

УДК 544.725

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕКСТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТА Al_2O_3/Al ПРИ ВВЕДЕНИИ МЕЗОФАЗЫ ТИПА Al-SBA-15

© 2017 г. С. Ф. Тихов^{1,*}, Е. А. Мельгунова¹, М. С. Мельгунов¹, Ю. Н. Беспалко¹, К. Р. Валеев¹, А. Н. Шмаков¹, В. А. Садыков^{1,2}, В. Е. Романенков³, Е. Е. Петюшик⁴, Т. А. Евтухова³

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук
Россия, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Белорусский национальный технический университет,
Беларусь, 220013 Минск, пр. Независимости, 65

⁴Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии,
Беларусь, 220005 Минск, ул. Платонова, 41

*e-mail: tikhov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Изучены особенности формирования пористой структуры керамометаллических материалов на основе композитов Al_2O_3/Al путем их модифицирования инкорпорированием мезопористых материалов типа SBA-15. Состав, пористую текстуру, размер пор и морфологию частиц исследовали с использованием изотерм адсорбции/десорбции азота, СЭМ, РФА. Получены монолиты Al-SBA-15/ Al_2O_3/Al , которые обладают свойствами как адсорбента, так и проницаемого материала, однако инкорпорирование Al-SBA-15 в матрицу Al_2O_3/Al приводит к снижению проницаемости и механической прочности композитов.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, керметы, мезопористые материалы

DOI: 10.7868/S0002337X17120168

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные носители и катализаторы на их основе для каталитических процессов, протекающих при высоких давлениях и существенно зависящих от тепло- и массопереноса, должны удовлетворять ряду требований. Они должны обладать высокой механической прочностью [1]. Для обеспечения эффективного отвода тепла и поддержания изотермичности каталитического слоя необходимо применение катализатора с высокой теплопроводностью. Для большинства этих процессов, таких как синтез метанола, сжигание топлива, паровая конверсия CO, диффузионное торможение может существенно влиять на селективность каталитических реакций, а для сжигания топлива снижать общую эффективность процесса [2, 3]. Поэтому необходимо обеспечить кинетический режим протекания реакции, что решается путем создания оптимальной пористой структуры катализатора.

Используемые в каталитическом материаловедении методы основаны на формировании нанопористых порошкообразных материалов в монолитные формы методами таблетирования, экструзии, макропористого темплатирования с использованием латекса или микросферического полипропилена [4–6]. Однако данные керамические проницаемые материалы имеют невысокую механическую прочность. Увеличение прочности за счет высокотемпературного спекания ведет к разрушению нанопористой структуры, а при прессовании снижается макропористая составляющая этих материалов. Существуют также ограничения по геометрическим размерам таких нанопористых объектов в виде формованных изделий, которые обычно составляют сотни микрометров и не превышают нескольких сантиметров [7, 8].

Другим способом получения пористых монолитов является топохимическое частичное окисление металлических порошков в замкнутом пространстве. В процессе обработки парами воды происходит химическое взаимодействие с металлическими

компонентами с образованием гидроксидной алюминиевой фазы и увеличением объема шихты в закрытом пространстве, что приводит к возникновению эффекта самозапрессовки. В результате получают макропористые монолиты (так называемые керметы), которые приобретают форму ячейки формовочного устройства и обладают высокой механической прочностью.

Однако такая металлокерамика имеет сравнительно невысокие текстурные характеристики (объем пор и удельную поверхность) за счет использования исходных сравнительно крупных металлических частиц порошка и тяжелых условий топомеханической трансформации. Для улучшения текстурных характеристик керметов предложено ввести в исходную шихту металлических порошков высокопористые материалы, какими являются алюмосиликатные мезопористые минеральные материалы (“мезопористые цеолиты”) типа Al-SBA-15 (SBA) (Al/Si = 0.072) [9]. Данные материалы обладают развитой удельной поверхностью (до 900 м²/г) и объемом пор до 1.7 см³/г. Однако высокая пористость и низкая насыпная плотность порошка SBA осложняет его гранулирование с целью получение компактных материалов (гранулы, монолиты и др.). Инкорпорирование SBA в керамометаллическую матрицу Al₂O₃/Al [10] с развитой макропористой структурой за счет цементирования смесей порошкообразного алюминия и мезопористых материалов типа SBA-15 может стать решением проблем обоих типов материалов.

В данной работе представлены результаты исследований адсорбционных, текстурных, структурных и механических свойств полученных керметов Al-SBA-15/Al₂O₃/Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керметов проводили по методике, описанной в работах [10, 11]. Шихту, состоящую из смеси алюминиевого порошка ПАП-2 и мезофазы Al-SBA-15 в различном весовом соотношении, засыпали в пресс-форму из нержавеющей стали, обеспечивающей доступ паров воды к шихте,

и подвергали гидротермальной обработке. Время гидротермального окисления (ГТО) составило 4 ч. После ГТО полученный монолитный материал сушили на воздухе при 120 °С в течение 1 ч. Затем образцы монолитов прокаливали в муфельной печи на воздухе при 550 °С 2 ч.

В качестве мезофазы использовали продукт Al-SBA-15, приготовленный по методике [12]. Характеристики исходных порошков представлены в таблице.

Частицы Al-SBA-15 представлены на рис. 1а в виде агрегированных сфер неправильной формы размером менее 1 мкм. Алюминиевая пудра ПАП-2 состоит из частиц пластинчатой формы (рис. 1б).

Текстурные характеристики (удельная поверхность, объем пор, распределение объема пор по размерам и т.д.) рассчитывались из изотерм адсорбции азота при температуре 77 К, измеренных на автоматизированной адсорбционной установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics.

Фазовый состав и особенности структуры определяли с помощью дифрактометра Bruker D8. Advance, оснащенного линейным детектором Lynxeye. Рентгенограммы записывали сканированием по точкам в диапазоне углов 2θ = 15°–95° с шагом 0.05° и временем накопления в каждой точке 3 с. Дифракционные картины малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых материалов были получены методом Лауэ (“на просвет”) в диапазоне углов дифракции 2θ = 0.5°–10° с шагом Δ2θ = 0.02° и временем накопления в точке 20 с (рабочая длина волны излучения 0.154 нм) с использованием прецизионного дифрактометра в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Ограничение азимутальной расходимости дифрагированного пучка коллиматором Соллера апертурой 5 мрад позволило зарегистрировать рентгенограммы в области малых углов дифракции с высокой точностью.

Эксперименты были выполнены с использованием синхротронного излучения (СИ), которое обладает непрерывным гладким спектром в широком диапазоне длин волн. Рабочую длину волны излучения выбирали с помощью

Характеристики исходных порошкообразных материалов

Марка	Форма частиц	Средний размер, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность засыпки, г/см ³
SBA-15	Округлая неровная	0.25–0.75	~ 850	0.13
ПАП-2	Пластинки с неровными краями	(0.14–0.16)×(50–100)×(10–20)	~ 2	0.17

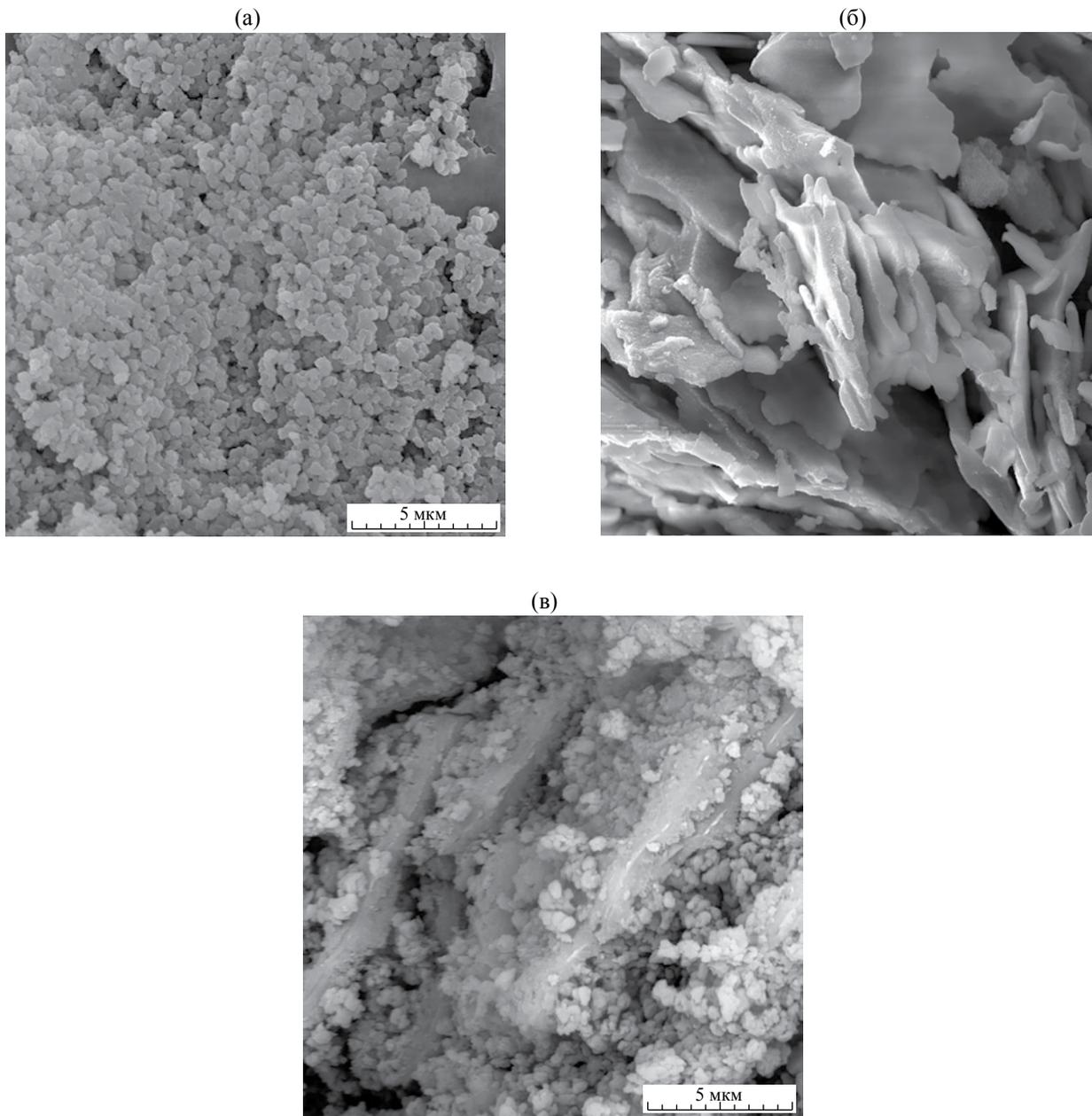


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки Al-SBA-15 (а), керамики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (б), композита Al-SBA-15/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (в).

кристалла-монокроматора Si(111), ориентированного под определенным углом к падающему полихроматическому пучку СИ. Была выбрана рабочая длина волны 0.154 нм, близкая к длине волны K_{α_1} характеристического излучения меди, чаще всего применяемого в лабораторных рентгеновских дифрактометрах. Такой выбор обусловлен тем, что для данной длины волны атомные факторы рассеяния всех элементов многократно измерены экспериментально и зафиксированы с высокой точностью, поэтому при построении расчетных рентгенограмм исключена ошибка, вызванная использованием

значений, полученных из квантовомеханических вычислений.

Качественно текстуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе марки JEOL JSM-6460LV, локальный химический состав образца определяли при помощи приставки для точечного рентгенофлуоресцентного анализа Oxford Instruments. Механические свойства дисков оценивали по прочности на сжатие статическим методом на приборе “Прочномер-ПК-1”. Коэффициент проницаемости и размер открытых макропор определяли методом Дарси [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура и микроструктура керамометаллических материалов Al-SBA-15/Al₂O₃/Al. На рис. 2 представлена рентгенограмма кермета Al-SBA-15/Al₂O₃/Al. На рентгенограмме выявлены интенсивные узкие пики 111, 220, 200, которые соответствуют фазе металлического алюминия. Средний размер ОКР алюминия составляет 53–78 нм. Кроме того, присутствуют слабые уширенные рефлексы 311, 400, 511, 440 шпинельной фазы оксида алюминия [14]. Фазовый состав данного оксида алюминия не может быть охарактеризован более детально из-за низкой степени кристалличности.

В области углов $2\theta \sim 1.8^\circ$ обнаружен дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d \sim 6$ нм (вставка на рис. 2). Это указывает на сохранение структуры мезопористого материала даже после ГТО и прокаливания, которые являются необходимыми стадиями гранулирования SBA в керамометаллической матрице. В области углов $2\theta \leq 1^\circ$ дифракционных максимумов не наблюдается, видно только плавное уменьшение интенсивности малоуглового рассеяния. Таким образом, полученные формованные материалы представляют собой трехкомпонентные композиты, включающие фазы металлического алюминия, оксида алюминия, а также мезопористую фазу типа Al-SBA-15.

Особенности мезопористой структуры композитов. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции серии образцов. По сравнению с чистой фазой SBA-15 у композитных проницаемых материалов с малым содержанием добавки форма изотерм существенно меняется. При введении от 40 до 60 мас.% SBA-15

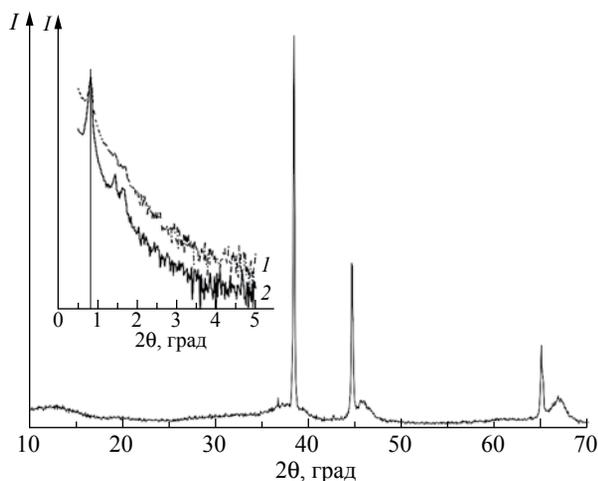


Рис. 2. Дифрактограмма кермета Al-SBA-15 (40 мас.%) / Al₂O₃ / Al, приготовленного из порошка алюминия ПАП-2, после прокаливания при 550 °С; на вставке представлены фрагменты дифрактограмм в области малых углов для композитов, содержащих 40 (1), 20 мас.% Al-SBA-15 (2).

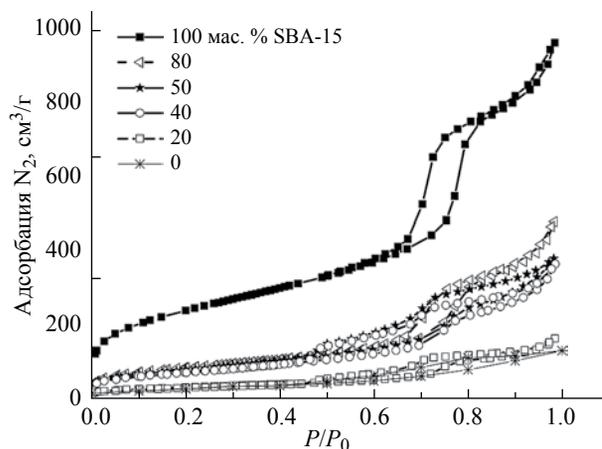


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К композитов, полученных из порошкообразной шихты с различным содержанием SBA.

в керамическую матрицу изотермы адсорбции подобны по форме и отличаются только величиной адсорбции. Все изотермы имеют характерные петли гистерезиса в области капиллярной конденсации при относительном давлении $p/p_0 > 0.40$. Для образца с наименьшим содержанием SBA-15 форма изотермы адсорбции схожа с изотермой чистого Al₂O₃/Al-кермета.

На рис. 4 приведены данные по распределению объема пор по размерам, рассчитанные по десорбционной ветви изотерм. Как видно из рис. 4, кермет с минимальным содержанием SBA имеет небольшой максимум в области ~ 7 нм. С увеличением содержания SBA в исходной шихте максимум увеличивается и сдвигается в сторону больших размеров вплоть до ~ 8 нм у чистого мезопористого SBA. У композитов с содержанием SBA 50–80 мас.% имеется дополнительный узкий пик в области ~ 4 нм, интенсивность которого снижается с увеличением содержания SBA. У чистого SBA такой пик отсутствует. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что на субнаноуровне (менее 1 нм) имеет место небольшое взаимодействие мезопористой фазы с продуктами ГТО алюминия, представляющие собой коллоидные фазы гидроксидов алюминия. Данные коллоидные компоненты, частично адсорбируясь на стенках каналов мезопористой фазы, уменьшают ее эффективный размер. Появление узкого пика, возможно, обусловлено формированием более крупных наноструктур на границе мезопористой фазы и оксида алюминия, образующегося после ГТО и прокалки. Однако в целом мезопористая структура SBA сохраняется, что согласуется с данными рентгенографического анализа.

В целом, введение мезопористого диоксида кремния позволило существенно увеличить

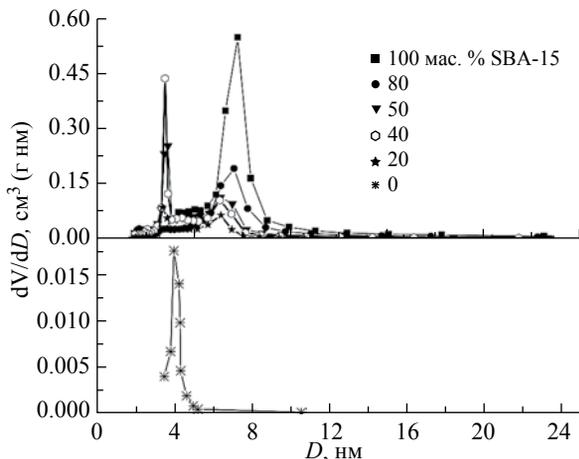


Рис. 4. Распределение мезопор по размерам в керамо-металлических композитах Al-SBA-15/Al₂O₃/Al, полученное по десорбционным ветвям адсорбции азота.

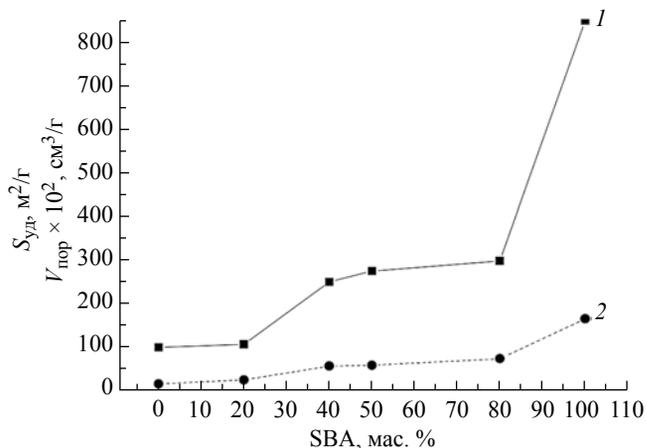


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности (1) и объема нанопор (2) в керамометаллах Al-SBA-15/Al₂O₃/Al от содержания SBA в исходной шихте.

текстурные характеристики по сравнению с керметом из алюминиевой пудры, не содержащим SBA. Удельная поверхность керметов монотонно растет с увеличением содержания вводимой мезофазы, увеличивается также и объем нанопор (рис. 5). Максимальные величины удельной поверхности у композитного материала, содержащего около 80 мас.% SBA, и объема нанопор (соответственно ~ 300 м²/г и ~ 0.74 см³/г) существенно больше, чем у чистого композита Al₂O₃/Al (соответственно 100 м²/г и 0,16 см³/г). Более детальный анализ показывает, что данные характеристики увеличиваются неравномерно с увеличением содержания мезофазы, т.е. сложный композит не является механической смесью кермета и SBA. Так, при увеличении содержания SBA от 0 до 20% и от 50 до 80% изменения удельной поверхности и объема нанопор практически отсутствуют (рис. 5). Таким образом, компоненты порошкообразной шихты в процессе синтеза отрицательно влияют на нанопористую структуру друг друга. В частности, малое изменение текстурных параметров при малом содержании SBA может быть связано с частичным заполнением мезопор SBA продуктами гидротермального синтеза керметов, что уже отмечалось выше. При большой концентрации мезофазы в процессе ГТО возможен частичный гидролиз оксиднокремниевых продуктов, что может приводить к существенному снижению скорости гидротермального окисления алюминия [15]. В результате, количество оксида алюминия будет уменьшаться, что может ухудшать текстурные характеристики сложного композита.

Макропористая структура и механические свойства композитов. Помимо нанопор, полученные композитные материалы обладают развитой сетью

открытых макропор. Подтверждением этому являются достаточно высокие значения коэффициентов проницаемости (рис. 6а). Коэффициент проницаемости исходного кермета более 10^{-12} м² (рис. 6а), что соответствует среднему размеру открытых макропор более 10 мкм (рис. 6б). Качественно это видно из данных СЭМ (рис. 16). Кермет Al₂O₃/Al имеет щелевидные поры, образованные зазорами между пластинами до 0,5 мкм, а также более крупные поры размером до нескольких десятков мкм, образованные зазорами между агрегатами пластин (рис. 16). По порядку величины данные параметры проницаемости характерны для пористых порошковых материалов, образованных спеканием и прессованием металлических порошков [13, 16].

С увеличением содержания инкорпорированного SBA в композите до ~ 40 мас.% его проницаемость и средний размер открытых макропор снижаются примерно на порядок (рис. 6). Это обусловлено заполнением крупных щелевидных макропор, образованных пластинами исходного алюминия, более мелкими глобулами SBA диаметром около 1 мкм (рис. 1в) и подтверждает решающую роль формы и размеров исходных порошкообразных частиц в формировании макропористой структуры.

С макропористой структурой обычно связаны механические свойства гранулированных материалов [17–19]. Прочность на сжатие для проницаемого кермета из ПАП-2 с ростом содержания SBA снижается (рис. 7).

Сравнивая рис. 6 и рис. 7, можно заметить, что снижение прочности в композитах Al-SBA-15/Al₂O₃/Al сопровождается уменьшением средних размеров макропор. Вместе с тем, для формованных оксидов алюминия с увеличением средних размеров пор прочность обычно уменьшается [16–18]. Данный эффект

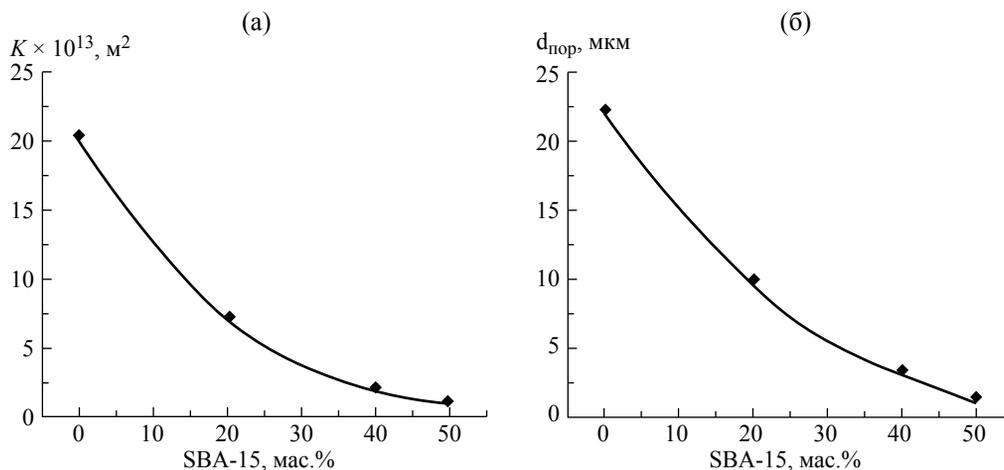


Рис. 6. Зависимости коэффициента проницаемости (а) и среднего размера открытых макропор (б) композитов Al-SBA-15/Al₂O₃/Al от содержания SBA в исходной шихте.

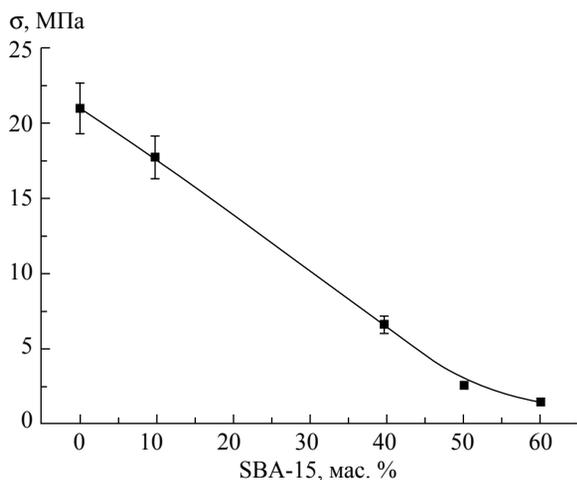


Рис. 7. Зависимость прочности на сжатие композитов Al-SBA-15 /Al₂O₃/Al от содержания SBA в исходной смеси (доверительный интервал для точек с максимальным содержанием SBA меньше размеров этих точек, поэтому он не указан).

может быть связан с отрицательным влиянием оксида кремния на окисление алюминия в гидротермальных условиях. Снижение концентрации продуктов ГТО приводит к снижению прочности единичных контактов между частицами и снижению прочности гранулированных керметов в целом. Другой причиной снижения прочности может быть существенно меньшая прочность контактов SBA–Al₂O₃ в композитах Al-SBA-15/Al₂O₃/Al по сравнению с контактами Al₂O₃–Al₂O₃ в исходном кермете Al₂O₃/Al. В целом, прочностные характеристики ограничивают возможную концентрацию SBA в 40 мас. % у гранулированных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом инкорпорирования в матрицу Al₂O₃/Al мезопористого материала Al-SBA-15 получены композиты Al-SBA-15/Al₂O₃/Al в широкой области составов мезофазы, исследованы их структурные, текстурные и механические свойства.

Показано, что мезопористая структура Al-SBA-15 после основных стадий синтеза (гидротермальной обработки и прокаливания) сохраняется. Однако частичное взаимодействие SBA с продуктами ГТО алюминия изменяет свойства как мезопористой фазы, так и керамометаллической матрицы. Это приводит к немономонному увеличению удельной поверхности и объема пор при увеличении содержания мезофазы в композите.

Обнаружено, что инкорпорирование Al-SBA-15 в Al₂O₃/Al-матрицу приводит к снижению проницаемости и механической прочности композитов. Данный эффект обусловлен заполнением макропор, образованных пустотами между частицами Al, сферическими частицами SBA-15. Максимальная возможная концентрация SBA в гранулированных композитах не превышает 40 мас. %.

В целом, за счет иерархической пористой структуры с очень широким варьированием размеров пор полученные монолитные композиты обладают свойствами как адсорбента, так и проницаемого материала.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы прочности гранулированных носителей и катализаторов // Сб. науч. тр. АН СССР. Новосибирск: Ин-т катализа, 1989. 97 с.
2. *Farrauto R.J., Bartholomew C.H.* Fundamentals of Industrial Catalytic Processes // London: Chapman & Hall, 2007. P. 754.
3. *Moulijn J.A., Kreutzer M.T., Nijhuis T.A., Kapteijn F.* Monolithic Catalysts and Reactors: High Precision with Low Energy Consumption // Adv. Catal. 2011. V. 54. P. 249–326.
4. *Colombo P., Vakifahmetoglu C., Costacurta S.* Fabrication of Ceramic Components with Hierarchical Porosity // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 5425–5455.
5. *Stein A., Chroden R.C.* Nanostructured Catalysts / Ed. Scott S. et al. Kluwer Academic, 2003. P. 257.
6. *Lashtabeg A., J. Drennan, Knibbe R., Bradley J.L.* Synthesis and Characterisation of Macroporous Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) Using Polystyrene Spheres as Templates // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 117. P. 395–401.
7. *Ecsedi Z., Lazau I., Pacurariu C.* Microstructural Analysis of the Effects of Polyvinyl Alcohol Content on the Porosity of Sol–Gel Derived Alumina Ceramics // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 118. P. 453–457.
8. *Tokudome Y., Nakanishi K., Kanamori K., Fujitab K., Akamatsub H., Hanadaa T.* Structural Characterization of Hierarchically Porous Alumina Aerogel and Xerogel Monoliths // J. Coll. Interface Sci. 2009. V. 338. P. 506–513.
9. *Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredricson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // Science. 1998. V. 279. P. 548–552.
10. *Sadykov V., Parmon V., Tikhov S.* Design of Some Oxide/Metal Composite Supports and Catalysts // Composite Interfaces. 2009. V. 16. № 4. P. 457–476.
11. *Tikhov S., Usoltsev V., Salanov A., Tsybulya S., Chesalov Yu., Kustova G., Sadykov V., Golubkova G., Lomovskii O.* Design of Composite Porous Cermets Synthesized by Hydrothermal Treatment of CrAl Powder Followed by Calcination // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 3160–3168.
12. *Мельгунова Е.А., Шмаков А.Н., Ларичев Ю.В., Мельгунов М.С.* Влияние содержания Al на адсорбционные, текстурные и структурные характеристики мезопористой минеральной мезофазы типа SBA-15 // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 3. С. 476–480.
13. *Витязь В.П., Капцевич В.М., Шелег В.К.* Пористые порошковые материалы и изделия из них. Минск: Высш. школа, 1987. С. 73.
14. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N.* Nanocrystalline Transition Alumina: Nanostructure and Features of X-ray Powder Diffraction Patterns of Low-Temperature Al₂O₃ polymorphs // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 024112-1-024112-13.
15. *Тихов С.Ф., Потапова Ю.В., Фенелонов В.Б., Садыхов В.А., Саланов А.Н., Цыбуля С.В., Мельгунова Л.Ф.* Пористая металлокерамика Al₂O₃/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях. IV. Влияние оксидных добавок на состав и текстурные характеристики композитов MO_x/Al₂O₃/Al/Al // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4. С. 642–653.
16. *Леонов А.Н., Сморого О.Л., Ромашко А.Н., Дечко М.М., Кетов А.А., Новиков Л.А., Танкович В.С.* Сравнительная оценка свойств блочных носителей сотового и ячеистого строения с точки зрения использования в процессах каталитической очистки газов // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 691–703.
17. *Ismagilov Z.R., Shepeleva M.N., Shkrabina R.A., Fenelonov V.B.* Interrelation between Stuctual and Mechanical Characteristics of Spherical Granules and Initial Hydroxide Properties // Appl. Catal. 1991. V. 69. P. 65–74.
18. *Чертов В.М., Цырина В.В., Кагановский В.А.* Пористая структура и прочность оксида алюминия // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 11. С. 2585–2587.
19. *Seeber B.S.M., Gonzenbach U.T., Gauckler L.J.* Mechanical Properties of Highly Porous Alumina Foams // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 17. P. 2281–2287.