

УДК 544.2+539.217

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОСТРОВКОВЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МАКРОПОР ИЕРАРХИЧЕСКИ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

А. Г. Гнедовец\*, В. А. Зеленский, А. Б. Анкудинов,  
И. В. Трегубова, член-корреспондент РАН М. И. АЛЫМОВ\*\*

Поступило 29.03.2019 г.

В работе сообщается о синтезе наноструктурированных островковых покрытий из низкотемпературной модификации оксида алюминия на поверхности макропор пронцаемого монолитного иерархически пористого никеля. Установлено, что первичным структурным элементом покрытия являются гексагональные нанопластины оксида алюминия.

*Ключевые слова:* оксид алюминия, никель, процесс спекания-растворения, нанопорошок, порообразователь, иерархическая пористость, пронцаемость, отжиг, островковое покрытие, гексагональные нанопластины, наностержни.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875519-523>

В настоящее время проводятся обширные исследования в области модификации поверхности порового пространства пронцаемых монолитных металлических материалов, которые на практике наряду со многими приложениями в энергосберегающих технологиях и биомедицине находят применение в гетерогенном катализе. Главным образом это обусловлено тем, что эксплуатация распространённых в промышленности катализаторов на оксидных носителях с низкой теплопроводностью осложняется проблемами, связанными с теплопередачей и поддержанием в них однородной температуры. При протекании реакций, характеризующихся значительным тепловым эффектом, возникает существенный градиент температур в катализаторе, что негативно влияет на стабильность процесса. В ходе экзотермических реакций в катализаторе образуются нежелательные “горячие точки”, для устранения которых нужен эффективный теплоотвод, а для осуществления эндотермических реакций, наоборот, требуется перенос тепла от внешнего источника в зону реакции [1, 2].

Эффективным подходом к решению проблемы теплопередачи является создание носителей катализаторов на основе пронцаемых металлических материалов с высокой теплопроводностью. В качестве пористых металлических носителей использовались полученные методом проката ленты порош-

кового никеля [2], валки на основе свёрнутых гофрированных лент никеля [3], никелевое микроволоконно [4], сетки из хромоникелевой нержавеющей стали [5], промышленно производимый пеноникель [1, 6]. Поскольку каталитическая активность материалов основы оказывалась низкой, а удельная поверхность таких носителей была недостаточно высокой вследствие большого диаметра пор, на поверхность металла наносили дополнительные слои из высокопористых оксидов и керамики в качестве подложки или собственно активной фазы. Помимо высокой теплопроводности эти носители обладали хорошей пронцаемостью, что обеспечивало также снижение перепадов давления и повышенную производительность катализаторов.

В данной работе сообщается о создании пронцаемого монолитного нанопорошкового никеля, модифицированного наноструктурированным покрытием из низкотемпературной фазы оксида алюминия на поверхности взаимосвязанных макропор. Насколько известно авторам, синтез алюмооксидных покрытий в порах материалов на основе консолидированных металлических нанопорошков ранее не проводился.

Пористые нанопорошковые никелевые носители были получены нами в результате проведения процесса спекания-растворения (ПСР, или SDP — sintering-dissolution process) с применением вымываемого водой порообразователя [7]. Материалом основы служил нанопорошок никеля со средним размером сферических частиц 68 нм, полученный методом электрического взрыва проволоки в атмо-

Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской Академии наук, Москва

\*E-mail: [agg@imet.ac.ru](mailto:agg@imet.ac.ru), [a.gnedovets@hotmail.com](mailto:a.gnedovets@hotmail.com)

\*\*E-mail: [alymov.mi@gmail.com](mailto:alymov.mi@gmail.com)

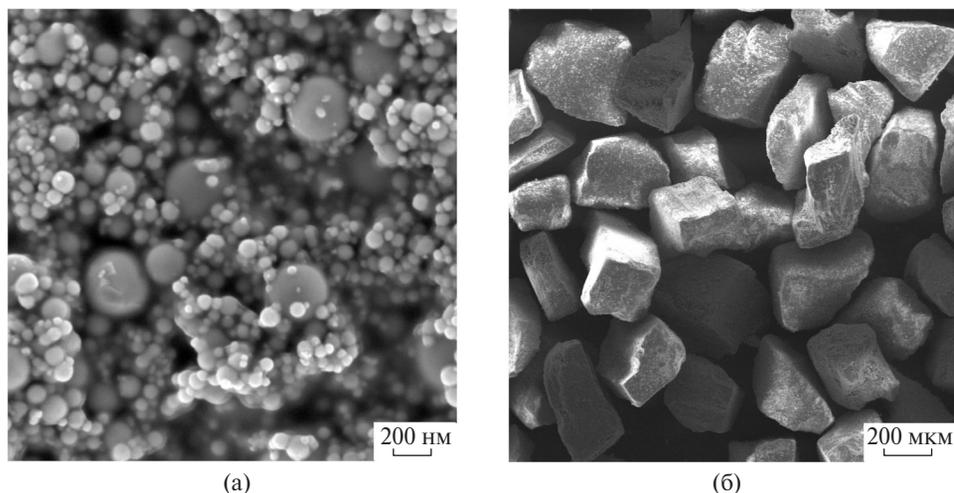


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц нанопорошка Ni (а) и порообразователя NaCl (б).

сфере аргона (рис. 1а). В качестве порообразователя использовался порошок хлорида натрия, из которого отсеивалась фракция 315–400 мкм (рис. 1б). Порошки Ni и NaCl в пропорции 25 : 75 по объёму перемешивали и прессовали под давлением 300 МПа в стальной цилиндрической матрице с внутренним диаметром 27 мм. Высота прессовок составляла ~8 мм. Спекание прессовок проводили в кварцевой реторте в печи в потоке водорода в течение 120 мин при температуре 800 °С. Порообразователь вымывали в разогретой воде из образцов после спекания.

Ранее было установлено [8], что материалы, полученные спеканием нанопорошков никеля с использованием порообразователей, обладают ярко выраженной иерархической структурой и содержат поры трёх пространственных масштабов: макропоры, образующиеся в результате удаления крупных частиц порообразователя, соединяющие их окна-перешейки и межчастичные микропоры в стенках макропор. Важно отметить, что удельная поверхность таких материалов определяется размером частично спечённых наночастиц, а проницаемость материала — главным образом размером окон [9]. Окна выполняют вполне определённую функцию и рассматриваются как самостоятельный тип пор, как правило, двумерных.

Пористость полученных в наших экспериментах образцов определялась методом гидростатического взвешивания и достигала ~79%. Проницаемость, определённая из закона Дарси путём пропускания дистиллированной воды через пористый образец в вакуумируемую колбу Бунзена, оказалась достаточно высокой и составила  $\sim 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  (5,6 Дарси).

Процесс нанесения оксидного слоя на поверхность пор включал три этапа: 1) пропитку предварительно вакуумированного образца пористого

никеля 0,5 М раствором азотнокислого алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 2) сушку пропитанного образца; 3) отжиг при температуре 450 °С в потоке аргона (60 мин) с последующей сменой атмосферы аргона на водород (60 мин).

Предполагаемая схема протекающих при химико-термической обработке превращений сводится к следующему. Нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  при растворении в воде гидролизует с образованием промежуточных соединений до гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Побочным продуктом этой реакции является азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , которая может взаимодействовать с поверхностным слоем никеля с образованием азотнокислого никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Об этом свидетельствовал остающийся в порах после просушивания тонкий слой зеленоватого цвета, который можно было наблюдать в оптический микроскоп. Таким образом, отжигу подвергается смесь гидроксида алюминия и азотнокислого никеля. В результате нагрева в атмосфере аргона происходит термическое разложение  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и остатка не прореагировавшей с никелем азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , при этом в порах остаются оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксид никеля  $\text{NiO}$ , а газообразные продукты реакций  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  отгоняются. В потоке водорода происходит восстановление  $\text{NiO}$  до металлического никеля; на его основе при охлаждении после завершения термообработки происходит формирование отдельных никелевых частиц субмикронных размеров, которые методами электронной микроскопии были обнаружены на поверхности макропор. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  инертен по отношению к водороду при отжиге и в итоге составляет материал синтезированного покрытия.

Структуру и элементный состав поверхности модифицированного пористого никеля исследовали

на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300. На СЭМ-изображении скола иерархически пористого никеля с нанесённым слоем оксида алюминия (рис. 2) видно, что макропоры с характерным размером  $\sim 400$  мкм соединены между собой окнами с размерами 50–90 мкм (на снимке окнам соответствуют сплошные тёмные области). Как отмечено выше, окна выполняют важную функцию: их эффективный диаметр определяет проницаемость созданной пористой структуры. Стенки макропор содержат поры субмикронных размеров, происхождение которых обусловлено частичным спеканием наночастиц никеля. На поверхности стенок макропор расположены островки нанесённого слоя оксида алюминия с линейными размерами 10–20 мкм и толщиной  $\sim 1$  мкм. Островковая структура покрытия обусловлена растрескиванием нанесённого слоя в процессе сушки и последующего отжига. Помимо островков оксида алюминия присутствует ещё один структурный элемент покрытия — микрошипы. Характерная длина микрошипов 20 мкм, диаметр — 2 мкм. Строение алюмооксидных островков и микрошипов оказалось весьма интересным.

Островки (рис. 3) представляют собой микронные слои множества разориентированных друг относительно друга гексагональных нанопластин. Линейный размер нанопластин составляет 250–300 нм, а их толщина — 35 нм. Поверхность островков покрыта вертикально стоящими плоскими шестигранниками. Очевидно, что такое строение островков обеспечивает их высокую пористость. Её можно рассматривать как дополнительный уровень в иерархической структуре пористости синтезированного материала.

Анализ микроснимков с большим увеличением показал, что микрошипы имеют оболочечную структуру (рис. 4). Сердцевина отдельного микрошипа состоит из пучка плотно прилегающих друг к другу наностержней, каждый из которых сложен из лежащих друг на друге плоских шестигранников. Пучок наностержней обёрнут плёнкой толщиной  $\sim 300$  нм со структурой, аналогичной структуре пористых оксидных островков.

Энергодисперсионный анализ различных участков островкового покрытия выявил на фоне никеля присутствие кислорода и алюминия, содержание алюминия находилось в пределах 2,4–4,8 мас.%. Поскольку состав в точках определяли

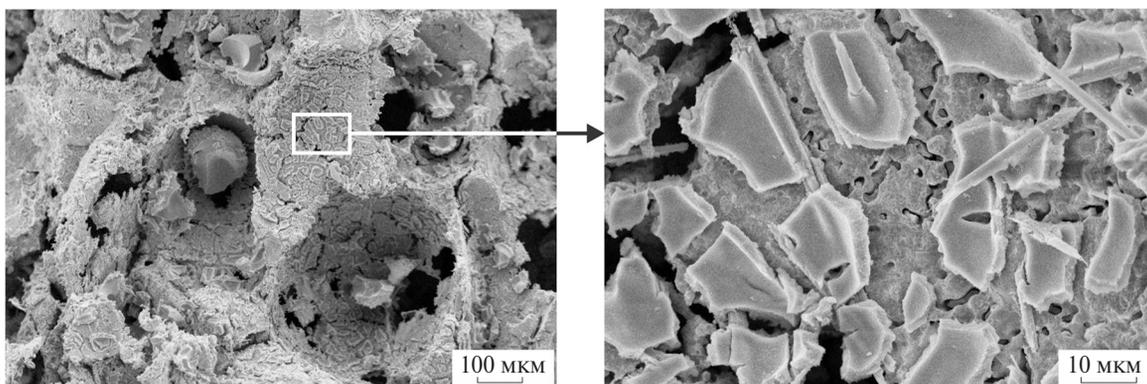


Рис. 2. СЭМ-изображения при разных увеличениях скола иерархически пористого никеля с нанесённым покрытием оксида алюминия.

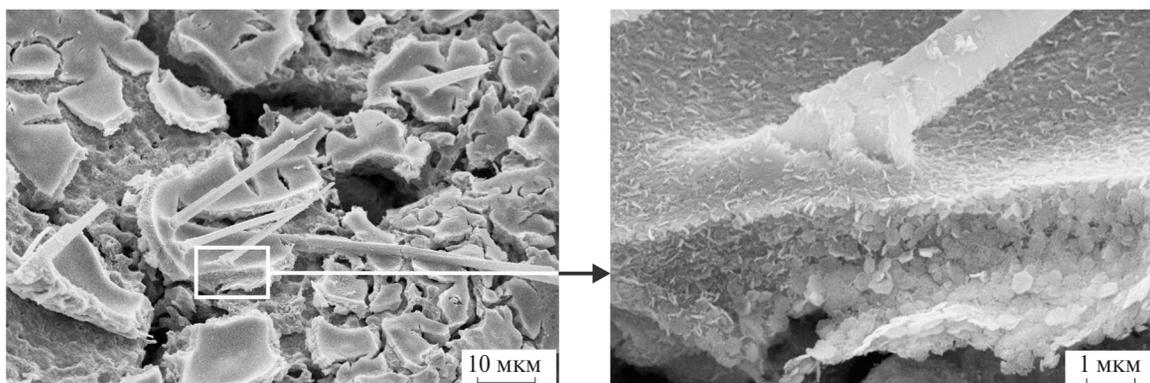
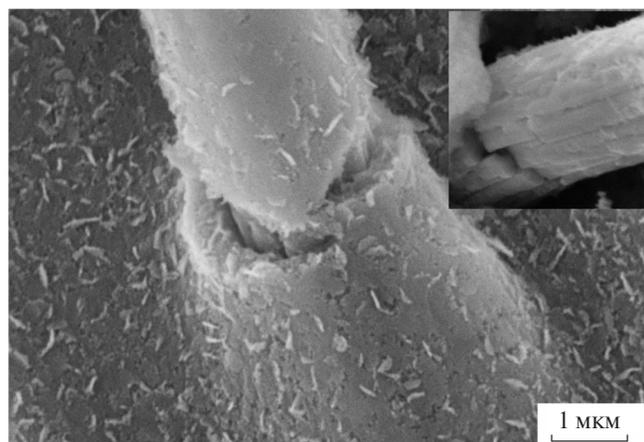


Рис. 3. СЭМ-изображения оксидного покрытия при разных увеличениях.



**Рис. 4.** СЭМ-изображение микрошипа. На вставке при том же увеличении показана сердцевина разрушенного микрошипа.

электронным зондом с диаметром пятна  $\sim 5$  мкм и глубиной проникновения  $\sim 3$  мкм, результаты анализа могли в значительной мере относиться к составу подповерхностного слоя.

Из-за малого содержания алюмооксида по сравнению с металлической основой созданных проницаемых структур на данном этапе исследований не удалось выявить составляющую синтезированное покрытие низкотемпературную кристаллическую фазу оксида алюминия. Детальный анализ фазового состава покрытия представит дальнейшее направление экспериментальных работ.

Получению кристаллических модификаций оксида алюминия на основе разных прекурсоров:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и др. — посвящены многочисленные исследования, результаты которых обобщены в обзорных работах [10, 11]. Установлено, что при нагревании до температур, превышающих для разных условий синтеза  $230$ – $450$  °С, гидроксид алюминия, который может быть непосредственно исходным прекурсором или промежуточным продуктом реакций, проходит серию фазовых превращений, сопровождающихся потерей остаточных гидроксильных групп и уплотнением материала. В результате при высоких температурах,  $\sim 1100$  °С, образуется стабильная фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Термообработка при промежуточных температурах приводит к формированию переходных модификаций оксида алюминия. К низкотемпературным формам оксида алюминия относятся  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (температурный интервал превращения  $230$ – $850$  °С),  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $450$ – $750$  °С) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $230$ – $850$  °С). Эти три формы характеризуются высокоразвитой поверхностью, поэтому все они используются в катализе [12, 13].

Отметим также, что порошки гексагональных нанопластин и наностержней оксида алюминия были получены ранее методами прокаливания (см., например, [14, 15] и цитируемую в них литературу). Островковые плёнки оксида алюминия, образующиеся в результате растрескивания покрытия после отжига, были созданы на стенках ячеек пени никеля [6]. Там же показано, что каталитически активные центры находятся в пограничной области между оксидом алюминия и никелевым носителем.

Таким образом, методом пропитки пористого никеля раствором нитрата алюминия с последующим низкотемпературным отжигом на поверхности сообщающихся макропор синтезировано наноструктурированное алюмооксидное покрытие, состоящее из островков и микрошипов. Созданная иерархическая структура содержит четыре типа пор. Установлено, что первичным структурным элементом покрытия являются гексагональные нанопластины оксида алюминия. Можно ожидать, что полученные проницаемые монолитные порошковые материалы с модифицированной поверхностью пор найдут практическое применение в области гетерогенного катализа.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17–03–00337-а, и Президиума РАН, программа 34П. Исследования методами электронной микроскопии проведены с привлечением средств государственного задания ГЗ 075–00746–19–00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Шмигель А.В., Тихонов П.А., Лапшин А.Е., Арсентьев М.Ю., Мухин И.Е., Иванов В.К., Моисеев И.И. Селективное получение синтез-газа из метана: Катализаторы на основе электрохимически модифицированного пени никеля // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 171–176.
2. Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Кригер Т.А., Мещеряков В.Д., Рудина Н.А., Бризицкий О.Ф., Хробостов Л.Н. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 449–456.
3. Brayko A.S., Shigarov A.B., Kirillov V.A., Kireenkov V.V., Kuzin N.A., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V., Kharton V.V. Methane Partial Oxidation Over Porous Nickel Monoliths: The Effects of NiO-MgO Loading on Microstructural Parameters and Hot-Spot Temperature // Materials Letters. 2019. V. 236. P. 264–266.

4. Liu Y., Wang H., Li J., Lu Y., Wu H., Xue Q., Chen L. Monolithic Microfibrous Nickel Catalyst Co-Modified with Ceria and Alumina for Miniature Hydrogen Production Via Ammonia Decomposition // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 328. P. 77–82.
5. Борщ В.Н., Жук С.Я., Сачкова Н.В., Алымов М.И. Формирование каталитически активных слоев на поверхности полиметаллических сплавов // *ДАН*. 2017. Т. 474. № 4. С. 439–443.
6. Pegios N., Schroer G., Rahimi K., Palkovits R., Simeonov K. Design of Modular Ni-Foam Based Catalysts for Dry Reforming of Methane // *Catalysis Science & Technology*. 2016. V. 6. P. 6372–6380.
7. Zhao Y.Y., Sun D.X. A Novel Sintering-Dissolution Process for Manufacturing Al Foams // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44. P. 105–110.
8. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Высокопористый никель с иерархической структурой, синтезированный в процессе спекания-испарения металлического нанопорошка и порообразователя // *ДАН*. 2019. Т. 484. № 4. С. 436–440.
9. Despois J.F., Mortensen A. Permeability of Open-Pore Microcellular Materials // *Acta Materialia*. 2005. V. 53. P. 1381–1388.
10. Busca G. The Surface of Transitional Aluminas: A Critical Review // *Catalysis Today*. 2014. V. 226. P. 2–13.
11. Chandran C.V., Kirschhock C.E., Radhakrishnan S., Taulelle F., Martens J.A., Breynaert E. Alumina: Discriminative Analysis Using 3D Correlation of Solid-State NMR Parameters // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 134–156.
12. Chaitree W., Jiemsirilerts S., Mekasuwandumrong O., Jongsomjit B., Shotipruk A., Panpranot J. Effect of Nanocrystalline  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Structure on the Catalytic Behavior of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO Hydrogenation // *Catalysis Today*. 2011. V. 164. P. 302–307.
13. Meephoka C., Chaisuk C., Samparnpiboon P., Prasertthadam P. Effect of Phase Composition Between Nano  $\gamma$ - and  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in CO Oxidation // *Catalysis Communications*. 2008. V. 9. P. 546–550.
14. Zhang X., Huestis P.L., Pearce C.I., Hu J.Z., Page K., Anovitz L.M., Aleksandrov A.B., Prange M.P., Kerisit S., Bowden M.E., Cui W. Boehmite and Gibbsite Nanoplates for the Synthesis of Advanced Alumina Products // *ACS Applied Nano Materials*. 2018. V. 1. P. 7115–7128.
15. Pardo P., Alarcón J. Thermal Stability of Transition Alumina Nanocrystals with Different Microstructures // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P. 11486–11496.

## SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED ISLAND ALUMINA COATINGS ON THE SURFACE OF MACROPORES OF HIERARCHICALLY POROUS NICKEL

A. G. Gnedovets, V. A. Zelenskii, A. B. Ankudinov,

I. V. Tregubova, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov

*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received March 29, 2019

The paper reports on the synthesis of nanostructured low-temperature transition alumina island coatings on the surface of macropores of permeable monolithic hierarchically porous nickel. It is established that hexagonal alumina nanoplates are the primary structural elements of the coating.

**Keywords:** alumina (aluminum oxide), nickel, sintering-dissolution process, nanopowder, space holder, hierarchical porosity, permeability, calcination, island coating, hexagonal nanoplates, nanorods.