны и диэлектрической проницаемости. Благодаря таким характеристикам, пленки оксида алюминия широко используются в микроэлектронных приборах, в качестве подзатворного диэлектрика, в датчиках, в качестве осветляющего покрытия и для пассивации поверхности солнечных батарей [147]. Кроме того, алюмооксидные пленки обладают высокой прозрачностью, вследствие чего применяются в оптоэлектронике и имеют перспективное применение в аэрокосмической отрасли [139, 148, 149]. Одними из наиболее приоритетных областей применения покрытий на основе оксидов алюминия являются мембранная технология и катализ [129, 150]. Керамические фильтрационные мембраны могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов. Они имеют высокую химическую, термическую и механическую устойчивость по сравнению с органическими мембранами, а также устойчивы к микробным атакам и могут быть очищены путем обратной промывки и стерилизации [151]. Так, авторы [150] изучили микроструктуру, фазовые превращения и текстурные характеристики керамических алюмооксидных мембран, полученных с использованием золь-гель метода, а также определили условия получения бездефектных слоев. Было показано, что варьирование температуры обжига позволяет варьировать размер пор и производительность мембран по отношению к дистиллированной воде. В работе [129] толстые (до 3 мкм) мезопористые наноструктурированные пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные путем погружения стеклянной подложки в золь $\gamma\text{-AlOОН}$, исследовались в качестве носителя катализатора. В результате каталитическая активность наночастиц Pt без носителя и системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ оказалась практически одинакова, однако использование пленок состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ имеет ряд преимуществ, таких как легкое извлечение катализатора из сферы реакции, отсутствие пиков поглощения наночастиц катализатора в спектре, затрудняющих мониторинг спектров, а также возможность повторного использования катализатора с незначительным снижением каталитической активности. Для введения наночастиц оксидов металлов в матрицу оксида алюминия был предложен также метод встречной диффузии [152]. В данном методе используются два контейнера, разделенных мембраной состава «ПВС – наночастицы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ». В один из контейнеров загружается, например, раствор нитрата железа (III), в другой – гидроксида натрия. В результате встречной диффузии ионов Fe^{3+} и OH^- в пленке образуются частицы гидратированного оксида железа (III). Пленки состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуются в результате дальнейшего обжига мембраны при 600 °С. Авторами был обнаружен также эффект магнитной анизотропии в подобных пленках, заключающийся в более легкой намагничиваемости параллельно плоскости пленки. Основным недостатком данного

метода является зависимость содержания оксида железа в пленке от времени процесса диффузии.

Работы по получению пленок оксида алюминия, допированных оксидом железа (III) (или композитных пленок на основе оксидов алюминия и железа (III)), встречаются редко. В то же время, к настоящему времени существует огромное число работ по синтезу и исследованию пленок на основе оксида железа (III), в том числе допированных различными металлами. Это связано с тем, что пленки Fe_2O_3 являются многообещающим полупроводниковым материалом, который находит применение в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, датчиков влажности, оптических и магнитных устройств [153], а также в каталитических, фотокаталитических и фотоэлектрохимических целях [154]. Кроме того, пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – превосходный материал для конверсии солнечной энергии, поскольку значение ширины запрещенной зоны позволяет использовать около 40 % падающего солнечного излучения [153, 155]. Фотокаталитическое разложение воды с образованием водорода и кислорода является одним из наиболее интересных и перспективных приложений, в котором могут использоваться пленочные материалы на основе оксида железа. Наиболее часто в данном процессе используется диоксид титана, обладающий высокой каталитической активностью, но только в УФ-диапазоне. Преимуществом оксида железа в данном процессе является низкое значение ширины запрещенной зоны, позволяющее использовать его в видимом диапазоне электромагнитного излучения, а также высокая химическая инертность в водных средах, доступность, распространенность и отсутствие токсичности [156]. Тем не менее, его применение ограничивается такими факторами, как высокая скорость рекомбинации электрон-дырочной пары, низкая диффузная длина дырок и низкая электропроводность. Для преодоления данных недостатков многие исследователи проводили допирование пленок оксида железа катионами различных металлов, в том числе алюминия. В исследовании [143] было показано, что в случае допирования гематита ионами Al^{3+} значение эффективности преобразования фотонов в ток увеличивается в 2–3 раза по сравнению с недопированным электродом, причем фотоэлектрохимические характеристики улучшаются лишь до концентрации ионов алюминия 0.5%, после чего значительно снижаются. Авторы связывают улучшение проводимости с появлением структурных напряжений в результате замещения больших ионов Fe^{3+} на относительно маленькие ионы Al^{3+} .

Таким образом, на основании литературных данных был сделан вывод о достаточно хорошей изученности свойств оксидов алюминия, железа и материалов на их основе. Отмечен высокий интерес и к системе «оксид алюминия – оксид железа», проявляющей каталитические и адсорбционные свойства. В основной своей массе такие исследования посвящены

композиционным оксидам, полученным методами соосаждения и пропитки. Недостаточно изученными являются порошкообразные оксиды, полученные с использованием золь-гель и гидротермального подходов. Материалам на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в форме пленок и волокон, которые могут быть напрямую использованы в технологических приложениях, также уделяется мало внимания.

В связи с этим в настоящей работе сделан уклон на исследование композиционных порошкообразных материалов, полученных золь-гель, гидротермальным и комбинированным подходом. Особое внимание уделено изучению свойств оксидных пленок и волокон, синтезированных с применением золь-гель подхода.

Глава 2. Методы синтеза и исследования образцов

2.1 Используемые реактивы

- гексагидрат хлорида алюминия, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хч;
- гексагидрат хлорида железа (III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чда;
- аммиак водный, NH_4OH , осч;
- поливиниловый спирт (марка 16/1);
- карбамид, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, чда;
- беленая хлопковая целлюлоза;
- бидистиллированная вода;
- перекись водорода, H_2O_2 , осч;
- дифенилкарбазид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$, чда;
- дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чда;
- серная кислота, H_2SO_4 , хч;
- фторид натрия, NaF , хч.

2.2 Методы синтеза образцов

2.2.1 Синтез золь и расчет кривых парного взаимодействия частиц

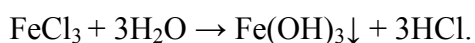
Золь гидроксида алюминия получали контролируемым гидролизом гексагидрата хлорида алюминия в воде при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Реакционная схема процесса может быть представлена в виде:



Объем воды, используемой для растворения, брали с учетом последующей добавки раствора аммиака ($C(\text{NH}_4\text{OH}) = 5$ моль/дм³), используемого в качестве гидролизующего реагента. Степень осаждения контролировали по значению pH раствора. Количество $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали исходя из получения золь с массовой долей дисперсной фазы (в пересчете на Al_2O_3) 3–5 %. В результате получали устойчивые опалесцирующие золи гидроксида алюминия.

Золь гидроксида железа (III) получали с использованием двух подходов:

- 1) контролируемый гидролиз гексагидрата хлорида железа (III) в присутствии раствора аммиака (при получении порошков гидротермальным методом),
- 2) метод Крекке (при получении волокон и пленок) [157], заключающийся в добавлении раствора хлорида железа (III) к кипящей воде. Схема процесса может быть записана в виде:



Количество $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали, исходя из получения золей с массовой долей дисперсной фазы (в пересчете на Fe_2O_3) 0.5–1.0 %.

Диализ золей. Для удаления низкомолекулярных веществ и электролитов синтезированные золи подвергались процессу диализа через полупроницаемую мембрану из регенерированной целлюлозы Cellu Sep. Момент окончания процесса диализа определяли по отрицательной реакции на хлорид-ионы (с использованием раствора AgNO_3).

Для получения материалов в форме порошков, волокон и пленок с использованием золь-гель метода проводили синтез отдельных золей гидроксидов алюминия и железа (III), которые затем смешивали в необходимых пропорциях. В данном случае синтез золя гидроксида железа проводили по методу Крекке. Для получения композиционных порошков гидротермальным методом проводили синтез совместных золей методом соосаждения из растворов хлоридов алюминия и железа (III). Для этого готовили водные растворы хлоридов алюминия и железа с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$, включая отдельные и совместные системы. Значение pH растворов солей не превышало 2.6. Концентрация ионов металлов в растворах составляла 0.13–0.20 моль/дм³ (исходя из массовой доли дисперсной фазы в совместных золях 1%). Далее, из растворов хлоридов металлов получали золи гидроксидов алюминия и железа с использованием в качестве осаждающего агента раствора аммиака ($C(\text{NH}_4\text{OH}) = 5$ моль/дм³). Значения pH золей варьировали в пределах 2.5–6.0 в зависимости от соотношения $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$.

Расчет кривых парного взаимодействия частиц в золях проводили по классической (с учетом электростатической и молекулярной составляющей) или обобщенной (с учетом электростатической, молекулярной и структурной составляющей) теории ДЛФО. Для расчета энергии электростатического отталкивания использовали формулу Ошима–Хили–Уайта (см. формула (5) п. 1.2). В качестве радиуса частиц r_i использовали гидродинамический радиус, определенный методом динамического рассеяния света. Для волокнистой целлюлозы радиус частиц был принят равным 1 мкм. Потенциал диффузного слоя φ_i приравнивали к ζ -потенциалу частиц. Значения параметра Дебая в золях без диализа рассчитывали исходя из теоретической концентрации электролита (1:1) в золе по окончании гидролиза, в золях после диализа – исходя из остаточной концентрации электролита 0.005 моль/дм³.

Энергию притяжения рассчитывали по макроскопической теории с использованием формулы (7) (п. 1.2). Значение сложной константы Гамакера A_{131} (характеризует взаимодействие двух частиц определенной природы через прослойку среды) для Al_2O_3 было принято равным $4.17 \cdot 10^{-20}$ Дж, для Fe_2O_3 – $3.4 \cdot 10^{-20}$ Дж [158], для целлюлозы – $1.2 \cdot 10^{-20}$ Дж [159]. При расчете энергии парного взаимодействия оксид – целлюлоза значение A_{132} было определено по уравнению (9):

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}), \quad (9)$$

где A_{11} , A_{22} и A_{33} – константы Гамакера для частиц оксида [158], целлюлозы [159] и воды [160] в вакууме соответственно.

Структурную составляющую рассчитывали по формуле (8).

2.2.2 Получение нанопорошков оксидов алюминия и железа (III)

Синтез наноразмерных частиц (порошков) оксидов алюминия и железа (III) производили путем выпаривания смешанных в рассчитанных пропорциях золь гидроксидов алюминия и железа, прошедших процедуру диализа.

Отношение объемов золь для смешивания рассчитывали по формуле:

$$\frac{V_z(\text{Al}_2\text{O}_3)}{V_z(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \frac{\rho_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\rho_3(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad (10)$$

где $\frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – заданное соотношение масс оксидов в конечном продукте;

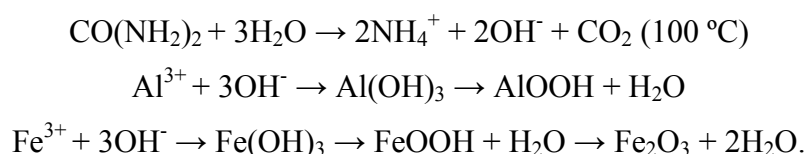
$\rho_3(\text{M}_2\text{O}_3)$ – плотность исходного золя оксида металла (M – Al, Fe);

$\omega(\text{M}_2\text{O}_3)$ – массовая доля оксида металла в золе.

Смешанные золи высушивали в сушильном шкафу при температуре 60 °С, после чего полученные порошки перетирали и обжигали в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 1 ч.

2.2.3 Получение композиционных порошков на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III) гидротермальным методом

Для получения материалов на основе оксидов алюминия и железа гидротермальным методом готовили три серии водных растворов хлоридов алюминия и железа с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$. Первую серию оставляли в исходном виде, в растворы второй серии добавляли стехиометрическое количество карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, с использованием третьей серии получали совместные золи гидроксидов алюминия и железа (III) (см. п. 2.1.1). Схемы реакций, происходящих в процессе гидротермального синтеза с использованием растворов с карбамидом, могут быть представлены в следующем виде:



Так, при нагревании до температуры 100 °С и выше происходит гидролиз карбамида с образованием гидроксида аммония и углекислого газа. Образующиеся гидроксид ионы далее

взаимодействуют с катионами металлов с образованием гидроксидов, в результате последующей дегидратации которых образуются соответствующие оксигидроксиды и оксиды.

Системы помещали в стальные автоклавы с тефлоновыми вкладышами (степень заполнения – 80 %). Автоклавы выдерживали при температуре 160 °С в сушильном шкафу СНОЛ 45-250 в течение 24 ч. Твердые продукты отделяли от раствора центрифугированием (центрифуга Экрос ПЭ-6910, 3000 об./мин), промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 50 °С в сушильном шкафу ШС-0.25-45. Часть образцов обжигали в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 2 °С/мин.

2.2.4 Получение волокон оксидов алюминия и железа (III) темплатным методом

Неорганические волокна получали пропиткой беленой хлопковой целлюлозы (ХЦ) (производства Узбекистан, степень полимеризации 1400) в водных дисперсиях гидроксида алюминия и гидроксида железа (III) в расчете $m(\text{оксид}) : m(\text{ХЦ}) = 1 : 5$.

Для получения алюмооксидных волокон и волокон оксида алюминия с добавками оксида железа (III) в рассчитанных по формуле (10) пропорциях смешивали золь гидроксида алюминия и золь гидроксида железа (III), пропущенный через колонку с анионитом в ОН-форме для нейтрализации ионов H^+ . Далее полученные совместные золи подвергали диализу через полупроницаемую мембрану из регенерированной целлюлозы Cellu Sep (3.5 кДа).

Полученные путем пропитки хлопковой целлюлозы в золях композиции высушивали при комнатной температуре и обжигали в муфельной печи по разработанному температурному режиму до температуры 700 и 1200 °С с изотермическими выдержками, при которых происходит образование фаз гамма-оксида алюминия и корунда, соответственно. В результате обжига целлюлоза выгорает и образуются оксиды металлов, обычно сохраняющие изначальную волокнистую форму целлюлозы. Фото керамических волокнистых материалов с разным соотношением оксидов алюминия и железа приведены на рис. 2.1а.

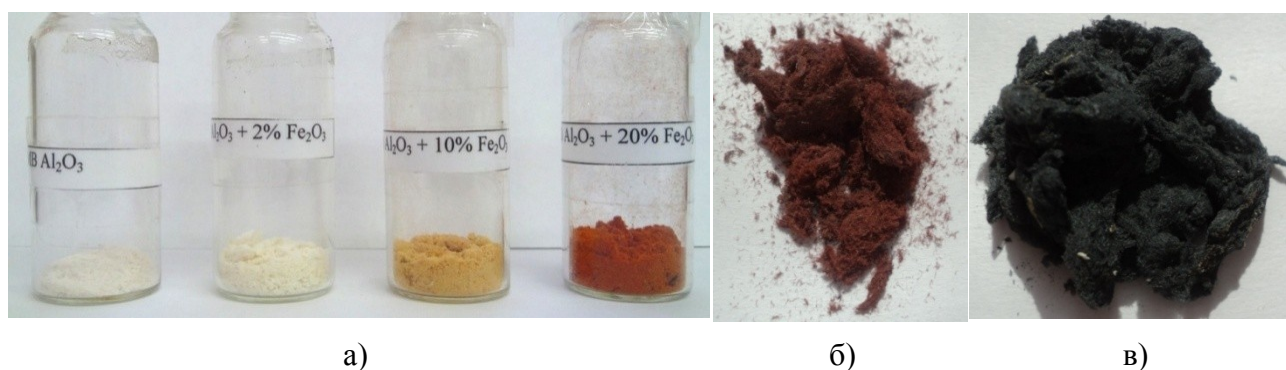


Рисунок 2.1 – Фото керамических волокон $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (а) и Fe_2O_3 (б, в), обожженных при 700 °С (б) и 1200 °С (а, в).

Для установления влияния pH среды на микроструктуру неорганических волокон оксида железа (III) хлопковую целлюлозу пропитывали золями гидроксида железа (III) без диализа (pH 1.36) и после диализа (pH 5.54). Полученные волокна были обожжены при температуре 700 и 1200 °С. Фотографии полученных материалов приведены на рис. 2.1б, в.

2.2.5 Получение пленок оксидов алюминия и железа золь-гель методом

Для получения мезопористых оксидных пленок в золь гидроксида алюминия при постоянном перемешивании и нагревании до 80 °С добавляли до полного растворения ПВС в количестве, обеспечивающем его массовую долю в золе 5 %. Введение в дисперсную систему синтетического или природного пленкообразующего полимера позволяет изменять вязкость золя, повышать пористость пленок и предотвращать формирование микротрещин при их сушке и обжиге, а это является важным требованием к качеству селективных слоев, наносимых на керамические подложки [161]. По окончании диализа золь гидроксида железа и гидроксида алюминия, содержащего ПВС, проводили их смешивание в объемах, рассчитанных по формуле (10) для различных соотношений $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (содержание Fe_2O_3 в конечных пленках варьировали в диапазоне 0–100 %). Приготовленные композиции переносили в чашки Петри (слой толщиной 5-7 мм) и высушивали при комнатной температуре. По окончании сушки были получены прозрачные полимерные пленки, содержащие наночастицы гидроксидов (рис. 2.2а). Полимерные пленки обжигали со скоростью 2–3 °С/мин до температуры 700 °С с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. В результате обжига были получены алюмооксидные пленки толщиной 7–9 мкм с различной массовой долей оксида железа (рис. 2.2б).

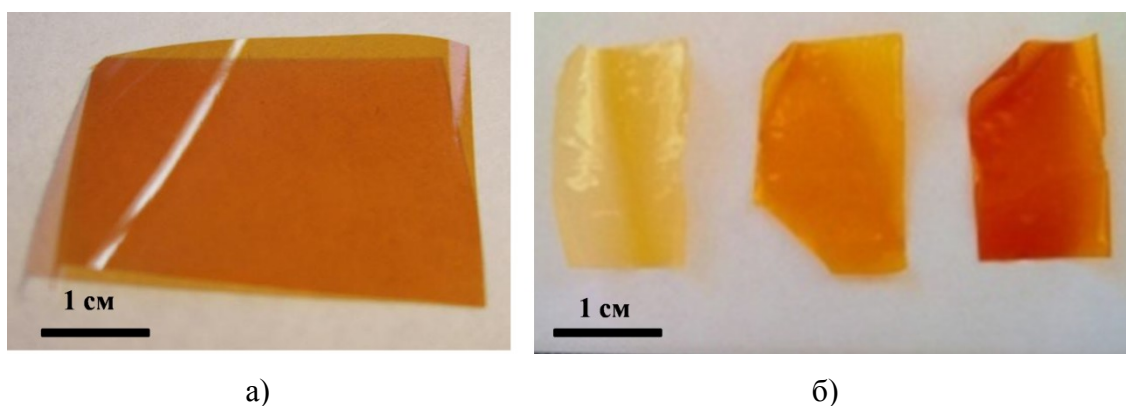


Рисунок 2.2 – Фото полимерной пленки ПВС–Fe(OH)₃ (а) и оксидных пленок с различным соотношением оксидов алюминия и железа (б).

2.3 Методы исследования образцов и золь-прекурсоров

2.3.1 Исследование гидродинамического диаметра и ЭКП частиц

Измерение гидродинамического диаметра и ЭКП частиц проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН). Измерение гидродинамического диаметра частиц проводили методом динамического рассеяния света в термостатируемой при 25 °С полистирольной кювете DTS0012 или стеклянной кювете PCS8501 при угле рассеяния 173°. Выбор позиции измерения – автоматический, модель анализа распределения «General Purpose (normal resolution)». Измерение ЭКП проводили методом лазерного доплеровского электрофореза при температуре 25 °С в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете DTS1060 с интегрированными позолоченными электродами.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

РФА образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН) с излучением $\text{CuK}\alpha$, а также дифрактометре ДРОН-3М (Санкт-Петербург, Институт химии силикатов РАН) с излучением $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0.178892$ нм). Идентификацию пиков на дифрактограммах и расчет параметров элементарной ячейки проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0, а также с помощью кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ [162]. Параметры элементарной ячейки определяли по весовой схеме метода наименьших квадратов. Расчет размеров ОКР рассчитывали по формуле Шеррера (11):

$$D = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (11)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного максимума на полувысоте, θ – угол дифракции.

2.3.3 Электронная и атомно-силовая микроскопия

Для определения морфологии и размеров синтезированных образцов проводили электронно-микроскопические исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН). Исследование морфологии продуктов гидротермального синтеза проводили также с использованием просвечивающего электронного микроскопа Philips EM-420 (при ускоряющем напряжении 100 кВ, Санкт-Петербург, ФТИ РАН) и просвечивающего электронного микроскопа высокого

разрешения JEOL-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ (длина волны 0.025 Å, Санкт-Петербург, ФТИ РАН).

ПЭМ высокого разрешения для оксидных пленок проводилась при помощи электронного микроскопа JEM-2200FS при ускоряющем напряжении 300 кВ (Новосибирск, Институт катализа СО РАН). Энергодисперсионный анализ (EDX) оксидных пленок выполнен на рентгеноспектральном микроанализаторе Bruker Quantax 200. Микроструктура поверхности пленок композиционных оксидов была исследована с использованием атомно-силового микроскопа SolverP47 (Институт катализа СО РАН).

2.3.4 Термический анализ

Термическое поведение образцов изучали методом СТА (совместное использование дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН) и NETZSCH STA 429 CD (Санкт-Петербург, Институт химии силикатов РАН) со скоростью нагрева 10–20 °/мин. Продукты разложения образцов, полученных гидротермальным методом, анализировались в квадрупольном масс-спектрометре NETZSCH QMS 403 C.

2.3.5 Низкотемпературная физическая сорбция азота

Удельную поверхность, размер и объем пор синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200a (Санкт-Петербург, Институт химии силикатов РАН) или ASAP 2400 V3.07 (Новосибирск, Институт катализа СО РАН) при температуре 77 К с предварительной дегазацией образцов при 150 °С в вакууме.

2.3.6 Ртутная порометрия

Метод ртутной порометрии был использован для исследования микротрубок оксида железа. Исследования проводились на приборе AutoPore IV 9500 V1.09 (Новосибирск, Институт катализа СО РАН). Экспериментально ртутная порометрия осуществляется путем вдавливания ртути в пористый материал и сводится к определению объема вдавливаемой ртути в зависимости от давления. Радиус пор в ртутной порометрии рассчитывается по уравнению:

$$r = - \frac{2\sigma \cos \theta}{p}, \quad (12)$$

где $\sigma = 470.9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² – поверхностное натяжение ртути,

$\theta = 130^\circ$ – краевой угол,

p – гидравлическое давление, Па.

На основании экспериментальных данных рассчитывали порогамму и строили дифференциальную кривую распределения пор по размеру.

2.3.7 Исследование оптических свойств мезопористых пленок

Исследование оптических свойств оксидных пленок проводили с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1700 (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН). Спектры поглощения были сняты в диапазоне длин волн 200–900 нм. В качестве эталона была использована кварцевая подложка.

2.3.8 Исследование мезопористых пленок методом рентгеновской спектроскопии поглощения

Анализ степени окисления и локальной атомной структуры около поглощающего атома (Fe) проводились методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES). Спектры *K*-края Fe (7112 эВ для металла) измеряли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.3 ГэВ при токе 80-100 мА. Калибровка положения монохроматора проводилась по максимуму производной *K*-края поглощения железной фольги. В качестве стандартов также использовались порошкообразные образцы оксидов железа в формах α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ и FeO. При комнатной температуре регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась в режиме «пропускания», т. е. интенсивность падающего и прошедшего рентгеновских пучков измерялась при помощи газозаполняемых ионизационных камер. Ионизационные камеры заполнялись смесью Ar/N₂ для достижения оптимального соотношения сигнал/шум. Размер пучка подбирался таким образом, что бы обеспечить однородность образца по толщине на пути рентгеновского пучка. Для образца алюмооксидной пленки с малой массовой долей оксида железа (5 %) регистрация рентгеновского спектра поглощения проводилась по выходу флуоресцентного излучения, которое регистрировалось лавинным фотодиодом производства FMB OXFORD.

Обработку спектров поглощения выполняли с помощью пакета программ Iffit 1.2.11. После выполнения стандартных процедур выделения фона, нормировки и выделения атомного поглощения, проводилось Фурье-преобразование EXAFS 2-11 Å⁻¹ при значении весовой функции k^3 . В качестве исходной модели использовалась структура стандарта Fe₂O₃.

2.3.9 Исследование каталитических свойств в реакции разложения пероксида водорода

Для исследования каталитической активности материалов в качестве тестовой реакции была выбрана реакция разложения пероксида водорода.

Кинетические измерения проводили на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV–1700. Исходный раствор пероксида водорода готовили так, чтобы при длине волны 201 нм и толщине поглощающего слоя 1 см оптическая плотность была близка к единице (соответствует концентрации 0.005 моль/дм³). В раствор пероксида водорода при постоянном перемешивании вносили исследуемые материалы в форме порошков, волокон и пленок, в которых масса оксида железа соответствовала массе пероксида водорода. За начало реакции был выбран момент внесения образца к раствору пероксида водорода. Через каждые 30-60 минут проводили отбор проб, которые отфильтровывали через шприцевые мембранные тефлоновые фильтры с размером пор 0.2 мкм. Далее фильтрат помещали в кварцевую кювету и измеряли оптическую плотность. Между измерениями системы с образцами и пероксидом водорода оставляли в темноте для минимизации светового воздействия на разложение H₂O₂.

2.3.10 Исследование адсорбции Cr(VI) из водных растворов

Для построения изотерм адсорбции Cr(VI) из водных растворов к 0.02 г адсорбента добавляли 10 см³ раствора K₂Cr₂O₇ с массовой концентрацией Cr(VI) от 2.5 до 30.0 мг/л и перемешивали в течение 20 мин. Значение pH стандартных растворов составляло 6.5–6.9. После проведения экспериментов суспензию центрифугировали со скоростью 3000 об./мин и/или отфильтровывали через шприцевые мембранные тефлоновые фильтры с размером пор 0.2 мкм. Концентрацию Cr(VI) в фильтрате определяли фотометрическим методом с дифенилкарбазидом при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-1700 при длине волны 540 нм. Для маскировки ионов Fe³⁺, мешающих фотометрическому определению, использовали NaF, который связывает Fe³⁺ в бесцветный устойчивый комплекс [FeF₄]⁻.

Реакция дихромат-ионов с дифенилкарбазидом имеет окислительно-восстановительный характер. Дихромат-ионы восстанавливаются до ионов Cr²⁺, образующих внутрикомплексную соль с енольной формой дифенилкарбазона, имеющую красно-фиолетовую окраску с максимумом поглощения 540 нм. Последняя является продуктом окисления дифенилкарбазида. [163].

Полученные изотермы были проанализированы с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Линейная форма изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e, \quad (13)$$

где C_e и q_e – равновесные концентрации ионов в жидкой (мг/дм³) и твердой (мг/г) фазах соответственно, q_m – ёмкость монослоя (максимальная сорбционная емкость, соответствующая полному заполнению монослоя), мг/г, K_L – коэффициент адсорбции, зависящий от энергии адсорбции и температуры, дм³/мг.

Линейная форма изотермы Фрейндлиха имеет вид:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (14)$$

где K_F и n – константы Фрейндлиха.

Глава 3. Физико-химические, каталитические и сорбционные свойства материалов на основе оксидов алюминия и железа

3.1 Золь-гель синтез композиционных порошков оксидов алюминия и железа (III).

Порошки состава Al₂O₃–Fe₂O₃ были получены с использованием золь после диализа, основные характеристики которых приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры дисперсных систем.

Параметр	Золь Fe(OH) ₃ до диализа	Золь Al(OH) ₃ до диализа	Золь Fe(OH) ₃ после диализа	Золь Al(OH) ₃ после диализа
Массовая доля, %	0.86±0.05	3.67±0.08	0.44 ± 0.05	0.36±0.04
Значение pH, ед.	1.05±0.05	4.03±0.05	5.60± 0.05	5.10±0.05
ЭКП, мВ	+29.6±1.1	+28.4±1.4	+61.0 ± 0.7	+60.3±0.5
Средний гидродинамический диаметр частиц, нм	89.9±0.3	107±3	103.1 ± 0.8	98.15±0.19

Мицеллы золь гидроксидов алюминия и железа (III) являются положительно заряженными. Средний гидродинамический диаметр частиц золя гидроксида железа (III) немного ниже, чем золя гидроксида алюминия. Синтезированные дисперсии гидроксидов алюминия и железа (III) являются устойчивыми и не коагулируют в течение длительного времени. Тем не менее, на кривых парного взаимодействия частиц в исходных золях (не прошедших процедуру диализа), отсутствует потенциальный барьер при расчете по формуле (1) без учета структурной составляющей (рис. 3.1, кривые 1 и 2). Таким образом, на поверхности частиц дисперсной фазы существует структурно-механический барьер, имеющий заметный вклад в агрегативную устойчивость данных золь. Так, учет структурной составляющей для

золя гидроксида алюминия (параметр $l = 1.5$ нм при $K = 10^6$ Дж [164]) приводит к появлению потенциального барьера, препятствующего сближению частиц и коагуляции (рис. 3.1, кривая 3). На потенциальной кривой также появляется глубокий потенциальный минимум при $h > 3$ нм, отвечающий за взаимодействие частиц через прослойку среды. В данном случае частицы могут фиксироваться друг относительно друга и образовывать структурированные системы (гели). Экспериментальные данные показывают, что при длительном хранении таких золь действительно происходит гелеобразование.

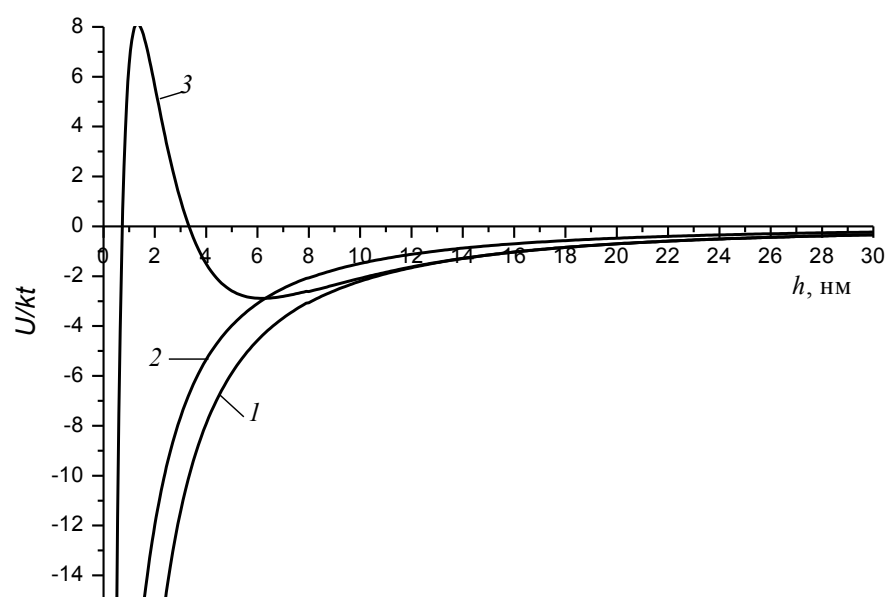


Рисунок 3.1 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц Al_2O_3 (1, 3) и Fe_2O_3 (2) без учета (1, 2) и с учетом (3) структурной составляющей.

В процессе диализа золь протекает удаление образовавшихся в результате гидролиза низкомолекулярных электролитов из водной дисперсионной среды, вследствие чего происходит увеличение толщины диффузной части двойного электрического слоя. Последнее, в свою очередь, объясняет заметное увеличение ЭКП (табл. 3.1). Кроме этого, вследствие удаления хлороводородной кислоты из дисперсионной среды золя гидроксида железа (III) происходит увеличение значения pH. Снижение концентрации электролита и увеличение ЭКП приводит к значительному увеличению энергии электростатического отталкивания частиц оксидов (рис. 3.2), а глубина дальнего потенциального минимума не превышает $0.27kT$.

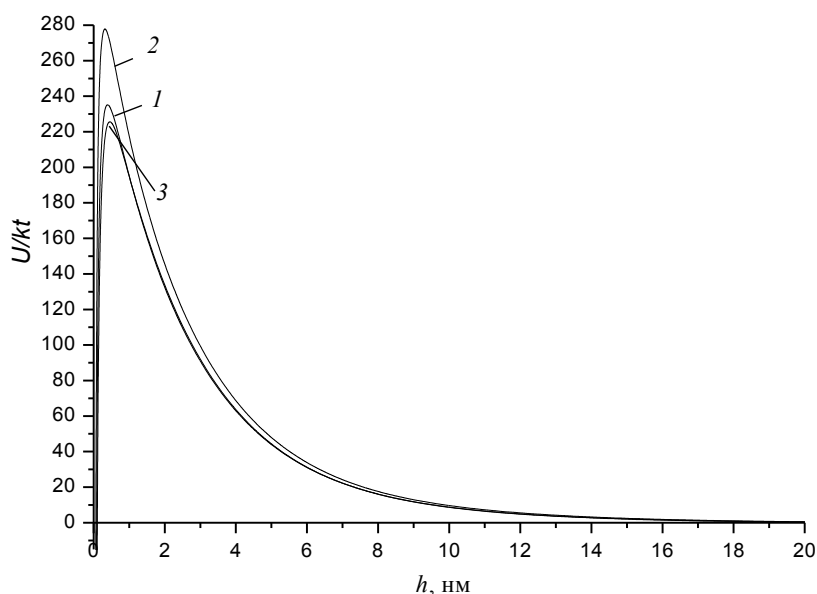


Рисунок 3.2 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2) и $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3$ (3) в золях после диализа без учета структурной составляющей.

Таким образом, как отдельные, так и совместные гидрозолы оксидов алюминия и железа (III) являются агрегативно-устойчивыми.

3.1.1 Фазовый состав порошков

По результатам РФА, порошки, полученные путем высушивания золь при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$, состоят из гиббсита $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS № 7-0324) (рис. 3, 1) и слабо окристаллизованного акаганеита $\beta\text{-FeOOH}$ (JCPDS 13-157) (рис. 3, 2). При использовании совместных золь продуктами являются композиции, содержащие $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и $\beta\text{-FeOOH}$.

В результате обжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ ксерозоля с массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3 = 98\text{:}2$ (рис. 3.3, 3) происходит формирование только слабо окристаллизованного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 10-425). На дифрактограммах образцов, содержащих от 10 до 100 мас. % Fe_2O_3 (рис. 3.3, 4-6), присутствуют рефлексы фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664), интенсивность которых возрастает с увеличением содержания оксида железа. Отмечено, что в отличие от чистого оксида железа (III), в композиционных порошках наблюдается уширение отражений фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и их смещение в сторону больших углов. Смещение рефлексов связано с уменьшением параметров элементарной ячейки в результате замещения более крупных ионов Fe^{3+} (ионный радиус 0.645 \AA) на более мелкие по размеру ионы Al^{3+} (ионный радиус 0.535 \AA) [165]. Так, для чистого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ значения параметров a и c составляют 5.043 и 13.767 \AA соответственно, в то время как для композиционного порошка, содержащего 20 % оксида железа, снижаются до 5.015 и 13.658 \AA . Уширение рефлексов связано с уменьшением размера кристаллитов гематита

в композициях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данный эффект, по всей видимости, является следствием подавления роста зерен путем закрепления их границ малыми частицами второй фазы (механизм Зинера) [166]. Исходя из данного механизма, наиболее эффективное подавление роста частиц достигается путем увеличения объемной доли частиц второй фазы и уменьшением их размера. Наличие на дифрактограмме широких гало и уширенных рефлексов свидетельствует о наноразмерности порошков.

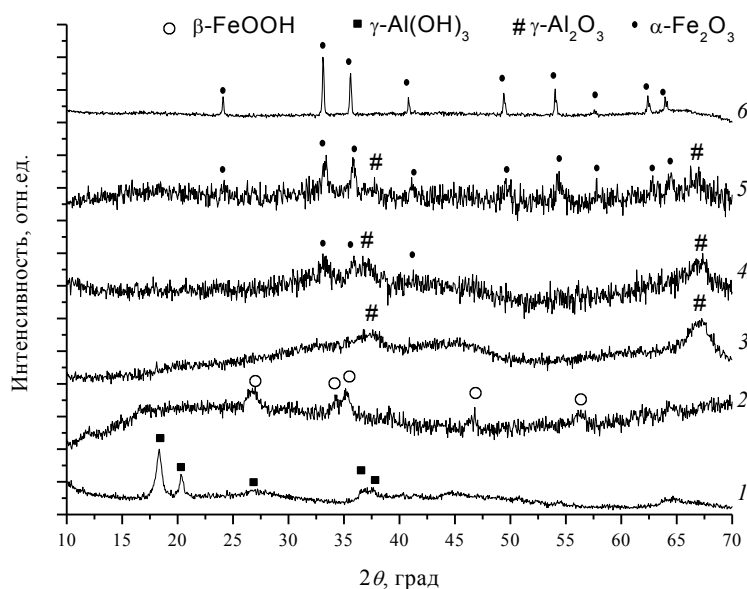


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, обожженных при температуре 60 (1, 2) и 700 °С (3-6)

(1 – Al_2O_3 , 2, 6 – Fe_2O_3 , 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$).

3.1.2 Тепловые эффекты при термической обработке порошков

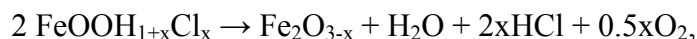
По результатам СТА, на кривых теплового потока (рис. 4а) порошков наблюдается широкий эндотермический эффект при температуре 50–150 °С, сопровождающийся потерей массы (рис. 3.4б) и соответствующий удалению физически связанной воды. Для алюминий-содержащих образцов (рис. 3.4а, 1–4) в диапазоне температур 245–300 °С наблюдается интенсивный эндотермический эффект дегидратации гидроксида алюминия с максимумом при 265–270 °С, также сопровождающийся потерей массы. По литературным данным [167, 168], гиббсит разлагается при температуре выше 200 °С с образованием вначале фазы бемита $\gamma\text{-AlOOH}$, а затем фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и/или $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом на кривой теплового потока обычно наблюдаются эндотермические эффекты при температуре ~215 °С и в диапазоне температур 450–620 °С, которые отсутствуют в нашем случае. Тем не менее, для мелкозернистого гиббсита ранее было отмечено снижение интенсивности данных эффектов в отличие от

крупнозернистого [168]. Ход кривых ТГ для композиционных порошков близок, однако с увеличением содержания оксида железа в образцах происходит снижение общей потери массы. Исходя из общей потери массы для образца гиббсита (за исключением 10.3 %, относящихся к удалению физически адсорбированной воды), на 1 моль Al_2O_3 приходится 2.94 моль воды, что близко к теоретическому составу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Al}(\text{OH})_3$. Аналогичный расчет для гидроксида железа показал, что брутто формулу данного соединения можно представить в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.84\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07 \text{Cl}$.

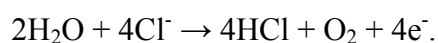
Для алюминий-содержащих образцов (рис. 3.4а, 1-4) наблюдаются также экзотермические эффекты, соответствующие кристаллизации фазы корунда. При этом с увеличением содержания оксида железа максимум экзоэффекта значительно смещается в область низких температур с 1112 (для Al_2O_3) до 895 °С (для Al_2O_3 –30% Fe_2O_3). В данном случае частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в железосодержащих образцах проявляют себя как центры кристаллизации фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие изоморфизма данных структур. В результате образование фазы корунда происходит при более низких температурах в присутствии оксида железа.

На кривой теплового потока образца, полученного высушиванием золя гидроксида железа (рис. 3.4а, 5), наблюдается эндоэффект дегидратации гидроксида в диапазоне 200–300 °С, а также интенсивный и узкий экзоэффект при температуре 430 °С, сопровождающийся резким снижением массы (рис. 3.4б, 5). Данный эффект связан с кристаллизацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая протекает при одновременном и быстром высвобождении Cl^- -ионов из туннельной структуры акаганеита [169]. Отмечено, что данный эффект отсутствует в композиционных порошках, содержащих до 30 % Fe_2O_3 .

На кривых ТГ можно заметить увеличение массы, которое имеет место для железосодержащих образцов. Для железоксидного образца данный эффект наблюдается вслед за резким снижением массы при температуре около 430 °С (рис. 3.4б, 5). В литературных данных для акаганеита такого увеличения массы не наблюдалось, однако в некоторых источниках упоминается, что разложение $\beta\text{-FeOOH}$ может протекать по следующей схеме [170]:



где формируется оксид железа, в котором имеется Fe^{3+} и Fe^{2+} . Восстановление железа (III) здесь может протекать за счет электронов, образующихся в процессе:



Таким образом, в результате повышения температуры выше 450 °С, предположительно, происходит постепенное окисление $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, при этом процесс не заканчивается до 1200 °С.

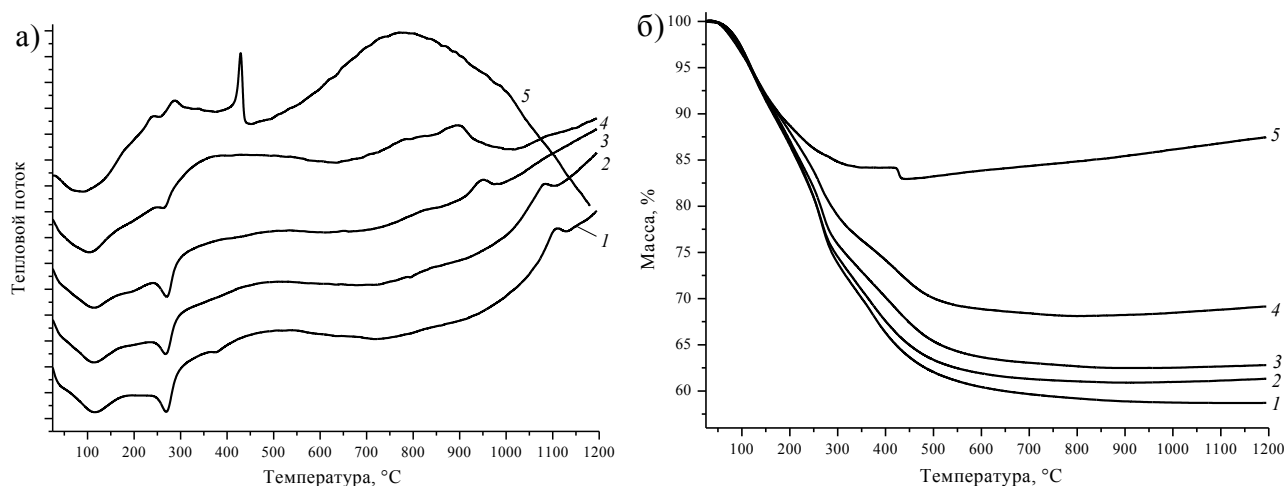


Рисунок 3.4 – Кривые теплового потока (а) и ТГ (б) композиционных порошков, полученных золь-гель методом (1 – Al₂O₃, 2 – Al₂O₃–2% Fe₂O₃, 3 – Al₂O₃–10% Fe₂O₃, 4 – Al₂O₃–30% Fe₂O₃, 5 – Fe₂O₃).

3.1.3 Морфология и текстурные характеристики порошков

По результатам СЭМ, синтезированные с использованием золь-гель подхода порошки (как ксерозоли, так и обожженные образцы) являются сильно агломерированными и состоят из зерен нерегулярной формы размером до 10 мкм (рис. 3.5). Тем не менее, отмечено равномерное распределение наночастиц оксида железа (III) во всех образцах, о чем свидетельствует отсутствие контраста от состава (области, обогащенные элементом с большим атомным номером, на микрофотографии выглядят ярче).

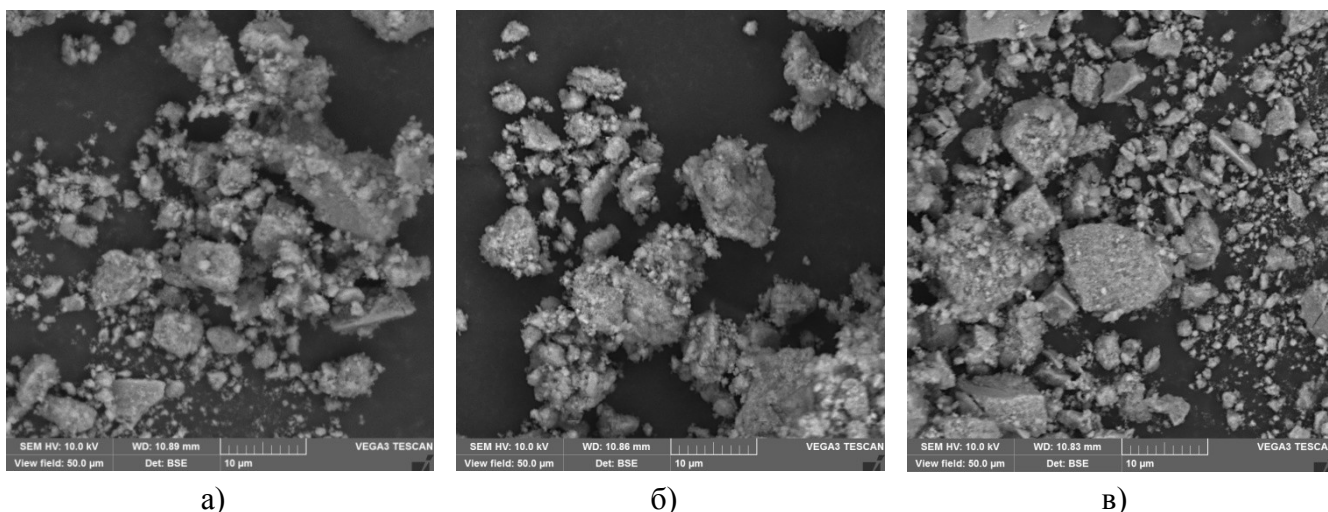


Рисунок 3.5 – Микрофотографии СЭМ порошков Al₂O₃–Fe₂O₃ с содержанием оксида железа (III) 2 % (а), 10 % (б) и 20 % (в), обожженных при температуре 700 °С.

На рис. 3.6 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам пор по размерам на алюмооксидных порошках, содержащих от 2 до 20 % оксида железа (III). Изотермы адсорбции-десорбции всех исследованных порошков имеют петлю гистерезиса, связанную с капиллярной конденсацией азота в мезопорах, и относятся к IV типу [171]. Тем не менее, форма петли гистерезиса и, соответственно, распределение пор по размерам, изменяются при варьировании содержания оксида железа с 2 до 10 %. Так, при содержании Fe_2O_3 до 2 % наблюдается узкое распределение пор со средним диаметром ~ 4 нм, в то время как при содержании Fe_2O_3 от 10 % – более широкое распределение со средним диаметром около 20 нм (рис. 3.6б).

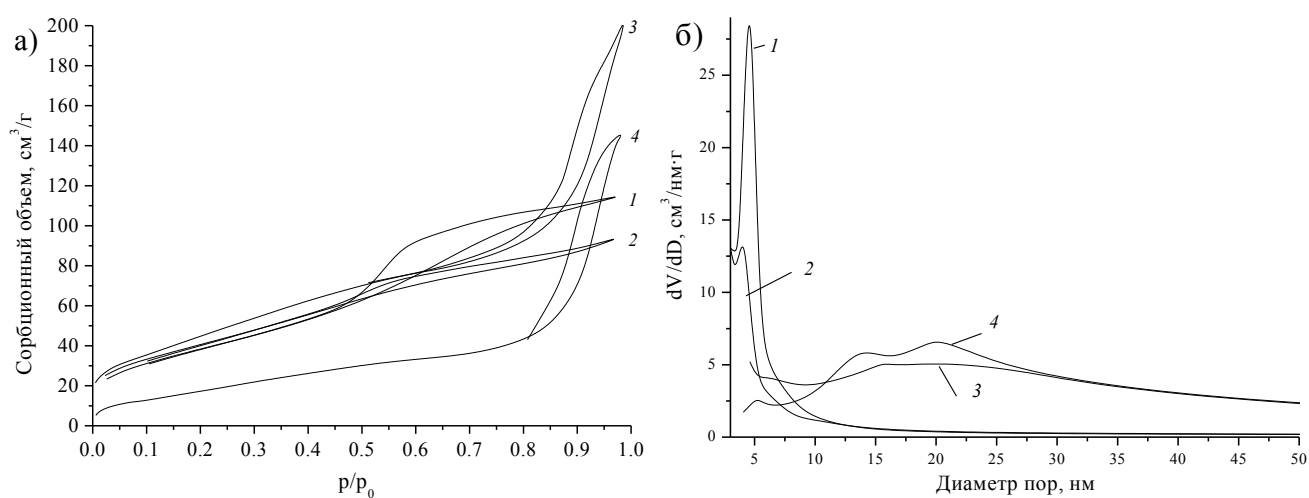


Рисунок 3.6 – Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) для порошков, полученных при 700 °С (1 – Al_2O_3 , 2 – Al_2O_3 -2% Fe_2O_3 , 3 – Al_2O_3 -10% Fe_2O_3 , 4 – Al_2O_3 -20% Fe_2O_3).

Удельная поверхность алюмооксидных порошков при увеличении содержания оксида железа от 0 до 10 % возрастает с $143 \text{ м}^2/\text{г}$ до $166 \text{ м}^2/\text{г}$. При дальнейшем увеличении содержания оксида железа удельная поверхность снижается (до $67 \text{ м}^2/\text{г}$ для Al_2O_3 -20% Fe_2O_3 и $25 \text{ м}^2/\text{г}$ для Fe_2O_3). Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом. Известно, что удельная поверхность обратно пропорциональна плотности и размеру частиц [172]:

$$S = \frac{6}{\rho d'} \quad (15)$$

где d' – средний размер частиц, S – удельная поверхность, ρ – плотность материала.

Таким образом, несмотря на увеличение плотности при увеличении содержания оксида железа, при небольшом его содержании преобладающим фактором, влияющим на удельную поверхность, является дисперсность. При увеличении содержания оксида железа происходит уменьшение размера частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (исчезающие гало на дифрактограммах при увеличении

доли оксида железа), при этом сам оксид железа также находится в наноразмерном состоянии. При дальнейшем увеличении содержания оксида железа снижается диспергирующее действие алюмооксидной матрицы, увеличивается размер частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и, как следствие, уменьшается удельная поверхность.

Таким образом, полученные золь-гель образцы на основе оксидов алюминия и железа (III) представляют собой порошки с размером агломератов до 10 мкм, в которых наночастицы фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равномерно распределены в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проблема агломерации является весьма актуальной при получении наноразмерных порошков золь-гель способом, так как данный фактор достаточно сильно сказывается на физико-химических, механических и других свойствах материала [173].

3.2 Гидротермальный синтез композиционных порошков оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III)

Гидротермальный метод позволяет легко контролировать морфологию и дисперсность продукта. По сравнению с золь-гель методом, гидротермальный синтез является привлекательным с точки зрения более высокой диффузии и низкой вязкости среды, а также возможности получения субмикронных слабоагрегированных монодисперсных частиц [66-68].

3.2.1 Гидротермальный синтез с использованием растворов AlCl_3 и FeCl_3

Использование в качестве прекурсоров гидротермального синтеза раствора хлорида железа (III) и смешанных растворов хлоридов алюминия и железа (III) привело к формированию продуктов, содержащих только фазу гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3.7), при этом в результате гидротермальной обработки раствора хлорида алюминия твердой фазы не образовалось. Данное обстоятельство, по всей видимости, является следствием низких значений pH растворов солей (в данном случае $\text{pH} < 2.6$), при которых гидроксид алюминия не образуется.

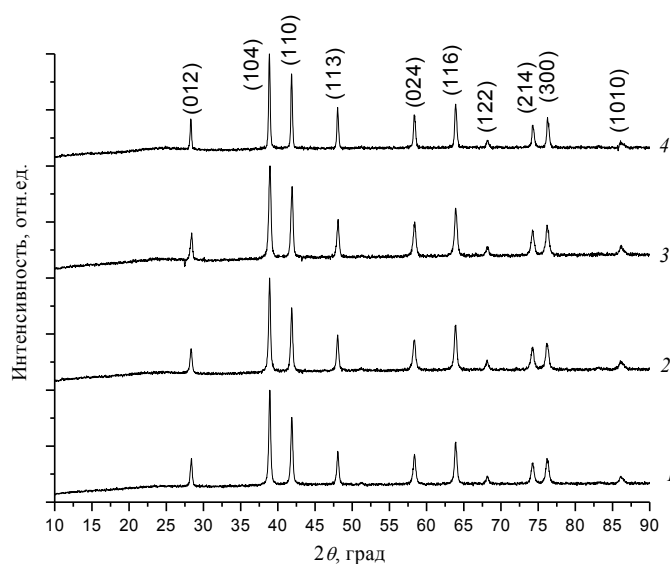


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов, полученных гидротермальной обработкой водных растворов хлоридов алюминия и железа (III) с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$: 1 – 0:1; 2 – 1:6; 3 – 1:1, 4 – 6:1.

На рис. 3.8 приведены микрофотографии железоксидных продуктов гидротермального синтеза. Видно, что в результате гидротермальной обработки растворов с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1, 1:6$ и $0:1$, отдельные частицы представляют собой капсулы с уширенными концами и соотношением длина:диаметр = 2:1. Длина частиц меняется от 2 до 5 мкм.

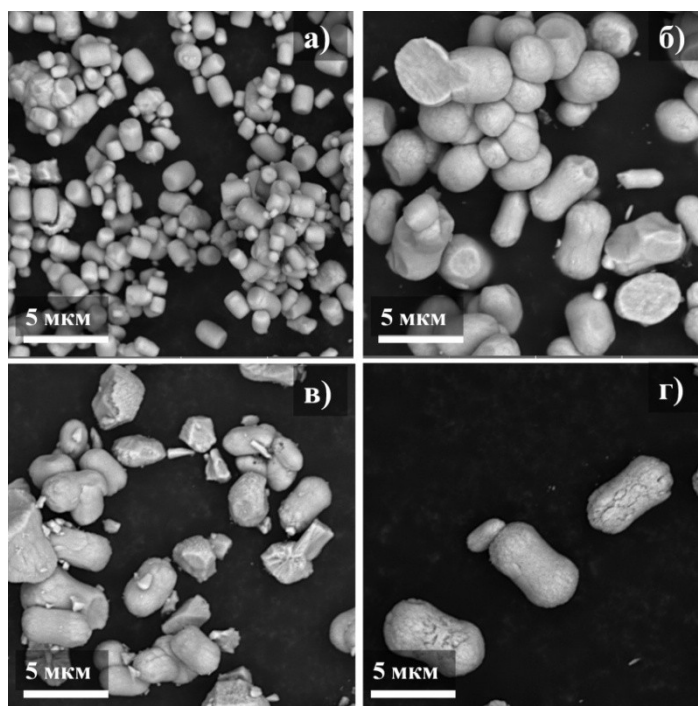


Рис. 3.8 – Микрофотографии порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных с использованием в качестве прекурсоров растворов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$: а – 6:1; б – 1:1; в – 1:6, г – 0:1.

Следует отметить, что частицы капсулярной формы были получены авторами работ [71, 174] с использованием в качестве прекурсора раствора FeCl_3 в присутствии Na_2SiO_3 или $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$. Показано, что Fe^{3+} сначала кристаллизуется в виде наностержней $\beta\text{-FeOOH}$, которые потом ориентируются в «арахисоподобные» частицы (рис. 3.9).

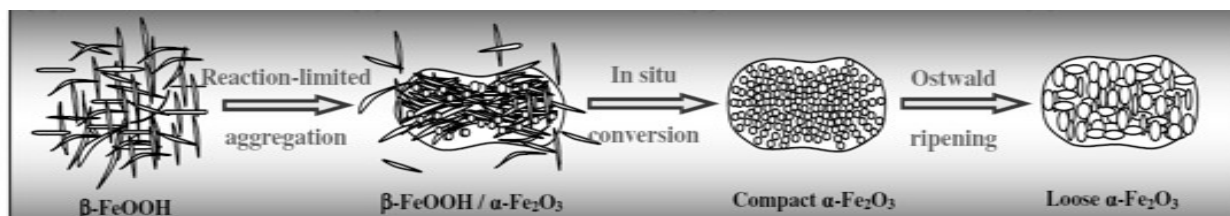


Рис. 3.9 – Механизм формирования частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в форме капсул [174].

Образец, полученный из раствора с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$, представляет собой порошок, частицы которого имеют форму цилиндров (бочонков) с соотношением длина:диаметр = 3:2 и длиной от 0.5 до 2 мкм. Поверхность таких частиц является более гладкой. Таким образом, при использовании растворов с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] \leq 1$ не происходит изменения в морфологии частиц и дисперсности продукта в зависимости от соотношения компонентов. В то же время, присутствие избытка AlCl_3 в исходном растворе привело к формированию более дисперсного продукта и изменению формы частиц. Подобный эффект был отмечен в работе [175], где к формированию частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ цилиндрической формы привела повышенная концентрация цитрата натрия в растворе. По всей видимости, к наблюдаемому изменению в морфологии и дисперсности приводит как снижение концентрации Fe^{3+} в используемом растворе, так и, вероятно, увеличение соотношения $[\text{Cl}^-]:[\text{Fe}^{3+}]$.

Исследование текстурных характеристик образцов показало, что их удельная поверхность не превышает $11 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.2.2 Гидротермальный синтез с использованием растворов солей металлов и карбамида

3.2.2.1 Фазовый состав порошков

Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных гидротермальным способом с использованием растворов AlCl_3 , FeCl_3 и карбамида, приведены на рис. 3.10. В результате гидротермальной обработки раствора AlCl_3 в присутствии карбамида образуется фаза бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$, JCPDS 21-1307), рефлексы которой проявляются вплоть до эквимольного соотношения $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ в исходном растворе. Размер ОКР, определенный по уравнению

Шеррера (11), составляет 10.6 нм. При гидротермальной обработке раствора хлорида железа образуется единственная фаза – гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 13-534), который является основной фазой в образцах с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ равным 1:1 и 1:6. Стоит также отметить, что в образцах, полученных с использованием смешанных растворов, имеются фазы оксигидроксидов железа – акаганеита ($\beta\text{-FeOOH}$, JCPDS 13-157) и гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$, JCPDS 29-713), которые являются промежуточными при кристаллизации гематита [3]. Таким образом, присутствие ионов Al^{3+} подавляет кристаллизацию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для необожженных образцов, содержащих фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, параметры a и c элементарной ячейки гематита составляют 5.01 и 13.69 Å, что близко к литературным данным ($a = 5.038$, $c = 13.772$ Å) [176]. С увеличением содержания Al^{3+} в исходном растворе параметры решетки не меняются. Таким образом, в процессе гидротермального синтеза алюминий не входит в подрешетку гематита.

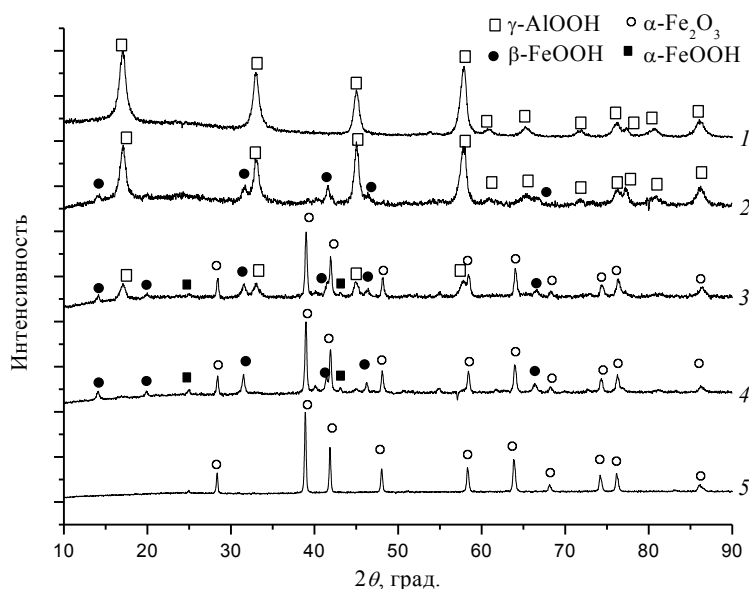


Рисунок 3.10 – Рентгеновские дифрактограммы необожженных продуктов, полученных из растворов с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (1 – 1:0; 2 – 6:1; 3 – 1:1; 4 – 1:6; 5 – 0:1).

На рис. 3.11 приведены дифрактограммы обожженных до 700 и 1200 °С продуктов гидротермального синтеза. В результате обжига чистого $\gamma\text{-AlOOH}$ при 700 °С образуется порошок, содержащий только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 10-425), в то время как при обжиге композиции $\gamma\text{-AlOOH}/\beta\text{-FeOOH}$ ($[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$) образуется двухфазный продукт, содержащий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значения параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при этом уменьшаются ($a = 5.00$, $c = 13.65$ Å) по сравнению с необожженными образцами. Образец, полученный с использованием раствора с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$ после обжига при 700 °С представлен в основном фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и следами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сравнение полуширины

дифракционных пиков (рис. 3.11, кривые 2 и 3) свидетельствует об образовании менее окристаллизованного α -Fe₂O₃ в результате обжига образца с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ по сравнению с образцом $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$. Таким образом, фаза γ -Al₂O₃ выступает в роли матрицы, препятствующей агломерации, росту и спеканию оксида железа.

Обжиг до 1200 °С образцов, содержащих соединения железа, приводит к кристаллизации оксида алюминия в его стабильной модификации – α -Al₂O₃ (JCPDS Card 13-534). При этом значения параметров решетки для фазы α -Fe₂O₃ продолжают снижаться ($a = 4.98$, $c = 13.58$ Å), что является следствием изоморфного замещения более крупных ионов Fe³⁺ на более мелкие ионы Al³⁺ в решетке гематита. Кроме того, с увеличением содержания железа значения параметров a и c в подрешетке корунда увеличиваются (A2(1200): $a = 4.78$, $c = 12.98$ Å; A3(1200): $a = 4.79$, $c = 13.00$ Å), что также связано с незначительным замещением ионов Al³⁺ на ионы Fe³⁺.

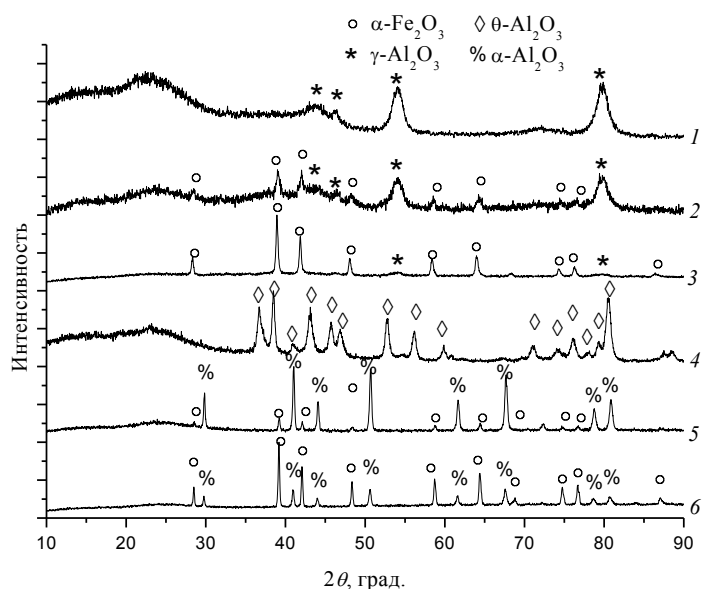


Рисунок 3.11 – Рентгеновские дифрактограммы обожженных при 700 (1-3) и 1200 (4-6) °С продуктов, полученных из растворов с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (1, 4 – 1:0; 2, 5 – 6:1; 3, 6 – 1:1).

В результате обжига до 1200 °С бемита, не содержащего соединений железа, оксид алюминия кристаллизуется в метастабильной фазе θ -Al₂O₃ (JCPDS Card 35-121, рис. 3.11, кривая 4). Таким образом, частицы α -Fe₂O₃ в железосодержащих образцах проявляют себя как центры кристаллизации фазы α -Al₂O₃ вследствие изоморфизма данных структур. В результате образование фазы корунда происходит при более низких температурах в присутствии оксида железа.

3.2.2.2 Синхронный термический анализ продуктов гидротермального синтеза

На рис. 3.12 приведены кривые теплового потока и ТГ для образцов, содержащих оксигидроксидные фазы.

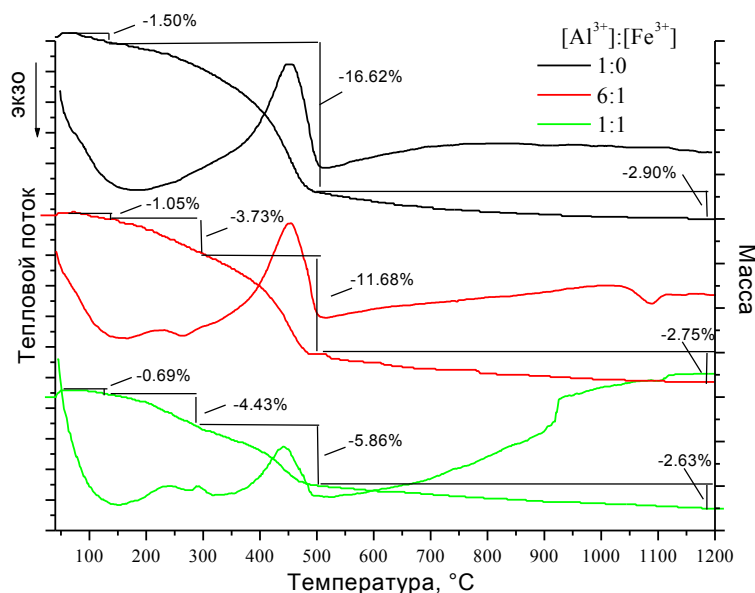


Рисунок 3.12 – Кривые ТГ и теплового потока образцов с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$.

Для образца бемита, не содержащего соединений железа, уменьшение массы происходит в три ступени. На первой ступени в диапазоне температур 50–150 °C происходит потеря массы 1.50 %, соответствующая удалению адсорбированной (физически связанной) воды с поверхности твердых частиц. Потеря массы 16.62% на второй ступени (150–500 °C) несколько больше теоретической потери воды для процесса дегидроксилирования бемита по реакции $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15 %) вследствие удаления межслоевой воды [177]. Известно, что температура фазового перехода зависит от размера частиц, и для хорошо окристаллизованного бемита она составляет 550 °C [178]. В нашем случае за счет малого размера кристаллитов (10.6 нм) температура фазового перехода ниже стандартного значения. В интервале от 500 до 1200 °C происходит потеря 2.90 % массы, которая связана с дальнейшим удалением структурной воды, что подтверждается результатами масс-спектрометрического анализа.

В присутствии соединений железа уменьшение массы происходит в 4 ступени, а на кривых теплового потока проявляются дополнительно два слабых эндотермических эффекта в диапазоне температур 150–350 °C, соответствующих разложению оксигидроксидов железа и

кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. С увеличением содержания оксида железа в образце какого-либо смещения эндотермического максимума разложения бемита не происходит.

На кривой теплового потока композиции $\gamma\text{-AlOOH}/\beta\text{-FeOOH}$ ($[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$) можно наблюдать появление слабого экзотермического эффекта в интервале температур 1000–1100 °С, который можно отнести к фазовому переходу $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается результатами РФА (рис. 3.11, кривая 5). Вследствие незначительного содержания $\gamma\text{-AlOOH}$ в образце с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ на соответствующей кривой теплового потока экзотермический эффект образования корунда практически не наблюдается.

Масс-спектрометрический анализ продуктов разложения в процессе калориметрических исследований показал, что основным выделяющимся продуктом является вода, а максимум ионного тока соответствует максимуму эндотермического эффекта разложения бемита. Кроме того, вода продолжает выделяться и при температурах выше 500 °С, что объясняет уменьшение массы при данных температурах. Помимо воды, в отходящих газах присутствовали аммиак и углекислый газ, образующиеся в результате разложения компонентов синтеза, однако их доля очень мала.

По окончании калориметрических исследований диаметр таблетки, полученной из образца с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:0$, уменьшился на 3.0 %, с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ – на 13.9 %, с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$ – на 5.9 %. Тем не менее, в данном ряду происходит уменьшение общей потери массы. Значительное спекание таблетки $\gamma\text{-AlOOH}/\beta\text{-FeOOH}$ ($[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$) по сравнению с чистым $\gamma\text{-AlOOH}$ в процессе обжига можно связать с образованием более плотной фазы корунда. Снижение степени спекания для образца с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$ связано с тем, что уже после гидротермального синтеза основной фазой был $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2.2.3 Текстуальные характеристики порошков

На рис. 3.13 приведены изотермы сорбции азота для необожженных и обожженных при 700 °С образцов.

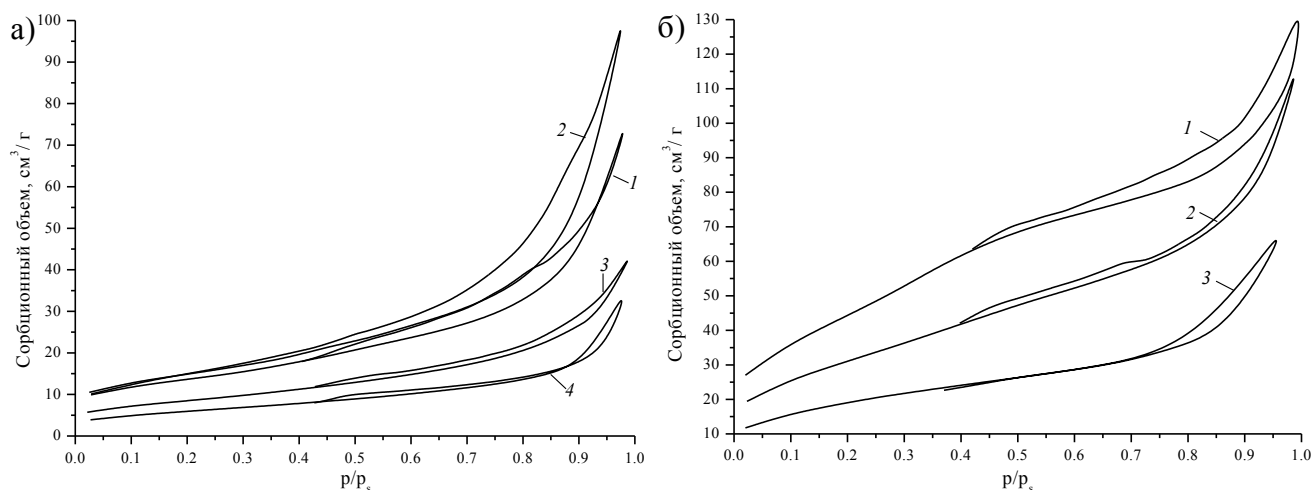


Рисунок 3.13 – Изотермы сорбции необожженных (а) и обожженных при 700 °С (б) порошков, полученных с использованием растворов с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ (1 – 1:0, 2 – 6:1, 3 – 1:1, 4 – 1:6).

Изотермы всех образцов относятся к IV типу, характерному для мезопористых тел. Ход петель гистерезиса можно отнести к типу НЗ по классификации ИЮПАК, соответствующему материалам, содержащим щелевидные поры [179], или состоящих из плоскопараллельных частиц. Из табл. 3.2 видно, что среди необожженных образцов максимальное значение общего объема и удельной поверхности соответствует композиции $\gamma-AlOOH/\beta-FeOOH$, полученной путем гидротермальной обработкой раствора с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$. Таким образом, при уменьшении соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе вначале происходит некоторое увеличение удельной поверхности продуктов синтеза, затем снижение. Отмечено также снижение общего объема пор при увеличении содержания железа в продукте.

Таблица 3.2. Текстуальные характеристики необожженных и обожженных при 700 °С образцов.

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Общий объем пор (cm^3/g)	Удельная поверхность (m^2/g)
1:0	0.12	47.5 ± 0.9
6:1	0.16	52.3 ± 1.0
1:1	0.07	30.1 ± 0.6
1:6	0.06	21.4 ± 0.4
0:1	-	2.05 ± 0.04
1:0 (700 °С)	0.21	165 ± 3
6:1 (700 °С)	0.17	113.0 ± 2.3
1:1 (700 °С)	0.12	68.5 ± 1.4

В результате обжига образцов при 700 °С происходит значительное увеличение удельной поверхности (табл. 3.2), однако с увеличением доли соединений железа в образце удельная поверхность уменьшается вследствие различной плотности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение объема пор в результате обжига $\gamma\text{-AlOOH}$ происходит вследствие удаления структурной воды, в результате чего образуются микротрещины (микропоры). Тип петель гистерезиса после обжига не изменяется (рис. 3.13б).

3.2.2.4 Морфология частиц продуктов гидротермального синтеза

На рис. 3.14 приведены микрофотографии СЭМ синтезированных образцов. В результате гидротермальной обработки раствора AlCl_3 в присутствии карбамида образуются частицы $\gamma\text{-AlOOH}$ в форме «вытянутых пучков» длиной до трех микрометров (рис. 3.14а, б). Микрофотографии ПЭМ (рис. 3.15а) показали, что данный материал представлен в виде агрегатов, состоящих из пластин толщиной около 30–50 нм. Картина электронной дифракции подтверждает результаты фазового анализа.

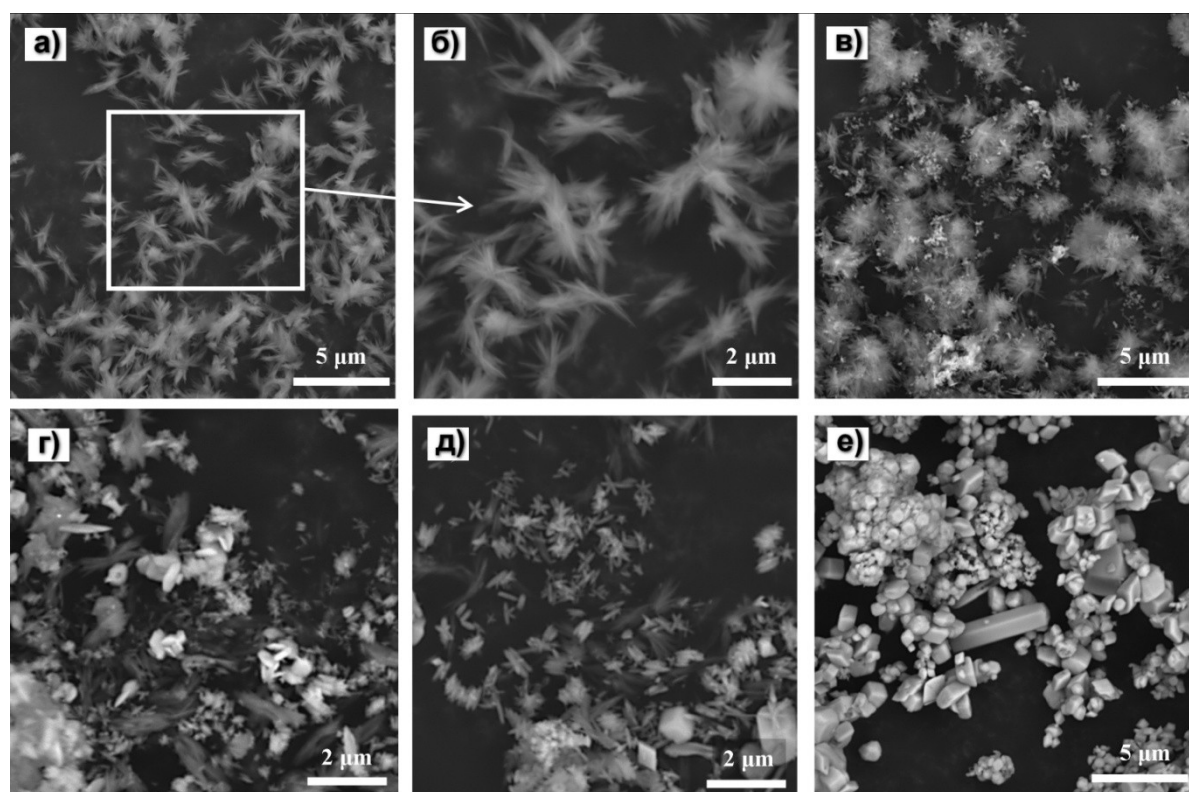


Рисунок 3.14 – Микрофотографии СЭМ необожженных продуктов, полученных из растворов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (а, б – 1:0, в – 6:1, г – 1:1, д – 1:6, е – 0:1).

По результатам ПЭМ (рис. 3.15б), значение межплоскостного расстояния составляет около 6 \AA , что соответствует расстоянию между пакетами (слоями), соединенными водородными связями (плоскость (020)) [180].

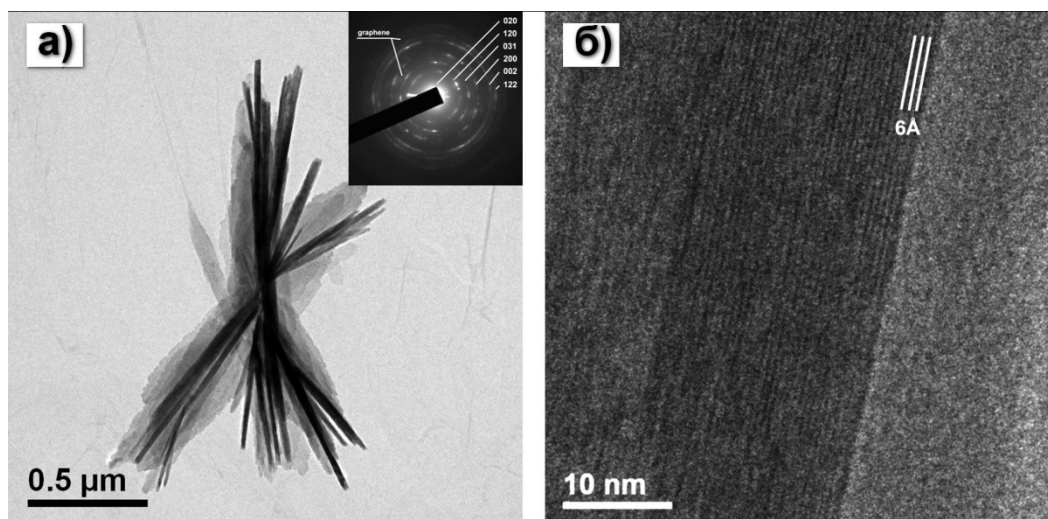


Рисунок 3.15 – Микрофотографии ПЭМ частиц γ -AlOOH.

Механизм образования таких частиц представлен на рис. 3.16 и хорошо согласуется с данными, описанными в работах [68, 69, 181]. Так, при нагревании до температуры выше $90 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит резкое увеличение pH в результате гидролиза карбамида с образованием аммиака и углекислого газа. В результате пересыщения и быстрого зародышеобразования образуются однородные по размеру коллоидные частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые собираются в кристалл γ -AlOOH, состоящий из слоев, связанных посредством водородных связей. Известно также, что наличие хлорид-ионов в растворе приводит преимущественно к анизотропному росту нанокристаллов в направлении с наименьшей энергией, в результате чего происходит образование в основном пластинчатых частиц [69]. Далее в результате процессов перекристаллизации и Оствальдовского созревания образуются сrostки пластин в форме пучков.

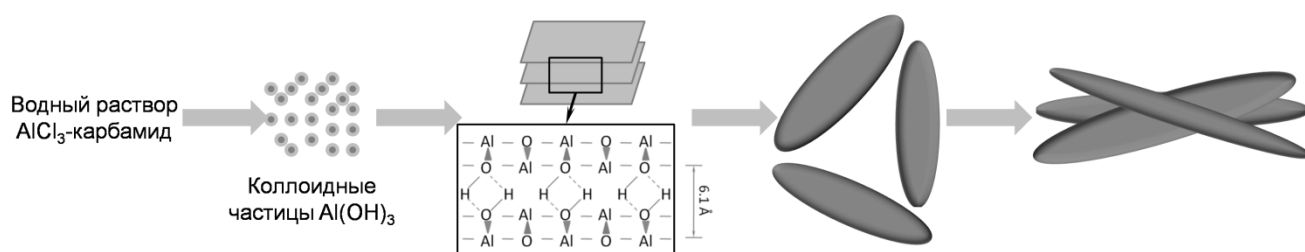


Рисунок 3.16 – Схема формирования частиц γ -AlOOH в форме пучков.

На микрофотографии образца, полученного путем гидротермальной обработки раствора с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$ (рис. 3.14в) видны частицы двух типов. Во-первых, имеются темные пучки, соответствующие фазе $\gamma-AlOOH$, которые, в отличие от чистого бемита ($[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:0$), по форме менее вытянуты (более сферичны). Во-вторых, присутствуют светлые агломераты, которые распределены по образцу и соответствуют фазе $\beta-FeOOH$. Образец, полученный из раствора с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:1$, (рис. 3.14г) ввиду своей неоднородности также представлен частицами различной морфологии. Основной фазой здесь является $\alpha-Fe_2O_3$ (светлые участки), частицы которого имеют форму близкую к пластинчатой. Помимо этого, встречаются частицы $\gamma-AlOOH$ в форме пучков и мелкие частицы анизотропной формы. На микрофотографии образца с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:6$ (рис. 3.14д) очевидно присутствие достаточно крупных ограненных частиц в форме ромбических призм, а также стержней и их сростков в форме звезд [182]. Частицы в форме ромбических призм можно отнести к более кристаллической фазе $\alpha-Fe_2O_3$, так как именно такую морфологию они имеют в однофазном образце, полученном из раствора $FeCl_3$ (рис. 3.14е). Частицы в форме стержней и их сростков принадлежат оксигидроксидным фазам – $\beta-FeOOH$ и $\alpha-FeOOH$. Именно такую анизотропную форму, по литературным данным, чаще всего имеют частицы данных фаз [3].

Таким образом, отмечено, что порошки композиционного состава являются более дисперсными относительно чистых продуктов и содержат помимо оксида железа промежуточные оксигидроксиды.

В результате обжига образцов при $700\text{ }^{\circ}C$ (рис. 3.17а) их морфология сохраняется, а размер частиц практически не изменяется. При обжиге чистого бемита до $1200\text{ }^{\circ}C$ образуется метастабильная фаза $\theta-Al_2O_3$, при этом морфология частиц остается прежней, однако значительно уменьшается их размер (рис. 3.17б). Тем не менее, в присутствии соединений железа исходная морфология практически не сохраняется (рис. 3.17в), что является следствием значительного спекания и образования более плотной фазы $\alpha-Al_2O_3$.

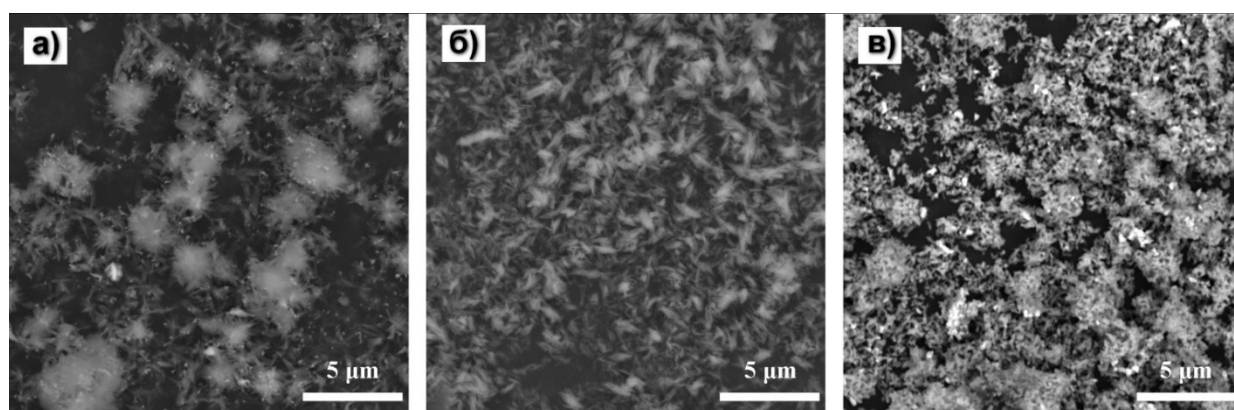


Рисунок 3.17 – Микрофотографии СЭМ обожженных при 700 (а) и 1200 (б, в) $^{\circ}C$ продуктов, полученных из растворов с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ (а, в – $6:1$, б – $1:0$).

3.2.3 Комбинационный золь-гель и гидротермальный синтез порошков

Для проведения комбинационного синтеза были получены отдельные и совместные золи гидроксидов алюминия и железа (III). На рис. 3.18 приведены кривые распределения частиц по размерам в золях с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$. Средний размер частиц золя гидроксида железа по результатам измерения методом динамического светорассеяния составляет 30 нм (рис. 3.18, кривая 1). При переходе от коллоидного раствора гидроксида железа к смешанным золям с повышением количества Al^{3+} происходит рост среднего размера частиц и увеличивается их полидисперсность.

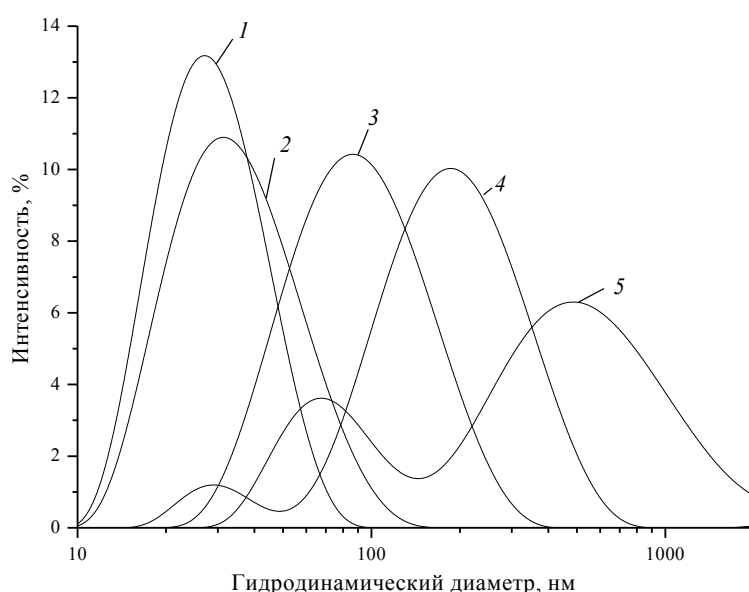


Рисунок 3.18 – Кривые распределения частиц по размерам в золях с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ (1 – 0:1, 2 – 1:6, 3 – 1:1, 4 – 6:1, 5 – 1:0).

3.2.3.1 Фазовый состав порошков

Дифрактограммы порошков, полученных комбинационным способом, приведены на рис. 3.19. Продукты гидротермального синтеза с использованием золя гидроксида алюминия (рис. 3.19, кривая 1) и смешанного золя с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ (рис. 3.19, кривая 2) содержат рефлексы только фазы бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$, JCPDS 21-1307). На дифрактограмме продукта синтеза с использованием системы с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$ (рис. 3.19, кривая 3) имеются широкие пики, соответствующие фазе акаганеита ($\beta\text{-FeOOH}$, JCPDS 13-157). При использовании коллоидного раствора гидроксида железа и золя с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:6$ (рис. 3.19, кривые 4 и 5) образуются только кристаллы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 13-534).

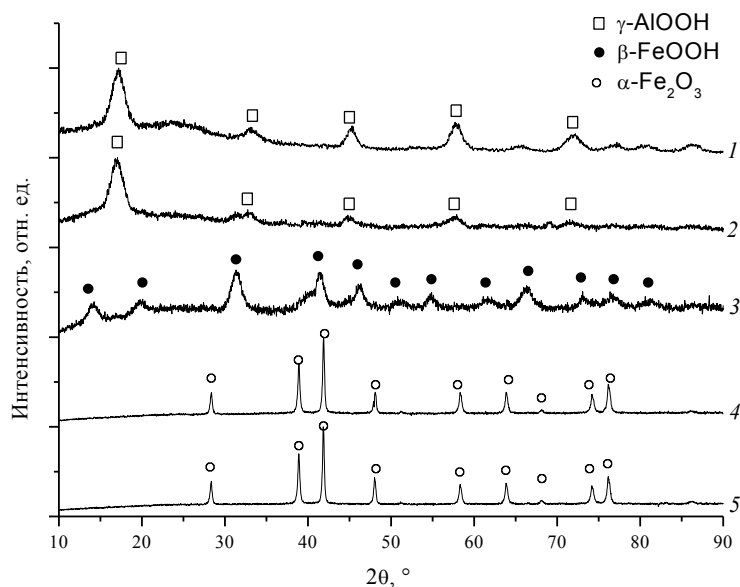


Рисунок 3.19 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с использованием зольей с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ (1 – 0:1, 2 – 1:6, 3 – 1:1, 4 – 6:1, 5 – 1:0).

Известно, что фаза β -FeOOH является предшественником образования α -Fe₂O₃ в кислых средах в присутствии СГ-ионов [3]. Наличие данной фазы в образце, полученном из золя с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:1$, позволяет предположить, что присутствие алюминия подавляет кристаллизацию гематита. Таким образом, при гидротермальной обработке совместных зольей, возможно, происходит взаимное подавление кристаллизации.

Расчет параметров кристаллической решетки показал, что параметры a и c элементарной ячейки гематита для всех образцов, содержащих данную фазу, составляют в среднем 5.018 и 13.736 Å соответственно. С увеличением содержания алюминия в образце параметры решетки в пределах погрешности не меняются. Таким образом, в процессе гидротермального синтеза алюминий не входит в подрешетку гематита.

В образцах бемита и гематита, полученных с использованием золь-гель подхода, отмечено явление текстуры (преимущественной ориентации кристаллитов), которое выражается в изменении интенсивностей пиков на дифрактограммах относительно полученных в предыдущем синтезе с использованием растворов солей в присутствии карбамида (рис. 3.20). Так, для порошка γ -AlOOH, полученного с использованием золя, происходит не только инверсия рефлексов (например, (120) и (031)), но и общее снижение относительных интенсивностей по сравнению с (020). Повышение интенсивности также наблюдается для плоскости (080), ориентация которой близка к плоскости (020). Для α -Fe₂O₃ данный эффект в большей степени проявляется в инверсии интенсивностей рефлексов (104) и (110).

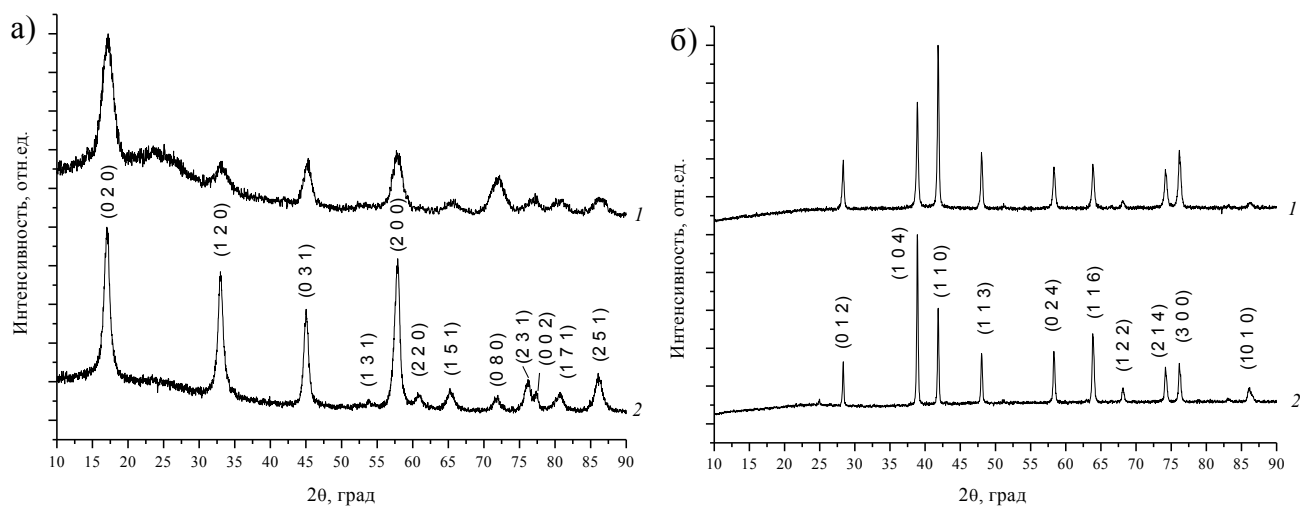


Рисунок 3.20 – Рентгеновские дифрактограммы порошков γ -AlOOH (а) и α -Fe₂O₃ (б), полученных гидротермальной обработкой золь (1) и растворов солей с карбамидом (2).

3.2.3.2 Морфология частиц продуктов комбинационного синтеза

На рис. 3.21 представлены микрофотографии порошков, полученных гидротермальной обработкой золь гидроксидов алюминия и железа с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$. Порошки, полученные гидротермальной обработкой золь с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] > 1$, представляют собой крупные, рыхлые агломераты наноразмерных частиц γ -AlOOH (рис. 3.21б, в). По результатам ПЭМ, данные агломераты состоят из стержнеобразных частиц бемита длиной около 300 нм и толщиной до 10 нм (рис. 3.21а). При этом отмечено, что плоскости (020) и (200) параллельны оси стержней, что свидетельствует о преимущественном их росте в направлении [001]. Анизотропная форма частиц и наличие преимущественной ориентации объясняет изменение интенсивностей дифракционных пиков на дифрактограммах данных образцов (рис. 3.20а).

Частицы γ -AlOOH в форме стержней и волокон были получены и ранее, например, в работах [69, 183, 184]. Авторы называют причиной развития данной морфологии механизм скручивания («general rolling mechanism»), суть которого заключается в образовании нанотрубок и далее наностержней путем «скручивания» пластинчатого прекурсора, одним из движущих факторов которого является высокая поверхностная энергия наноразмерных пластин.

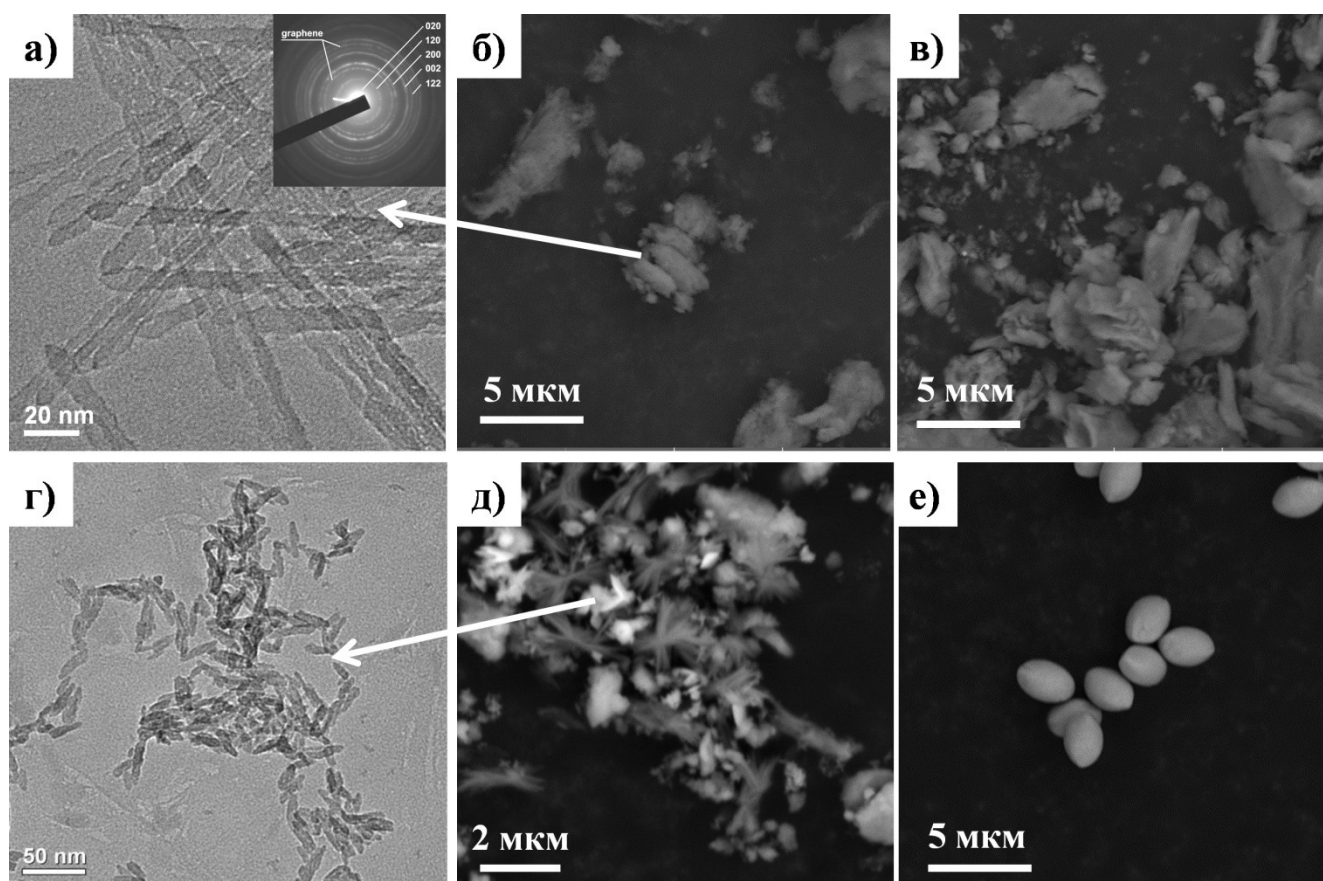


Рисунок 3.21 – Микрофотографии ПЭМ (а) и СЭМ (б-е) образцов, полученных гидротермальной обработкой золей с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$: а, б) 1:0; в) 6:1; г, д) 1:1; е) 1:6.

Продукт, полученный гидротермальной обработкой золя с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1$ (рис. 3.21д), представляет собой смесь частиц разных сортов. В частности, на микрофотографии видны пучки γ - $AlOON$ и светлые агломераты. Последние, как показали результаты ПЭМ, состоят из наностержней β - $FeOON$ длиной до 25 нм и толщиной около 10 нм (рис. 3.20г).

Образцы, полученные с использованием золей с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] < 1$ (рис. 3.21е) состоят из монодисперсных частиц α - Fe_2O_3 эллипсоидной формы длиной 3 мкм и толщиной 2 мкм. При этом можно заметить наличие ребер на поверхности частиц. Частицы эллипсоидного гематита размером 2.2×0.8 мкм были получены гидротермальным методом авторами работы [185] с использованием хлорида железа и аммиака при температуре синтеза 115 °С в течение 24 ч. Данные частицы отличались от синтезированных в данной работе более вытянутой формой и отсутствием граней и ребер на поверхности, однако на дифрактограммах образцов также наблюдалось перераспределение интенсивностей. Авторами было показано, что механизм получения частиц данной морфологии заключается в самосборке из первично образующихся наностержней β - $FeOON$, которая контролируется процессами зарождения, агрегации, растворения и перекристаллизации, а аммиак выступает в роли соединения,

способствующего ориентированной агрегации в процессе самосборки. Таким образом, полученные гидротермальным методом с использованием золя гидроксида железа частицы α - Fe_2O_3 являются поликристаллическими, а перераспределение интенсивностей на дифрактограммах (рис. 3.20б) может быть объяснено упорядоченной упаковкой кристаллитов в частице.

Присутствие ионов алюминия в образце, синтезированном из совместного золя $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:6$, не привело к изменению морфологии частиц α - Fe_2O_3 , его дисперсности и параметров кристаллической решетки по сравнению с образцом, полученным из золя гидроксида железа. Отмечено также отсутствие частиц, соответствующих алюмооксидным фазам. Последнее связано с невозможностью получения стабильного гидрозоля из растворов с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] < 1$, в котором бы были гидролизированы не только ионы Fe^{3+} , но и Al^{3+} (см. две области взаимного влияния компонентов на процессы поликонденсации, глава 1.2).

3.2.3.3 Синхронный термический анализ

На рис. 3.22 приведены кривые ТГ и теплового потока образцов, полученных с использованием золь. Ход кривых для γ - AlOOH , полученного из золя гидроксида алюминия ($[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:0$), близок к ходу кривых для бемита, полученного из раствора AlCl_3 в присутствии карбамида (рис. 3.12), при этом конечным продуктом также является метастабильный θ - Al_2O_3 . Отмечено смещение максимума эндоэффекта дегидратации бемита на 11°C в сторону более низких температур для продукта, полученного из золя, связанное, по всей видимости, с уменьшением размера частиц бемита. В присутствии соединений железа на кривых теплового потока проявляется дополнительно ряд эндотермических эффектов в диапазоне температур 150 - 350°C , соответствующих разложению оксигидроксида железа и, возможно, остатков NH_4Cl . На кривой теплового потока образца, полученного из золя с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$, наблюдается экзотермический эффект кристаллизации корунда с максимумом при 1057°C . Данное значение на 30°C ниже по сравнению с образцом, полученным из раствора с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$, что также можно связать с более высокой дисперсностью продуктов, полученных с использованием золь.

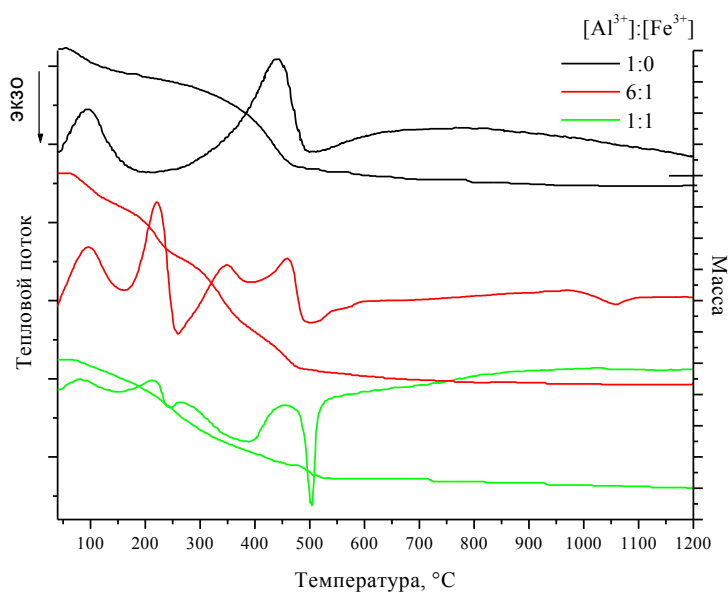


Рисунок 3.22 – Кривые ТГ и теплового потока образцов с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$.

На кривой теплового потока образца, полученного из золя с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$, наблюдается интенсивный и узкий экзоэффект при температуре 502 °С, сопровождающийся снижением массы и связанный с кристаллизацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при одновременном и быстром высвобождении хлорид-ионов из туннельной структуры акаганеита [169]. Данный эффект наблюдался и для образца, полученного путем высушивания золя гидроксида железа после диализа, но при более низкой температуре (430 °С, рис. 3.4а, 5). Такое значительное изменение также можно связать с более мелким размером частиц в высушенном золе по сравнению с продуктом гидротермальной обработки золя.

3.2.3.4 Текстурные характеристики порошков

На рис. 3.23 приведены изотермы сорбции азота для образцов, полученных комбинационным золь-гель и гидротермальным методом. Изотермы всех образцов относятся к IV типу, характерному для мезопористых тел. Для образца чистого $\gamma\text{-AlOOH}$ (рис. 3.22, 1) ход петли гистерезиса можно отнести к типу Н3 по классификации ИЮПАК, соответствующему материалам, содержащим щелевидные поры [179]. В железосодержащих образцах петли гистерезиса близки к типу Н2 (соответствует материалу, имеющему трубчатые поры с узкими открытыми концами и сужениями).

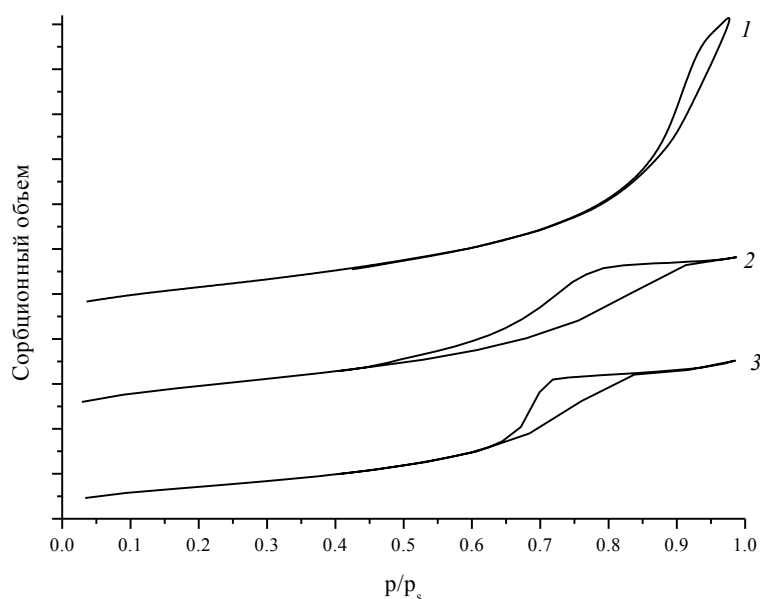


Рисунок 3.23 – Изотермы сорбции порошков, полученных с использованием золей с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ (1 – 1:0, 2 – 6:1, 3 – 1:1).

Из табл. 3.3 видно, что с уменьшением соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ происходит постепенное снижение удельной поверхности и объема пор. В результате обжига наностержней γ -AlOOH при 700 °С также наблюдается снижение как удельной поверхности, так и объема пор.

Таблица 3.3. Текстуальные характеристики образцов, полученных гидротермальной обработкой золей с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$.

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Общий объем пор (см ³ /г)	Удельная поверхность (м ² /г)
1:0	0.55	205±4
1:0 (700 °С)	0.49	190±4
6:1	0.32	175±4
1:1	0.28	131.4±2.6
0:1	-	2.15±0.04

3.2.3.5 Влияние состава дисперсионной среды на продукты синтеза

При использовании в качестве прекурсоров золей гидроксидов алюминия или железа, прошедших процедуру диализа и не содержащих электролитов в дисперсионной среде, как и в предыдущих случаях происходит формирование соответственно фаз γ -AlOOH и α -Fe₂O₃. При гидротермальной обработке золя гидроксида алюминия после диализа образуется порошок, состоящий из продолговатых (длиной до 2 мкм) частиц бемита (рис. 3.24а). Удельная поверхность данного продукта составляет 33 м²/г, что значительно ниже, чем при

использования золя без диализа ($205 \text{ м}^2/\text{г}$). Отмечено также отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов для данного продукта. По дифракционной картине, морфологии и текстурным характеристикам данный продукт близок к бемиту, синтезированному гидротермальным методом из раствора AlCl_3 с карбамидом.

Гидротермальная обработка золя гидроксида железа после диализа привела к образованию высокодисперсного, но агломерированного порошка (рис. 3.24б). Удельная поверхность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет $12 \text{ м}^2/\text{г}$, что выше, чем при использовании золь без диализа и растворов с карбамидом. В данном случае также отмечено отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов.

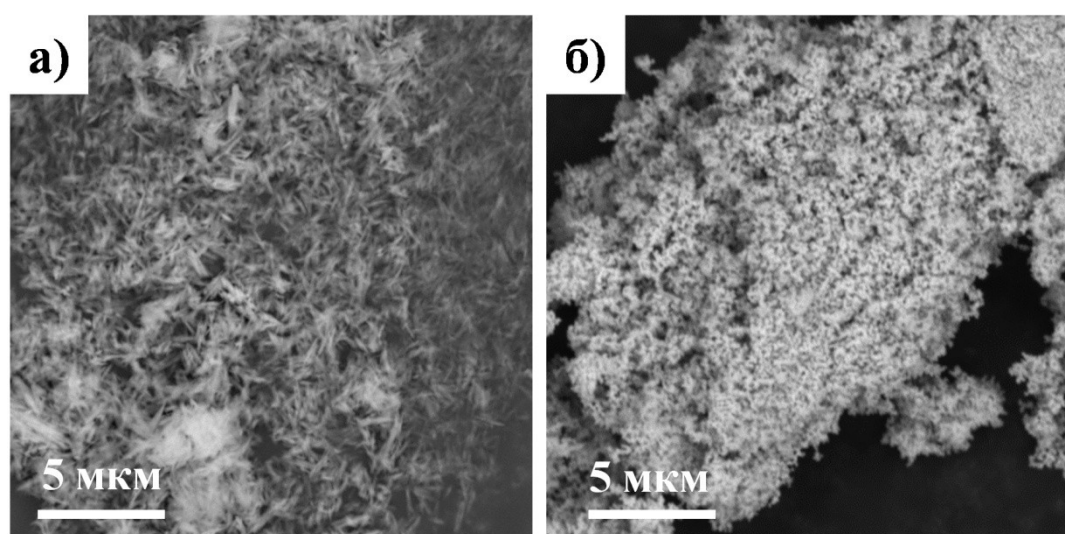


Рисунок 3.24 – Микрофотографии СЭМ частиц $\gamma\text{-AlOOH}$ (а) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б), полученных гидротермальной обработкой золь после диализа.

3.3 Волокнистые оксиды алюминия и железа

3.3.1 Тепловые эффекты при термической обработке целлюлозы, содержащей наночастицы оксидов металлов

В технологии получения керамических волокон важным фактором является температурный режим обжига композиций. Так, при быстром нагреве может нарушиться волокнистая структура конечного материала, а в отсутствии изотермических выдержек не успеют произойти структурные и фазовые превращения [186]. Сложность получения керамических волокон с использованием органического полимерного компонента заключается также в смещении температуры термических эффектов и их наложении, происходящих при обжиге таких систем.

Для определения режима обжига волокон были сняты кривые теплового потока для образцов ХЦ, а также целлюлозы, пропитанной отдельными и совместными золями гидроксидов алюминия и железа (рис. 3.25).

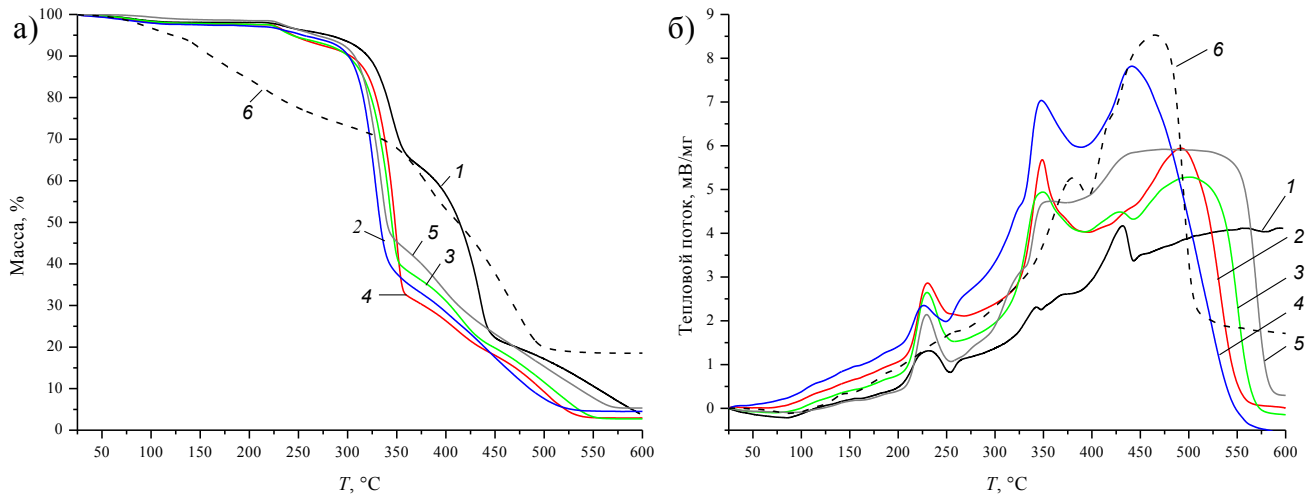


Рисунок 3.25 – Кривые ТГ (а) и теплового потока (б) образцов исходной ХЦ (1) и пропитанной золями Al_2O_3 (2), Al_2O_3 –2% Fe_2O_3 (3), Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 (4), Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 (5), Fe_2O_3 без диализа (6).

По кривым ТГ (рис. 3.25а) и теплового потока (рис. 3.25б) можно заметить, что процессы термодеструкции целлюлозы идут иначе, чем в присутствии наночастиц оксидов металлов. Это проявляется в различном ходе кривых ТГ и смещении тепловых эффектов. В целом, ход кривых ТГ и теплового потока для исходной и пропитанной в золях после диализа целлюлозы близок (рис. 3.25, кривые 1–5). На кривых теплового потока данных образцов наблюдается эндотермический эффект при температуре 70–80 °С, сопровождающийся небольшой потерей массы (~ 2 %) и соответствующий потере физически связанной (адсорбированной) воды. Далее в диапазоне температур 200–250 °С наблюдается экзотермический эффект, также сопровождающийся незначительной потерей массы. При дальнейшем увеличении температуры до 340–360 °С наблюдается экзоэффект, интенсивность которого для ХЦ, пропитанной золями, выше, чем для непропитанного темплата. Данный эффект относится к глубокой термоокислительной деструкции (пиролизу) целлюлозы и сопровождается значительными (до 60 %) потерями массы. В интервале температур 300–450 °С кривые ТГ для целлюлозы (рис. 3.25а, 1) и композиций целлюлоза-наночастицы (рис. 3.25а, 2–5) расходятся, причем пиролиз целлюлозы в присутствии наночастиц гидроксидов протекает при более низких температурах и с большими потерями массы на начальном участке (с большей скоростью).

Вслед за экзоэффектом термоокислительной деструкции целлюлозы на кривых теплового потока наблюдается широкий эндотермический эффект с минимумом при 370 °С, относящийся к образованию β -глюкозана. При температурах выше 370 °С наблюдается экзотермический эффект, связанный с окислением органической матрицы и образованием летучих продуктов (оксиды углерода), характер и максимум которого для различных образцов отличается. Данный процесс для непропитанной ХЦ происходит достаточно монотонно в интервале температур 440–600 °С, в то время как для образцов целлюлозы, пропитанных золями, этот процесс заканчивается при температурах 525–570 °С в зависимости от состава. Остаточная массовая доля оксидов по сравнению с начальной массой композита составляет 3–5 %. Стоит заметить, что на кривых теплового потока не наблюдается тепловых эффектов, связанных с дегидратацией гидроксидов алюминия и железа (III), что связано, вероятно, с относительно небольшим массовым содержанием наночастиц в образцах и, как следствие, незначительным их вкладом в общий тепловой поток.

Ход кривой ТГ для целлюлозы, пропитанной в золе гидроксида железа (III) без диализа (рис. 3.25а, кривая б), достаточно сильно отличается от остальных кривых. Потеря массы в данном образце наблюдается уже начиная с температуры 75 °С, но протекает более плавно. Процесс термодеструкции заканчивается при температуре 500 °С, что ниже, чем в остальных случаях. Данные отличия, вероятно, связаны с присутствием в исходной дисперсии кислоты Льюиса (хлорида железа FeCl_3), специфическое действие которой состоит в интенсификации процесса дегидратации целлюлозы и подавлении ряда реакций, снижающих выход углерода [187, 188].

Таким образом, пропитка целлюлозы золями гидроксидов металлов влияет на смещение температуры термических эффектов, что связано с каталитическим действием оксидных наноразмерных частиц на термоокислительную деструкцию целлюлозы. Данный факт учитывался в дальнейшем при обжиге образцов.

Исходя из результатов СТА, был разработан температурный режим обжига волокон: скорость нагрева 1–5 °С/мин с 30-минутными выдержками при наблюдающихся термических эффектах и максимальной температурой 1200 °С.

3.3.2 Фазовый и элементный состав керамических волокон

Фазовый состав продуктов обжига был проанализирован методом РФА. На рис. 3.26 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов керамических волокон, полученных путем пропитки хлопковой целлюлозы в золях после диализа. Образцы, обожженные при 700 °С, содержат фазу слабокристаллизованного (до 10 % Fe_2O_3) или рентгеноаморфного (20 % Fe_2O_3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом, как и в порошкообразных материалах, полученных золь-гель методом,

отмечено снижение кристалличности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении содержания оксида железа в образце. Фаза гематита проявляется только на дифрактограммах алюмооксидных волокон, содержащих от 10 % Fe_2O_3 . Широкие гало на дифрактограммах и рентгеноаморфность продуктов свидетельствуют о наноразмерности оксидов алюминия и железа (III). В материалах, полученных при 1200 °С, преобладающей фазой является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). На дифрактограмме алюмооксидных волокон, полученных без добавки оксида железа (III), помимо корунда наблюдаются рефлексы, соответствующие, вероятно, нескольким метастабильным фазам оксида алюминия. С увеличением содержания оксида железа (III) происходит уменьшение содержания примесных фаз, и оксид алюминия в образце с добавкой 20 % Fe_2O_3 представлен только фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это происходит благодаря тому, что наночастицы фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), образующиеся при достаточно низких температурах и равномерно распределенные в волокне, изоморфны корунду и являются центрами его кристаллизации. Фаза гематита проявляется только на дифрактограмме алюмооксидных волокон, содержащих 20 % Fe_2O_3 , что является следствием образования твердого раствора корунд-гематит (растворимость оксида железа(III) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1200 °С не превышает 8 мол. %) [25]. Образование твердого раствора подтверждается увеличением параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания Fe_2O_3 в волокне (для алюмооксидных волокон: a 4.77, c 13.08 Å; для волокон состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: a 4.80, c 13.12 Å), что является следствием изоморфного замещения более мелких по размеру ионов Al^{3+} на более крупные ионы Fe^{3+} в решетке корунда.

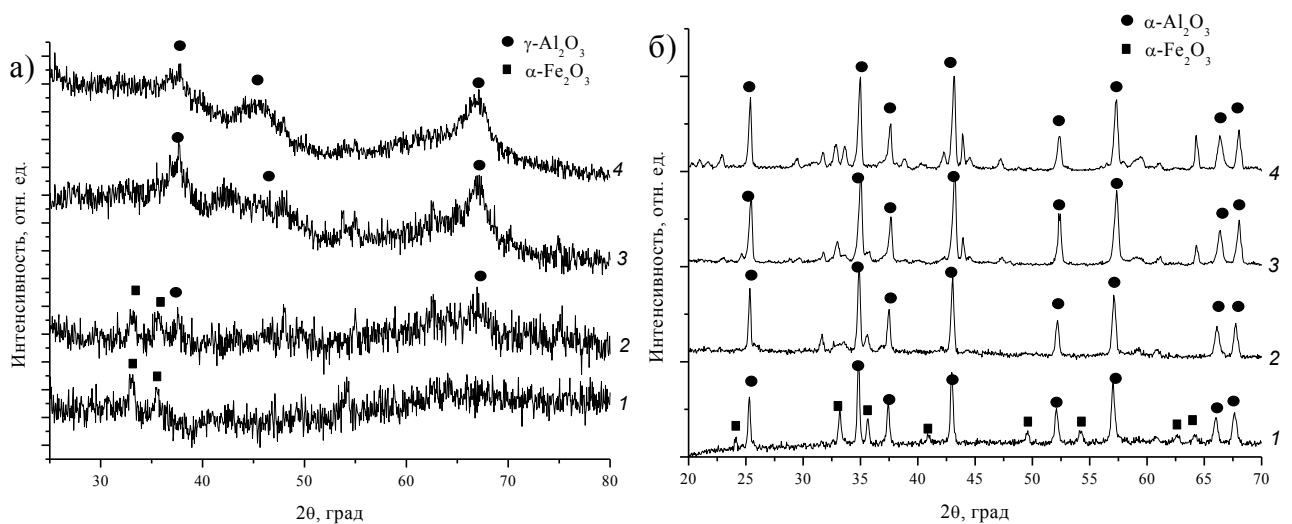


Рисунок 3.26 – Результаты РФА волокон, обожженных при 700 (а) и 1200 °С (б): 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 4 – Al_2O_3 .

В табл. 3.4 приведен элементный состав керамических волокон, обожженных до 1200 °С. Стоит отметить, что помимо кислорода, алюминия и железа в состав волокон входит также

незначительное количество кальция, который содержится в зольном остатке хлопковой целлюлозы. В пересчете на оксиды металлов, массовая доля оксида железа в волокнах близка к заданному значению.

Таблица 3.4. Результаты энергодисперсионного анализа керамических волокон.

Элемент	O		Al		Fe		Ca	
	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$	66.6	4.33	29.51	4.63	3.46	0.07	0.43	0.06
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Fe}_2\text{O}_3$	63.11	4.06	28.78	4.00	7.77	0.86	0.34	0.08

Единственной фазой, формирующейся в результате обжига хлопковой целлюлозы, пропитанной золями $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до и после диализа, является гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS № 13-534). Данная фаза присутствует в продуктах обжига при 700 и 1200 °C (рис. 3.27).

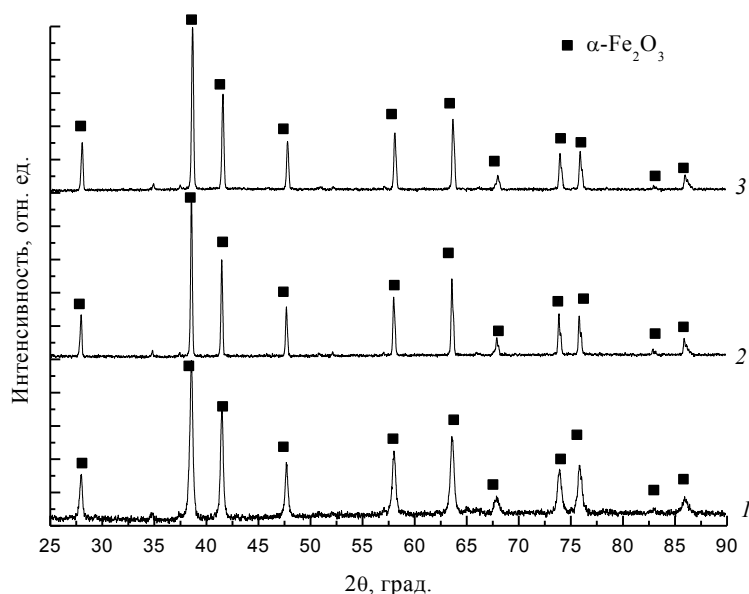


Рисунок 3.27 – Результаты РФА продуктов обжига композиций: 1 – «ХЦ– $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без диализа» 700 °C; 2 – «ХЦ– $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без диализа» 1200 °C; 3 – «ХЦ– $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после диализа» 1200 °C.

Размер ОКР при повышении температуры от 700 до 1200 °C увеличивается с 33 до 157 нм, следствием чего является изменение окраски продуктов (п. 2.1.4, рис. 2.2б, в). Так, волокна, полученные при 700 °C, имеют темно-красный цвет, в то время как после обжига при 1200 °C – черный. По данным [3], при переходе от тонкодисперсного к высококристаллическому $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ его окраска изменяется от кроваво-красного до черного, что согласуется с полученными нами экспериментальными данными.

3.3.3 Морфология и механизм формирования керамических волокон

Микрофотографии волокон исходной хлопковой целлюлозы приведены на рис. 3.28. Видно, что волокна имеют высокое соотношение длины к диаметру и достаточно гладкую поверхность с характерной фибриллярной структурой. Толщина волокна составляет от 12 до 17 мкм.

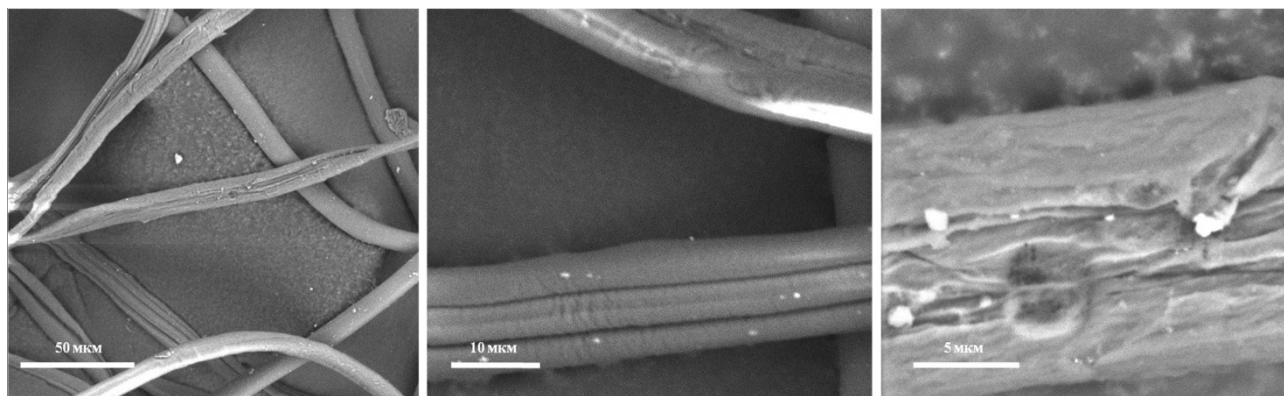


Рисунок 3.28 – Микрофотографии СЭМ исходной хлопковой целлюлозы.

На рисунке 3.29 приведены микрофотографии алюмооксидных волокон с различным содержанием оксида железа (III), обожженных при температурах 700 и 1200 °С.

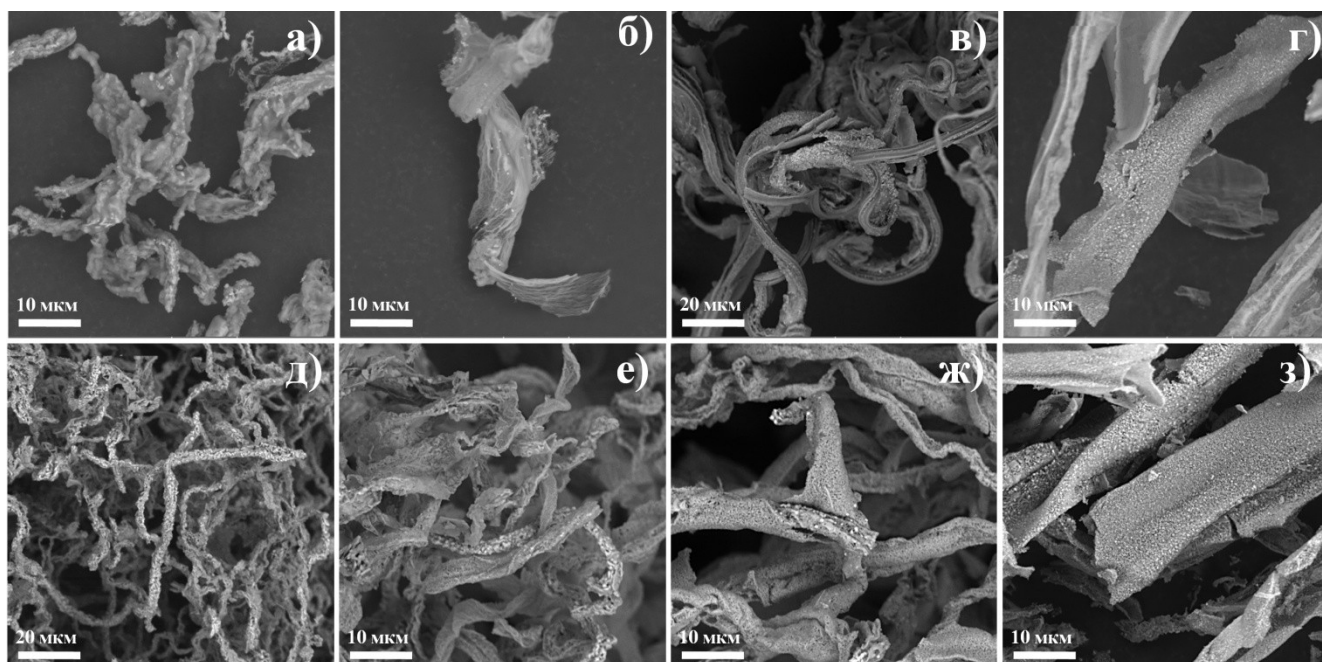


Рисунок 3.29 – Микрофотографии СЭМ алюмооксидных волокон с содержанием оксида железа (III) 0 % (а, д), 2 % (б, е), 10 % (в, ж) и 20 % (г, з), обожженных при температуре 700 °С (а–г) и 1200 °С (д–з).

Видно, что для всех образцов структура, характерная для волокон целлюлозы, сохраняется после термической обработки. Тем не менее, с ростом содержания оксида железа (III) наблюдается уменьшение соотношения длина / поперечный размер волокна, и при содержании Fe_2O_3 больше 20 % волокнистая структура разрушается. Мелкодисперсные частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равномерно распределяются по поверхности микроволокон, о чем свидетельствует контраст от состава (области, обогащенные элементом с большим атомным номером, на микрофотографии выглядят ярче). Это особенно характерно для образцов состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом если при обжиге при 700°C частицы Fe_2O_3 распределяются по поверхности слабо окристаллизованного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то в результате обжига при 1200°C – по поверхности корунда.

Таким образом, установлено, что добавка оксида железа (III) до 20 % сохраняет волокнистую структуру и позволяет получать алюмооксидные волокна с равномерным распределением наночастиц гематита по поверхности волокна. Подобная текстура керамических волокон состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть объяснена большой склонностью оксида железа (III) к агрегации и агломерации при относительно низких температурах обжига. При небольшом содержании Fe_2O_3 алюмооксидная матрица оказывает диспергирующее влияние на наночастицы оксида железа. Однако при увеличении массовой доли Fe_2O_3 до 20 % данный эффект заметно снижается (рис. 3.29г, з). Если в объеме волокна рекристаллизация оксида железа затруднена наличием пор и частиц второй фазы, то на поверхности волокна происходит быстрый рост частиц гематита.

На рис. 3.30 приведены микрофотографии СЭМ продуктов обжига волокнистой хлопковой целлюлозы, пропитанной в золях гидроксида железа (III) до и после диализа. Можно заметить, что обжиг композиций «ХЦ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без диализа» приводит к образованию преимущественно микроразмерных трубок (рис. 3.30а-в, д-ж). Так, в результате термической обработки при температуре 700°C формируются полые трубки, полностью повторяющие особенности строения исходного целлюлозного волокна (рис. 3.30а-в) с сохранением их диаметра (12–17 мкм). Поверхность трубок состоит из наноразмерных частиц оксида железа (III), часть из которых имеет анизотропную форму (рис. 3.30в). Толщина стенок трубок не превышает 200 нм.

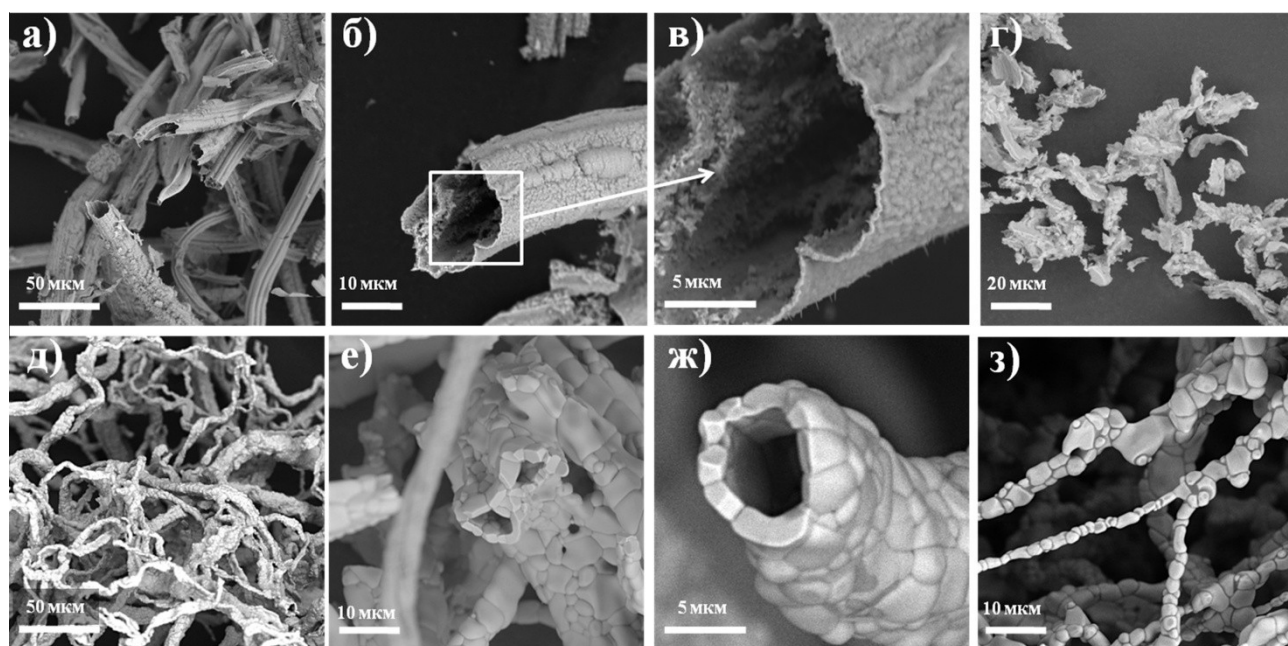


Рисунок 3.30 – Микрофотографии СЭМ трубок (а–в, д–ж) и волокон (г, з) оксида железа (III), обожженных при температуре 700 (а–г) и 1200 °С (д–з).

Обжиг при температуре 1200 °С приводит к значительному спеканию образца, в результате чего формируются трубки, состоящие из микроразмерных зерен (рис. 3.30д–ж). Помимо этого, происходит уменьшение диаметра и утолщение стенок формирующихся трубок. Вследствие спекания частиц данный материал имеет более высокую механическую прочность по сравнению с трубками, полученными при 700 °С. Использование для пропитки ХЦ золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после диализа не приводит к формированию полых трубок, хотя в целом волокнистая структура сохраняется (рис. 3.30г, з).

В нашей работе мы предлагаем механизм формирования продуктов с волокнистой или трубчатой морфологией, основанный на электростатическом взаимодействии наночастиц золь и хлопковой целлюлозы. Расчет энергии парного взаимодействия частиц в золях после диализа показывает наличие достаточно высокого потенциального барьера даже без учета структурной составляющей (пункт 3.1, рис. 3.2).

Известно, что в водной среде целлюлозные волокна имеют отрицательный ЭКП [189]. Значение изоэлектрической точки ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$) для целлюлозы, по разным данным, находится в интервале pH 1.5–3.5 [190, 191]. Проведенные нами исследования с нанокристаллической целлюлозой показали, что значение изоэлектрической точки находится в диапазоне pH 1.5–2.0 (рис. 3.31).

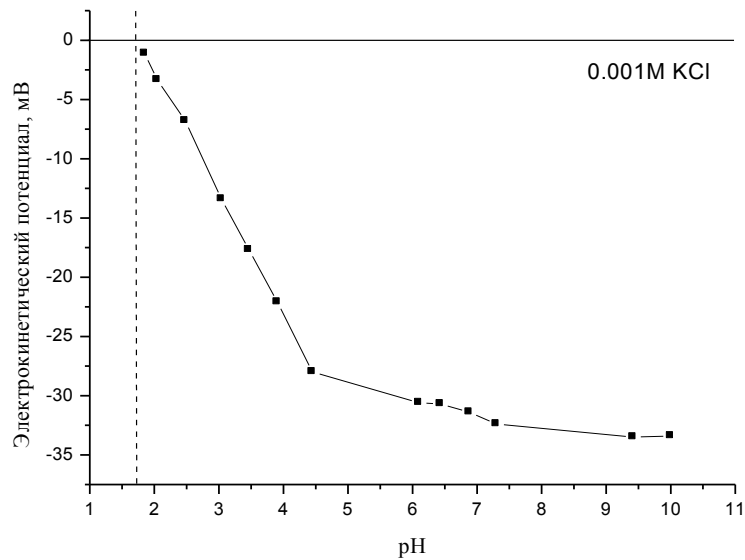


Рисунок 3.31 – Зависимость ЭКП нанокристаллической целлюлозы от рН.

При значениях $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ поверхность целлюлозы заряжена отрицательно. Таким образом, при помещении хлопковой целлюлозы в процессе пропитки в золи, у которых дисперсионная среда имеет значение pH , близкое к нейтральному, происходит адсорбция положительно заряженных неорганических наночастиц гидроксидов алюминия и железа (III) отрицательно заряженной поверхностью волокна за счет электростатического взаимодействия. На кривых парного взаимодействия в данном случае отсутствует потенциальный барьер (рис. 3.32, кривые 1 и 2), что позволяет наночастицам проникать также вглубь волокна. В данном случае обжиг приводит к удалению целлюлозного темплата, дегидратации гидроксидов алюминия и железа с образованием соответствующих оксидов в форме сплошных волокон.

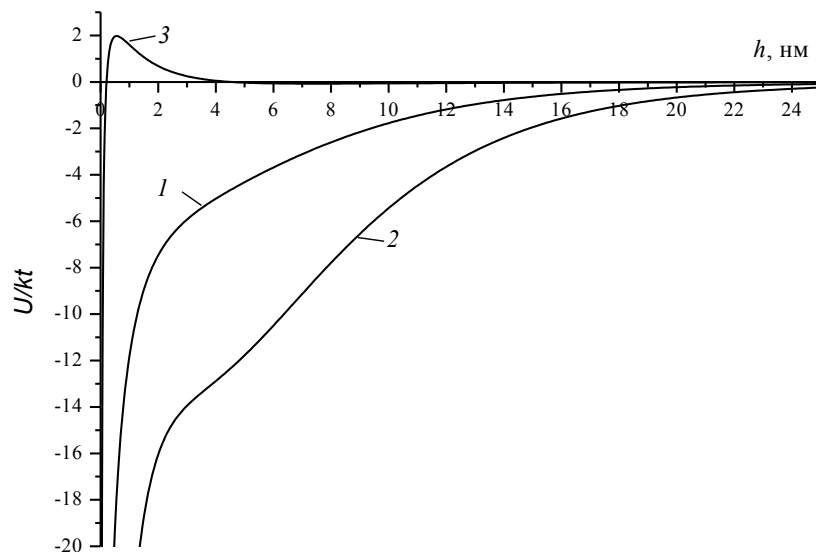


Рисунок 3.32 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц Fe_2O_3 -целлюлоза (1, 3) и Al_2O_3 -целлюлоза (2) в золях до (3) и после (1,2) диализа (без учета структурной составляющей).

При помещении целлюлозных волокон в золь, у которого $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}(\text{целл.})$, происходит электростатическое отталкивание положительно заряженных мицелл золя одноименно заряженной поверхностью целлюлозы, а на кривой парного взаимодействия появляется потенциальный барьер (рис. 3.32, 3). В результате наночастицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не проникают вглубь микроволокон и сорбируются преимущественно на поверхности волокна. Обжиг полученного композита приводит к формированию микротрубок, повторяющих микроструктуру исходного волокна. Схема, иллюстрирующая предполагаемый механизм формирования волокон и трубок гематита, приведена на рис. 3.33.

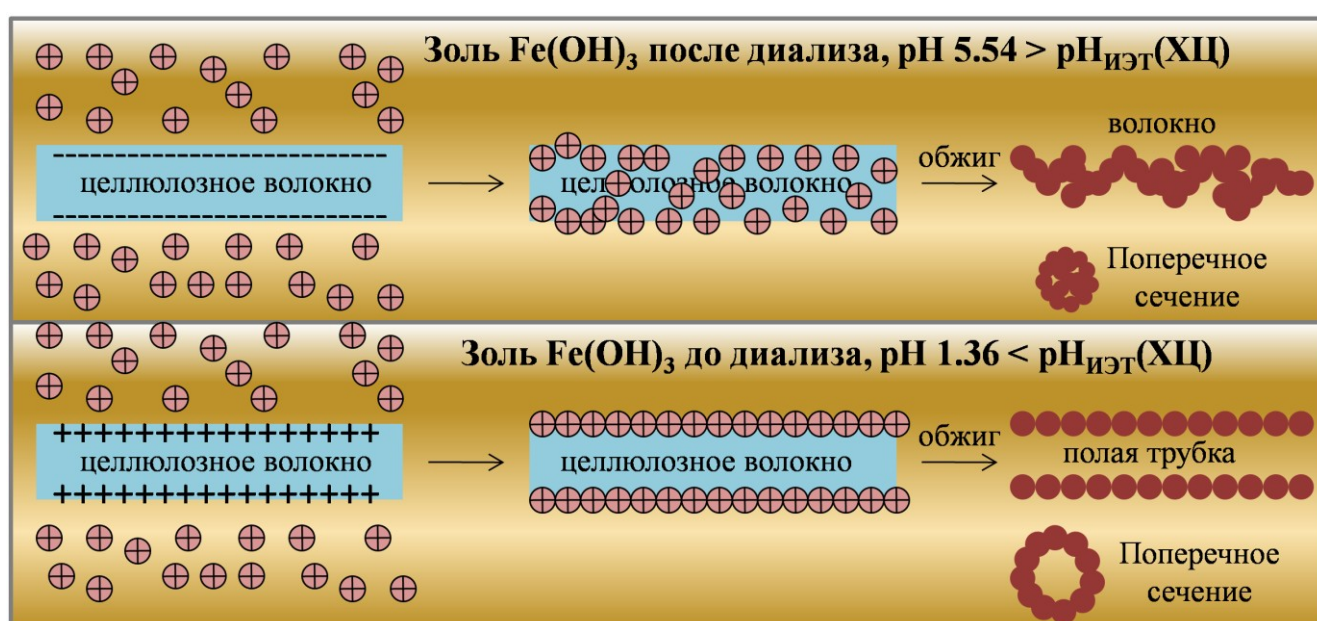


Рисунок 3.33 – Предполагаемый механизм образования трубок и волокон оксида железа.

3.3.4 Текстульные характеристики керамических волокон

Изотермы сорбции-десорбции волокнистых образцов имеют петлю гистерезиса, связанную с капиллярной конденсацией азота в мезопорах (рис. 3.34). Изотермы сорбции относятся к IV типу, а форма петли гистерезиса близка к типу H2, что соответствует адсорбенту, имеющему трубчатые поры с узкими открытыми концами и сужениями. Волокнистые оксиды алюминия и железа (III) имеют широкое распределение мезопор по размерам со средним диаметром 15–17 нм и более высокую удельную поверхность по сравнению с порошками того же состава. Так, по данным низкотемпературной физической сорбции азота, удельная поверхность волокон состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обожженных при температуре 700 °С, уменьшается с увеличением содержания оксида железа (III) с 212 м²/г ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2\% Fe}_2\text{O}_3$) до 137 м²/г ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% Fe}_2\text{O}_3$). Это является следствием различной плотности

фаз γ - Al_2O_3 и α - Fe_2O_3 , так как удельная поверхность обратно пропорциональна плотности материала при условии одинакового размера частиц (формула (15)). Средний размер частиц γ - Al_2O_3 , вычисленный по формуле (15), составляет 7.7 нм.

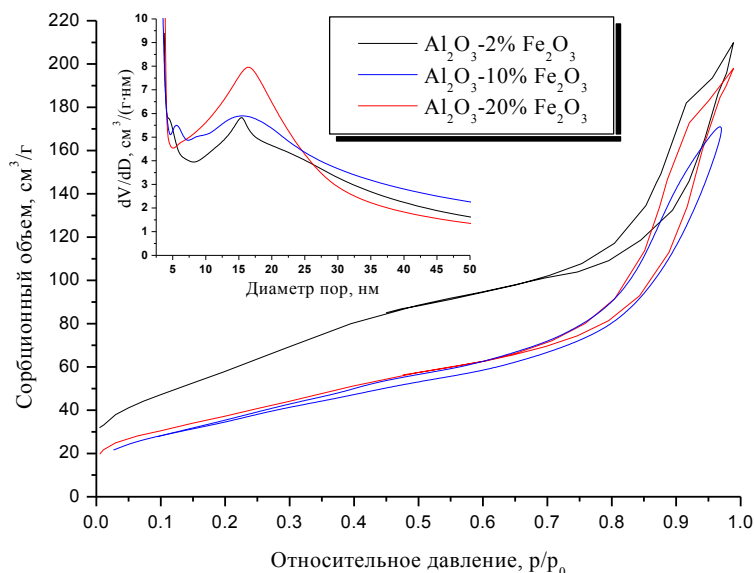


Рисунок 3.34 – Изотермы сорбции и кривые распределения пор по размеру для волокон Al_2O_3 – Fe_2O_3 , обожженных при 700 °С.

Удельная поверхность керамических волокон, обожженных при 1200 °С, примерно на два порядка ниже, чем для волокон, полученных в результате обжига при 700 °С. Так, удельная поверхность алюмооксидного волокна составляет всего 0.7 м²/г (что соответствует среднему размеру частиц α - Al_2O_3 2.1 мкм), волокна состава Al_2O_3 –2% Fe_2O_3 – 2.6 м²/г, Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 – 3.1 м²/г, Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 – 5.3 м²/г. Резкое снижение $S_{\text{уд}}$ по сравнению с образцами, обработанными при 700 °С, является следствием коллапса пористой структуры образца. Тем не менее, с учетом большей плотности гематита (5.3 г/см³) по сравнению с корундом (4 г/см³) при условии одинакового размера частиц удельная поверхность должна уменьшаться с увеличением содержания оксида железа (III). Как видно из вышеприведенных данных, в нашем случае наблюдается обратная ситуация. Вероятно, это связано с уменьшением размера частиц основной фазы (α - Al_2O_3) при увеличении содержания Fe_2O_3 в волокне. Наночастицы α - Fe_2O_3 , образующиеся при достаточно низких температурах в результате термообработки пропитанной в совместных золях хлопковой целлюлозы, являются центрами кристаллизации корунда вследствие их изоморфности. При увеличении содержания наноразмерного оксида железа увеличивается и число центров кристаллизации, за счет чего образуются не спеченные, а более мелкие частицы корунда.

Микроразмерные трубки оксида железа (III), обожженные при 700 °С, имеют удельную поверхность 19.8 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц 58 нм. Изотерма сорбции (рис. 3.35) относится к IV типу, характерному для мезопористых тел. Ход петли гистерезиса по классификации ИЮПАК можно отнести к типу H3, характерному для материалов, имеющих щелевидные поры [179]. Кроме того, микротрубки имеют мультимодальное распределение пор по размеру с диаметром до 9 нм. При увеличении температуры до 1200 °С значение удельной поверхности трубок не превышает 2 м²/г.

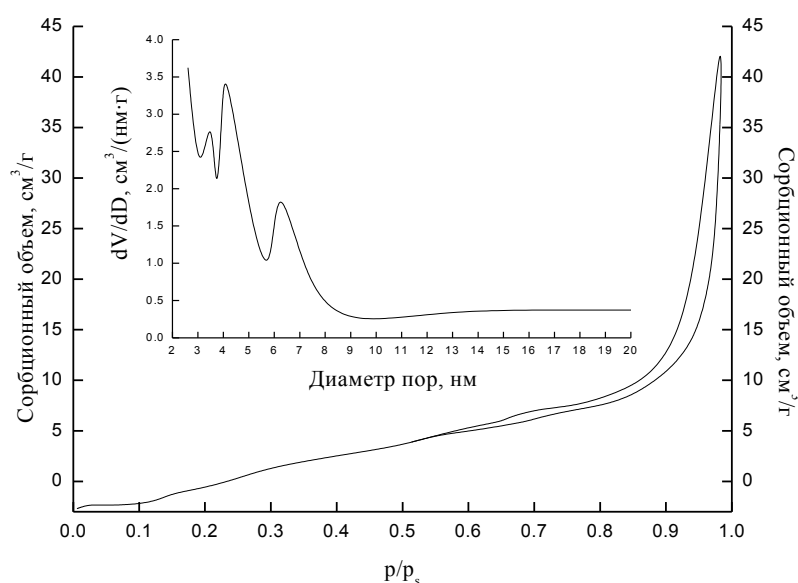


Рисунок 3.35 – Изотерма сорбции и кривая распределения пор по размерам для трубок α -Fe₂O₃, полученных при 700 °С.

Исследование образцов трубок, обожженных при 1200 °С, методом ртутной порометрии показало, что их средний внутренний диаметр составляет 6.5 мкм (рис. 3.36). Часть трубок имеет средний внутренний диаметр 11.5 мкм, что связано, с образованием двойных сростков (рис. 3.30е) в результате чего диаметр увеличивается. Полученные данные согласуются с данными электронной микроскопии (рис. 3.30д).

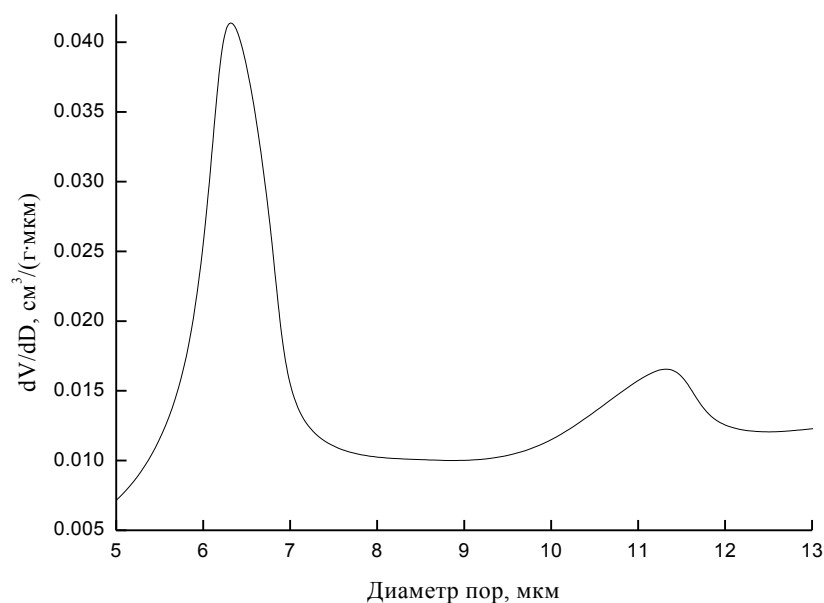


Рисунок 3.36 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для трубок Fe_2O_3 (по данным ртутной порометрии).

3.4. Мезопористые пленки оксидов алюминия и железа

Для получения мезопористых оксидных пленок был использован золь гидроксида алюминия, стабилизированный неионогенным водорастворимым полимером – ПВС (марка 16/1). При введении ПВС появляются дополнительные силы отталкивания, связанные с адсорбцией ПАВ на поверхности частиц и образованием полимерной пленки (коллоидная защита). При этом энергия притяжения частиц обычно изменяется незначительно, но имеет место снижение ЭКП вследствие смещения плоскости скольжения вглубь раствора. В нашем случае значение ζ -потенциала в зольях до и после диализа, содержащих ПВС, не превышает +2 мВ (табл. 3.5). Адсорбция полимера с высокой молекулярной массой (60 000 для ПВС марки 16/1) приводит к значительному увеличению гидродинамического диаметра частиц.

Таблица 3.5. Параметры дисперсных систем.

Параметр	Золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ –ПВС после диализа	Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после диализа
Массовая доля, %	0.18 ± 0.03	0.41 ± 0.03
Значение pH, ед.	6.40 ± 0.05	6.37 ± 0.05
ЭКП, мВ	$+1.56 \pm 0.22$	$+47.1 \pm 0.7$
Средний гидродинамический диаметр частиц, нм	324 ± 7	29.8 ± 2.1

3.4.1 Тепловые эффекты при термической обработке композиций поливиниловый спирт – наночастицы оксидов металлов

Процессы термической и термоокислительной деструкции наполненных полимеров являются сложными и многостадийными, что связано с наличием границы раздела фаз полимер-наполнитель, а также с химическим участием последнего в различных стадиях деструкции полимера [192, 193].

Методом СТА был проанализирован как чистый пленкообразователь – ПВС, так и полимерные пленки, содержащие наночастицы гидроксидов алюминия или железа (III) (рис. 3.37). Ход кривых ТГ и теплового потока для вышеперечисленных образцов по форме достаточно близок, что связано с небольшой массовой долей наночастиц в пленке по сравнению с полимером. При температуре 75–150 °С во всех исследуемых образцах происходит небольшая потеря массы (до 8 %), связанная с удалением адсорбированной (физически связанной) воды (кривые ТГ, рис. 3.36а). На кривых теплового потока в интервале температур 200–300 °С наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с плавлением ПВС, причем температура плавления увеличивается в присутствии наночастиц. Так, для пленки ПВС без добавок минимум эндоэффекта наблюдается при 225 °С. В присутствии наночастиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ температура плавления увеличивается до 257 °С, а в композиции $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3$ составляет 277 °С. Использование в качестве наполнителя золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без диализа также сдвигает температуру плавления до 270 °С. Наряду с плавлением наблюдается вторая степень потери массы, связанная, в первую очередь, с дегидратацией ПВС. Потеря массы для ПВС происходит в температурном интервале 220–350 °С, в то время как в присутствии наночастиц данный интервал заметно сужается (240–275 °С). Скорость разложения ПВС на данном этапе увеличивается с увеличением содержания $\text{Fe}(\text{OH})_3$ относительно $\text{Al}(\text{OH})_3$.

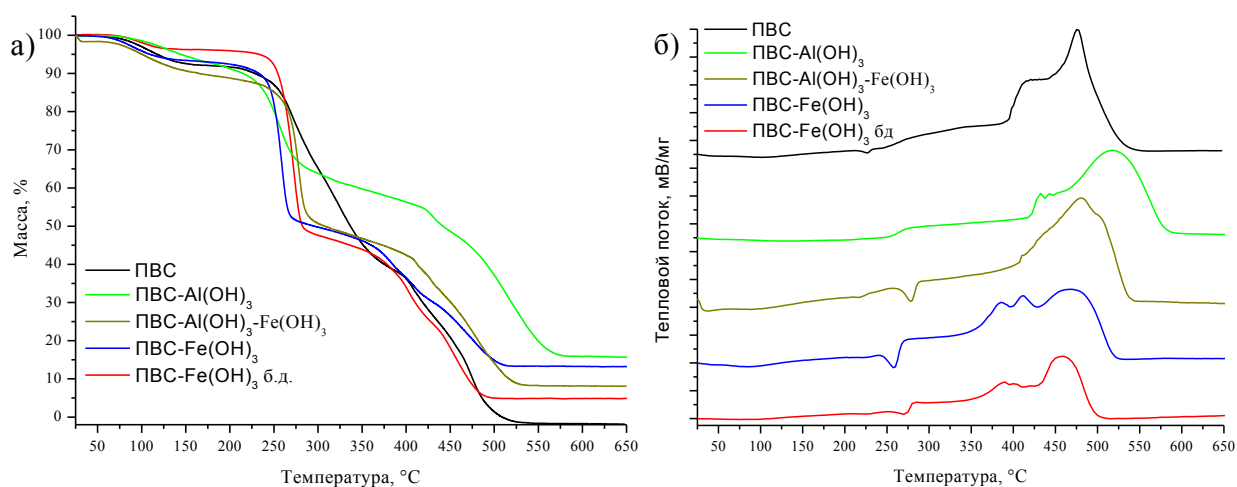


Рисунок 3.37 – Кривые ТГ (а) и теплового потока (б) ПВС и полимерных пленок, содержащих наночастицы гидроксидов алюминия и железа.

При температурах 250–550 °С в образцах наблюдаются экзотермические эффекты, соответствующие термоокислительной деструкции ПВС (образование двойных связей (ненасыщенности), карбонильных групп, выделение альдегидов, кетонов, ароматических соединений, углекислого газа и др.) [194]. Деструкция ПВС и композиций полимер-наночастицы в данном интервале характеризуется более плавным снижением массы. Следует отметить, что присутствие оксидных наночастиц приводит к смещению положения экзоэффектов разложения ПВС относительно чистого пленкообразователя. Так, с увеличением содержания гидроксида алюминия по сравнению с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в композитных пленках максимумы экзоэффектов, а также температуры полного разложения ПВС смещаются в область более высоких температур. При этом в присутствии только наночастиц гидроксида железа (как до, так и после диализа) наблюдается смещение экзоэффектов в сторону меньших температур относительно исходного полимера. Эти результаты доказывают противоположное влияние добавок наночастиц оксидов алюминия и железа на термодеструкцию ПВС.

Таким образом, присутствие наночастиц гидроксидов алюминия и железа (III) в полимерных пленках приводит к повышению термической стабильности нанокompозитных пленок на 30–50 °С, что проявляется в увеличении начальной температуры разложения и температуры плавления. Данный факт коррелирует с известным [195] фактом использования гидроксида алюминия в качестве антипирена. В то же время, скорость термодеструкции в присутствии наночастиц увеличивается.

3.4.2 Микроструктура оксидных пленок

На рис. 3.38 представлены микрофотографии СЭМ пленок с различным соотношением оксидов алюминия и железа (III). Толщина пленок составляет 7–9 мкм (рис. 3.38А, Г) и соответствует оптимальной толщине ультрафильтрационного слоя керамических мембран (2–10 мкм) [128]. Отмечено, что топографический контраст вдоль всей поверхности пленок однородный, а это свидетельствует о равномерном распределении оксида железа (III) в алюмооксидной матрице [54].

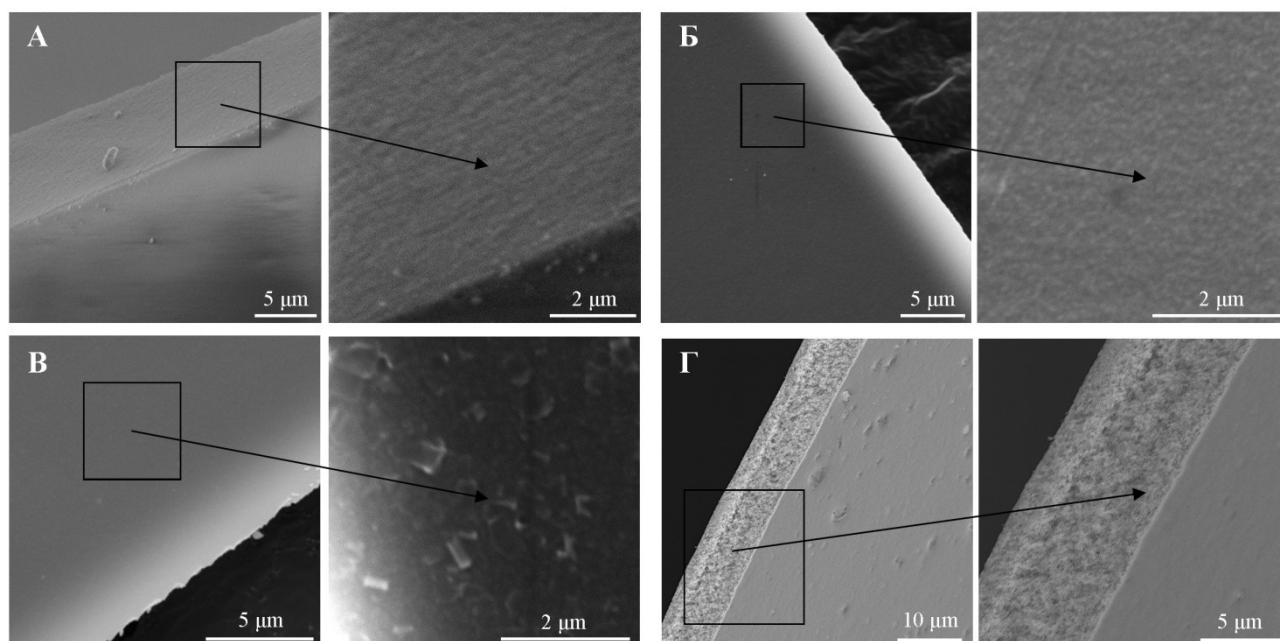


Рисунок 3.38 – Микрофотографии поверхности пленок: А) Al_2O_3 –2% Fe_2O_3 , Б) Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 , В) Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 , Г) Fe_2O_3 .

На рис. 3.39 и 3.40 приведены результаты исследования поверхности пленок методом АСМ. Видно, что поверхность состоит из зерен, форма которых близка к сферической. Размер зерен в алюмооксидных пленках, содержащих до 20 % оксида железа, примерно одинаков и составляет около 100 нм (рис. 3.39а-в), однако в железоксидной пленке примерно в 2 раза ниже (рис. 3.39г), что объясняется более мелким размером частиц гидроксида железа по сравнению с гидроксидом алюминия в исходных золях.

Форма гистограмм распределения высоты пленок (рис. 3.40е) близка к гауссову распределению с небольшим «правым хвостом».

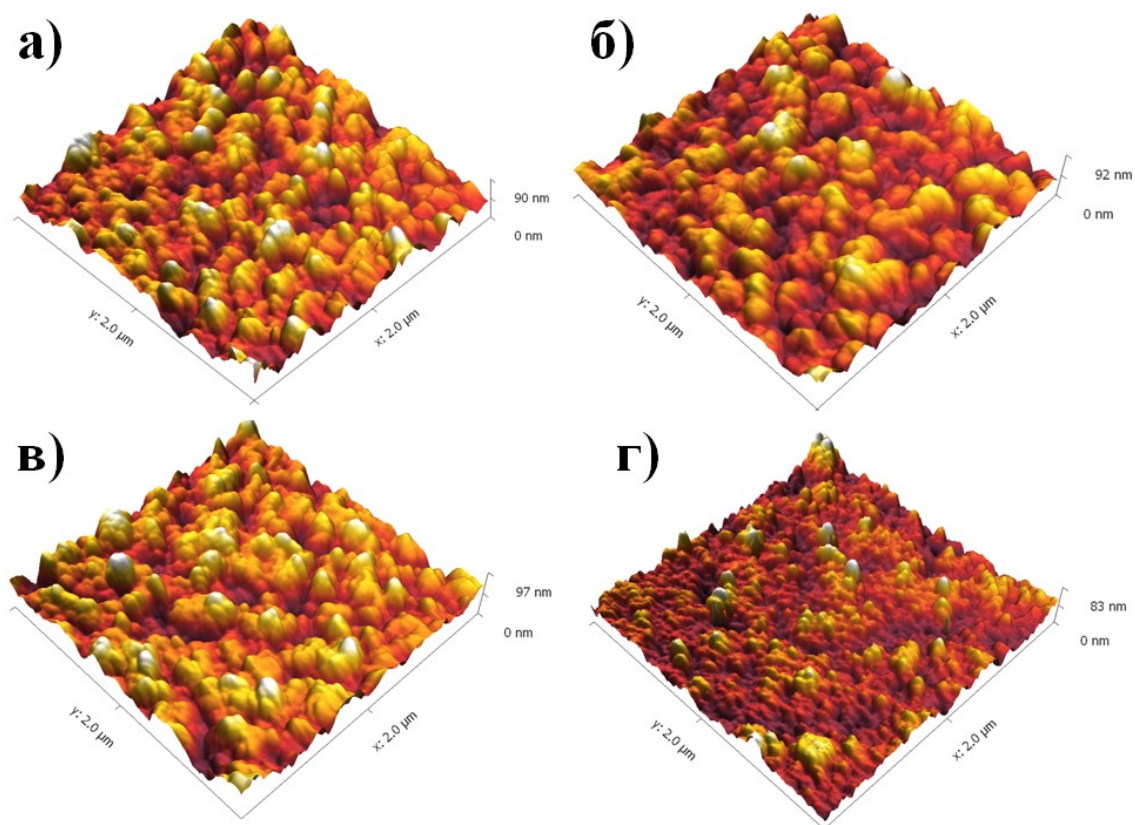


Рисунок 3.39 – 3D-изображения поверхности пленок (а – Al_2O_3 –5% Fe_2O_3 , б – Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 , в – Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 , г – Fe_2O_3) с масштабом 2x2 мкм.

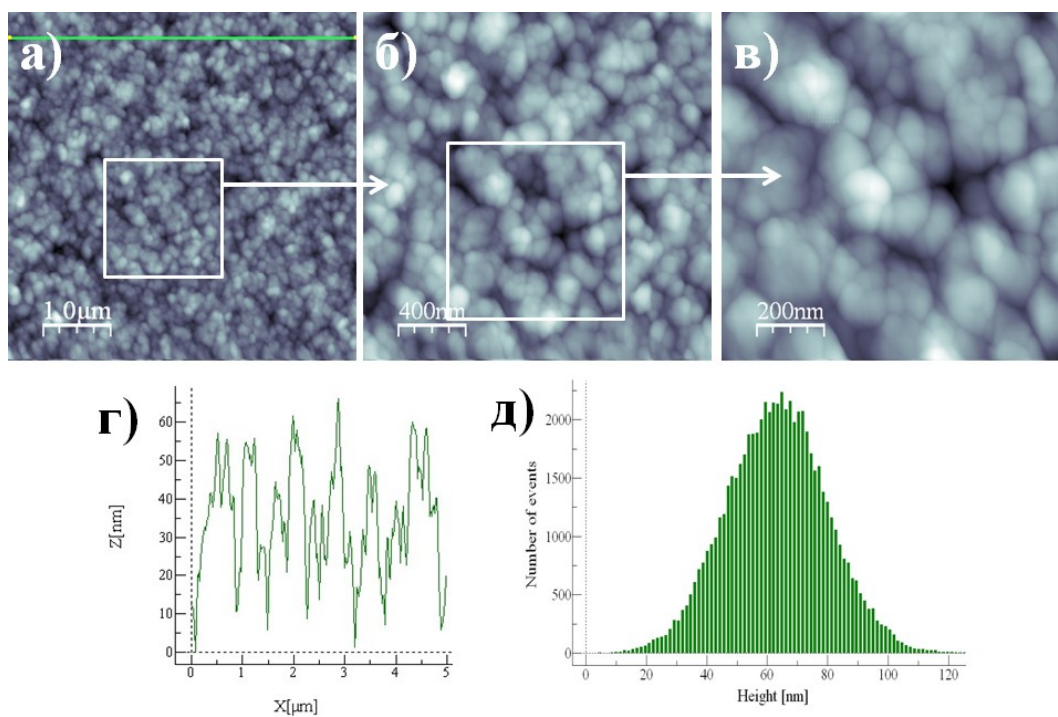


Рисунок 3.40 – Результаты АСМ-исследований поверхности пленки Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 (а-в – 2D-изображения поверхности с масштабом 5x5, 2x2 и 1x1 мкм соответственно, г – профиль шероховатости, д – гистограмма распределения высоты).

В таблице 3.6 приведены статистические параметры для образцов пленок, рассчитанные для АСМ-изображений размерами 5x5 мкм с использованием программного обеспечения WSxM 5.0 и Gwyddion.

Таблица 3.6. Статистические параметры пленок различного состава на площади проекции 25 мкм².

Параметр	Массовая доля Fe ₂ O ₃ в пленке, %				
	0	5	10	20	100
Среднеквадратичная шероховатость, нм	18.7	17.1	16.7	16.6	13.9
Среднеарифметическая шероховатость, нм	14.6	13.7	13.4	13.2	10.9
Размах высот, нм	158.0	135.4	124.2	137.1	115.1
Средняя высота, нм	60.9	67.1	56.8	63.5	48.4
Асимметрия	0.26	0.06	0.04	0.03	0.43
Фрактальный параметр (по методу триангуляции)	2.49	2.52	2.54	2.53	2.56
Площадь поверхности, мкм ²	26.2	27.0	27.2	27.2	27.8
Средний размер зерна, нм	100	99	87	89	53

Максимальный перепад (размах) высот можно рассматривать как толщину поверхностного слоя, который не полностью заполнен материалом и в котором происходит изменение рельефа, ниже данного слоя лежит сплошной материал [196]. Для исследованных пленок данный параметр не превышает 160 нм, что составляет около 2 % от общей толщины пленки. Параметры шероховатости для алюмооксидных пленок с массовой долей оксида железа до 20 % изменяются незначительно, но для железоксидной пленки за счет малого размера частиц и перепада высот достигается пониженная шероховатость. В целом, невысокие значения шероховатости предполагают возможность применения таких пленок в оптических приложениях. Асимметрия пленок имеет положительное значение, что связано с наличием «правого хвоста» на гистограммах распределения (рис. 3.40д), т.е. наиболее вероятны отклонения от среднего в сторону больших значений высоты. Фрактальная размерность поверхностей всех пленок лежит в относительно узких пределах и имеет дробное значение, которое значительно превышает топологическую (двумерную) размерность. Другими словами, рельеф поверхности пленок носит фрактальный характер. Площадь поверхности также превышает площадь проекции. Таким образом, можно говорить о слабом влиянии содержания оксида железа (до 20 %) на характеристики поверхности алюмооксидных пленок.

По результатам исследования пленки состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ методом просвечивающей растровой электронной микроскопии STEM-NAADF (рис. 3.41а), сферические частицы в пленке состоят в свою очередь из кристаллитов пластинчатой формы. Данное обстоятельство, вероятно, является следствием слоистой структуры гидроксида алюминия, который является прекурсором при получении пленок. Результаты ЭДС-исследования данной пленки приведены на рис. 3.41г–е. Показано, что красный цвет, соответствующий алюминию, и зеленый – соответствующий железу, достаточно равномерно распределены по пленке. Тем не менее, присутствуют локализованные участки с повышенным содержанием железа. Результаты ПЭМ высокого разрешения (рис. 3.40в) подтвердили, что данный образец является поликристаллическим, но отдельные кристаллиты оксида железа отсутствуют.

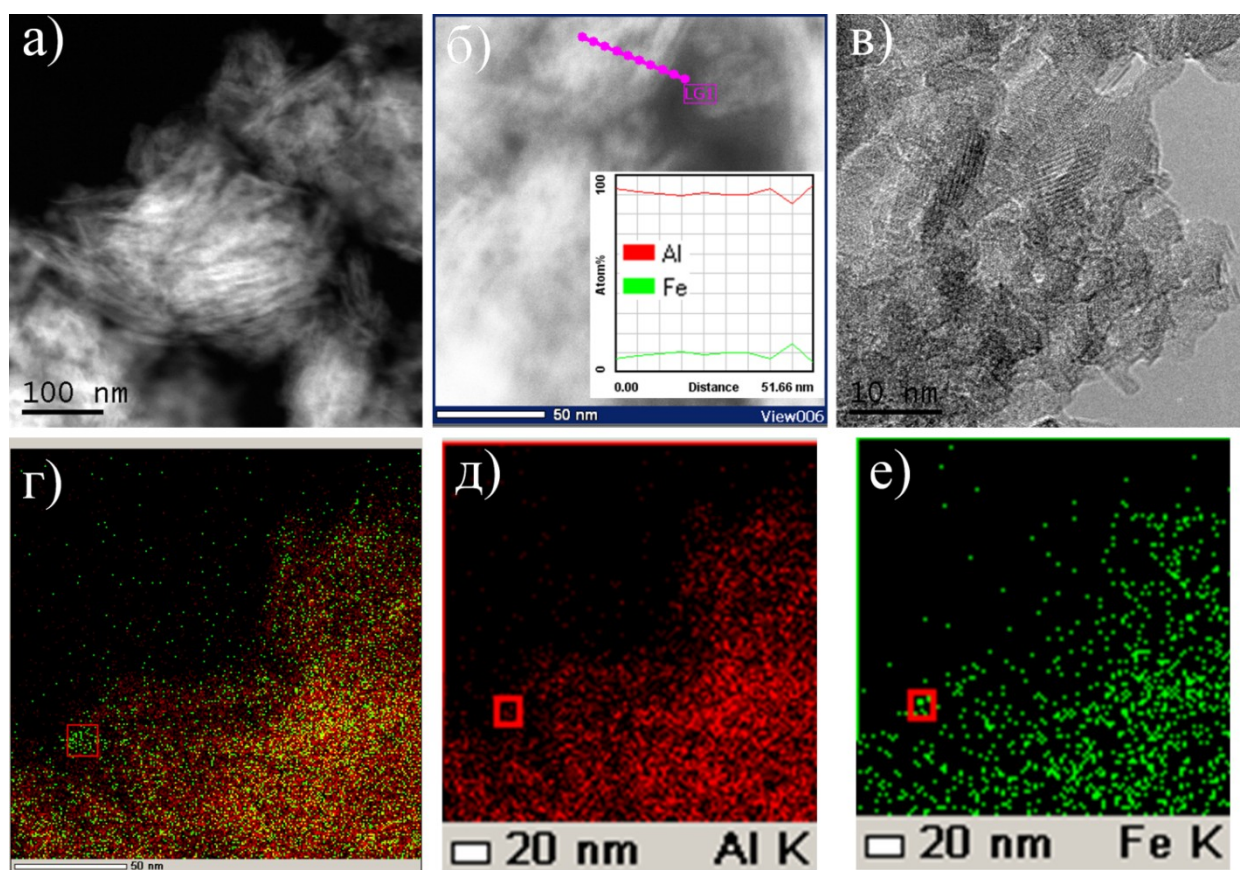


Рисунок 3.41 – Микрофотографии просвечивающей растровой электронной микроскопии (а, в), ПЭМ высокого разрешения (б, в) и ЭДС-картирование (г-е) образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, общую картину, описывающую микроструктуру пленок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, можно описать в виде следующей схемы (рис. 3.42).

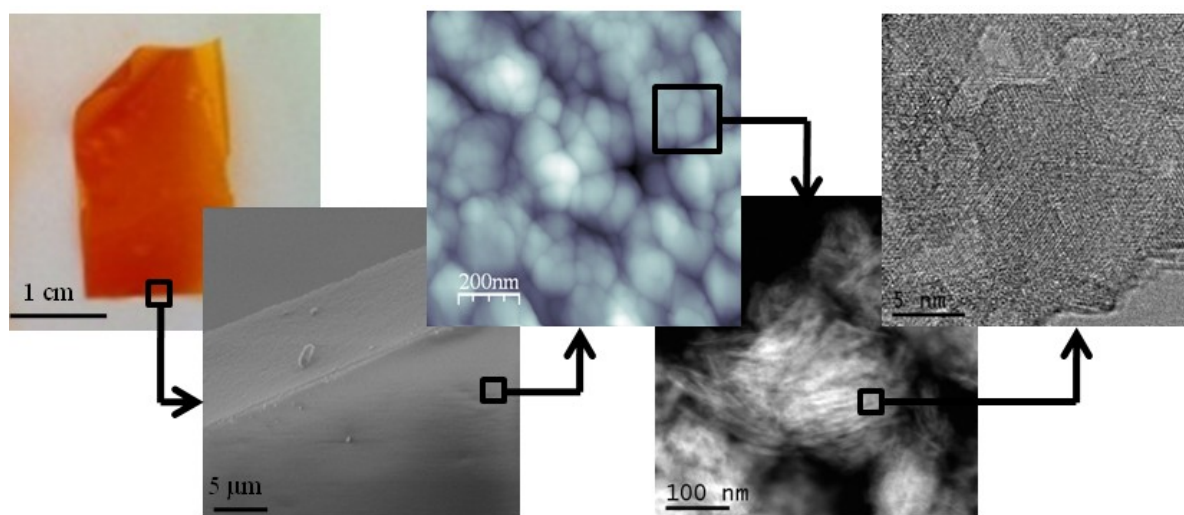


Рисунок 3.42 – Микроструктура пленок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.4.3 Состав пленок

На рис. 3.43 представлены дифрактограммы алюмооксидных пленок с массовой долей оксида железа (III) от 2 до 20 %, обожженных при 700 °С. Видно, что все полученные продукты представляют собой слабо окристаллизованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 10-425). Рефлексы, соответствующие фазе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 33-664), на дифрактограммах пленок не проявляются, что говорит о рентгеноаморфном состоянии оксида железа. Таким образом, фазовый состав пленок отличается от состава порошков и волокон, полученных золь-гель методом, отсутствием окристаллизованной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По видимому, использование ПВС при получении пленок приводит к равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию с образованием кристаллической фазы в процессе обжига [161].

Элементный состав на различных участках поверхности каждой из пленок (для анализа выбирали не менее трех участков) достаточно близок, что указывает на высокую степень равномерности распределения наночастиц оксидов в полученных материалах. Экспериментально определенные массовые доли оксидов алюминия и железа в пленках близки к выбранным составам (таблица 3.7).

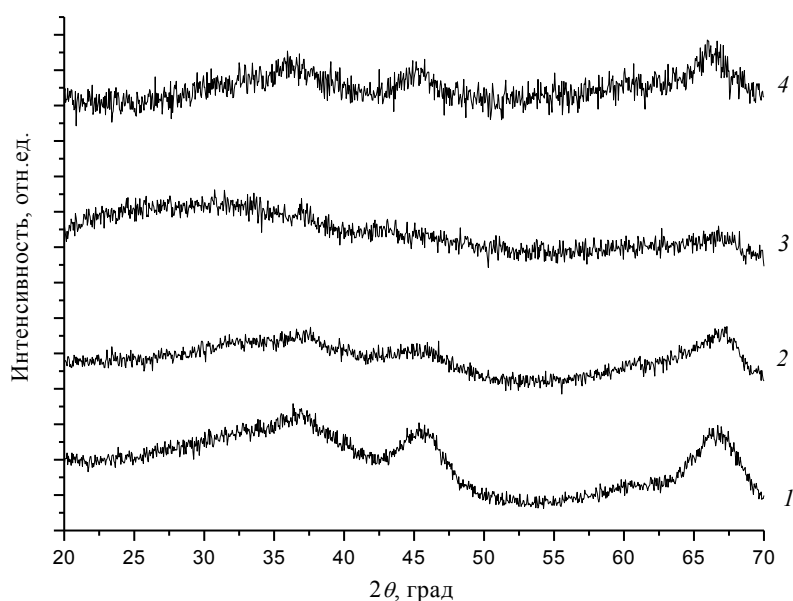


Рисунок 3.43 – Рентгеновские дифрактограммы пленок: 1 – Al_2O_3 , 2 – Al_2O_3 –2% Fe_2O_3 ,
3 – Al_2O_3 –10% Fe_2O_3 , 4 – Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 .

Таблица 3.7. Результаты EDX-анализа алюмооксидных пленок, допированных оксидом железа.

Образец	Al_2O_3 –2% Fe_2O_3		Al_2O_3 –10% Fe_2O_3		Al_2O_3 –20% Fe_2O_3	
	ω , %	$\sigma(\omega)$, %	ω , %	$\sigma(\omega)$, %	ω , %	$\sigma(\omega)$, %
Al_2O_3	97.9	0.8	86.1	1.0	78.0	1.1
Fe_2O_3	2.1	0.4	13.9	0.6	22.0	0.8

3.4.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения

Так как классический РФА оказался бессильным в определении фазового и валентного состояния оксида железа в пленках, для решения данной задачи был использован современный метод рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения. Одним из способов определения валентного состояния Fe в наноматериалах является спектроскопия околопороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES-спектроскопия). На рис. 3.44 приведены нормализованные XANES спектры образцов пленок и стандартных образцов оксидов железа известных модификаций.

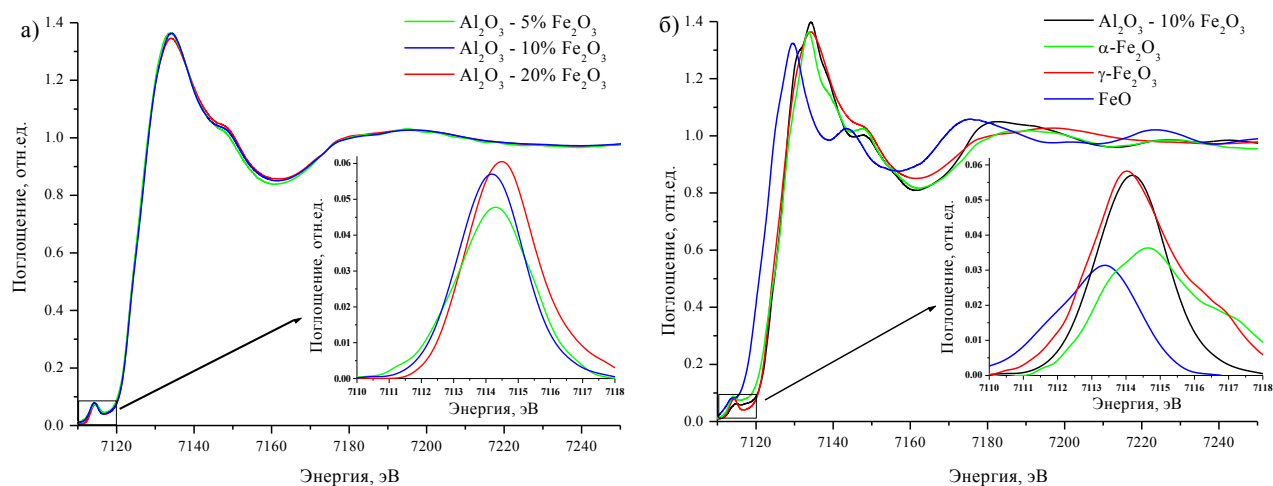


Рисунок 3.44 – Нормализованные XANES спектры образцов пленок (а) и стандартных образцов оксидов железа различных модификаций (б).

Из рис. 3.44а видно, что спектры исследуемых образцов пленок практически идентичны, а соответственно идентично и электронное состояние Fe в данных образцах. Известно, что увеличение степени окисления железа приводит к смещению спектров поглощения в сторону более высоких энергий [197]. На рис. 3.44б показано, что спектр вюститита (FeO), где имеются только ионы Fe^{2+} , заметно смещен в сторону меньших энергий относительно $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где железо имеет степень окисления +3. Совпадение основных особенностей спектров образцов пленок с особенностями для стандартных α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свидетельствует об отсутствии химического сдвига. Таким образом, можно сделать заключение о том, что зарядовое состояние атомов железа в исследуемых пленках соответствует зарядовому состоянию атомов железа в Fe_2O_3 (+3).

Происхождение предкраевой структуры (в области энергий 7110-7120 эВ) связано с $1s \rightarrow 3d$ электронными переходами для центрo-симметричных координационных полиэдров (таких как октаэдры). В случае нарушения симметрии (например, тетраэдрическая координация атомов кислорода вокруг атома) возможна гибридизация $4p$ и $3d$ -орбиталей. В данном случае повышается вероятность поглощения за счет разрешенного электронного перехода с $1s$ на $4p$ -орбиталь, находящуюся в гибридном состоянии. Это, в свою очередь, приводит к повышению интенсивности пика поглощения в предкраевой области. Как было указано в п. 1.2.2, в структурах гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и вюститита FeO все катионы железа занимают октаэдрические пустоты, в то время как в маггемите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ часть ионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические пустоты. Таким образом, в спектре маггемита наблюдается увеличение интенсивности пика поглощения в предкраевой области по сравнению с гематитом и вюститом (рис. 3.44б). Для алюмооксидных пленок значение интенсивности предкраевого пика близко к значению для γ -

Fe_2O_3 , но для образца, содержащего 5 % Fe_2O_3 , имеет промежуточное значение по сравнению с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На предкраевых пиках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ явно прослеживается плечо при ≈ 7117 эВ, характерное для образцов, в составе которых имеются атомы железа в октаэдрической координации [198]. У всех исследованных пленок пик практически симметричный, что характерно для атомов Fe^{3+} в тетраэдрической координации [199]. Полученные данные косвенно свидетельствуют о нахождении железа преимущественно в тетраэдрическом окружении.

Основным способом обработки EXAFS-спектров (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) является Фурье-преобразование, позволяющее оценить функцию радиального распределения. На рис. 3.45 приведены Фурье-трансформанты экспериментальных спектров поглощения. Для всех образцов пленок и стандартных образцов наблюдается интенсивный пик при $R \approx 1.5 \text{ \AA}$, соответствующий атомам кислорода в первой координационной сфере. У кристаллических $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеется также интенсивный пик при $R \approx 2.8 \text{ \AA}$, соответствующий атомам железа во второй координационной сфере (рис. 3.45б). У образцов пленок интенсивность рассматриваемого пика оказалась значительно ниже, что означает сильное разупорядочение во второй и последующих координационных сферах.

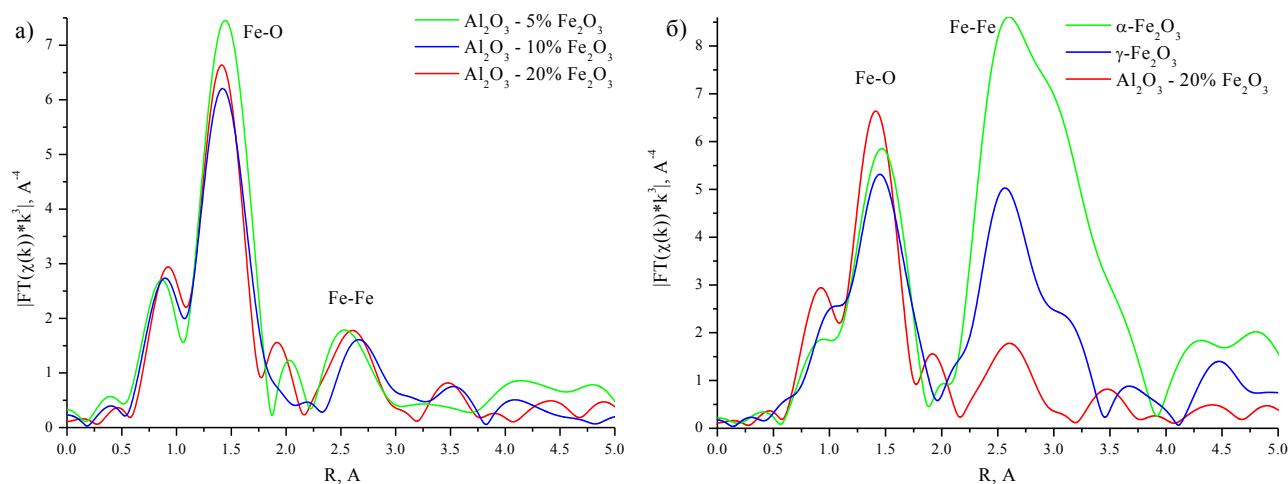


Рисунок 3.45 – Фурье-трансформанты экспериментальных спектров образцов пленок (а) и стандартных образцов оксидов железа различных модификаций (б).

Результаты подгонки EXAFS спектров для стандартного образца Fe_2O_3 и образцов пленок приведены в табл 3.8. Координационное число N в первой сфере для стандартного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равно 6 (все атомы Fe – в октаэдрическом окружении), для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 5.25; координационное число во второй сфере (Fe-Fe) для стандартного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равно 4, для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 3.75 [197, 200]. В образцах всех исследованных алюмооксидных пленок N первой

координационной сферы (Fe-O) близко к 4, а второй – не превышает 1. Резкое снижение координационных чисел связано с краевыми эффектами (разупорядоченностью координационного окружения поверхностных атомов) – значительное количество атомов железа находится на поверхности частиц, а это указывает на очень маленький их размер. Кроме того, известным фактом является тетраэдрическое окружение атомов Fe^{3+} в стеклах, где оксид находится в аморфном состоянии [198].

Табл. 3.8. Результаты подгонок EXAFS спектров.

Тип связи	Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃ EXAFS			MB-80-20			MB-90-10			MB-95-5		
	N	R, Å	N	R, Å	σ , Å ²	N	R, Å	σ , Å ²	N	R, Å	σ , Å ²	N	R, Å	σ , Å ²
Fe-O	3	1.94	3	1.92	0.008	1.5	1.90	0.002	1.5	1.90	0.002	0.9	1.93	0.002
Fe-O	3	2.11	3	2.06	0.008	2.6	2.09	0.002	2.4	2.05	0.002	3.3	2.13	0.002
Fe-Fe	1	2.89	4	2.95	0.006	0.9	3.00	0.003	0.4	2.80	0.01	-	-	-
Fe-Fe	3	2.97												
Fe-Fe	3	3.36	3	3.36	0.006	0.4	3.17	0.003	1.6	3.04	0.01	1.6	3.04	0.01
Fe-O	3	3.40	3	3.35	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Неструктурные параметры подгонок спектров EXAFS														
R-factor	-		0.004			0.002			0.002			0.003		
amp	-		0.86			0.86			0.86			0.86		
ΔE	-		-4.9			1.49			0.38			0.91		

Таким образом, анализ данных рентгеновской спектроскопии поглощения свидетельствует о том, что степень окисления железа в мезопористых алюмооксидных пленках составляет +3, а оксид железа находится в сильно разупорядоченной (аморфной) форме.

3.4.5 Текстуальные характеристики пленок

На рис. 3.42 приведены изотермы сорбции и ход кривых распределения пор по размерам по ветви десорбции для пленок состава Al₂O₃-Fe₂O₃.

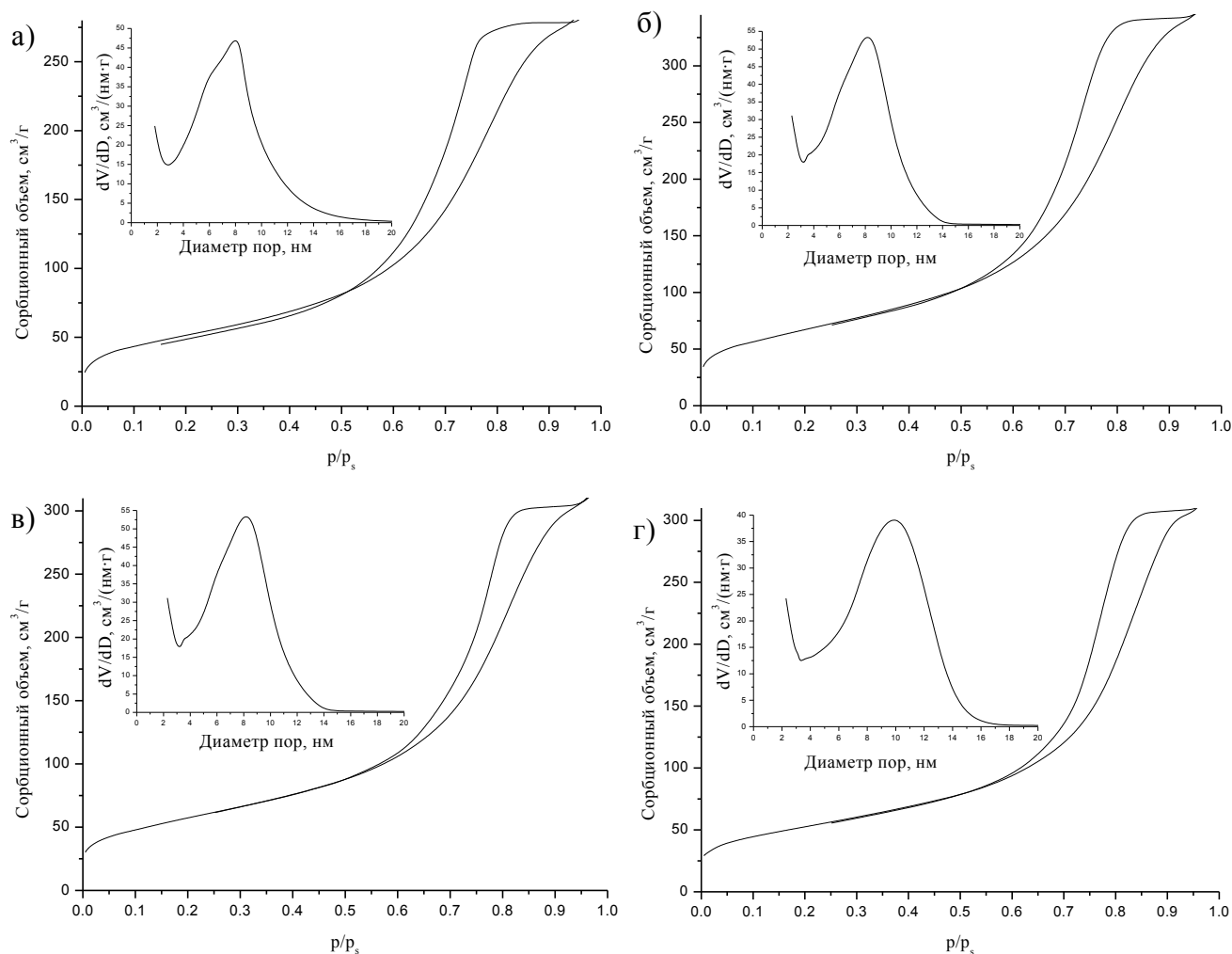


Рисунок 3.46 – Изотермы сорбции и ход кривых распределения пор по размерам для оксидных пленок, содержащих 2 (а), 10 (б), 20 (в) и 30 % (г) оксида железа (III).

Все изотермы сорбции-десорбции имеют петлю гистерезиса, связанную с капиллярной конденсацией азота в мезопорах [171]. Изотермы сорбции для пленок относятся к IV типу, а форма петли гистерезиса близка к типу H2, что соответствует материалу, имеющему трубчатые поры с узкими открытыми концами и сужениями. Пленки имеют узкое и мономодальное распределение мезопор по размерам, а также более высокие значения объема пор и удельной поверхности по сравнению с порошкообразными и волокнистыми материалами. Увеличение массовой доли оксида железа в пленках приводит к уменьшению удельной поверхности (табл. 3.9), а также увеличению средних размеров пор (рис. 3.47). Расчитанная с учетом плотности и общего объема пор пористость пленок варьируется в пределах 62–71 %. Можно предположить, что при близких значениях пористости с увеличением содержания Fe_2O_3 в пленках будет увеличиваться их проницаемость как результат увеличения размеров пор.

Таблица 3.9. Текстуальные характеристики пленок различного состава.

Образец	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Al ₂ O ₃	0.44	5.3	255±5
Al ₂ O ₃ –5% Fe ₂ O ₃	0.55	9.0	246±5
Al ₂ O ₃ –10% Fe ₂ O ₃	0.59	9.7	243±5
Al ₂ O ₃ –20% Fe ₂ O ₃	0.51	9.9	208±4
Al ₂ O ₃ –30% Fe ₂ O ₃	0.61	12.8	189±4
Fe ₂ O ₃	0.05	16.8	13.1±0.3

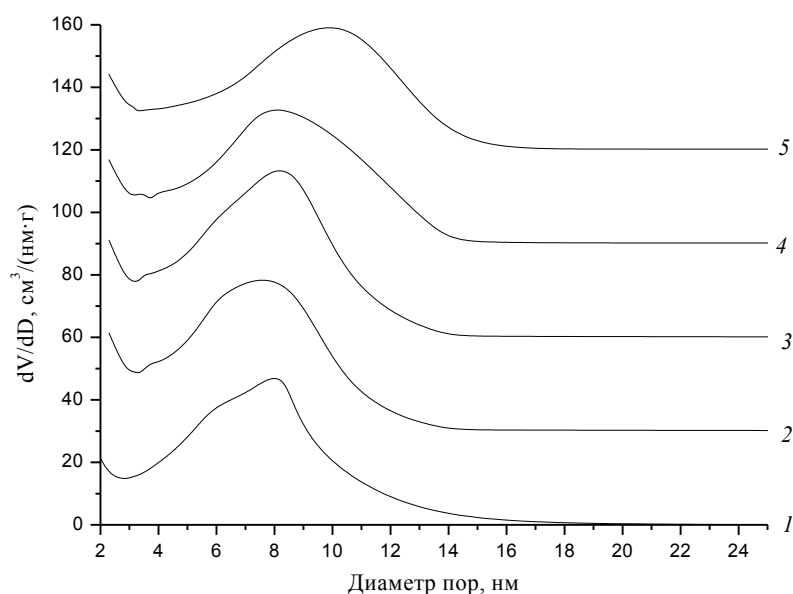


Рисунок 3.47 – Ход кривых распределения пор по размерам по ветви десорбции для алюмооксидных пленок, содержащих 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30 % (5) оксида железа (III).

Влияние ПВС на текстурные характеристики пленок аналогично действию любой выгорающей добавки – она приводит к увеличению удельной поверхности и пористости образцов. Варьирование содержания оксида железа (III) в исходном смешанном золе Al₂O₃–Fe₂O₃ в присутствии ПВС позволяет менять текстурные характеристики оксидных пленок, в частности, размер и объем пор, что позволяет фракционировать частицы по размерам в мембранном процессе, влиять на газодинамические характеристики и проницаемость.

3.4.6 Оптические свойства пленок

Одним из практических приложений оксидных пленок может быть их использование в оптических приложениях. Для исследования оптических свойств проводили измерение спектров поглощения каждой пленки не менее чем в трех местах. На рис. 3.48 приведены зависимости оптической плотности от длины волны для алюмооксидных пленок с различным

содержанием оксида железа. Видно, что все пленки имеют высокую прозрачность в ближней ИК-области спектра и значительно поглощают в УФ-области.

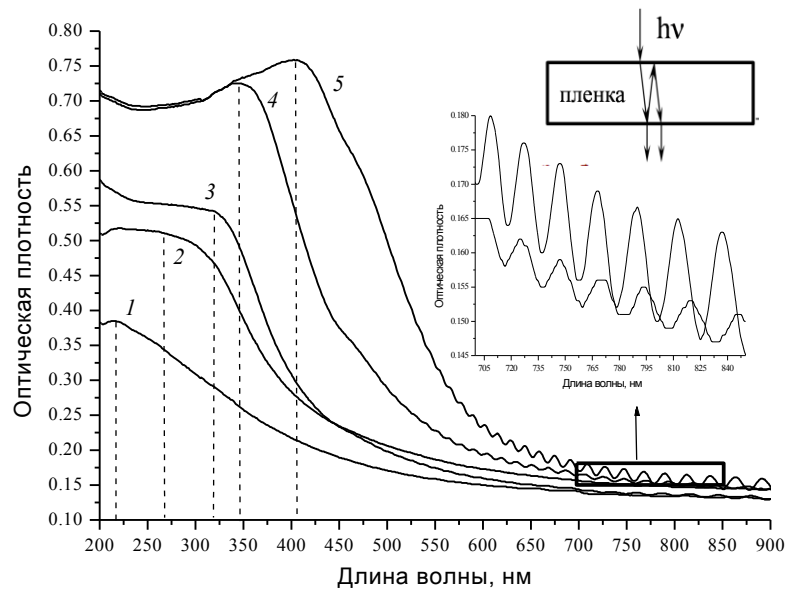


Рисунок 3.48 – Спектры поглощения алюмооксидных пленок с различным содержанием оксида железа: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 20 %.

Алюмооксидные пленки, содержащие оксид железа, частично поглощают свет и в видимой области, что объясняет их окраску. Можно заметить, что при увеличении содержания оксида железа происходит красное смещение (в длинноволновую область) спектров поглощения. В видимой и ИК-области спектры имеют осциллирующий характер, связанный с интерференцией световых волн, отражённых от верхней и нижней поверхности плёнки. С использованием интерференционной картины имеется возможность определения толщины пленок t по формуле [201, 202]:

$$t = \frac{a\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (16)$$

где λ_1 и λ_2 – длины волн, при которых наблюдаются соседние минимумы или максимумы, n_1 и n_2 – показатели преломления, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 соответственно, $a = 1$ для двух соседних экстремумов одного типа (max – max, min – min) и $a = 0.5$ для двух соседних экстремумов противоположного типа (max – min, min – max).

Индекс преломления n определяли по формуле [201]:

$$n = \sqrt{[N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}]}, \quad (17)$$

где $N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$, n_s – показатель преломления подложки (1.566), T_M и T_m – максимальное и минимальное значение пропускания для данной длины волны (определяются с помощью параболической экстраполяции точек, которые соответствуют положению интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания) [202].

Значения толщин пленок, определенных по вышеописанной методике, приведены в табл. 3.10. Видно, что толщина пленок составляет 7.4–9.0 мкм, что согласуется с данными СЭМ.

Таблица 3.10. Характеристики пленок, определенные по спектрам поглощения.

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	2	5	10	20	30	100
t , мкм	8.4 ± 0.3	8.3 ± 0.3	7.8 ± 0.4	9.0 ± 0.5	7.4 ± 0.1	7.4 ± 0.3
E_g , эВ	3.4 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.19 ± 0.06	2.03 ± 0.07	1.86 ± 0.07
Диаметр частиц Fe_2O_3 , нм	1.4	1.5	1.8	2.9	3.7	–

Для определения значений ширины запрещенной зоны E_g оксида железа в пленках спектры поглощения строили в координатах $(\sigma h\nu)^2 - h\nu$, где σ [см^{-1}] – коэффициент поглощения материала, равный отношению оптической плотности A к толщине пленки t , $h\nu = hc\lambda^{-1}$ [эВ] – энергия квантов. На рис. 3.49а приведены спектры поглощения для пленки Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 в координатах оптическая плотность – длина волны и $(\sigma h\nu)^2 - h\nu$.

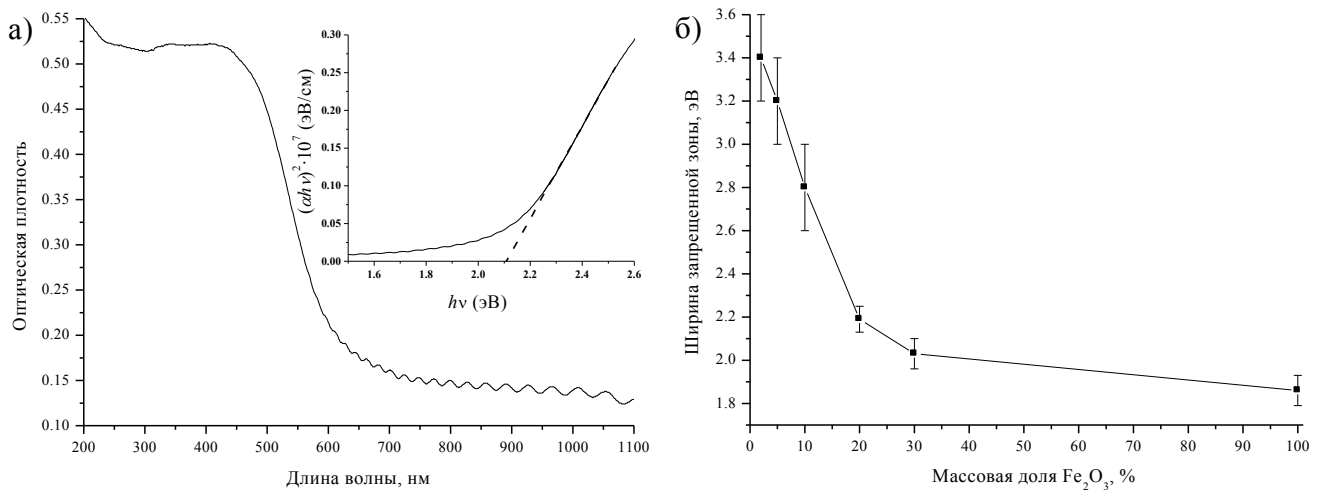


Рисунок 3.49 – Спектры поглощения пленки состава Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 (а) и зависимость ширины запрещенной зоны Fe_2O_3 от его содержания в пленках (б).

В идеальном случае экспериментальные точки зависимости $(\sigma h\nu)^2 - h\nu$ должны ложиться на прямую линию, однако вследствие размытия полосы поглощения зависимость нелинейна вблизи края полосы, и потому ширину запрещенной зоны определяют как величину отрезка,

отсекаемого касательной к кривой поглощения на оси абсцисс (вставка к рис. 3.49а). Значения E_g оксида железа в пленках, их зависимость от состава представлены на рис. 3.49б и в табл. 3.9. Можно заметить, что ширина запрещенной зоны оксида железа резко снижается при увеличении его содержания в алюмооксидной пленке до 20 %; при дальнейшем увеличении снижение более плавное. Такой характер изменения ширины запрещенной зоны, по всей видимости, связан с квантово-размерными эффектами. При уменьшении содержания алюмооксидной матрицы в пленке ее диспергирующее действие на оксид железа снижается, а размер частиц Fe_2O_3 становится больше. Оценить диаметр частиц оксида железа в пленке можно с использованием формулы [203]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{2\pi^2\hbar^2}{m^*D^2} - \frac{0.893e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0D} - 0.248E_{Ry}^*, \quad (18)$$

где E_g^0 – ширина запрещенной зоны объемного (крупнозернистого) материала, $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса экситона, m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, D – диаметр частиц, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость материала, $E_{Ry}^* = \left(\frac{m^*}{2\hbar^2}\right) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^2$ – эффективная энергия Ридберга.

С использованием уравнения (18) была построена зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра частиц Fe_2O_3 (рис. 3.50). Видно, что наиболее сильное изменение ширины запрещенной зоны происходит при размере частиц до 4 нм. Оцененные значения диаметра частиц Fe_2O_3 в композиционных пленках приведены в таблице 3. Отмечено, что даже в пленке, содержащей 30 % оксида железа, размер частиц не превышает 3.7 нм, чем, вероятно, и вызвано отсутствие рефлексов на дифрактограммах и рентгеноаморфность образцов.

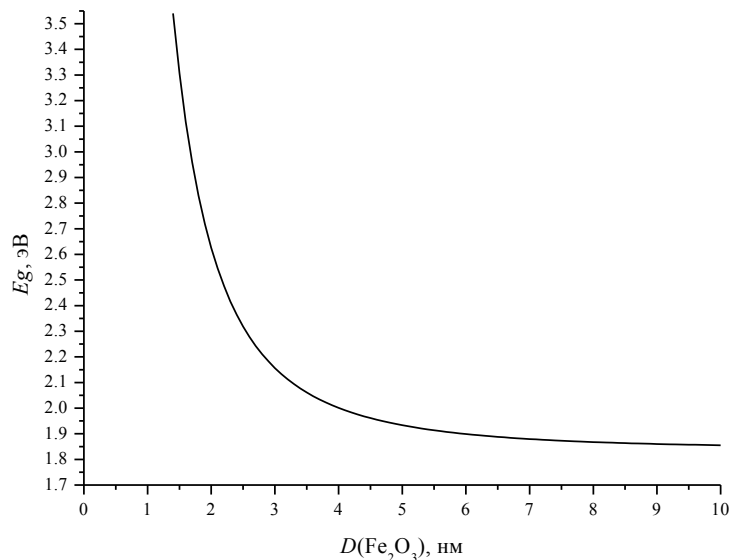


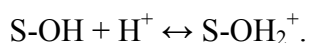
Рисунок 3.50 – Зависимость ширины запрещенной зоны от диаметра частиц Fe_2O_3 .

3.5 Адсорбционные и каталитические свойства материалов

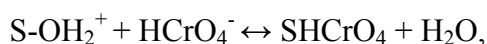
3.5.1 Адсорбционные свойства материалов

Адсорбционную активность материалов оценивали по адсорбции анионных форм, содержащих Cr(VI). Методика исследования описана в п. 2.3.9.

Широко известно, что значение рН системы значительно влияет на адсорбционную емкость вследствие влияния на поверхностные свойства сорбента. В нашем случае рН используемых стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ (6.5–6.9) ниже, чем значения $pH_{ТНЗ}$ для оксидов и гидроксидов алюминия и железа ($pH_{ТНЗ}(\gamma-AlOOH) = 8.6$ [204], $pH_{ТНЗ}(\beta-FeOOH) = 7.3$ [205], $pH_{ТНЗ}(\alpha-FeOOH) = 7-9$ [206], $pH_{ТНЗ}(Fe_2O_3) = 7.5-8.8$, $pH_{ТНЗ}(\gamma-Al_2O_3) = 8.5$ [207]), поэтому поверхность заряжена положительно:



Для примера в табл. 3.11 приведены значения ζ -потенциалов продуктов гидротермальной обработки растворов хлоридов алюминия и железа в присутствии карбамида. Видно, что все исследованные порошки имеют положительный ЭКП. По результатам электрофореза, в присутствии хром-содержащих анионов происходит снижение дзета-потенциала частиц. Таким образом, анионные формы, содержащие Cr(VI) ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$), сорбируются на положительно заряженной поверхности за счет электростатического притяжения, например:



в результате чего и происходит снижение дзета-потенциала.

Таблица 3.11. Результаты электрофоретических измерений образцов в присутствии и отсутствии Cr(VI).

[Al ³⁺]:[Fe ³⁺]	Дзета потенциал, мВ	
	Дистиллированная вода	Водный раствор $K_2Cr_2O_7$ (10 мг/дм ³)
1:0	36.5±0.6	16.8±0.3
6:1	35.8±0.5	18.2±0.5
1:1	37.9±1.4	15.4±0.8
1:0 (700 °C)	43.1±1.4	-0.3±0.6
6:1 (700 °C)	39.0±0.6	-3.9±1.6
1:1 (700 °C)	26.5±0.4	2.2±0.8

Благодаря электростатической природе адсорбции, а также равномерному распределению частиц в объеме суспензии вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц, сорбционное равновесие в системе устанавливается в течение короткого промежутка времени (рис. 3.51).

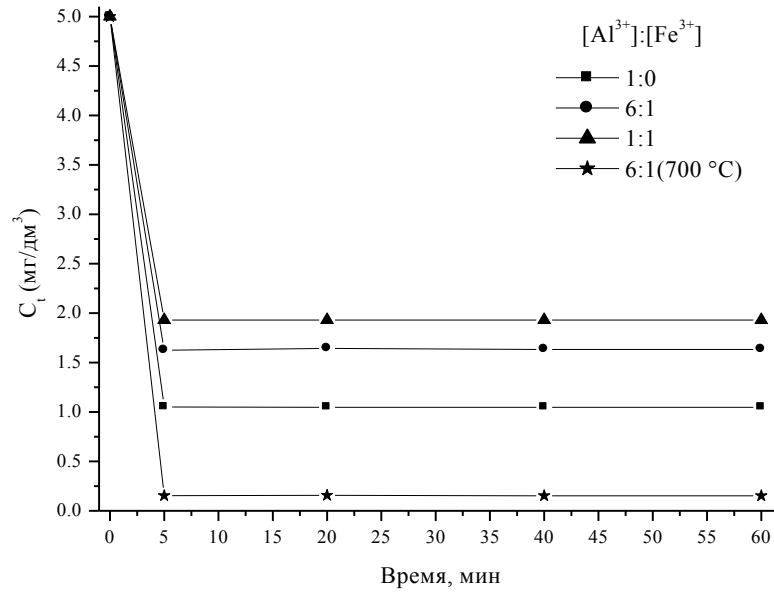


Рисунок 3.51 – Кинетика адсорбции Cr(VI) на образцах, полученных гидротермальной обработкой растворов солей с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$.

На рисунке 3.52 приведены изотермы сорбции образцов, полученных с использованием растворов солей с карбамидом и золь в гидротермальных условиях. В таблице 3.10 приведены параметры и корреляционные коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Исходя из значений корреляционных коэффициентов, очевидно, что модель Ленгмюра лучше описывает все полученные изотермы, чем модель Фрейндлиха.

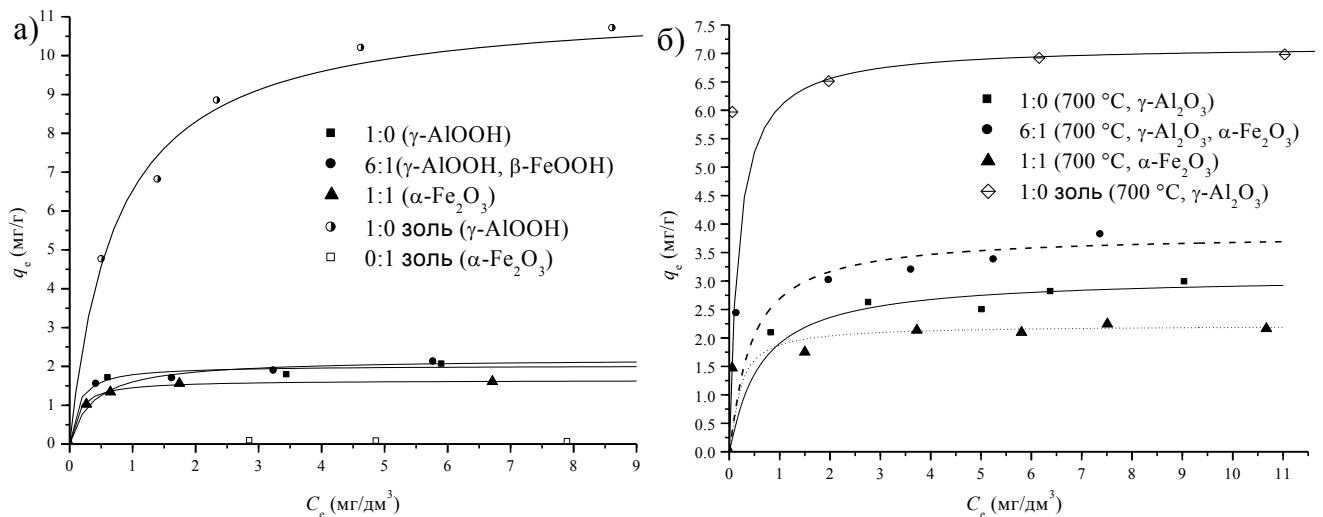


Рисунок 3.52 – Изотермы адсорбции Cr(VI) на необожженных (а) и обожженных при 700 °C образцах. Линии соответствуют модели Ленгмюра.

Видно, что ход изотерм адсорбции образцов, полученных из растворов солей, имеет схожий характер, что является результатом близости образцов по текстурным характеристикам (рис. 3.52а). Значения сорбционной емкости q_m данных продуктов также близки (табл. 3.12). В то же время, сорбционная емкость продукта, полученного с применением золь-гель подхода, оказалась выше по сравнению с образцами, полученными из растворов солей с карбамидом, что в первую очередь связано с более высокой удельной поверхностью продукта.

Таблица 3.12. Параметры и корреляционные коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Адсорбент [Al ³⁺]:[Fe ³⁺], р-р/золь	$S_{уд.},$ м ² /г	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		q_m (мг/г)	K_L (дм ³ /мг)	R ²	K_F (мг/г(дм ³ /мг) ^{1/n})	n	R ²
1:0, р-р	47	2.09	4.79	0.989	1.72	14.29	0.702
6:1, р-р	52	2.20	4.55	0.993	1.66	8.47	0.933
1:1, р-р	31	1.65	7.59	0.999	1.33	7.46	0.820
1:0, золь	206	11.36	1.35	0.987	6.12	3.33	0.943
1:0, р-р (700 °С)	165	3.09	1.62	0.988	2.14	7.25	0.873
6:1, р-р (700 °С)	113	3.83	2.37	0.985	2.89	9.61	0.931
1:1, р-р (700 °С)	68	2.22	5.42	0.997	1.83	12.34	0.920
1:0, золь (700 °С)	190	7.14	5.60	0.997	6.49	31.25	0.963

В целом, при использовании необожженных продуктов сорбционная емкость хорошо коррелирует с удельной поверхностью. Для обожженных при 700 °С продуктов наблюдается увеличение удельной поверхности (кроме образца, полученного из золя Al(OH)₃) и, как следствие, повышение сорбционной емкости. Наибольшим значением q_m также обладает продукт золь-гель-гидротермального синтеза. Среди порошков, полученных из растворов солей, наибольшей сорбционной емкостью обладает композиционный продукт с соотношением [Al³⁺]:[Fe³⁺] = 6:1, при этом его удельная поверхность ниже, чем для чистого γ -Al₂O₃. Это связано с высокой дисперсностью α -Fe₂O₃ по сравнению другими образцами серии (рис. 3.17а). Кроме того, наблюдается высокое сродство адсорбата к адсорбенту для обожженных образцов, так как при низких равновесных концентрациях происходит пересечение изотерм с осью ординат.

Стоит отметить, что значение предельной адсорбции q_m , определенной с использованием уравнения Ленгмюра для полученного нами бемита γ -AlOOH, превосходит значение адсорбции для γ -AlOOH, синтезированного золь-гель методом в работе [208] ($q_m = 0.28$ мг/г, $S_{БЭТ} = 224$ м²/г, общий объем пор 0.1527 см³/г). Это связано с большим количеством микропор в золь-гель бемите, недоступных для хромат-ионов. Кроме того, γ -Al₂O₃, полученный в результате обжига образца с [Al³⁺]:[Fe³⁺] = 1:0, также проявляет повышенную сорбционную емкость, например, по

сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Sigma–Aldrich ($q_m = 0.645$ мг/г, $S_{\text{БЭТ}} = 156$ м²/г) при нейтральных pH [209].

Исследование сорбционной емкости продуктов золь-гель синтеза различной морфологии (полученных при 700 °С) показало, что в одинаковых условиях наибольшую сорбционную емкость проявляют мезопористые пленки, чуть меньшую – порошки, а волокнистые оксиды показали наименьшую сорбционную способность (табл. 3.13). Повышенная сорбционная емкость пленок обусловлена высокими значениями их удельной поверхности и пористости. Пониженная сорбционная емкость волокнистых материалов может быть объяснена низкой доступностью для адсорбтива активных центров внутри волокна. Порошкообразные материалы также проявляют невысокую сорбционную активность вследствие их высокой агломерированности. В случае порошков и пленок наибольшей сорбционной емкостью обладает продукт с наибольшей удельной поверхностью.

Таблица 3.13. Удельная поверхность и сорбционная емкость продуктов золь-гель синтеза различной морфологии.

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	порошок		ВОЛОКНО		пленка	
	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г
2	150±3	2.75	212±4	1.97	246±5	5.75
10	166±3	3.55	131±3	2.20	243±5	4.98
20	67.3±1.3	2.78	137±3	2.23	208±4	4.95

3.5.2 Каталитические свойства материалов

Сравнение каталитической активности материалов, полученных золь-гель методом, проводили в отношении реакции разложения пероксида водорода, в которой каталитически активным соединением является оксид железа. Поэтому исследование проводили при постоянном соотношении оксида железа к пероксиду. Методика исследования описана в п. 2.3.8. Реакция разложения пероксида водорода в присутствии оксидов переходных металлов имеет важное технологическое и экологическое значение, поскольку является составной частью процесса окислительной деструкции лигноцеллюлозной биомассы древесных опилок, торфа, технического лигнина, соломы, а также используется для очистки воды от фенола и этиленгликоля [210]. Обычно в реакциях окисления и разложения органических загрязнителей в водной среде в качестве катализаторов применяют кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3), однако в процессе гомогенного катализа происходит образование устойчивых гидроксокомплексов металлов, что приводит к потере катализатора и образованию коррозионных отходов [211]. В настоящее время актуальной задачей является разработка эффективных гетерогенных катализаторов, сохраняющих свою эффективность в течение длительного времени.

На рис. 3.53а приведены типичные кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии оксидных пленок с различной массовой долей оксида железа (III). Исследования показали, что все материалы (порошки, волокна и пленки), содержащие оксид железа, проявляют каталитическую активность, в то время как алюмооксидные материалы без оксида железа не приводили к разложению пероксида водорода. Кинетические данные для всех материалов укладываются на прямую в координатах $\ln(C/C_0) - t$ (рис. 3.53б-г), что является признаком протекания реакции первого порядка. Данное наблюдение согласуется с литературными данными по исследованию каталитического разложения H_2O_2 в присутствии оксида железа [212, 213].

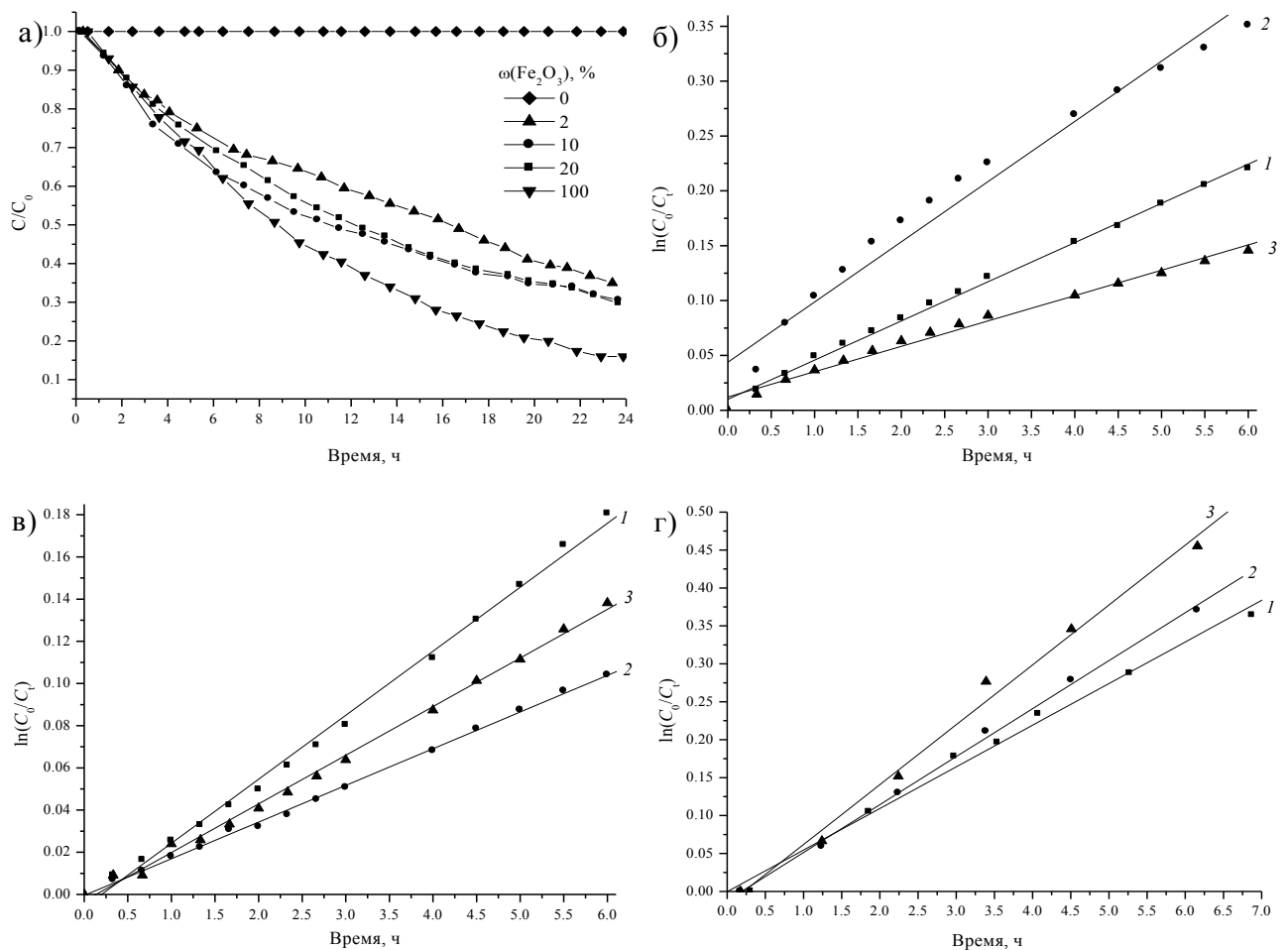


Рисунок 3.53 – Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии пленок $Al_2O_3-Fe_2O_3$ (а) и зависимости $\ln(C/C_0)$ от времени для алюмооксидных порошков (б), волокон (в) и пленок (г), содержащих 2 (1), 10 (2) и 20 % (3) Fe_2O_3 .

В табл. 3.14 приведены каталитические характеристики (константа скорости реакции разложения k и период полупревращения $\tau_{1/2} = \ln 2/k$) алюмооксидных материалов различной формы, содержащих оксид железа. Можно заметить, что в целом наибольшими значениями k (и

наименьшими $\tau_{1/2}$) обладают материалы в форме пленок, затем порошки и волокна. Наибольшая активность материалов в форме пленок в реакции разложения H_2O_2 достигается за счет наименьшего размера частиц оксида железа в материале, а наименьшая активность волокон – за счет малой доступности частиц катализатора внутри волокон. В целом, для порошкообразных и волокнистых материалов изменение каталитической активности согласуется с изменением удельной поверхности: в волокнах максимальная каталитическая активность наблюдается для 2 % содержания оксида железа, а в порошках – для продукта с 10 % содержанием Fe_2O_3 . Иная ситуация наблюдается для пленок – с увеличением содержания оксида железа каталитическая активность увеличивается, но удельная поверхность снижается. Данное явление может быть связано не только с более высокой доступностью частиц катализатора при увеличении его содержания в пленке, но и с влиянием степени кристалличности Fe_2O_3 на каталитическую активность. В работе [213] было показано, что зависимость каталитической активности оксида железа от степени кристалличности носит немонотонный характер: при увеличении степени кристалличности (например, путем увеличения времени обжига) сначала происходит рост каталитической активности, затем падение, в то время как удельная поверхность постоянно снижается.

Таблица 3.14. Удельная поверхность и каталитические характеристики продуктов золь-гель синтеза различной морфологии.

$\omega(Fe_2O_3), \%$	порошок			волокно			пленка		
	$S_{уд.}, м^2/г$	$k, ч^{-1}$	$\tau_{1/2}, ч$	$S_{уд.}, м^2/г$	$k, ч^{-1}$	$\tau_{1/2}, ч$	$S_{уд.}, м^2/г$	$k, ч^{-1}$	$\tau_{1/2}, ч$
2	150±3	0.035	19.8	212±4	0.029	23.9	246±5	0.044	12.8
10	166±3	0.050	13.9	131±3	0.017	40.8	243±5	0.055	11.6
20	67.3±1.3	0.022	31.5	137±3	0.023	30.1	208±4	0.057	9.2

Таким образом, материалы в форме пленок проявляют повышенную адсорбционную и каталитическую активность по сравнению с порошкообразными и волокнистыми материалами. Это позволяет рекомендовать их для использования в качестве каталитически-активных слоев керамических мембран, позволяющих совместить процесс механической фильтрации с каталитической и сорбционной очисткой потока от загрязнений. Несомненным преимуществом пленочных сорбентов и катализаторов является также легкость их извлечения из реакционной среды.

Заключение

1) Разработаны методики синтеза порошкообразных, волокнистых и пленочных композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) комбинацией золь-гель, темплатного и гидротермального методов.

2) Проведено изучение физико-химических, каталитических и сорбционных свойств алюмооксидных порошков, содержащих от 2 до 20 % Fe_2O_3 , полученных золь-гель методом с последующим обжигом при 700 °С. Отмечено первоначальное увеличение удельной поверхности с увеличением содержания оксида железа до 10 %; с дальнейшим увеличением Fe_2O_3 происходит ее уменьшение. Порошок состава 90 % Al_2O_3 – 10 % Fe_2O_3 , имеющий наибольшую удельную поверхность, проявляет более высокие каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода и сорбционную емкость по отношению к соединениям Cr(VI).

3) Исследованы особенности фазообразования, морфология, физико-химические, термические и сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза. Показано, что при использовании растворов хлоридов алюминия и железа в присутствии карбамида наибольшая сорбционная емкость продукта достигается при гидротермальной обработке раствора с $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]=6:1$. Впервые показано, что использование в качестве прекурсоров золь гидроксидов с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]>1$ приводит к формированию высокодисперсных порошков с высокими текстурными и сорбционными характеристиками. Установлено смещение термических эффектов дегидратации бемита и кристаллизации корунда в область низких температур до 30 °С при использовании высокодисперсных образцов, полученных золь-гель-гидротермальным методом.

4) Исследовано взаимное влияние компонентов в композициях на состав и свойства материалов. Показано, что в гидротермальных условиях в присутствии ионов Al^{3+} происходит образование помимо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ промежуточных оксигидроксидов железа.

5) Золь-гель методом с использованием волокнистой целлюлозы в качестве темплата получены волокна оксидов алюминия, железа и композиционные волокна на их основе. Показано, что при обжиге до 1200 °С волокнистая структура сохраняется. Установлено, что при использовании золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с сильноокислой дисперсионной средой происходит образование трубок, в то время как использование золь со слабоокислой или нейтральной средой приводит к формированию волокон. Впервые предложен возможный механизм формирования волокон и трубок.

6) Золь-гель способом с использованием водорастворимого полимера (ПВС) получены наноструктурированные пленки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ толщиной 7–9 мкм. Показано, что использование ПВС при получении пленок приводит не только к образованию мезопор с

узким и мономодальным распределением по размеру, но и способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию. Установлено, что изменение массовой доли частиц оксида железа (III) в исходной композиции позволяет регулировать текстурные характеристики, каталитическую активность и оптические свойства оксидных пленок.

7) Установлено, что наибольшую каталитическую и сорбционную активность проявляют материалы в форме пленок, что позволяет их рекомендовать для использования в качестве структурных элементов керамических мембран, совмещающих процессы механической фильтрации и очистки потока от загрязняющих веществ.

Список сокращений и условных обозначений

ОКР – область когерентного рассеяния

ЭКП – электрокинетический потенциал, ζ -потенциал

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СТА – синхронный термический анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ПВС – поливиниловый спирт

ХЦ – хлопковая целлюлоза

ТГ – термогравиметрия

Список цитированной литературы

1. Витязь, П. А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / Витязь П. А. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 184 с.
2. Peintinger, M. F. Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides / M. F. Peintinger, M. J. Kratz, T. Bredow // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – N.2. – P. 13143-13158.
3. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p.
4. Egorova, S. R. Development of Technology for the Production of Microspherical Alumina Support for the Alkane Dehydrogenation Catalyst: III. The Effect of the Phase Composition of Microspherical Supports on Their Thermal Stability / S. R. Egorova, G. E. Bekmukhamedov, A. A. Lamberov, R. R. Gilmullin, Kh. Kh. Gilmanov // *Catalysis in Industry*. – 2011. – Vol. 3. – N. 1. – P. 87-95.
5. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
6. Липпенс, Б. К. Активная окись алюминия. В е.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Б. К. Липпенс, Й. Й. Стегерда. – М.: Мир, 1973. – с. 190-232.
7. Cardarelli, F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference / F. Cardarelli. – London: Springer-Verlag Limited, 2008. – 1340 p.
8. Петрова, Е. В. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, М. А. Цыганова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2008. – № 5. – С. 301-310.
9. Smrcok, L. Gamma-alumina: a single-crystal X-ray diffraction study / L. Smrcok, V. Langer, J. Krestan // *Acta Cryst.* – 2006. – V.62. – P. 83-84.
10. Shirai, T. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders / T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi // *Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology*. – 2009. – V. 9. – p. 23-31.
11. Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka: In Tech, 2014. – 350 p.
12. Selwyn, L. S. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite / L. S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos // *Studies in Conservation*. – 1999. – N. 44. – P. 217-232.
13. Zucchi, F. Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts / F. Zucchi, G. Morigi, V. Bertolasi // *Corrosion and Metal Artifacts*. – 1977. – V. 479. – P. 103-105.

14. Bolotina, N. B. Single-crystal structures of high-pressure phases FeOOH, FeOOD, and GaOOH / N. B. Bolotina, V. N. Molchanov, T. I. Dyuzheva, L. M. Lityagina, N. A. Bendeliani // *Kristallografiya*. – 2008. – V. 53. – N. 6. – P. 1017-1022.
15. Водяницкий, Ю. Н. Соединения железа и их роль в охране почв / Ю. Н. Водяницкий. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010. – 156 с.
16. Дриц, В. А. Ферригидрит и его фазовые превращения при нагревании в окислительной и восстановительной обстановках / В. А. Дриц, А. И. Горшков, Б. А. Сахаров, А. Л. Салынь, А. Мансо, А. В. Сивцов // *Литология и полезные ископаемые*. – 1995. – № 1. – С. 76-84.
17. Chirita, M. Fe₂O₃ Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Application / M. Chirita, I. Grozescu // *Chem. Bull.* – 2009. – V. 54. – N. 68. – P. 1-8.
18. Danno, T. Crystal Structure of β-Fe₂O₃ and Topotactic Phase Transformation to α-Fe₂O₃ / T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, J. Takada // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V.13. – N. 2. – P. 770-774.
19. Gich, M. High and low-temperature crystal and magnetic structures of ε-Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties / M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogues // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 3889-3897.
20. Muan, A. Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide-Al₂O₃ in Air and at 1 Atm. O₂ Pressure / A. Muan, C. L. Gee // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1956. – V. 39. – N. 6. – P. 207-214.
21. Muan, A. On the stability of the phase Fe₂O₃·Al₂O₃ / A. Muan // *Am. J. Sci.* – 1958. – V. 256. – P. 413-422.
22. Muan, A. Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide-Al₂O₃-Cr₂O₃ / A. Muan, S. Somiya // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. – V. 42. – P. 603-613.
23. Bhushan, B. Low temperature route to the multiferroic FeAlO₃: XRD and Mössbauer characterizations / B. Bhushan, S. Mukherjee, A. Basumallick S. K. Bandopadhyay, D. Das // *Hyperfine Interact.* – 2008. – V. 187. – P. 101-107.
24. Saha, R. Phase transitions of AlFeO₃ and GaFeO₃ from the chiral orthorhombic (Pna2(1)) structure to the rhombohedral (R3c) structure / R. Saha, A. Shireen, S.N. Shirodkar, M. S. Singh, U. V. Waghmare, A. Sundaresan, C. N. R. Rao // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 9527-9532.
25. Polli, A. D. Crystallization behavior and microstructure evolution of (Al, Fe)₂O₃ synthesized from liquid precursors / A. D. Polli, F. E. Lange, C. G. Levi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 1745-1755.

26. Feenstra, A. An Experimental Study of Fe–Al Solubility in the System Corundum–Hematite up to 40 kbar and 1300 °C / A. Feenstra, S. Samann, B. Wunder // *J. Petrology*. – 2005. – V. 46. – N. 9. – P. 1881-1892.
27. Dreval, L. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the Al₂O₃-Fe₂O₃-FeO system / L. Dreval, T. Zienert, O. Fabrichnaya // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 657. – P. 192-214.
28. Gulshan, F. Preparation of Alumina-Iron Oxide Compounds by Coprecipitation Method and Its Characterization / F. Gulshan, K. Okada // *American Journal of Materials Science and Engineering*. – 2013. – V. 1. – N. 1. – P. 6-11.
29. Bye, G. C. Influence of Cr and Fe on Formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃ / G. C. Bye, G. T. Simpkin // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1974. – V. 57. – N. 8. – P. 367-371.
30. Starov, V.M. Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects / V.M. Starov. – London, New York: CRC Press Taylor@Francis Group, 2010. – 1187 p.
31. Sakka, S., Handbook of Sol-Gel Science and Technology / S. Sakka. – New York: Kluwer Academic Publisher, 2005. – 1986 p.
32. Bi, S. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al₁₃ model / S. Bi, C. Wang, Q. Cao, C. Zhang // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – P. 441-455.
33. Бутман, М. Ф. Синтез Al₂O₃-пилларированного монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия / М. Ф. Бутман, Н. Л. Овчинников, В. В. Арбузников, А. В. Агафонов, Б. Нуралыев // *Письма о материалах*. – 2013. – Т. 3. – С. 284-287.
34. Новаков, И.А. Наноразмерные алюмоксановые частицы – прекурсоры органо-неорганических гибридных полимерных композиций / И.А. Новаков, Ф.С. Радченко // *Известия ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов"*. – 2013. – № 4. – С. 5-20.
35. Brosset, C. Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminum ion, Al³⁺ / C. Brosset, G. Biedermann, L.G. Silen // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – V. 8. – P. 1917-1926.
36. Johansson, G. On the crystal structure of some basic aluminium salts / G. Johansson // *Acta Chem. Scand.* – 1960. – V. 14. – P. 771-773.
37. Zhu, M., Precipitation Pathways for Ferrihydrite Formation in Acidic Solutions / M. Zhu, C. Frandsen, A. F. Wallace, B. Legg, S. Khalid, H. Zhang, S. Mørup, J. F. Banfield, G. A. Waychunas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 172. – P. 247-264.
38. Flynn, C. M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts / C. M. Flynn // *Chem. Rev.* – 1984. – V. 84. – N. 1. – P. 31-41.

39. Brinker, C. J. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. - Boston: Academic Press, 1990. - 908 p.
40. Bottero J. Y. Structure and Mechanisms of Formation of FeOOH(Cl) Polymers / J. Y. Bottero, A. Manceau, F. Villieras, D. Tchoubar // *Langmuir*. - 1994. - V. 10. - P. 316-319.
41. Перевощикова, Н. Б. К вопросу о гидролизе железа (III) в водных растворах / Н. Б. Перевощикова, В. И. Корнев // *Вестник Удмурт. ун-та*. - 2005. - № 9. - С. 189-198.
42. Пыхтеев, О. Ю. Гидролиз аквакомплексов железа (III) / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // *Ж. прикладной химии*. - 1999. - Т. 72. - № 1. - С. 11-21.
43. Тарабан, Е. А. Соосажденные гидроксиды Fe(III)-Al(III): закономерности формирования и кристаллизации при старении / Е. А. Тарабан, О. П. Криворучко, Л. М. Плясова, И. П. Оленькова, Р. А. Буянов // *Известия Сибирского отделения наук СССР. Серия химических наук*. - 1990. - № 1. - С. 10-15.
44. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко. - М.: Химия, 1989. - 288 с.
45. Шабанова, Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 328 с.
46. Petosa, A. R. Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions / A. R. Petosa, D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, N. Tufenkji // *Environ. Sci. Technol.* - 2010. - V. 44. - P. 6532-6549.
47. Elimelech, M. Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. - Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. - 496 p.
48. Абиев, Р. Ш. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев и др. - СПб.: Профессионал, 2004. - 838 с.
49. Khamova, T. V. Investigation of the Structuring in the Sol-Gel Systems Based on Tetraethoxysilane / T. V. Khamova, O. A. Shilova, E. V. Golikova // *Glass Physics and Chemistry*. - 2006. - V. 32. - N. 4. - P. 448-459.
50. Oshima, H. J. Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau Formulas for the Interaction on Dissimilar Double Layers / H. J. Oshima, T. W. Healy, L. R. White // *Thin Solid Films*. - 1982. - V. 89. - N. 2. - P. 484-493.
51. Дерягин, Б. В. Молекулярное притяжение конденсированных тел / Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лившиц // *Успехи физических наук*. - 1958. - Т. 64. - № 3. - С. 493-528.
52. Голикова, Е. В. Агрегативная устойчивость золя кристаллического кварца в водных растворах KCl / Е. В. Голикова, Ю. М. Чернобережский, В. С. Григорьев // *Физика и химия стекла*. - 2006. - Т. 32. - № 6. - С. 887-901.

53. Berti, D. *Colloidal Foundations of Nanoscience* / D. Berti, G. Palazzo. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – 288 p.
54. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
55. Ц. Гочжун, И. Ван *Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение* / Пер. с англ. 2-го издания А. И. Ефимова, С. И. Каргов. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.
56. Богуславский, Л. И. Методы получения наночастиц и их размерночувствительные физические параметры / Л. И. Богуславский // *Вестник МИТХТ*. – 2010. – Т. 5. – № 5. – С. 3-12.
57. Максимов, А. И. *Основы золь-гель технологии нанокompозитов* / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – Санкт-Петербург: ЛЭТИ, 2007. – 273 с.
58. Wang, B. Characterization and evaluation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis / B. Wang, R. Yanc, D. H. Lee, Y. Zheng, H. Zhao, C. Zheng // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2011. – V. 91. – P. 105-113.
59. Mei, D. On a Highly Reactive $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oxygen Carrier for in Situ Gasification Chemical Looping Combustion / D. Mei, A. Abad, H. Zhao, J. Adánez, C. Zheng // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – N. 11. – P. 7043-7052.
60. He, F. Application of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Particles as Oxygen Carrier of Chemical Looping Combustion / F. He, H. Wang, Y. Dai // *J. Nat. Gas Chem.* – 2007. – V. 16. – P. 155-161.
61. Baca, L. Study of crystallisation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gels by Mossbauer spectroscopy / L. Baca, J. Lipka, I. Toth, L. Pach // *Ceramics-Silikaty*. – 2001. – V. 45. – N. 1. – P. 9-14.
62. Kakos, J. Photoluminescence Spectra and Crystallization of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from $\text{AlOOH-Fe}(\text{NO}_3)_3$ Gels / J. Kakos, L. Baca, P. Veis, L. Pach // *J. Sol-gel Sci. Techn.* – 2001. – V. 21. – P. 167-172.
63. Maldonado, C. S. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: The synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene / C. S. Maldonado, J. R. De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, F. F. Castellón Barraza, J. S. Valente // *Materials*. – 2014. – V. 7. – P. 2062-2086.
64. Li, F. B. Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation / F. B. Li, X. Z. Li, C. S. Liu, T. X. Liu // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 149. – P. 199-207.
65. Dong, Y. One pot synthesis of porous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites and their application in water treatment / Y. Dong, X. Tian // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2010. – V. 356. – P. 1404-1407.
66. Brunner, G. *Hydrothermal and Supercritical Water Processes* / G. Brunner. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – 666 p.
67. Byrappa, K. *Handbook of hydrothermal technology* / K. Byrappa, M. Yoshimura. – 2nd ed. – Oxford, Waltham: Elsevier, 2013. – 779 p.

68. Tang, Z. Synthesis of flower-like Boehmite (γ -AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route / Z. Tang, J. Liang, X. Li, J. Li, H. Guo, Y. Liu, C. Liu // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 202. – P. 305-314.
69. Chen, X. Y. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies / X. Y. Chen, H. S. Huh, S. W. Lee // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 1-5.
70. Wu, X. Morphology-controlled hydrothermal synthesis of boehmite via an anions competition method / X. Wu, B. Zhang, Z. Hu // *Powder Technology.* – 2013. – V. 239. – P. 272-276.
71. Zhang, X. Controllable synthesis, formation mechanism and magnetic properties of hierarchical α -Fe₂O₃ with various morphologies / X. Zhang, Y. Chen, H. Liu, Y. Wei, W. Wei // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 555. – P. 74-81.
72. Ma, X. H. Facile synthesis of flower-like and yarn-like α -Fe₂O₃ spherical clusters as anode materials for lithium-ion batteries / X. H. Ma, X. Y. Feng, C. Song, B. K. Zou, C. X. Ding, Y. Yu, C. H. Chen // *Electrochimica Acta.* – 2013. – V. 93. – P. 131-136.
73. Chubar, N. I. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers / N. I. Chubar, V. A. Kanibolotskiy, V. V. Strelko, G. G. Gallios, V. F. Samanidou, T. O. Shaposhnikova, V. G. Milgrandt, I. Z. Zhuravlev // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2005. – V. 255. – P. 55-63.
74. Mahapatra, A. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites / A. Mahapatra, B. G. Mishra, G. Hota // *Ceramics International.* – 2013. – V. 39. – P. 5443-5451.
75. Zhao, Y. Synthesis, characterization and thermal analysis of Fe-doped boehmite nanofibres and nanosheets / Y. Zhao, J. Yang, R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – P. 3662-3673.
76. Liu, P. Characterization of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of m-Cresol / P. Liu, S. He, H. Wei, J. Wang, C. Sun // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – P. 130-136.
77. Mimura, N. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in the presence of carbon dioxide / N. Mimura, M. Saito // *Catalysis Letters.* – 2009. – V. 58. – P. 59-62.
78. Mosallanejad, S. Decomposition of 2-Chlorophenol on surfaces of neat alumina and alumina supported iron (III) oxide catalysts / S. Mosallanejad, B. Z. Dlugogorski, M. Altarawneh, E.M. Kennedy, M. Yokota, T. Nakano, M. Stockenhuber // *Organohalogen Compounds.* – 2014. – V. 76. – P. 396-399.
79. Park, H. Iron Oxide Nanoparticle-Impregnated Alumina for Catalytic Ozonation of para-Chlorobenzoic Acid in Aqueous / H. Park, J. Kim, H. Jung, J. Seo, H. Choi // *Solution Water Air Soil Pollut.* – 2014. – V. 225. – N. 6. – P. 1-9.

80. Zhang, X. Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in slurry reactor / X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – V. 91. – P. 379-382.
81. El-Latif, M. M. A. Alumina/Iron Oxide Nano Composite for Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions / M. M. A. El-Latif, A. M. Ibrahim, M. S. Showman, R. R. A. Hamide // *International Journal of Nonferrous Metallurgy*. – 2013. – V. 2. – P. 47-62.
82. Zhang, Y. Reduction Kinetics of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ by Ultralow Concentration Methane under Conditions Pertinent to Chemical Looping Combustion / Y. Zhang, E. Doroodchi, B. Moghtaderi // *Energy Fuels*. – 2015. – V. 29. – P. 337-345.
83. Park, J. Y. Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer–Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide / J. Y. Park, Y. J. Lee, P. K. Khanna, K. W. Jun, J. W. Bae, Y. H. Kim // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 323. – P. 84-90.
84. Miki, T. Catalytic oxidation of toluene over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst / T. Miki, Y. Tai // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 695. – P. 101-104.
85. di Luca, C. Improved $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as Heterogeneous Fenton Catalysts for the Oxidation of Phenol Solutions in a Continuous Reactor / C. di Luca, P. Massa, R. Fenoglio, F. M. Cabello // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2014. – V. 89. – P. 1121-1128.
86. Liu, Y. Effect of CeO_2 doping on catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes / Y. Liu, D. Sun // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 143. – P. 448-454.
87. Li, Z. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension / Z. Li, J. Sheng, Y. Wang, Y. Xu // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – V. 254–255. – P. 18-25.
88. Shukrullah, S. High Production Of Carbon Nanotube Bundles With $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst / S. Shukrullah, N. M. Mohamed, M. S. Shaharun // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – V. 695. – P. 122-126.
89. Pellegrino, L. Process Optimization and Kinetic Study of Multiwalled Carbon Nanotube Synthesis / L. Pellegrino, M. Daghetta, M. Calloni, T. Dellavedova, C. Mazzocchia, A. Citterio // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 709-714.
90. Alexiadis, V. I. Influence of structural and preparation parameters of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes / V. I. Alexiadis, X. E. Verykios // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 117. – P. 528-535.
91. Maruyama, M. Vapor-grown carbon nanofibers synthesized from a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite catalyst / M. Maruyama, T. Fukasawa, S. Suenaga, Y. Goto // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 463-468.

92. Ladavosa, A. K. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mixed Oxidic System, I. Preparation and Characterization / A. K. Ladavosa, T. V. Bakas // *React.Kinet.Catal.Lett.* – 2001. – V. 73. – N. 2. – P. 223-228.
93. Ladavosa, A. K. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mixed Oxidic System, II. Catalytic Decomposition of N_2O / A. K. Ladavosa, T. V. Bakas // *React.Kinet.Catal.Lett.* – 2001. – V. 73. – N. 2. – P. 229-235.
94. Gulshan, F. Preparation of alumina–iron oxide compounds by gel evaporation method and its simultaneous uptake properties for Ni^{2+} , NH_4^+ and H_2PO_4^- / F. Gulshan, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada // *J. Hazard. Mat.* – 2009. – V. 169. – P. 697-702.
95. Saruhan, B. Oxide-Based Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites / B. Saruhan. – New York: Springer US, 2003. – 199 p.
96. Афанасов, И. М. Высокотемпературные керамические волокна / И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк. – М.: МГУ, 2010. – 51 с.
97. Chawla, K. K. Fibrous materials / K. K. Chawla. – New York: Cambridge University Press, 1998. – 293 p.
98. F. T. Wallenberger, Advanced inorganic fibers: Processes, structures, properties, applications / F. T. Wallenberger. – 2nd ed. – Boston: Kluwer, 2000. – 129 p.
99. Балинова, Ю. А. Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов / Ю.А. Балинова, Т. А. Кириенко // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2012. – № 4. – С. 24-29.
100. Li, X. Fabrication of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ core–shell nanofibers and their Cr(VI) adsorptive properties / X. Li, R. Zhao, B. Sun, X. Lu, C. Zhang, Z. Wang, C. Wang // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 42376-42382.
101. Cheng, Y. Formation mechanism of Fe_2O_3 hollow fibers by direct annealing of the electrospun composite fibers and their magnetic, electrochemical properties / Y. Cheng, B. Zou, C. Wang, Y. Liu, X. Fan, L. Zhu, Y. Wang, H. Ma, X. Cao // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – P. 2863-2870.
102. Mou, F. Oriented Contraction: A Facile Nonequilibrium Heat-Treatment Approach for Fabrication of Maghemite Fiber-in-Tube and Tube-in-Tube Nanostructures / F. Mou, J. Guan, W. Shi, Z. Sun, S. Wang // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – N. 19. – P. 15580-15585.
103. Sundaramurthy, J. Superior photocatalytic behaviour of novel 1D nanobraid and nanoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ structures / J. Sundaramurthy, P. S. Kumar, M. Kalaivani, V. Thavasi, S. G. Mhaisalkar and S. Ramakrishna // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – P. 8201-8208.
104. Mahapatra, A. Electrospun $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution / A. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota // *J. Hazard. Mat.* – 2013. – V. 258–259. – P. 116-123.

105. Liu, Y. Fast degradation of methylene blue with electrospun hierarchical α -Fe₂O₃ nanostructured fibers / Y. Liu, H. Yu, S. Zhan, Y. Li, Z. Lv, X. Yang, Y. Yu // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V. 58. – P. 716-723.
106. Mahapatra, A. Synthesis of ultra-fine α -Al₂O₃ fibers via electrospinning method / A. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota // *Ceramics International.* – 2011. – V. 37. – P. 2329-2333.
107. Kang, W. A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology / W. Kang, B. Cheng, Q. Li, X. Zhuang, Y. Ren // *Textile Res. J.* – 2011. – V. 81. – P. 148-155.
108. Watson, J. H. L. The Fine Structure and Properties of Fibrous Alumina / J. H. L. Watson, A. Vallejo-Freire, P. de Souza Santos, J. Parsons // *Colloid and polymer science.* – 1957. – V. 154. – N. 1. – P. 4-15.
109. Ram, S. Synthesis and Thermogravimetric Analysis of Amorphous Boehmite Fibres / S. Ram, T. B. Singh, L. C. Pathak // *Phys. Stat. Sol.* – 1998. – V. 165. – P. 151-164.
110. Дудкин, Б. Н. Получение нано и субмикроразмерных алюмооксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава / Б. Н. Дудкин, П. В. Кривошапкин // *Коллоидный журнал.* – 2008. – Т. 70. – № 1. – С. 26-31.
111. Kuiry, S. C. Solution-Based Chemical Synthesis of Boehmite Nanofibers and Alumina Nanorods / S. C. Kuiry, E. Megen, S. D. Patil, S.A. Deshpande, S. Seal // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 3868-3872.
112. Liu, Q. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol / Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2008. – V. 111. – P. 323-333.
113. He, X. Thermal Behavior of Alumina Microfibers Precursor Prepared by Surfactant Assisted Microwave Hydrothermal / X. He, G. Li, H. Liu, J. Li, Z. Zhu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95. – N. 11. – P. 3638-3642.
114. Li, Y. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process / Y. Li, J. Liu, Z. Jia // *Mat. Lett.* 2006. – V. 60. – P. 3586-3590.
115. Shen, S. C. Solid-Based Hydrothermal Synthesis and Characterization of Alumina Nanofibers with Controllable Aspect Ratios / S. C. Shen, W. K. Ng, Z. Y. Zhong, Y. C. Dong, L. Chia, R. B. H. Tan // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – N. 6. – P. 1311-1316.
116. Teoh, G. L. Synthesis and characterization of sol-gel alumina nanofibers / G. L. Teoh, K. Y. Liew, W. A. K. Mahmood // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2007. – V. 44. – P. 177-186.
117. Veluri, P. S. Enhanced high rate performance of α -Fe₂O₃ nanotubes with alginate binder as a conversion anode / P. S. Veluri, S. Mitra // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – N. 35. – P. 15132-15138.
118. Ермоленко, И. Н. Волокнистые высокотемпературные материалы / И. Н. Ермоленко, Т. М. Ульянова, П. А. Витязь, И. Л. Федорова. – Минск: Наука и техника, 1991. – 255 с.

119. Fan, T. X. Biomorphing mineralization: from biology to materials / T. X. Fan, S. K. Chow, D. Zhang // *Prog. Mater. Sci.* – 2009. – V. 54. – N. 5. – P. 542-659.
120. Wang, T. Study of biomorphing alumina fibers derived from natural silk template and their heat-insulating properties / T. Wang, L. Chang, S. Kong, S. Yang // *Monatsh. Chem.* – 2014. – V. 145. – N. 1. – P. 61-64.
121. Deng, D. Using Collagen Fiber as a Template to Synthesize Hierarchical Mesoporous Alumina Fiber / D. Deng, R. Tang, X. Liao, B. Shi // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – N. 2. – P. 368-370.
122. Vityaz, P. A. Synthesis of alumina and zirconia fibers / P. A. Vityaz, I. L. Fyodorova, I. N. Yermolenko, T. M. Ulyanova // *Ceram. Int.* – 1983. – V. 9. – N. 2. – P. 46-48.
123. Мартаков, И. С. Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученного золь-гель методом / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Демин // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2014. – № 22. – С. 145-151.
124. Chang, C. Preparation and magnetic properties of Fe₂O₃ microtubules prepared by sol-gel template method / C. Chang, C. Zhang, W. Wang, Q. Li // *Rare Metals.* – 2010. – V. 29. – N. 5. – P. 501-504.
125. LI, Q. Preparation of Fe₂O₃ microtubules and the effect of a surfactant on their properties / Q. LI, C. Zhang // *J. Ceram. Process. Res.* – 2010. – V. 11. – N. 3. – P. 331-334.
126. Yuan, R. Template Synthesis of Hollow Metal Oxide Fibers with Hierarchical Architecture / R. Yuan, X. Fu, X. Wang, P. Liu, L. Wu, Y. Xu, X. Wang, Z. Wang // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 4700-4705.
127. Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок, Н. К. Толочко, В. М. Федосюк. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
128. Каграманов, Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2001. – № 5. – С. 2-13.
129. Dandapat, A. Synthesis of Thick Mesoporous γ -Alumina Films, Loading of Pt Nanoparticles, and Use of the Composite Film as a Reusable Catalyst / A. Dandapat, D. Jana, G. De // *ACS Appl. Mater. Interface.* – 2009. – V. 1. – N. 4. – P. 833-840.
130. Cao, D. A transparent Ti⁴⁺ doped hematite photoanode protectively grown by a facile hydrothermal method / D. Cao, W. Luo, M. Li, J. Feng, Z. Li, Z. Zou // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – P. 2386-2391.
131. Lottici, P. Fe₂O₃ films for $\chi(3)$ optics: Raman and XAS characterization / P. Lottici, C. Baratto, D. Bersani, G. Antonioli, A. Montenero, M. Guarneri // *Optical Materials.* 1998. – V. 9. – P. 368-372.

132. Bersani, D. Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol-Gel Syntheses / D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero // *J. Raman Spectrosc.* – 1999. – V. 30. – P. 355-360.
133. Uchiyama, H. Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃-SnO₂ Films Prepared by Sol-Gel Method / H. Uchiyama, M. Yukizawa, H. Kozuka // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 7050-7055.
134. Sedlar, M. The Preparation and Magnetic Properties of Sodium-Modified Iron Oxide Thin Films by a Sol-Gel Method / M. Sedlar // *Ceram. Int.* – 1994. – V. 20. – P. 73-78.
135. Armelao, L. XPS and UV-VIS Study of High-purity Fe₂O₃ Thin Films obtained using the Sol-Gel Technique / L. Armelao, R. Bertinello, L. Crociani, G. Depaoli, G. Granozzi, E. Tondello, M. Bettinelli // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 5. – N. 1. – P. 79-83.
136. Nilsen, O. Effect of magnetic field on the growth of α -Fe₂O₃ thin films by atomic layer deposition / O. Nilsen, M. Lie, S. Foss, H. Fjellvag, A. Kjekshus // *Applied Surface Science.* – 2004. – V. 227. – P. 40-47.
137. Miller, E. L. Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices / E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R. E. Rocheleau // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 466. – P. 307-313.
138. Lee, I. J. Morphological and structural characterization of epitaxial α -Fe₂O₃ (0001) deposited on Al₂O₃ (0001) by dc sputter deposition / I. J. Lee, J. Y. Kim, C. Yu, C. H. Chang, M. K. Joo, Y. P. Lee, T. B. Hur, H. K. Kim // *J. Vacuum Sci. Tech. A.* – 2005. – V. 23. – P. 1450-1455.
139. Esther, A. C. M. Optical and RF transparent protective alumina thin films / A. C. M. Esther, N. Sridhara, S. V. Sebastian, P. Bera, C. Anandan, S. T. Aruna, D. Rangappa, A. K. Sharma, A. Dey // *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics.* – 2015. – V. 26. – N. 12. – P. 9707-9716.
140. Ouyang, M. Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by excimer laser ablation of a metal-containing polymer / M. Ouyang, H. Hiraoka // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – N. 8. – P. 1099-1107.
141. Mathur, S. Phase-Selective Deposition and Microstructure Control in Iron Oxide Films Obtained by Single-Source CVD / S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H. B. Gao // *Chem. Vap. Deposition.* – 2002. – V. 8. – P. 277-283.
142. Desai, J. D. Nanocrystalline haematite thin films by chemical solution spray / J. D. Desai, H. M. Pathan, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – V. 20. – P. 705-709.
143. Kleiman-Shwarsstein, A. Electrodeposited Aluminum-Doped α -Fe₂O₃ Photoelectrodes: Experiment and Theory / A. Kleiman-Shwarsstein, M. N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, G. D. Stucky, Y. S. Hu, M. M. Al-Jassim, E. W. McFarland // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 510-517.

144. Lubbe, M. Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / M. Lubbe, A. M. Gigler, R. W. Stark, W. Moritz // *Surface Science*. – 2010. – V. 604. – P. 679-685.
145. Balouria, V. Nano-crystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S / V. Balouria, A. Kumara, S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal, S. K. Gupta // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – V. 181. – P. 471-478.
146. Krivoshapkina, E. F. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol-gel method / E. F. Krivoshapkina, A. P. Petrakov, P. V. Krivoshapkin, Y. V. Zubavichus, M. S. Melgunov // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* – 2013. – V. 68. – P. 488-494.
147. Авдеев, С. П. О влиянии электронно-лучевой обработки на поверхность диэлектрических пленок на основе Al₂O₃ / С. П. Авдеев, Е. В. Луговой, П. В. Сербя // *Известия Южного федерального университета*. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 94-98.
148. Reddy, I. N. Pulsed RF magnetron sputtered alumina thin films / I. N. Reddy, V. R. Reddy, N. Sridhara, V. S. Rao, M. Bhattacharya, P. Bandyopadhyay, S. Basavaraja, A. K. Mukhopadhyay, A. K. Sharma, A. Dey // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 9571-9582.
149. Houska, J. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques / J. Houska, J. Blazek, J. Rezek, S. Proksova // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 5405-5408.
150. Kunde, G. B. Sol-gel synthesis and characterization of defect-free alumina films and its application in the preparation of supported ultrafiltration membranes / G. B. Kunde, G. D. Yadav // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 77. – N. 1. – P. 266-277.
151. Петраков, А. П. Малоугловые синхротронные исследования керамических мембран / А. П. Петраков, Е. Ф. Кривошапкина, Я. В. Zubavichus, А. А. Велигжанин // *Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы»: сб. труд. – Сыктывкар, 2011. – С. 131-132.*
152. Kobayashi, Y. Preparation of a γ -Alumina Film Doped with Fine γ -Iron (III) Oxide Particles / Y. Kobayashi, D. Kawashima, A. Tomita // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – N. 8. – P. 1887-1892.
153. Baratto, C. Sol-Gel Preparation of α -Fe₂O₃ Thin Films: Structural Characterization by XAFS and Raman / C. Baratto, P. P. Lottici, D. Bersani, G. Antonioli, G. Gnappi, A. Montenero // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – V. 13. – N. 1-3. – P. 667-671.
154. Zhang, M. Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited α -Fe₂O₃ films under visible light illumination / M. Zhang, W. Pu, S. Pan, O. K. Okoth, C. Yang, J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 648. – P. 719-725.

155. Schrebler, R. S. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of α -Fe₂O₃ thin films / R. S. Schrebler, H. Altamirano, P. Grez, F. V. Herrera // *Thin solid films*. – 2010. – V. 518. – P. 6844-6852.
156. Mishra, M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review / M. Mishra, D. M. Chun // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 498. – P. 126-141.
157. Jirgensons, B. A short textbook of colloid chemistry / B. Jirgensons, M. E. Straumanis. – New York: Macmillan, 1962. – 516 p.
158. Lu, S. Interfacial Separation of Particles / S. Lu, R. J. Pugh, E. Forssberg // *Studies in Interface Science Series*. Elsevier: Amsterdam, 2005. – V. 20. – 694 p.
159. Baturenko, D. Yu. Effect of pH on the Aggregation Stability of Microcrystalline Cellulose Dispersions in Aqueous 0.1 M NaCl Solutions / D. Yu. Baturenko, Yu. M. Chernoberezhskii, A. V. Lorentsson, A. N. Zhukov // *Colloid Journal*. – 2003. – V. 65. – N. 6. – P. 666-671.
160. Голикова, Е. В. Исследование агрегативной устойчивости зольей SiO₂, FeOOH, ZrO₂, CeO₂, природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах SiO₂-FeOOH, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-CeO₂, CeO₂-ПА в растворах KCl / Е. В. Голикова, Н. М. Бурдина, Н. А. Высоковская // *Коллоидный журнал* – 2002. – Т. 64. – № 2. – С. 163-169.
161. Медведкова, Н. Г. Физико-химические основы золь-гель процесса получения селективных слоев ультрафильтрационных керамических мембран из гидрозоля диоксида циркония / Н. Г. Медведкова, В. В. Назаров // *Стекло и керамика*. – 1995. – № 11. – С. 19-21.
162. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>.
163. Крамаренко, В. Ф. Токсикологическая химия: учебное пособие / В. Ф. Крамаренко – Киев: Выща школа, 1989. – 447 с.
164. Голикова, Е. В. Ближняя и дальняя агрегация частиц в золе γ -Al₂O₃ II. Фотометрическое и ультрамикроскопическое исследование агрегативной устойчивости положительно заряженного золя γ -Al₂O₃ / Е. В. Голикова, Л. М. Молодкина, Л. Л. Загорская, Е. А. Гарибин // *Физика и химия стекла*. – 2010. – Т. 36. – № 5. – С. 761-774.
165. Труханов, А. В. Кристаллическая структура, магнитные свойства и спектры рамановского рассеяния света твердых растворов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ / А. В. Труханов, Н. Т. Данг, С. В. Труханов, С. Г. Джабаров, И. С. Казакевич, А. И. Маммадов, Р. З. Мехдиева, В. А. Турченко, Р. Е. Гусейнов // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – № 5. – с. 961-965.

166. Овидько, И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах / И. А. Овидько // *Materials Physics and Mechanics*. – 2009. – V. 8. – P. 174-199.
167. Egorova, S. R. Formation and Distribution of Phases during the Dehydration of Large Hydrargillite Floccules / S. R. Egorova, A. A. Lamberov // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51. – N. 4. – P. 331-339.
168. Mercury, J. M. R. On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermodiffraction / J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. de Aza // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – N. 12. – P. 3728-3733.
169. Goñi-Elizalde, S. Thermal behaviour in air of iron oxyhydroxides obtained from the method of homogeneous precipitation: Part II. Akaganeite sample / S. Goñi-Elizalde, M. E. García-Clavel // *Thermochimica Acta*. – 1988. – V. 129. – N. 2. – P. 325-334.
170. Ling, Y. The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires / Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2012. – V. 51. – N. 17. – P. 4074-4079.
171. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
172. Irani, R. R. Particle Size, Measurements, Interperation and Applications / R. R. Irani, C. F. Callis. – NY: John Wiley, 1963. – 165 p.
173. Тьен, Н. А. Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков La(Y)FeO_3 / Н. А. Тьен, И. Я. Миттова, Н. А. Румянцева // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2008. – № 2. – с. 48-52.
174. Zhu, W. Hydrothermal evolution, optical and electrochemical properties of hierarchical porous hematite nanoarchitectures / W. Zhu, X. Cui, X. Liu, L. Zhang, J. Q. Huang, X. Piao, Q. Zhang // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8. – P. 2-14.
175. Liang, H. Hydrothermal synthesis, self-assembly and electrochemical performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres for lithium ion batteries / H. Liang, W. Chen, Y. Yao, Z. Wang, Y. Yang // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 10283-10290.
176. Blake, R. L. Refinement of the hematite structure / R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger // *Am. Mineral.* – 1966. – V. 51. – P. 123-129.
177. Tsukada, T. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina / T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 9. – P. 549-553.
178. Inoue, M. Alkoxyalumoxanes / M. Inoue, M. Kimura, T. Inui // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 55-61.

179. Kruk, M. Gas adsorption characterization of ordered organo-inorganic nanocomposite materials / M. Kruk, M. Jaroniec // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 3169-3183.
180. Baker, B. R. Water Content of Pseudoboehmite: A New Model for its Structure / B. R. Baker, R. M. Pearson // *J. Catal.* – 1974. – V. 33. – P. 265-278.
181. Xu, B. Large-scale synthesis of hierarchical flowerlike boehmite architectures / B. Xu, J. Wang, H. Yu, H. Gao // *J. Environ. Sci.* – 2011. – V. 23. – P. S49-S52.
182. Pu, Z. Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes / Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 799-804.
183. Xia, Y. Synthesis of γ -AlOOH nanocrystals with different morphologies due to the effect of sulfate ions and the corresponding formation mechanism study / Y. Xia, L. Zhang, X. Jiao, D. Chen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 18290-18299.
184. Hou, H. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods / H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo, C. Tan // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – N. 6. – P. 741-745.
185. Wang, X. Ammonium mediated hydrothermal synthesis of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) particles / X. Wang // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – N. 9. – P. 2513-2517.
186. Щетанов Б. В., Ивахненко Ю. А., Каблов Е. Н., Щеглова Т. М. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия. Патент РФ № 2212388. Заявл. 19.11.2001. Опубл. 20.09.2003.
187. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 276 с.
188. Зыбина, О. А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дис. ... д-ра техн. Наук : 05.17.06 / Зыбина Ольга Александровна. – Санкт-Петербург: 2015. – 260 с.
189. Смолин, А. С. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / А. С. Смолин, Р. О. Шабиев, П. Яркола // *Химия растительного сырья.* – 2009. – № 1. – С. 177-184.
190. Мосур, П. М. Электроповерхностные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, нитрата, сульфата алюминия / П. М. Мосур, Ю. М. Чернобережский, А. В. Лоренсон // *Коллоидный журнал.* – 2008. – № 4. – С. 504-507.
191. Herrington, T. M. Adsorption of ions at the cellulose/aqueous electrolyte interface. Part 1. – Charge / pH isotherms / T. M. Herrington, B. R. Midmore // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1984. – V. 80. – N. 6. – P. 1525-1537.

192. Трифонов, С. А. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия / С. А. Трифонов, А. А. Малыгин, А. К. Дьякова, Ж.-М. Лопез-Квеста, Н. Синозеро // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII. – № 1. – с. 42-47.
193. Брык, М. Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. – М.: Химия, 1980. – 192 с.
194. Николаев, А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
195. Волхов, Ю. А. Алюминия гидроксид / Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 211.
196. Новак, А. В. Шероховатость пленок аморфного, поликристаллического кремния и поликристаллического кремния с полусферическими зернами / А. В. Новак, В. Р. Новак // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – № 19. – С. 32-40.
197. Faivre, D. Iron Oxides: From Nature to Applications / D. Faivre. – Weinheim: Wiley-VCH, 2016. – 632 p.
198. Pinakidou F., Katsikini M., Kavouras P., Komninou F., Karakostas Th., Paloura E.C. Structural role and coordination environment of Fe in Fe₂O₃–PbO–SiO₂–Na₂O composite glasses / F. Pinakidou, M. Katsikini, P. Kavouras, F. Komninou, Th. Karakostas, E.C. Paloura // J. Non Cryst. Solids. – 2008. – V. 354. – P. 105-111.
199. Westre, T. E. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes / T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 6297-6314.
200. Corrias, A. An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites // A. Corrias, G. Ennas, G. Mountjoy, G. Paschina // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V. 2. – P. 1045-1050.
201. Caglar, M. The Determination of The Thickness and Optical Constants of The ZnO Crystalline Thin Film by Using Envelope Method / M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan // J. Optoelectron. Adv. M. – 2006. – V. 8. – P. 1410-1413.
202. Брус, В. В. Оптические свойства тонких пленок TiO₂–MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – № 8. – с. 110-113.
203. Karasinski, P. Porous titania films fabricated via sol gel rout – Optical and AFM characterization / P. Karasinski, E. Gondek, S. Drewniak, A. Kajzer, N. Waczynska-Niemiec, M. Basiaga, W. Izydorczyk, Y. E.L. Kouari // Optical Materials. – 2016. – V. 56. – P. 64-70.
204. Nordin, J. Adsorption of o-phthalate at the water-boehmite (γ-ALOOH) interface: evidence for two coordination modes / J. Nordin, P. Persson, E. Laiti, S. Sjoberg // Langmuir. – 1997. – V. 13. – N. 15. – P. 4085-4093.

205. Kyzas, G. Z. Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions / G. Z. Kyzas, E. N. Peleka, E. A. Deliyanni // *Materials*. – 2013. – V. 6. – P. 184-197.
206. Appel, C. Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility / C. Appel, R. D. Rhue, E. Kennelley // *Geodema*. – 2003. – V. 113. – P. 77-93.
207. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach / M. Kosmulski // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2009. – V. 337. – P. 439-448.
208. Granados-Correa, F. Chromium (VI) adsorption on boehmite / F. Granados-Correa, J. Jimenez-Becerril // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 162. – P. 1178-1184.
209. Fritzen, M. B. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface / M. B. Fritzen, A. J. Souza, T. A. G. Silva, L. Souza, R. A. Nome, H. D. Fiedler, F. Nome // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2006. – V. 296. – P. 465-471.
210. Лесин В. И. Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа (III). 1. Распад пероксида водорода / В. И. Лесин, Л. М. Писаренко // *Коллоидный журнал*. – 2012. – Т. 74. – С. 90-95.
211. Попова, С. А. Гетерогенные каталитические системы в алкилировании фенолов / Попова С. А., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. // *Известия Коми НЦ УрО РАН*. – 2013. – № 2. – С. 12-21.
212. Gui, M. Iron oxide nanoparticle synthesis in aqueous and membrane systems for oxidative degradation of trichloroethylene from water / M. Gui, V. Smuleac, L. E. Ormsbee, D. L. Sedlak, D. Bhattacharyya // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – V. 14. – P. 1-16.
213. Hermanek, M. Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles / M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 10929-10936.