

УДК 539.22; 546.623-31

НОВАЯ ИЗЯЩНО ТЕКСТУРИРОВАННАЯ ФОРМА АМОРФНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ВИДЕ ПОЛЫХ МАКРОТРУБОК

С. С. Бердонос, С. Б. Баронов, Ю. В. Кузьмичева*, Д. Г. Бердоносова,
И. В. Мелихов

(кафедра радиохимии химического факультета; e-mail berd @ radio.chem.msu.ru)

За счет нагревания в токе газа (водород, гелий, воздух) при нормальном давлении частично гидролизованного $AlCl_3$ получена новая форма аморфного оксида алюминия в виде полых трубок длиной до 4–6 см и диаметром от 20–40 до 250–300 мкм. Материал трубок исследован с помощью химического анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии, локального микроанализа, ЯМР(^{27}Al и 1H)- и ИК-спектров, рентгеновского анализа. Предложен возможный механизм образования полых трубок.

Бурное развитие нанотехнологий в последние 10–15 лет обусловило повышенный интерес исследователей к получению частиц наноразмеров в форме сфер и трубок. Большие успехи достигнуты в получении таких частиц из атомов углерода. В последнее время стали появляться сообщения о получении из углерода трубок не только наноразмеров, но и трубок, размеры которых достигают миллиметров [1–3]. Иногда удается наблюдать образование полых частиц значительных размеров и из разных неуглеродных материалов [4–6]. Очевидно, что это направление исследований чрезвычайно перспективно.

Можно, однако, отметить, что во всех рассмотренных в литературе случаях речь идет о приготовлении частиц в форме полых трубок, состоящих из атомов только одного какого-либо элемента. В данной работе рассмотрена возможность получения сложно текстурированного материала, состоящего из атомов двух разных элементов. Таким материалом был выбран оксид алюминия. Из литературы известно, что оксид алюминия образует целый ряд кристаллических модификаций (α -, γ -, η - и др.), а также существует в аморфном состоянии [7]. Известны две формы координации атомов кислорода около атома алюминия – тетраэдрическая и октаэдрическая. Можно ожидать, что особенности строения Al_2O_3 обеспечат получение из него сложно текстурированных частиц, образующихся, например, при термическом гидролизе паров хлорида алюминия.

Получение макротрубок

Для реализации высказанной идеи поступали следующим образом. Готовили безводный $AlCl_3$, порошок десублимата которого (0,5–0,7 г) помещали в фарфоровую лодочку. Лодочку с порошком на определенное время (от 0,5 ч до 5–6 ч) помещали в воздушную атмосферу, насыщенную при комнатной температуре парами воды. При этом за счет поглощения паров воды верхним слоем насыпанного в лодочку вещества масса ее содержимого возрастала на 10–15%.

Лодочку с подготовленным таким образом препаратом размещали в кварцевой трубке, обмотанной нихромовой

спиралью, что позволяло нагревать ее до температуры 300–400° и при этом наблюдать за происходящими с веществом процессами.

Через трубку пропускали со скоростью ~100 мл/мин водород, гелий или воздух. При этом характер протекающих процессов не изменялся при замене одного газа другим. Температуру трубки плавно повышали. В ходе достижения температуры 60–120° происходило растрескивание (и частично механическое перемещение) отдельных находящихся в лодочке частиц.

При достижении температуры 100° на поверхности препарата формировалась твердая корка, состоящая, по всей видимости, из гидроксида алюминия, гидроксохлоридных форм алюминия и исходного хлорида алюминия.

Когда температура достигала 150–160°, на поверхности материала возникали небольшие холмики, из вершин которых при температуре >160° наблюдалось выделение «дыма», состоящего, по данным локального микроанализа, из твердых микрочастиц Al_2O_3 . Выделение «дыма» сначала сопровождалось формированием на поверхности материала небольшого кратера. По мере развития процесса и подъема температуры до 180–190° и выше над кратерами наблюдалось формирование и быстрый рост похожих на трубки образований длиной до 4–6 см, имеющих небольшой наклон по току газа (трубки длиной 0,5–1,0 см и выше далее названы «макротрубками»). В материале, расположенном в лодочке, можно было наблюдать появление большого числа сходных по форме частиц длиной от 20 до 80–100 мкм (микротрубок). Последующие исследования показали, что образующиеся частицы действительно представляют собой полые трубки.

Скорость визуально наблюдаемого роста макротрубок достигала 1 мм/с. Рост трубок завершался при температуре около 190°, когда прекращалось выделение белого «дыма» из «жерла» соответствующей трубки.

В каждом опыте число образовавшихся макротрубок было различно и составляло от 3–5 до ~100, но образование таких трубок имело место практически в каждом

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

опыте. Если в процессе роста трубки часть ее обламывалась и попадала на материал, находящийся в лодочке, то рост трубки прекращался. Общая масса трубок, которые удавалось получить в одном опыте, составляла 0,1–2 мг.

Трубки устойчивы при хранении на воздухе в течение длительного времени, механическая устойчивость трубок позволяет некоторые из них обратимо сгибать под углом до 180°. При попытке заполнить трубки водой наблюдалось их мгновенное разрушение на отдельные мелкие фрагменты.

Изучение морфологии макротрубок и составляющего их материала

Внешний вид и материал макротрубок изучали с использованием растрового микроскопа фирмы «Jeol», электронного сканирующего микроскопа фирмы «Amray», микронзондового анализатора ISIS фирмы «Oxford Instruments» при ускоряющем напряжении 20 кВ, ИК-Фурье спектрометра «Spectrum-2000», атомно-силового микроскопа (модель P47-SPM-MDT «Solver»), ЯМР-спектрометра фирмы «Bruker» (^{27}Al и ^1H). Материал трубок был охарактеризован рентгенографически (по дебае- и лауэграммам) и по локальной дифракции электронов.

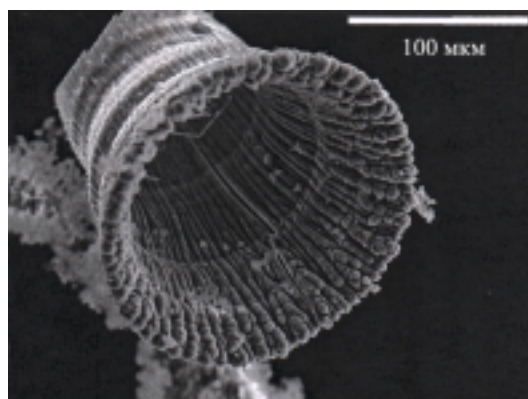
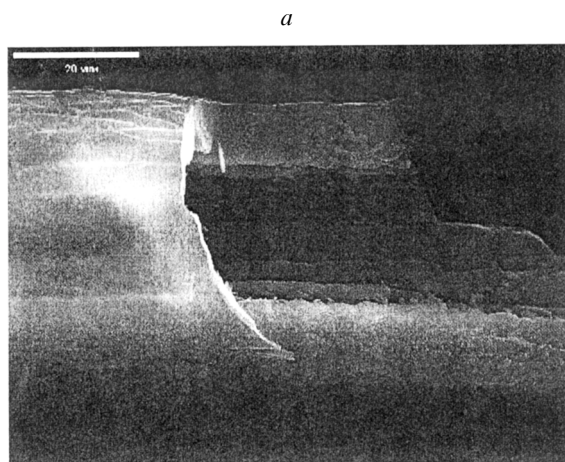


Рис. 2. Типичный электронно-микроскопический снимок трубки, расширяющейся к верхней части



Рис. 3. Трансмиссионный снимок фрагментов макротрубки



а

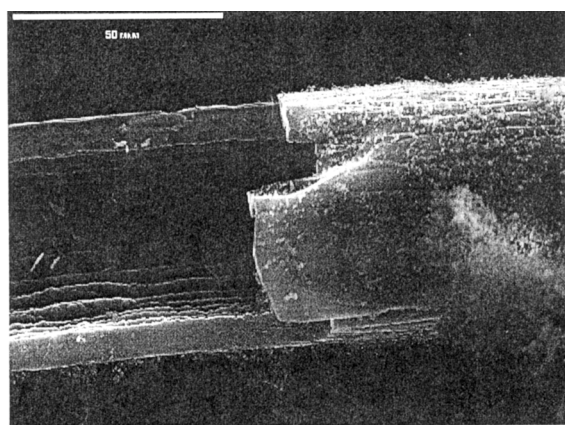
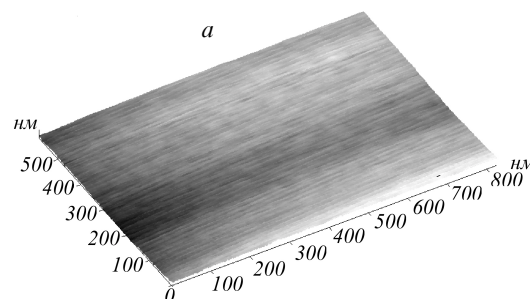


Рис. 1. Типичный электронно-микроскопический снимок поверхностей полых макротрубок: а – внешняя, б – внутренняя



б

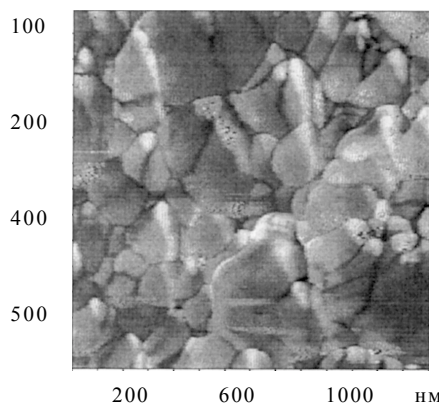


Рис. 4. Внутренняя поверхность макротрубки в атомно-силовом микроскопе: а – поверхность у основания трубки, б – поверхность в верхней части трубки)

Типичные электронно-микроскопические снимки трубок показаны на рис. 1, 2. На рис. 3 приведен снимок фрагментов трубок, образующихся при их разрушении водой. На рис. 4 показаны типичные снимки поверхности трубок в атомно-силовом микроскопе. На рис. 5 приведены ЯМР(^{27}Al)-спектры материала макротрубок, а также материала, оставшегося в лодочке после завершения процесса, на рис. 6 – ИК-спектр материала макротрубок.

Из анализа электронно-микроскопических снимков следует, что трубки являются полыми, причем толщина стенок трубки составляет около 1/10 их внешнего диаметра. Во многих случаях трубки имеют одинаковый диаметр на достаточно протяженных (до 1–1,5 см и более) участках (рис. 1), но обычно диаметр трубок увеличивается по мере роста трубок и удаления от шихты (рис. 2). Стенки трубок состоят из отдельных продолговатых частиц, длина которых составляет до 200 мкм, а толщина – около 20–30 мкм. По данным электронной микроскопии, внешняя поверхность трубок часто значительно более шероховатая, чем внутренняя. На внутренней поверхности трубок, особенно у оснований, имеются протяженные гладкие участки (рис. 4).

Дифрактограмма образца, а также данные локальной дифракции электронов свидетельствуют о том, что материал трубок аморфен. На аморфный характер вещества указывает и лоренцовский характер линии в спектре ЯМР (рис. 5). Сопоставление ИК-спектра материала трубок с ИК-спектром аморфного Al_2O_3 , приведенным в литературе [8] (рис. 6), свидетельствует о том, что материал

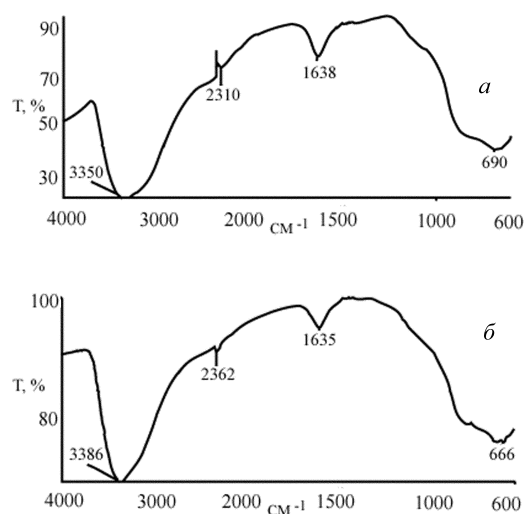


Рис. 6. ИК-спектр: *a* – материала макротрубок, *б* – Al_2O_3 по данным [8]

трубок – аморфный оксид алюминия. Можно отметить, что дифрактограмма, полученная после выдерживания материала трубок при 900° в течение 2 ч, отвечает фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

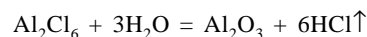
Сравнение спектров ЯМР (^{27}Al) материала трубок и остающегося в лодочке материала («шихты») показало, что в материале трубок атомы Al обладают октаэдрическим окружением атомами кислорода (рис. 5, *a*). При этом в шихте содержатся атомы алюминия, имеющие как октаэдрическую, так и тетраэдрическую координацию (рис. 5, *б*).

Согласно данным микроанализа, трубки состоят, главным образом, из кислорода и алюминия, но содержат небольшую (2–4%) примесь хлора. Если формирование макротрубок происходит в условиях наличия в шихте примеси (например, FeCl_3), то наблюдается сегрегация примеси в «головке» растущей трубки.

Возможный механизм формирования макротрубок

При нагревании в лодочке исходного (частично гидролизованного) материала наблюдается сначала обезвоживание поверхностного слоя, затем разложение гидроксида и гидроксохлоридных форм алюминия, возникших при гидролизе. При этом на поверхности материала формируется тонкий твердый газонепроницаемый слой, препятствующий выходу паров хлорида алюминия, воды и хлороводорода на поверхность.

Когда давление под коркой превышает определенное значение, корка прорывается (места прорывов не прогнозируемы, так как определяются случайным расположением частиц исходного материала в лодочке), и наружу выходят газообразный HCl , пары негидролизованного Al_2Cl_6 (при температуре 180° давление паров над твердым хлоридом алюминия достигает атмосферного) и пары воды. При повышенной температуре в газовой фазе протекает реакция



При этом формируются группировки (кластеры) из оксида алюминия и его наночастицы. Наночастицы и

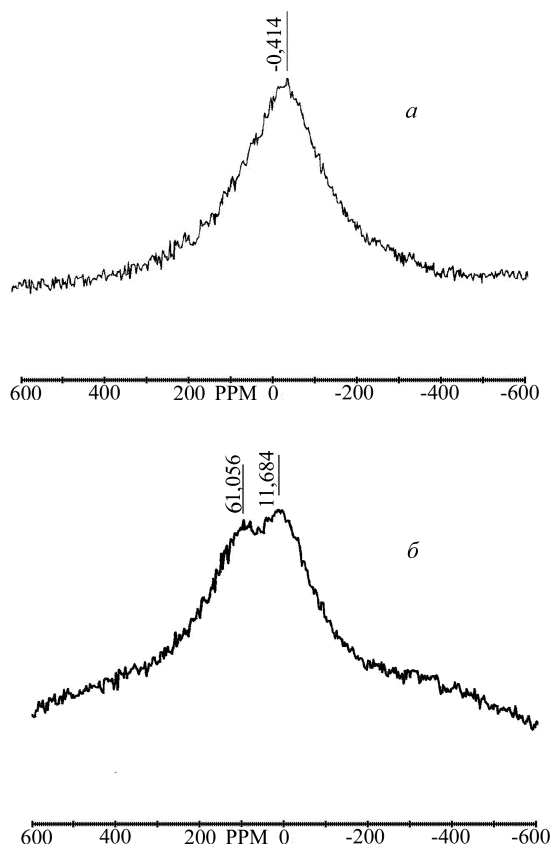


Рис. 5. ЯМР(^{27}Al)-спектры (*a* – материала макротрубок, *б* – материала, оставшегося и осевшего из газа в лодочке)

кластеры могут агрегировать и в виде белого «дыма», состоящего из частиц с размерами 200–210 нм и больше, покинуть «жерло» трубки. Но может происходить и их присоединение к краю растущей макротрубки. Возможно, это объясняется особенностями расположения свободных «внешних» связей в кластерах и на поверхности наночастиц. Дополнительное сглаживание «швов» между сросшимися частицами макротрубки происходит за счет присоединения отдельных кластеров к активным местам внутренней поверхности. На снимках, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, на внутренних стенках трубок видны прилипшие наночастицы, при этом размеры этих частиц немного возрастают по мере приближения к выходу из трубок.

В процессах срастания, по данным ЯМР(^{27}Al)-спектроскопии, участвуют только микрочастицы оксида алюминия, в котором атомы алюминия имеют октаэдрическое окружение. Другой тип оксида алюминия, не участвовавший в формировании трубчатых частиц и характеризующийся тетраэдрической координацией, был обнаружен в материале, оставшемся в лодочке.

Авторы выражают глубокую признательность Е. В. Антипову, А. В. Богданову, А. Г. Богданову, В. Е. Божевольнову, И. А. Будашову, Ю. А. Великодному, А. А. Вертегелу, И. Н. Курочкину, Н. Н. Олейникову, М. А. Прокофьеву за помощь в проведении данного исследования и плодотворное участие в обсуждении его результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ting J.-M., Lan J.B.C.* // Appl. Phys. Lett. 1999. **75**. P. 3309.
2. *Dagani R.* // Chem. Eng. News. 1999. **77**. P. 31.
3. *Раков Э.Г.* // Усп. хим. 2000. **69**. С. 41.
4. *Kaito Ch., Saito Y., Watanabe Ts.* // J. Cryst. Growth. 1994. **140**. P. 123.
5. *Бердоносков С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др.* // Рос. хим. жур. 2001. **45**. С. 35.
6. *Бердоносков С.С., Кабанов И.А., Бердоносков Д.Г. и др.* // Коллоидный журнал. 2001. 63. С.5.
7. *Калужский Н.А., Волохов Ю.А.* Алюминия оксид. // Химич. энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 118.
8. *Hummel D.O., Schol F.* Atlas of Polymer and Plastics Analysis. V. 2. Part A, II. H. 891. Spektrum N 4444. Vienna; Munich. 1982.

Поступила в редакцию 11.10.01