

УДК 546.623.36:544.23.022

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

© 2018 г. А. Н. Ходан^{1,*}, Г. П. Копица^{2,3}, Х. Э. Ёров⁴, А. Е. Баранчиков⁵,
В. К. Иванов^{5,6}, А. Feoktystov⁷, V. Pipich⁷

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

²НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, 188300 Гатчина, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071 Москва, Россия

⁶Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

⁷Jülich Centre for Neutron Science, Forschungszentrum Jülich GmbH, Outstation at MLZ, Garching, Germany

*E-mail: anatole.khodan@gmail.com

Поступила в редакцию 22.07.2017 г.

Изучена микро- и мезоструктура наноструктурированного оксигидроксида алюминия, формирующегося в виде высокопористого монолитного материала при окислении поверхности жидкометаллического раствора алюминия в ртути в воздушной среде с контролируемой температурой и влажностью. Методами рентгенофазового, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, а также малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проведены комплексные исследования образцов, как синтезированных при температуре 25 °С, так и изотермически отожженных при температурах до 1150 °С. Установлено, что структура монолитных образцов может быть описана в рамках трехуровневой модели, включающей в себя первичные неоднородности (характерный размер $r_c \approx 9\text{--}19\text{ Å}$), формирующие фибриллы (радиус поперечного сечения $R \approx 36\text{--}43\text{ Å}$, длина $L \approx 3200\text{--}3300\text{ Å}$) или ламели (толщина $T \approx 110\text{ Å}$, ширина $W \approx 3050\text{ Å}$), которые, в свою очередь, объединены в крупномасштабные агрегаты (характерный размер $R_c 1.25\text{--}1.4\text{ мкм}$) с незначительной шероховатостью поверхности. Показано, что высокая удельная площадь поверхности ($\sim 200\text{ м}^2/\text{г}$), характерная для исходного образца, сохраняется при его термическом отжиге до 900 °С, а после термической обработки при 1150 °С уменьшается до $\sim 100\text{ м}^2/\text{г}$ в результате спекания фибрилл.

Ключевые слова: наноструктурированный оксигидроксид алюминия, аэрогели, малоугловое рассеяние нейтронов, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.

DOI: 10.7868/S0207352818040017

ВВЕДЕНИЕ

Окисление металлического алюминия на воздухе в присутствии ртути, приводящее к образованию рыхлых оксидов и быстрому разрушению алюминиевых изделий, известно давно [1]. Продуктом такого окисления является наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), характеризующийся волокнистой структурой и крайне низкой плотностью ($\sim 0.013\text{ г}/\text{см}^3$), что позволяет отнести его к аэрогелям на основе одномерных структур. Получение 1D аэрогелей является активно развивающейся областью исследований, в частности, были описаны материалы на основе оксидов вольфрама [2], титанатов и манганатов щелочных

металлов [3], металлической меди [4], углеродных нанотрубок [5].

Основной проблемой при получении монолитных материалов на основе НОА является обеспечение постоянства скоростей процессов окисления алюминия и роста волокон, которое определяется, прежде всего, содержанием алюминия в жидкометаллической фазе, а также температурой и влажностью окружающей среды. Ранее [6–9] на основании систематических исследований были установлены оптимальные условия воспроизводимого получения монолитных образцов аэрогелей НОА с произвольной заданной формой сечения, в том числе содержащие отверстия заданного

диаметра. Подробный анализ механизма формирования указанных материалов, а также ключевых закономерностей изменения некоторых их физико-химических характеристик (удельной площади поверхности, химического и фазового состава, геометрической плотности) в ходе термической обработки в широком диапазоне температур (вплоть до 1650 °C) был проведен Виньесом с соавторами [8].

Несмотря на возможности практического применения материалов на основе НОА (химическая инертность, крайне низкая плотность, высокая удельная площадь поверхности, высокая механическая прочность монокристаллических образцов с пористостью более 98%), количество публикаций, посвященных синтезу и анализу физико-химических характеристик этих материалов, крайне мало. В частности, к настоящему времени остается совершенно неизученным механизм формирования фибрилл НОА при селективном окислении алюминия на поверхности амальгамы. Для его корректного описания, а также для выявления особенностей структурных изменений, происходящих при термической обработке НОА, необходима детальная информация о структуре данных материалов в широком диапазоне масштабов.

Целью настоящей работы был комплексный анализ особенностей микро- и мезоструктуры НОА, а также ее эволюции в ходе термической обработки. Основной массив структурных данных был получен с использованием комплекса методов: малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН), а также малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез монокристаллических образцов НОА был проведен по методике, подробно описанной ранее [8]. Полученные аэрогели подвергали термической обработке при температурах 450, 900, 1150 °C на воздухе в муфельной печи (скорость нагрева 10 град/мин, продолжительность изотермического выдерживания 1 ч). Перед проведением всех измерений образцы перетирали в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне 2θ 5°–80° с шагом 0.02°. Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных ICDD PDF2. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием микроскопа Leo 912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 4200B. Перед

измерениями образцы дегазировали при 120 °C в вакууме в течение 16 ч. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по семи точкам. Распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм десорбции азота по модели Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Термический анализ образцов проводили с использованием анализатора SDT Q-600 (TA Instruments) при температурах до 1300 °C (скорость нагрева 10 град/мин) в потоке воздуха (250 мл/мин). Масса навесок составляла ~60 мг.

Измерения методами МУРН и УМУРН были проведены на установках KWS-2 и KWS-3 (реактор FRM-II, Гархинг, Германия) соответственно. Установка KWS-2 является классическим малоугловым дифрактометром, работающим в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводили на длине волны нейтронов $\lambda = 5.2 \text{ \AA}$ с $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$. Использование трех расстояний образец–детектор 2, 8 и 20 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $3 \times 10^{-3} < q < 0.43 \text{ \AA}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным сцинтилляционным позиционно-чувствительным детектором на основе ^6Li (128×128 ячеек с пространственным разрешением $5 \times 5 \text{ мм}$).

Установка KWS-3 является малоугловым дифрактометром, работающим с использованием фокусирующего тороидального зеркала, что позволяет достигать высокого разрешения по переданным импульсам вплоть до $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ [10, 11]. Измерения проводили на длине волны нейтронов $\lambda = 12.8 \text{ \AA}$ ($\lambda/\lambda = 0.2$). Использование двух расстояний образец–детектор 1 и 10 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов: $4 \times 10^{-4} < q < 1.4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным сцинтилляционным позиционно-чувствительным детектором на основе ^6Li (диаметр активной зоны 8.7 см с пространственным разрешением $0.36 \times 0.39 \text{ мм}$).

Анализируемые порошки помещали между двумя кварцевыми стеклами. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировали с применением стандартной процедуры [12] с учетом рассеяния арматурой установки и кварцевыми стеклами, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры азимутально усредняли и приводили к абсолютным значениям путем нормирования на сечение некогерентного рассеяния плексигласа с учетом эффективности детектора [12] и толщины L для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали программу QtiKWS [13].

Анализируемую в настоящей работе интенсивность МУРН и УМУРН $I_s(q)$ определяли как

$$I_s(q) = I(q) - TI_0(q), \quad (1)$$

где $I(q)$ и $I_0(q)$ – q -распределение рассеянных нейтронов после образца и пучка без образца соответственно, T – коэффициент трансмиссии прошедших через образец нейтронов:

$$T = \frac{I(0)}{I_0(0)} = \exp(-\Sigma_{\text{tot}}L), \quad (2)$$

где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ – интегральное сечение, включающее ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a ; L – толщина образца.

Измеренные значения интенсивности МУРН и УМУРН связаны с законом рассеяния $S(q)$ следующим соотношением:

$$I_s(q) = I_0L \int F(q - q_1)S(q) dq_1, \quad (3)$$

где $F(q)$ – функция разрешения установки, которую аппроксимировали функцией Гаусса [14].

Таким образом, использование комплекса методов ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов позволило провести анализ в диапазоне переданных импульсов $2 \times 10^{-4} < q < 0.43 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует диапазону характеристических размеров от $10 \text{ \AA}$ до нескольких микрон.

Измерения МУРР были проведены на экспериментальной станции ДИКСИ, расположенной на канале 1.3.а синхротрона “КИСИ-Курчатов” (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва), работающей в аксиальной геометрии и оснащенной газонаполненным детектором MarCCD 165 (Rayonix) с диаметром активной зоны 190 мм и разрешением 80 мкм . Использование длины волны фотонов $\lambda = 1.62 \text{ \AA}$ и двух расстояний образец–детектор 600 и 2430 мм позволило проводить измерения интенсивности рассеяния в диапазоне переданных импульсов: $4 \times 10^{-3} \leq q \leq 4 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Перед измерением порошки насыпали на скотч. Исходные спектры корректировали с учетом рассеяния арматурой установки и скотча, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали пакет программ fit2D (ESRF) [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный образец НОА представляет собой крайне хрупкий материал, в результате термической обработки монолитов наблюдается их усадка, и в результате отжига при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ геометрические размеры образца уменьшаются примерно в два раза, монолитность образцов сохраняется.

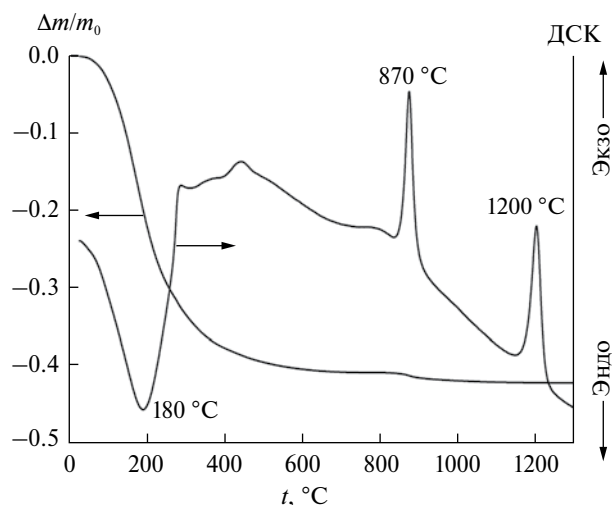


Рис. 1. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исходного образца НОА.

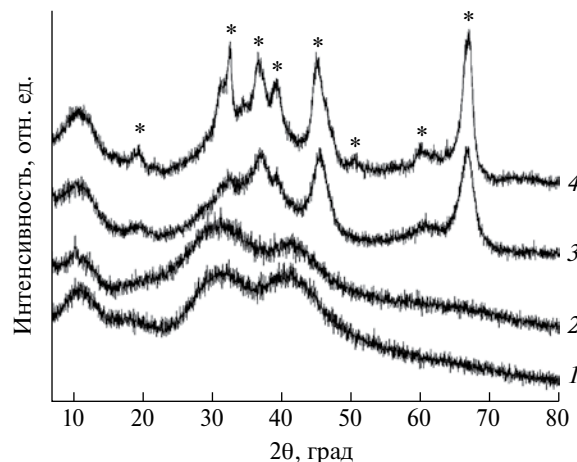


Рис. 2. Дифрактограммы образцов НОА: исходного (1) и продуктов его обработки при 450 (2), 900 (3), $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ (4). Рефлексы, отвечающие фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, помечены звездочкой.

Термический анализ НОА (рис. 1) показал, что процесс его термического разложения является двустадийным. Первая стадия термолиза (максимальная скорость потери массы при $180 \text{ }^\circ\text{C}$) отвечает удалению слабосвязанной воды, соответствующая потеря массы составляет $\sim 40.8\%$. Вторая стадия потери массы (максимальная скорость при $870 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta m/m_0 = 1.3\%$) сопровождается выраженным экзотермическим эффектом, отвечающим, очевидно, кристаллизации оксида алюминия. Дальнейший нагрев образца до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит без потери массы, однако при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, соответствующий, по-видимому, кристаллизации корунда [8]. Оценка химического состава исходного

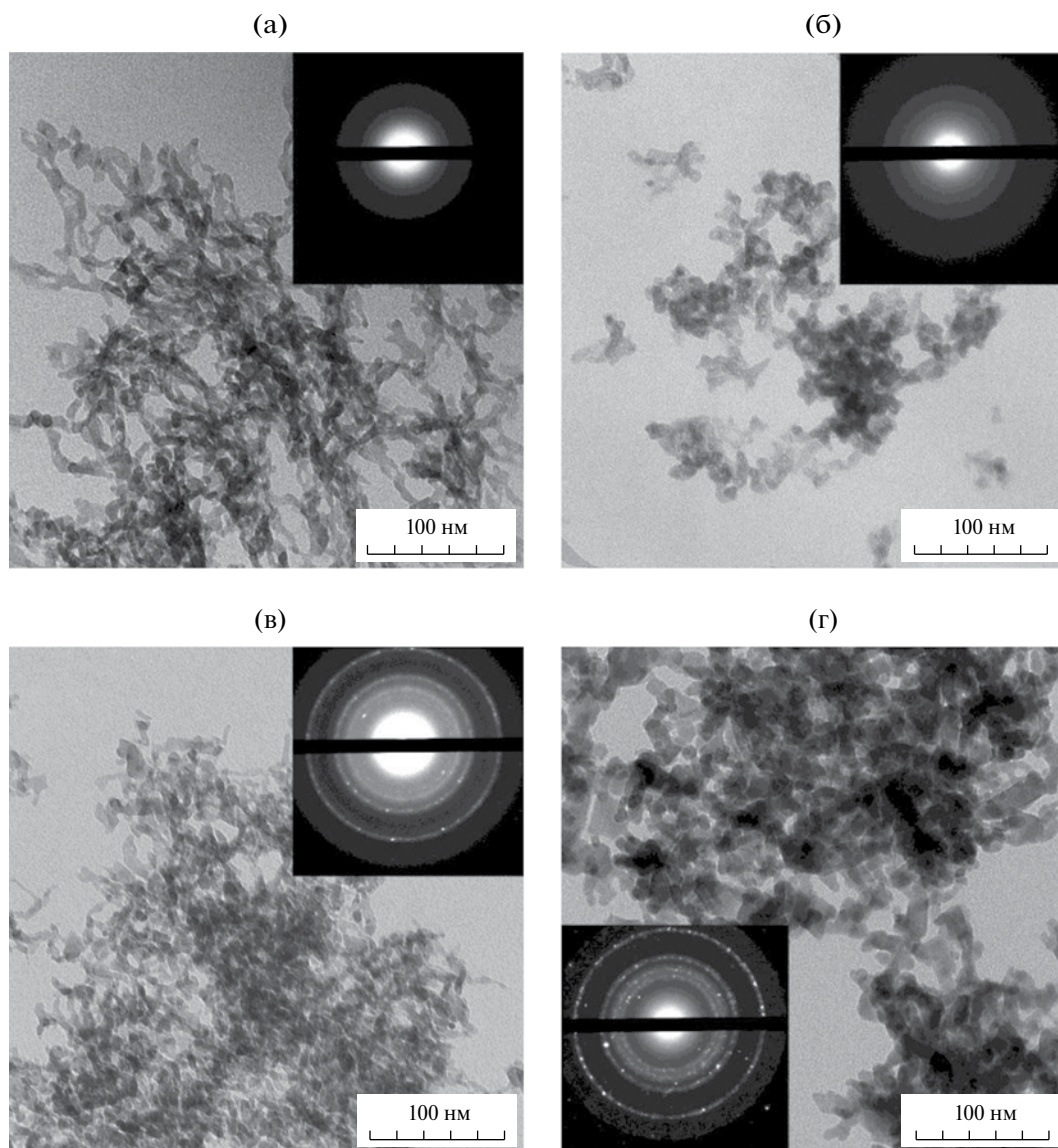


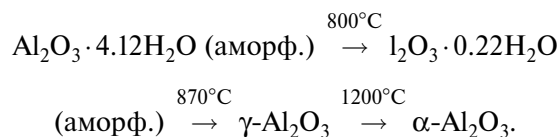
Рис. 3. Результаты ПЭМ и электронной дифракции для образцов исходного оксигидроксида алюминия (а) и продуктов его обработки при 450 (б), 900 (в), 1150 °С (г).

образца НОА из данных термического анализа привела к брутто-формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.12\text{H}_2\text{O}$.

Данные рентгенофазового анализа исходного НОА, а также образцов, подвергнутых обработке при 450, 900 и 1150 °С, приведены на рис. 2. Из рисунка следует, что фазовый состав исходного аэрогеля, а также образца, полученного обработкой при 450 °С, практически идентичен и соответствует рентгеноаморфной фазе. При повышении температуры обработки НОА до 900 и 1150 °С формируется кубическая модификация оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF2 77–396, пр. гр. *Fd3m*). Оценка размеров областей когерентного рассеяния для полученных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по формуле Шеррера (для рефлекса 400) привела к величинам около 4 нм. Отметим, что нанокристаллический

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ традиционно рассматривается в качестве одного из лучших каталитических материалов для конверсии углеводородов [16]. Полученные в работе данные находятся в соответствии с результатами анализа фазовых превращений НОА при высоких температурах [8].

На основании данных термического (рис. 1) и рентгенофазового анализов (рис. 2) схему термических превращений НОА (до 1300 °С) можно описать следующим образом:



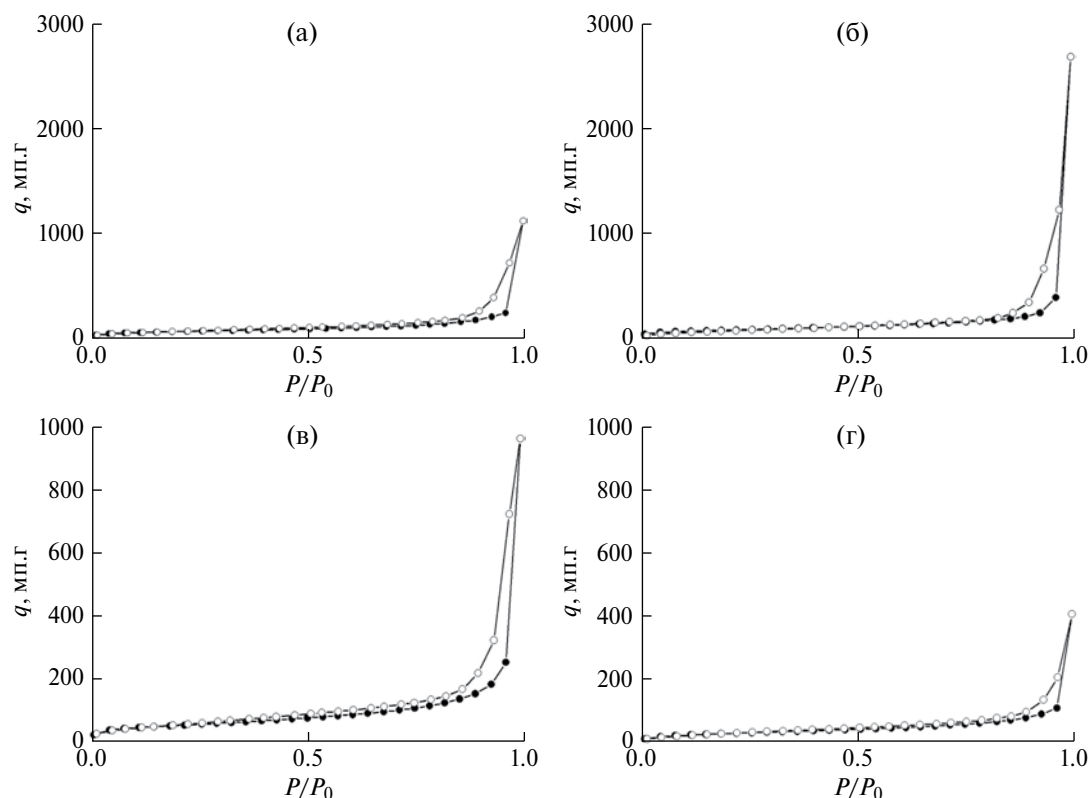


Рис. 4. Изотермы адсорбции и десорбции азота для исходного образца НОА (а) и продуктов его обработки при 450 (б), 900 (в) и 1150 °С (г).

На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения исходного образца НОА, а также продуктов его термической обработки. Можно видеть, что исходный образец НОА состоит из переплетенных фибрилл диаметром ~ 10 нм. Высокотемпературный отжиг не приводит к значимым изменениям структуры, однако в результате обработки при 1150 °С частицы укрупняются до ~ 20 нм. Картина электронной дифракции, характерная для кристаллических веществ, наблюдается для образцов, отожженных при температурах 900 и 1150 °С, что полностью согласуется с данными рентгенофазового анализа.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота для всех исследованных образцов. По внешнему виду изотермы близки ко II типу по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [17], отвечающему непористым и макропористым адсорбентам. В то же время присутствие гистерезиса позволяет отнести изотермы к IV типу, который характерен для мезопористых адсорбентов. Форма гистерезиса согласно классификации Де Бура [18] во всех случаях соответствует типу C, характерному для клиновидных пор с открытыми концами. Петли гистерезиса смыкаются при значениях относительного давления P/P_0 больше 0.3, что свидетельствует о незначительном содержании микропор

в образцах. Результаты анализа полученных изотерм с использованием моделей БЭТ и БДХ представлены в табл. 1 и на рис. 5.

Как видно из табл. 1, исходный образец НОА обладает высокой удельной поверхностью ($S_{\text{БЭТ}} = 220$ м²/г). Отжиг при 450 °С приводит к заметному увеличению $S_{\text{БЭТ}}$ (на $\sim 20\%$), а также практически двукратному увеличению удельного объема пор, что, очевидно, связано с протеканием топочимических процессов удаления химически связанной воды. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению $S_{\text{БЭТ}}$ до 190 (900 °С) и 100 м²/г (1150 °С), что, по-видимому, обусловлено протеканием процессов спекания

Таблица 1. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) и удельный объем пор ($V_{\text{БДХ}}$), определенные методом адсорбции/десорбции азота, для образцов НОА и продуктов его термической обработки

t , °С	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{БДХ}}$, см ³ /г
—	220 ± 10	1.75
450	265 ± 15	3.31
900	190 ± 10	1.51
1150	100 ± 10	0.63

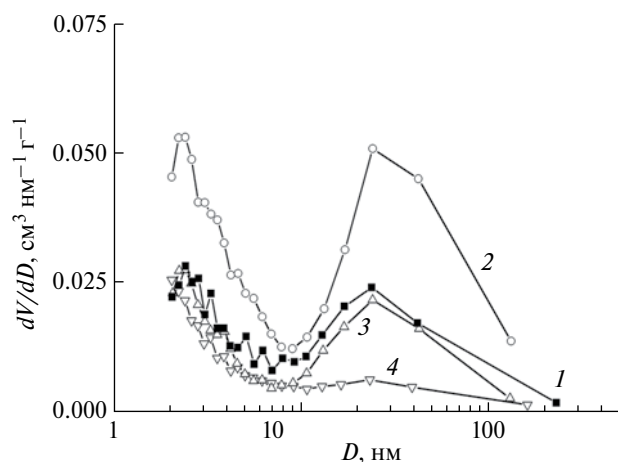


Рис. 5. Распределение пор по размерам, рассчитанное с использованием модели БДХ для исходного образца НОА (1) и продуктов его обработки при 450 (2), 900 (3), 1150 °С (4).

частиц оксида алюминия и изменения формы фибрилл.

Данные, полученные в рамках модели БДХ (рис. 5), указывают на бимодальное распределение пор по размерам во всех проанализированных образцах, максимальные удельные объемы пор отвечают диаметрам ~ 24 и ~ 2 нм. Примечательно, что увеличение температуры обработки практически не сказывается на положениях максимумов, на распределениях пор по размерам. Кроме того, вплоть до температуры 900 °С относительное содержание крупных и мелких мезопор остается практически неизменным, что свидетельствует о высокой стабильности мезоструктуры НОА в данном температурном интервале. При более высокой температуре (1150 °С) происходит значимое уменьшение доли крупных мезопор, однако мезопоры, имеющие маленький диаметр, сохраняются, обеспечивая относительно высокую удельную площадь поверхности соответствующего материала (~ 100 м²/г).

Рассмотрим подробно результаты анализа НОА и продуктов его термической обработки, полученные методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения. На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости сечения рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q для всех проанализированных образцов. Можно видеть, что в области больших переданных импульсов ($q > 0.2$ Å⁻¹) наибольшей интенсивностью рассеяния характеризуется неотожженный образец исходного НОА, что связано, очевидно, с некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав НОА в виде химически связанной или сорбированной воды. В остальном диапазоне переданных импульсов наблюдается прямая

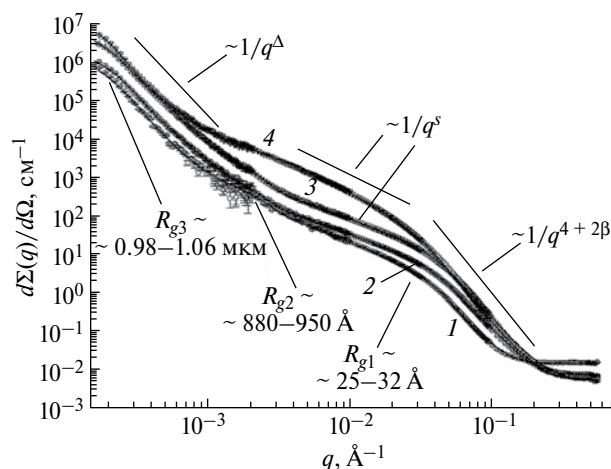


Рис. 6. Зависимость дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН и УМУРН от переданного импульса q для образца НОА (1) и продуктов его обработки при температурах 450 (2), 900 (3), 1150 °С (4). Сплошные линии — результаты описания экспериментальных данных по формулам (6) и (7).

корреляция между температурой обработки НОА и интенсивностью рассеяния. Большая интенсивность рассеяния в образце, полученном отжигом при температуре 450 °С, связана, по-видимому, с его большей удельной площадью поверхности (табл. 1). Значение $S_{уд}$ входит в выражение для сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в качестве линейного члена [19]. Еще более высокая интенсивность рассеяния в образцах, полученных отжигом при температурах 900 и 1150 °С, по-видимому, вызвана присутствием в них кристаллической фазы.

Общим для всех кривых рассеяния, приведенных на рис. 6, является наличие двух диапазонов, в которых сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ описываются степенными законами $q^{-\Delta}$ с различными значениями показателей степени Δ . Первый из них ($\Delta = n_1$) находится в области относительно больших переданных импульсов ($4.5 \times 10^{-2} < q < 2 \times 10^{-1}$ Å⁻¹), второй ($\Delta = n_2$) — в области малых ($2.5 \times 10^{-4} < q < 1 \times 10^{-3}$ Å⁻¹). В промежуточной области ($1 \times 10^{-3} < q < 4.5 \times 10^{-2}$ Å⁻¹), а также при $q < 2.5 \times 10^{-4}$ Å⁻¹ зависимость сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается в рамках обобщенного приближения Гинье [20–23].

Таким образом, наблюдаемая для всех образцов картина МУРН является типичной для систем с неупорядоченной структурой, в данном случае пористой (твердая фаза–пора), и свидетельствует о том, что в образцах существуют рассеивающие неоднородности двух типов, очень сильно отличающиеся характерным масштабом, т.е. образцы обладают двухуровневой иерархической структурой [24–27]. Наиболее вероятно, что данные материалы состоят из крупномасштабных неоднородностей,

построенных из первичных неоднородностей, имеющих несферическую форму.

Картина МУРН на меньшем по масштабу структурном уровне, соответствующая диапазону $q > 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 6), типична для случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) объектов, например, для сильно вытянутых (фибриллы) или сплюснутых (ламели) частиц. Для описания рассеяния в области Гинье, в которой оно определяется характерным размером R_c и формой независимо рассеивающих неоднородностей, а не их локальной структурой, необходимо использовать обобщенное выражение [28]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right), \quad (4)$$

где амплитуда G прямо пропорциональна произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и средней плотности ρ амплитуды рассеяния на них нейтронов [20–23], а параметр s определяется формой рассеивающих неоднородностей. Для сферических объектов $s = 0$, для одномерных частиц (фибриллы) $s = 1$, для двумерных неоднородностей (ламели) $s = 2$. Значения параметра s могут быть не только целочисленными, но и дробными, например, если рассеивающие неоднородности имеют форму эллипсоида вращения либо в системе присутствуют неоднородности различной формы.

Поскольку несферические объекты определяются не одним, а двумя (радиус R_c и длина L в случае фибрилл) или тремя (толщина T , ширина W и длина L для ламелей) характерными размерами, то отвечающая им область Гинье может включать в себя два или три диапазона переданного импульса q , что полностью соответствует наблюдаемым экспериментальным данным (рис. 6). Для всех проанализированных порошков при $q > 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ на зависимостях сечения рассеяния можно выделить три диапазона: диапазон, отвечающий режиму Порода, в котором рассеяние определяется локальной структурой рассеивающих неоднородностей и описывается степенной зависимостью q^{-n_1} , и две области, соответствующие режимам Гинье, в которых рассеяние определяется характерными размерами несферических рассеивающих неоднородностей.

Значения показателя степени n_1 , определенные из наклонов прямолинейных участков экспериментальных зависимостей $d\Sigma(q)/d\Omega$, лежат в интервале от 4.21 до 4.69. Указанные значения характерны для пористых систем с диффузной поверхностью раздела фаз, $n = 4 + 2\beta > 4$, где $0 \leq \beta \leq 1$ – параметр, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое рассеивающих неоднородностей [29]. Если предположить, что неоднородности обладают гладкой поверхностью, то ядерная плотность ρ будет зависеть

лишь от расстояния x от точки на поверхности. Таким образом, ядерная плотность $\rho(x)$ может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \rho(x) = 0, x < 0, \\ \rho(x) = \rho_0(x/\alpha)^\beta, 0 \leq x \leq \alpha, \\ \rho(x) = \rho_0, x \leq \alpha, \end{cases} \quad (5)$$

где α – толщина диффузного слоя, в котором ядерная плотность ρ возрастает от 0 до ρ_0 . Указанная модель была использована в дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне $q > 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ [29].

В области $q > 2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ сечение рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ перестает зависеть от q и соответствует, по-видимому, некогерентному рассеянию на атомах водорода, что делает невозможным анализ рассеяния в данном диапазоне. В связи с этим был дополнительно проведен анализ методом МУРР, результаты которого будут обсуждены ниже.

В целом для анализа рассеяния на первом, наименьшем по характерному размеру, структурном уровне (в диапазоне $q > 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) была использована обобщенная эмпирическая модель Гинье–Порода [28]:

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} &= G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3}\right) \text{ при } q < q_2, \\ \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} &= \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3-s_1}\right) \text{ при } q_2 < q < q_1, \\ \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} &= \frac{B_1}{q^{n_1}} + I_{\text{inc}} \text{ при } q > q_1. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $(3-s_1)$ – размерный фактор; R_{g1} и R_{g2} – характерные размеры несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g1} < R_{g2}$) (для фибрилл радиусом R и длиной L $R_{g2} = (L^2/12 + R^2/2)^{1/2}$, $R_{g1} = R/2^{1/2}$; для ламелей толщиной T и шириной W $R_{g2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$, $R_{g1} = T/12^{1/2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [20–23]; B_1 – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей [30]; I_{inc} – константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода.

Рассеяние на втором, большем по размеру, структурном уровне, наблюдаемое в диапазоне малых переданных импульсов ($2.5 \times 10^{-4} < q < 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$), описывается степенной зависимостью q^{-n_2} . Значения показателя степени n_2 , определенные из наклонов прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, находятся в интервале от 3.85 до 3.92. Эти значения указывают на близость закона рассеяния в данном диапазоне к закону Порода ($n = 4$) [31, 32], соответствующего неоднородностям с практически гладкой поверхностью. Незначительное отличие

показателя степени n_2 от четырех может быть обусловлено либо наличием на поверхности рассеивающих неоднородностей шероховатостей, имеющих характерный размер, превышающий длину волны используемых в эксперименте нейтронов ($\lambda = 12.8 \text{ \AA}$) [33], либо полидисперсностью рассеивающих неоднородностей [34].

Отклонение экспериментальной зависимости сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ от степенного закона q^{-n_2} наблюдается для всех образцов в области малых переданных импульсов ($q < 2.5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) и связано с выходом в режим Гинье, в котором рассеяние определяется характерным размером R_{c3} независимо рассеивающих крупномасштабных неоднородностей. Для сферических частиц справедливо соотношение $R_c = \sqrt{5/3} R_g$ [35].

Таким образом, для описания экспериментальных данных в диапазоне $q > 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ было использовано унифицированное экспоненциально-степенное выражение [36]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = G_3 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g3}^2}{3}\right) + \frac{B_2}{\hat{q}^{n_2}}, \quad (7)$$

где $\hat{q} = q / [\text{erf}(qR_g / 6^{1/2})]^3$ — переданный импульс q , нормированный на функцию ошибок $\text{erf}(x)$. Данная процедура позволяет корректно описать поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в промежуточном интервале между $qR_c < 1$ (приближение Гинье) и $qR_c \gg 1$ (степенной закон рассеяния q^{-n}).

Для получения окончательных результатов выражения (6) и (7) сворачивали с функцией

разрешения установки. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывали МНК во всем исследуемом диапазоне. Результаты анализа представлены на рис. 6 и в табл. 2.

Согласно приведенным в табл. 2 данным, все исследованные образцы представляют собой пористые системы с двухуровневой иерархической организацией структуры. Первый структурный уровень состоит из анизодиаметричных неоднородностей с характерным размером $R_{g1} \approx 25\text{--}32 \text{ \AA}$, обладающих диффузной поверхностью [29]. Для исходного НОА и продуктов его термической обработки при 450 и 900 °С значения параметра s порядка единицы ($s = 1.35\text{--}1.42$), что указывает на близость их формы к фибриллам. Радиус поперечного сечения этих фибрилл составляет $R_1 = 2^{1/2} R_{g1} \approx 36\text{--}43 \text{ \AA}$, а длина $L \approx 3200\text{--}3300 \text{ \AA}$, что удовлетворительно согласуется как с результатами ПЭМ (рис. 3), так и литературными данными [8]. Несколько иная ситуация наблюдается для образца, полученного отжигом при 1150 °С — соответствующее значение параметра s составляет 1.80, что больше отвечает не фибриллярной, а ламеллярной структуре (геометрические параметры ламелл составляют $T = 12^{1/2} R_{g1} \approx 110 \text{ \AA}$ и $W \approx 3050 \text{ \AA}$). Изменение формы рассеивающих неоднородностей первого структурного уровня, вероятно, вызвано уменьшением соотношения длина/диаметр частиц оксида алюминия в результате их спекания.

Агрегаты рассеивающих неоднородностей представляют собой второй структурный уровень — крупномасштабные ($R_c = (5/3)^{1/2}$, $R_{g3} \approx 1.25\text{--}1.4 \text{ мкм}$) глобулы с незначительной шероховатостью поверхности. Как следует из данных, приведенных в табл. 2,

Таблица 2. Параметры микро- и мезоструктуры исходного НОА, а также продуктов его термической обработки, полученные из анализа данных УМУРН и МУРН

$t, ^\circ\text{C}$	—	450	900	1150
Первый структурный уровень (МУРН)				
$G_2, 10^4 \text{ см}^{-1}$	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.38 ± 0.04	1.2 ± 0.06
$R_{g2}, \text{ \AA}$	952 ± 37	927 ± 42	953 ± 31	880 ± 40
$G_1, \text{ см}^{-1} \cdot \text{ \AA}^{-s_1}$	0.11 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.18 ± 0.01
s_1	1.42 ± 0.01	1.36 ± 0.01	1.35 ± 0.01	1.80 ± 0.01
$R_{g1}, \text{ \AA}$	30.3 ± 0.5	25.4 ± 0.5	26.2 ± 0.4	32.0 ± 0.6
$B_1, 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ \AA}^{-n_1}$	1.5 ± 0.1	30.0 ± 0.9	8.7 ± 0.4	6.0 ± 0.3
$n_1 = 4 + 2\beta$	4.67 ± 0.03	4.34 ± 0.03	4.69 ± 0.03	4.21 ± 0.03
$I_{\text{inc}}, 10^{-2} \text{ см}^{-1}$	1.3 ± 0.1	0.7 ± 0.02	0.7 ± 0.02	0.75 ± 0.02
Второй структурный уровень (УМУРН)				
$G_3, 10^7 \text{ см}^{-1}$	0.21 ± 0.02	0.27 ± 0.01	0.75 ± 0.03	1.64 ± 0.04
$R_{g3}, \text{ \AA}$	10640 ± 290	9985 ± 120	9770 ± 160	10870 ± 130
$B_2, 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ \AA}^{-n_2}$	2.0 ± 0.5	22.1 ± 0.9	6.6 ± 0.5	10.2 ± 0.4
n_2	3.87 ± 0.09	3.92 ± 0.05	3.85 ± 0.05	3.88 ± 0.05

характерный размер (R_c) крупномасштабных глобул слабо зависит от условий термической обработки НОА и во всех случаях составляет около 1 мкм. С увеличением температуры отжига до 900 °С наблюдается постепенное уменьшение (на ~8%) значения R_c , а дальнейшее увеличение температуры до 1150 °С приводит к росту R_c . Указанные процессы связаны, очевидно, с перестройкой мезоструктуры НОА в ходе его термической обработки, протекания процессов дегидратации, кристаллизации и роста частиц.

Как было указано выше, анализ сечения рассеяния нейтронов в области $q > 2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ был невозможен в связи с высоким уровнем фона, вызванным некогерентным рассеянием на атомах протия. В связи с этим был проведен дополнительный анализ образцов методом МУРР. Полученные данные представлены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 7.

Из полученных данных следует, что в диапазоне $q < 2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ вид зависимостей МУРР $I_s(q)$ для всех образцов качественно совпадает с данными МУРН. Это позволяет утверждать, что рассеяние рентгеновского излучения также обусловлено наличием в образцах случайно ориентированных анизодиаметричных объектов (фибрилл или ламелл). Из рис. 7 также следует, что в области больших переданных импульсов ($q > 2 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) на кривых рассеяния наблюдается плечо, соответствующее выходу на режим Гинье. В этой области рассеяние определяется характерным размером r_{c0} независимо рассеивающих первичных неоднородностей базового структурного уровня. Отметим, что с увеличением температуры термического отжига образцов НОА положение этого плеча закономерно сдвигается в область меньших q , что свидетельствует об увеличении характерного размера r_{c0} . Таким образом, в целом мезоструктура НОА описывается в рамках трехуровневой модели (базовый, первый и второй структурный уровни).

В связи с этим для анализа данных МУРР во всем диапазоне q использовали обобщенную эмпирическую модель Гинье—Порода [28]:

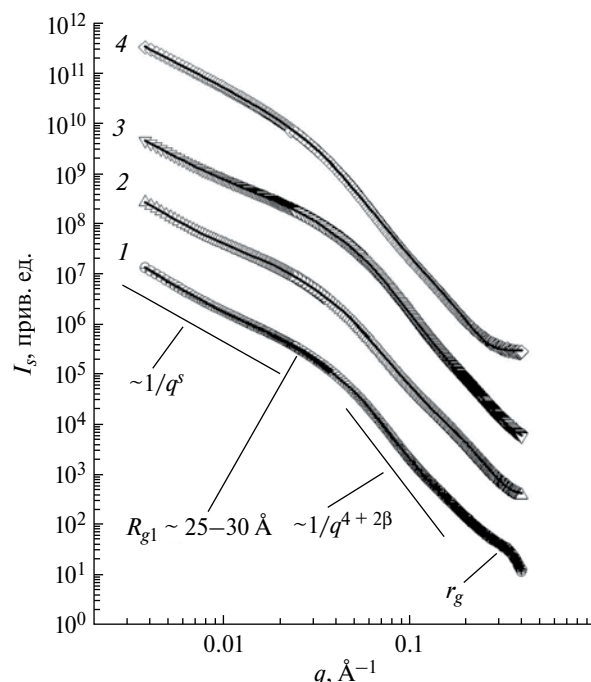


Рис. 7. Данные МУРР для исходного образца НОА (1) и продуктов его обработки при 450 (2), 900 (3) и 1150 °С (4). Сплошные линии — результаты описания экспериментальных данных по формулам (8). Для наглядности значения $I_s(q)$ для кривых рассеяния 2, 3, 4 умножены на 10, 100 и 10000 соответственно.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3 - s_1}\right) \text{ при } q < q_1, \quad (8.1)$$

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_1}{q^{n_1}} + G_0 \exp\left(-\frac{q^2 r_{g0}^2}{3}\right) \text{ при } q > q_1. \quad (8.2)$$

Экспериментальные зависимости интенсивности $I_s(q)$ обрабатывали МНК во всем исследуемом диапазоне. Результаты анализа данных МУРР представлены на рис. 7 и в табл. 3.

В целом параметры первого структурного уровня организации образцов, определенные из данных

Таблица 3. Параметры микро- и мезоструктуры исходного НОА, а также продуктов его термической обработки, полученные из анализа данных МУРР

$t, ^\circ\text{C}$	—	450	900	1150
Первый структурный уровень				
s_1	1.49 ± 0.01	1.43 ± 0.01	1.38 ± 0.01	1.86 ± 0.01
$R_{g1}, \text{\AA}$	24.9 ± 0.6	29.4 ± 0.4	25.8 ± 0.4	29.5 ± 0.6
$n_1 = 4 + 2\beta$	4.47 ± 0.04	4.09 ± 0.03	4.36 ± 0.03	4.31 ± 0.03
Базовый структурный уровень				
$r_g, \text{\AA}$	7.1 ± 0.2	10.8 ± 0.5	11.2 ± 0.4	14.3 ± 0.5

МУРР, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными из данных рассеяния нейтронов. Это касается значений параметра s , характеризующего форму рассеивающих неоднородностей, показателя степени n_1 , характеризующего свойства их поверхности, и параметра R_{g1} , связанного с их характерными размерами. Некоторые различия в параметрах первого структурного уровня, определенных независимо методами МУРР и МУРН, вероятно, связаны с различиями в контрасте рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения на пористых объектах. Аналогичные наблюдения были сделаны ранее при анализе мезоструктуры гидратированного диоксида циркония [37].

По данным МУРР характерный размер r_c первичных неоднородностей закономерно увеличивается с ростом температуры отжига НОА и составляет 9.2 ± 0.3 Å для исходного образца НОА, 13.9 ± 0.7 , 14.5 ± 0.6 и 18.5 ± 0.7 Å для продуктов его обработки при температурах 450, 900 и 1150 °С соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено комплексное исследование микро- и мезоструктуры образцов наноструктурированного оксигидроксида алюминия, получаемого окислением поверхности жидкометаллического раствора алюминия в ртути на воздухе, а также продуктов его отжига при температурах 450, 900 и 1150 °С с привлечением методов рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения в диапазоне переданных импульсов ($2 \times 10^{-4} < q < 0.43$ Å⁻¹). Установлено, что структура проанализированных образцов может быть описана в рамках трехуровневой модели, включающей в себя наличие первичных неоднородностей (характерный размер $r_c \approx 9\text{--}19$ Å), формирующих фибриллы (радиус поперечного сечения $R \approx 36\text{--}43$ Å и длина $L \approx 3200\text{--}3300$ Å) или ламели (толщина $T \approx 110$ Å и ширина $W \approx 3050$ Å) с диффузной поверхностью, которые, в свою очередь, объединены в крупномасштабные агрегаты (характерный размер $R_c \approx 1.25\text{--}1.4$ мкм) с незначительной шероховатостью поверхности.

Выявлено, что в результате термической обработки при 1150 °С происходит разрушение фибриллярной структуры, характерной для НОА и сохраняющейся при его термическом отжиге до температур не ниже 900 °С, сопровождающееся существенным уменьшением удельного объема мезопор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-53-150007 НЦНИ_a). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wislicenus H. // Z. Chem. Ind. Kolloide. 1908. B. 2. S. XI.
2. Cheng W., Rechberger F., Niederberger M. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 14074.
3. Jung S.M., Jung H.Y., Fang W. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 1810.
4. Tang Y., Gong S., Chen Y. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 5707.
5. Lin Z., Zeng Z., Gui X. et al. // Adv. En. Mater. 2016. V. 6. P. 1600554.
6. Vignes J.-L., Mazerolles L., Michel D. // Key Engin. Mater. 1997. V. 132–136. P. 432.
7. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Юдинцев П.А., Ходан А.Н. // Новые промышленные технологии. 2008. № 4. С. 48.
8. Vignes J.-L., Frappart C., Di Costanzo T. et al. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 1234.
9. Asadchikov V.E., Askhadullin R.S., Volkov V.V. et al. // JETPh Lett. 2015. V. 101. P. 556.
10. Goerigk G., Varga Z. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 337.
11. Radulescu A., Kentzinger E., Stellbrink J. et al. // Neutron News. 2005. V. 16. P. 18.
12. Wignall G.D., Bates F.S. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. P. 28.
13. <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/qtikws>
14. Schmatz W., Springer T., Schelten J., Ibel K. // J. Appl. Crystallogr. 1974. V. 7. P. 96.
15. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
16. Euzen P., Raybaud P., Krokidis X. et al. Handbook of Porous Solids / Ed. Schüth F. et al. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. 3141 p.
17. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
18. De Boer J.H. // The Structure and Properties of Porous Materials. London: Colston Papers, 1958. P. 68.
19. Debye P., Bueche A.M.J. // Ann. Phys. 1949. V. 20. P. 518.
20. Luzzati V. // Acta Crystallogr. 1960. V. 13. P. 939.
21. Kratky O. // Prog. Biophys. Mol. Biol. 1963. V. 13. P. 105.
22. Small-Angle X-ray Scattering / Ed. Glatter O., Kratky O. London: Academic Press, 1982. P. 155.
23. Hjelm R.P., Thiyagarajan P., Alkan-Onyuksel H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 8653.
24. Southon P.D., Bartlett J.R., Woolfrey J.L., Ben-Nissan B. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4313.
25. Beaucage G., Ulibarri T.A., Black E.P., Schaefer D.W. // Hybrid Organic-Inorganic Composites / Ed. Mark J. et al. ACS Symp. Ser. Washington DC: American Chemical Society, 1995. P. 97.
26. Štěpánek M., Matějček P., Procházka K. et al. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 5275.

27. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Коница Г.П., Angelov B., Жигунов А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. Т. 9. № 12. С. 5.
28. *Hammouda B.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 716.
29. *Schmidt P.W., Avnir D., Levy D. et al.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1474.
30. *Teixera J.* // On Growth and Form. Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics / Ed. Stanley H.E., Ostrovsky N. Boston: Martinus Nijloff Publ., 1986. P. 145.
31. *Porod G.* // Kolloid Z. 1952. B. 125. S. 51.
32. *Porod G.* // Kolloid Z. 1952. B. 125. S. 109.
33. *Wong P.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 7417.
34. *Schmidt P.W.* // Modern Aspects of Small-Angle Scattering / Ed. Brumberger H. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 1.
35. *Guinier A., Fournet G.* // Small-Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley, 1955. P. 17.
36. *Beaucage G.* // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. P. 717.
37. *Gubanov N.N., Baranchikov A. Ye., Kopitsa G.P. et al.* // Ultrasonics Sonochem. 2015. V. 24. P. 230.

Structure of Aluminium Oxohydroxide Aerogels: Small Angle Scattering Studies

**A.N. Khodan, G.P. Kopitsa, Kh.E. Yarov,
A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A. Feoktystov, V. Pipich**

The micro- and mesostructure of nanostructured aluminum oxyhydroxide formed as a highly porous monolithic material during the oxidation of the surface of a liquid metal solution of aluminum in mercury in air with controlled temperature and humidity is studied. X-ray phase, thermal analysis, low-temperature nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, small-angle and ultra-small-angle neutron scattering, and small-angle X-ray scattering have been used for complex studies of samples synthesized at 25 °C and isothermally annealed at temperatures up to 1150 °C. It is found that the structure of the samples can be described within a three-level model where primary inhomogeneities (characteristic size r_c 9–19 Å) form fibrillae (cross section radius $R \approx 36$ –43 Å, length $L \approx 3200$ –3300 Å) or lamellae (thickness $T \approx 110$ Å, width $W \approx 3050$ Å), which, in turn, are combined into large-scale aggregates (characteristic size $R_c \approx 1.25$ –1.4 μm) with slightly rough surface. It is shown that the high specific surface area (~200 m²/g) of the initial sample is retained during thermal treatment up to 900 °C, and after heat treatment at 1150 °C decreases to ~100 m²/g as a result of sintering of fibrillae.

Keywords: nanostructured aluminium oxohydroxide, aerogels, small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering.