

УДК 66.01

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10>

Научная статья

Research article



Исследование условий (природы) образования пентакоординированного оксида алюминия

П.А. Солодовникова¹, М.А. Машковцев^{1,2}, В.Н. Рычков¹, Г.В. Гинько¹,
Т.Е. Телегин¹, М.В. Угрюмова¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

✉ Полина Александровна Солодовникова (solly.polly@yandex.ru)

Аннотация: Оксид алюминия находит широкое применение в качестве носителя катализаторов, в том числе в системах двигателей внутреннего сгорания автомобилей, где рабочие температуры достигают свыше 1000 °С, в связи с чем он должен обладать повышенной термической устойчивостью, или термостабильностью. Данный параметр связывают с наличием пентакоординированных центров на поверхности γ -фазы Al_2O_3 . В настоящей работе описано влияние pH осаждения гидроксида алюминия на присутствие пентакоординированных центров на поверхности оксида алюминия. Методом контролируемого двухструйного осаждения синтезировали образцы гидроксида алюминия с его последующим термическим разложением до оксидов. Осаждение проводили при поддержании постоянного значения pH, и для сравнения были синтезированы параллели при постоянных значениях pH = 5, 6, 7, 8 и 9. Исходные реагенты для осаждения представляли собой раствор нитрата алюминия ($Al^{3+} = 1$ М) и раствор аммиака (10 мас. % NH_4OH). Растворы подавали в реактор в капельном режиме при постоянном перемешивании. Полученные образцы оксида алюминия исследовали методами рентгенофазового анализа и ядерного магнитного резонанса. Полученные данные свидетельствуют о прямой зависимости между значением pH осаждения гидроксидов алюминия и образованием пентакоординированных центров на поверхности получаемых оксидов алюминия: чем выше значение pH осаждения, тем меньше содержание пентакоординированных атомов. Кроме того, была обнаружена зависимость между значением pH осаждения и размерами области когерентного рассеяния – наблюдался ее рост с увеличением pH.

Ключевые слова: пентакоординированный оксид алюминия, термостабильность, контролируемое двухструйное осаждение.

Для цитирования: Солодовникова П.А., Машковцев М.А., Рычков В.Н., Гинько Г.В., Телегин Т.Е., Угрюмова М.В. Исследование условий (природы) образования пентакоординированного оксида алюминия. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2024;30(4):5–10. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10>

Investigation of the conditions (nature) of pentacoordinated aluminum oxide formation

P.A. Solodovnikova¹, M.A. Mashkovtsev^{1,2}, V.N. Rychkov¹, G.V. Ginko¹,
T.E. Telegin¹, M.V. Ugryumova¹

¹ Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

² Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
20 Akademicheskaya Str., Ekaterinburg 620137, Russia

✉ Polina A. Solodovnikova (solly.polly@yandex.ru)

Abstract: Aluminum oxide is widely used as a catalyst carrier, including in internal combustion engine systems, where operating temperatures exceed 1000 °C. As such, aluminum oxide must exhibit enhanced thermal stability. This property is linked to the presence of pentacoordinated centers on the surface of the γ -phase of Al_2O_3 . This paper examines the effect of the pH during aluminum hydroxide precipitation on the

formation of pentacoordinated centers on the surface of aluminum oxide. The samples of aluminum hydroxide were synthesized via controlled double-jet precipitation, followed by thermal decomposition into oxides. Precipitation was carried out at constant pH levels, and for comparison, parallel samples were synthesized at pH values of 5, 6, 7, 8, and 9. The precursors for precipitation were a 1 M aluminum nitrate solution (Al^{3+}) and a 10 wt. % ammonia solution (NH_4OH). The solutions were introduced into the reactor in a dropwise mode with continuous stirring. The resulting aluminum oxide samples were analyzed using X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance techniques. The data show a direct correlation between the pH of aluminum hydroxide precipitation and the presence of pentacoordinated centers on the aluminum oxide surface: the higher the pH, the lower the content of pentacoordinated atoms. Additionally, a relationship was observed between the pH value and the size of the coherent scattering region, with an increase in coherent scattering observed at higher pH levels.

Keywords: pentacoordinated aluminum oxide, thermostability, controlled double-jet precipitation.

For citation: Solodovnikova P.A., Mashkovtsev M.A., Rychkov V.N., Ginko G.V., Telegin T.E., Ugryumova M.V. Investigation of the conditions (nature) of pentacoordinated aluminum oxide formation. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):5–10. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10>

Введение

Оксид алюминия широко используется в промышленности благодаря колоссально развитой удельной поверхности, причем значения данного параметра в значительной степени зависят от способа и условий синтеза материала [1–13]. Порошок оксида алюминия входит в состав автомобильных катализаторов: он является носителем частиц драгоценных металлов на своей поверхности [7–9; 11]. Порошки оксида алюминия для автомобильных катализаторов должны иметь стабильную структуру, высокую удельную поверхность и развитую пористость, быть устойчивыми к экстремально высоким температурам эксплуатации вплоть до 1100 °С. Эти показатели в основном зависят от наличия пентакоординированных атомов оксида алюминия (Al^V), или так называемых пента-центров [13–17].

Осаждение является наиболее распространенным методом синтеза пентакоординированного оксида алюминия в связи с простотой организации процесса с технологической точки зрения. Часто в качестве исходного раствора используют раствор соли алюминия, и, в зависимости от его pH, подбирают раствор осадителя. Частным случаем является метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО), когда процесс ведут при постоянном значении pH, в капельном режиме осуществляя дискретную подачу растворов в реактор. После осаждения полученную суспензию подвергают различным вариантам обработки, фильтруют, затем полученный кейк сушат и обжигают, получая оксид алюминия [18; 19].

Температура обжига оказывает значительное влияние на структуру получаемого оксида [18]. Так, к низкотемпературным фазам оксида алюминия относят те, которые формируются при температурах до 700 °С, к высокотемпературным — соответственно, выше 700 °С [20].

Отдельного внимания заслуживает γ -фаза ок-

сида алюминия. Она представляет собой метастабильный переходный структурно-полиморфный оксид алюминия [21–26]. Объемная и поверхностная структуры γ -оксида алюминия, его формирование и термическая стабильность были и остаются предметом большого количества исследований [21–26]. Однако из-за низкой кристалличности и соответствующего размера частиц γ -оксида алюминия использование традиционных аналитических методов для определения структуры его поверхности существенно затруднено.

Рядом авторов было заявлено, что именно на поверхности γ -фазы оксида алюминия находятся пентакоординированные атомы Al^{3+} [13–17], влияющие на термостабильность данного материала за счет взаимодействия каталитически активной фазы с этими частицами. Обнаружение координационных центров (тетра-, пента- или окта-) возможно с применением метода ядерного магнитного резонанса.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о влиянии pH синтеза на формирование пентакоординированных центров, а также о связи между наличием пентакоординированных центров и особенностями кристаллитов оксида алюминия, полученных при различных pH.

Цель данной работы — изучение влияния pH синтеза гидроксида алюминия на формирование пентакоординированных атомов Al^{3+} в его оксиде.

Методика исследований

В качестве метода синтеза образцов было выбрано контролируемое двухструйное осаждение гидроксидов алюминия при постоянном значении pH в периодическом режиме. После осаждения образцы сушили и прокаливали, в результате чего получали оксид алюминия.

Синтез образцов проводили следующим образом: раствор соли азотнокислого алюминия и раствор аммиака подавали в капельном режиме, при этом значение pH поддерживалось постоянным в процессе осаждения. Были выбраны такие значения pH, как 5, 6, 7, 8 и 9.

Растворы для осаждения имели следующую концентрацию: $C(\text{Al}^{3+}) = 1 \text{ М}$ и 10 мас. % NH_4OH . Для получения 100 г образца оксида алюминия потребовалось 2 л раствора нитрата алюминия. Процесс проводили при комнатной температуре, скорость вращения мешалки составляла 500 об/мин, скорость подачи раствора соли алюминия установили на уровне 10 мл/мин. Сушку проводили в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 130 °С. Термическую обработку осуществляли в следующем режиме: нагрев со скоростью 500 °С/ч до 500 °С, выдержка при 500 °С в течение 4 ч, охлаждение в печи до комнатной температуры.

После синтеза содержание пентакоординированных атомов оксида алюминия определяли методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а значения ОКР рассчитывали после проведения рентгенофазового анализа.

Спектры ЯМР ^{27}Al были записаны при комнатной температуре на импульсном спектрометре «Agilent VNMR 400» (США) на частоте 104,23 МГц с поворотом под магическим углом (MAS). Частота вращения ротора составляла 10 кГц. Спектры раскладывали с помощью программы «Dmfit».

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеноструктурного анализа. Для измерения были выбраны углы от 10° до 80°. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программы «OriginPro», вычитали базовую линию и сглаживали форму.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты ядерного магнитного резонанса представлены на рис. 1. Приведены данные для двух наиболее отличающихся по содержанию пента-центров образцов, синтезированных при pH = 5 и pH = 9. Шифры образцам присваивались соответствующие. Анализ ЯМР-спектров показал, что образец с шифром pH = 9 не имеет на своей поверхности пентакоординированных атомов алюминия, о чем свидетельствует отсутствие соответствующего пика. Образец с шифром pH = 5, напротив, характеризуется наличием пика, который соответствует наличию пентакоординированных центров.

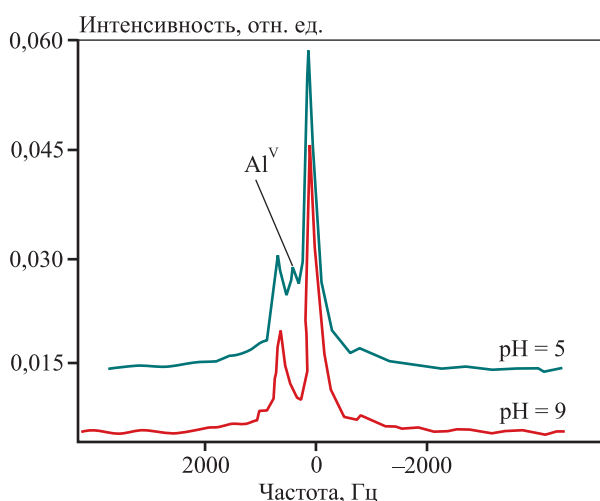


Рис. 1. ЯМР-спектры образцов оксида алюминия
Fig. 1. NMR spectra of aluminum oxide samples

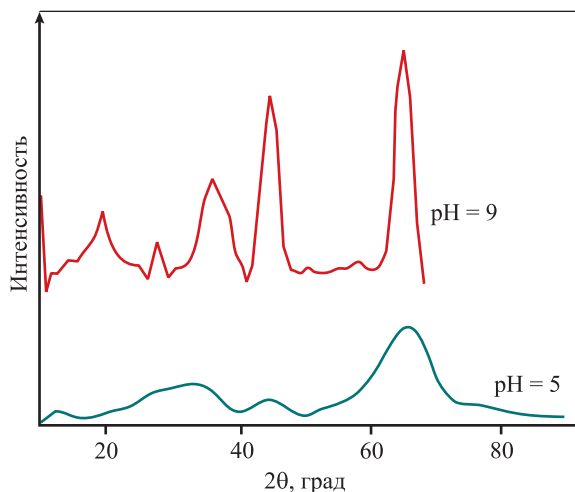


Рис. 2. Рентгенограммы образцов оксида алюминия
Fig. 2. XRD diffractograms of aluminum oxide samples

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы для тех же образцов. Рентгенограммы показывают, что образцы кристаллизуются в разной степени в зависимости от pH осаждения, и все образцы представляют собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS, 10-0425). Примеси гидроксида алюминия и высокотемпературных фаз оксида алюминия обнаружены не были. По мере роста pH осаждения наблюдается уменьшение ширины пиков на половине высоты, что указывает на увеличение размера кристаллитов. Рентгенограммы образца pH = 9 характеризуются острыми пиками, и образец pH = 9 имеет более высокую кристалличность, чем образец pH = 5. Кроме того у образца pH = 5 наибольшее количество дефектов.

Для расчета размеров кристаллитов образцов оксида алюминия использовали метод Шеррера. Установлено, что размер кристаллитов увеличивается с ростом pH процесса осаждения. Полученные данные представлены ниже:

Образец.....	Al-5	Al-6	Al-7	Al-8	Al-9
Размер, нм	1,17	1,71	2,52	3,31	3,67

По результатам проведенных исследований были построены корреляции между значениями pH осаждения и долей пентакоординированных атомов Al^{3+} , а также размерами области когерентного рассеяния (ОКР). Показана зависимость значений изучаемых параметров от pH осаждения: доля пентакоординированных атомов Al^{3+} снижается при повышении pH синтеза (рис. 3),

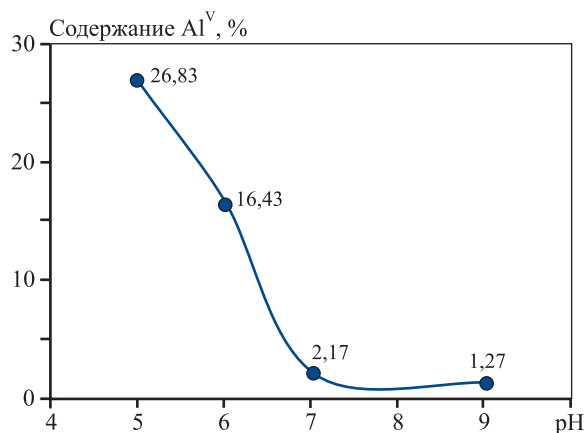


Рис. 3. Корреляция между значением pH и содержанием Al^V

Fig. 3. Correlation between pH value and Al^V content

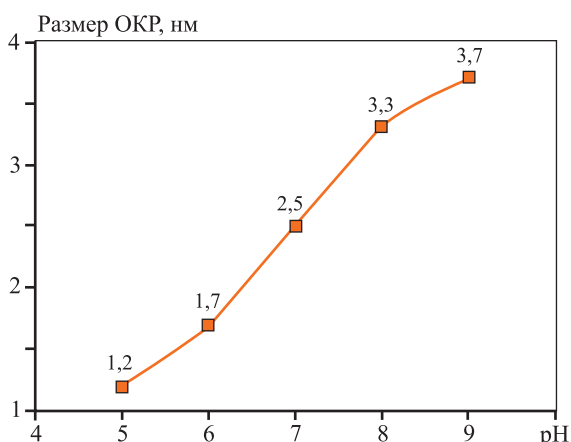


Рис. 4. Корреляция между значением pH и размерами ОКР

Fig. 4. Correlation between pH value and CSR size

тогда как размер кристаллитов, напротив, возрастает (рис. 4).

Образец с шифром pH = 5 имеет наибольшее количество дефектов и наибольшую долю пентакоординированных атомов алюминия, а образец с шифром pH = 9 характеризуется наименьшим количеством дефектов и значительно более низким содержанием пентакоординированных атомов. В целом, с увеличением pH осаждения и размеров ОКР содержание пента-центров в оксидах алюминия существенно снижается.

Заключение

В ходе исследований было показано, что значение pH осаждения гидроксидов алюминия существенно влияет на содержание пентакоординированных атомов в их оксидах. С увеличением значения pH осаждения и размеров ОКР доля пентакоординированных атомов на поверхности оксида алюминия уменьшается. Полученные данные могут быть использованы при дальнейшем изучении механизма образования пентакоординированных атомов на поверхности оксида алюминия, что с практической точки зрения имеет ценность при изготовлении носителей катализаторов и адсорбентов.

Список литературы/References

1. Industrial alumina chemicals. *Analytical Chemistry*. 1987;59:706A–706A. <https://doi.org/10.1021/ac00137a744>
2. Ratnasamy P., Knözinger H. Infrared and optical spectroscopic study of Co–Mo– Al_2O_3 catalysts. *Journal of Catalysis*. 1978;54(2):155–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90038-6)
3. Rahimpour M.R., Jafari M., Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. *Applied Energy*. 2013;109:79–93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080>
4. Datsko T.Y., Zelentsov V.I. Dependence of the surface charge and the fluorine adsorption by γ -aluminum oxide on the solution temperature. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009;45:404–410. <https://doi.org/10.3103/S1068375509050111>
5. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical Reviews*. 2014;114:10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
6. Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Effect of

- γ -alumina addition on H₂S oxidation properties of pure and modified γ -alumina. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018;39:258–274.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63016-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63016-5)
7. Morales-Perez A.A., Martínez-Hernandez A., Fuentes G.A. NO adsorption during lean-rich cycles on Pt–Ba/ γ -Al₂O₃ traps in a gas stream simulating the exhaust of gasoline engines. *Adsorption*. 2015;21:677–686.
<https://doi.org/10.1007/s10450-015-9718-0>
 8. Wang J., Wen J., Shen M. Effect of interaction between Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ and Al₂O₃ on structural characteristics, thermal stability, and oxygen storage capacity. *Journal of Physical Chemistry*. 2008;112(13):5113–5122.
<https://doi.org/10.1021/jp711331g>
 9. Li S., Li X., Dan Y., Jiao Y., Deng J., Xiong L., Wang J., Chen Y. Designed synthesis of nanostructured Al₂O₃ stabilized homogeneous CeO₂–ZrO₂ solid solution as highly active support for Pd-only three-way catalyst. *Molecular Catalysis*. 2019;477:110513.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110513>
 10. Kang D., Yu X., Ge M., Lin M., Yang X., Jing Y. Insights into adsorption mechanism for fluoride on cactus-like amorphous alumina oxide microspheres. *Chemical Engineering Journal*. 2018;345:252–259.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.174>
 11. Yang X., Li Q., Wang Z., Gong X., Yu Z., Guo Y., Wang L., Guo Y., Zhan W., Zhang J., Dai S. Taming the stability of Pd active phases through a compartmentalizing strategy toward nanostructured catalyst supports. *Nature Communications*. 2019;10:1611.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-09662-4>
 12. Jang E.J., Lee J., Jeong H.Y., Kwak J.H. Controlling the acid-base properties of alumina for stable PtSn-based propane dehydrogenation catalysts. *Applied Catalysis, A: General*. 2019;572:1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.024>
 13. Kwak J.H., Hu J.Z., Kim D.H., Szanyi J., Peden C.H.F. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study. *Journal of Catalysis*. 2007;251(1):189–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.029>
 14. Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C., Kim D.H., Peden C.H.F., Allard L., Szanyi J. Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ -Al₂O₃. *Science*. 2009;325:1670–1673.
<https://doi.org/10.1126/science.1176745>
 15. Lee J., Jang E.J., Kwak J.H. Effect of number and properties of specific sites on alumina surfaces for Pt–Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis, A: General*. 2018;569:16833.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.004>
 16. Wang Ya., Pei C., Wang X., Sun G., Zhao Z., Gong J. The role of pentacoordinate Al³⁺ sites of Pt/Al₂O₃ catalysts in propane dehydrogenation. *Fundamental Research*. 2022;388:4–13.
<https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.08.020>
 17. Wang Z., Jiang Y., Jin F., Stampfl C., Hunger M., Bailer A., Huang J. Strongly enhanced acidity and activity of amorphous silica–alumina by formation of pentacoordinated Al^V species. *Journal of Catalysis*. 2019;372:1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.007>
 18. Иванова А.С., Мелгунов М.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. М.: Калвис, 2009. 105 с.
 19. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СБ РАС, 2011. 261 с.
 20. Levin I., Bendersky L.A., Brandon D.G., Rühle M. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Materialia*. 1997;45:3659–3669.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00040-2)
 21. Ivanova A.S., Litvak G.S., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Paukshtis E.A. Real structure of metastable forms of aluminum oxide. *Kinetics and Catalysis*. 2000;41:137–141.
<https://doi.org/10.1007/BF02756150>
 22. Anna K.K., Bogireddy K.R., Agarwal V., Bon R.R. Synthesis of α and γ phase of aluminium oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight: A comparative study. *Materials Letters*. 2022;317:132085. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132085>
 23. Kureti S., Weisweiler W. A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel. *Applied Catalysis, A: General*. 2002;225:251–259.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00870-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00870-5)
 24. Fernandes E.P., Silva T.S., Carvalho C.M., Selvasembian R., Chaukura N., Oliveira L.M.T.M., Meneghetti S.M.P., Meili L. Efficient adsorption of dyes by γ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9:106198.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198>
 25. Mahinroosta M., Allahverdi A. Production of high purity α - and γ -alumina from aluminum dross. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials Engineering*. 2020;2:473–482.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11473-0>

Информация об авторах

Полина Александровна Солодовникова – инженер-исследователь, аспирант Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0000-0003-3303-8518>

E-mail: solly.polly@yandex.ru

Максим Алексеевич Машковцев – к.х.н., доцент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ; заведующий лабораторией керамики Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-4914-262X>

E-mail: m.a.mashkovtcev@urfu.ru

Владимир Николаевич Рычков – д.х.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Георгий Васильевич Гинько – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.

<https://orcid.org/0009-0001-0536-292X>

E-mail: egorginko@gmail.com

Трофим Егорович Телегин – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.

<https://orcid.org/0009-0004-9180-5281>

E-mail: teleginte@gmail.ru

Мария Викторовна Угрюмова – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.

<https://orcid.org/0009-0009-2425-2476>

E-mail: mari.ugryumova.02@mail.ru

Information about the authors

Polina A. Solodovnikova – Postgraduate Student, Engineer, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (UrFU).

<https://orcid.org/0000-0003-3303-8518>

E-mail: solly.polly@yandex.ru

Maxim A. Mashkovtsev – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU; Head of the Ceramics Laboratory of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

<https://orcid.org/0000-0002-4914-262X>

E-mail: m.a.mashkovtcev@urfu.ru

Vladimir N. Rychkov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Georgiy V. Ginko – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.

<https://orcid.org/0009-0001-0536-292X>

E-mail: egorginko@gmail.com

Trofim E. Telegin – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.

<https://orcid.org/0009-0004-9180-5281>

E-mail: teleginte@gmail.ru

Maria V. Ugrumova – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.

<https://orcid.org/0009-0009-2425-2476>

E-mail: mari.ugryumova.02@mail.ru

Вклад авторов

П.А. Солодовникова – поиск и анализ литературы, написание рукописи статьи, оформление и представление экспериментальных данных.

М.А. Машковцев – идея, концептуализация, консультирование.

В.Н. Рычков – участие в обсуждении результатов, консультирование.

Г.В. Гинько – синтез образцов при постоянном pH = 5, 6, 7 и 8.

Т.Е. Телегин – синтез образцов при постоянном pH = 9.

М.В. Угрюмова – анализ синтезированных образцов.

Contribution of the authors

P.A. Solodovnikova – literature search and analysis, manuscript writing the article, data presentation and interpretation.

M.A. Mashkovtsev – idea, conceptualization, consulting.

V.N. Rychkov – participation in the discussion of results, consulting.

G.V. Ginko – synthesis of samples at a constant pH = 5, 6, 7, and 8.

T.E. Telegin – synthesis of samples at a constant pH = 9.

M.V. Ugrumova – analysis of the synthesized samples.

Статья поступила в редакцию 13.12.2023, доработана 13.05.2024, подписана в печать 16.05.2024

The article was submitted 13.12.2023, revised 13.05.2024, accepted for publication 16.05.2024