

**С. П. Бардаханов^{1,3}, А. М. Володин², К. В. Зобов³,
Р. М. Кенжин³, В. И. Лысенко¹**

¹ Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

³ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: physics@vestnik.nsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСПАРЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ*

Работа посвящена исследованию нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2+MgO (9 % мол.) с развитой поверхностью, полученных методом испарения электронным пучком, и сравнению их с традиционно приготовленными оксидными материалами. В результате эксперимента были получены спектры ЭПР интересных веществ. Анализ полученных данных показал наличие донорных центров на поверхности нанопорошков ZrO_2+MgO и Al_2O_3 и наличие у них развитой поверхности. Также были получены данные относительно примесей в образцах. Примеси ионов Fe^{3+} были обнаружены в кристаллизовавшемся расплаве Al_2O_3 . Нанопорошок этого вещества оказался достаточно чистым от этого рода примесей. В образце ZrO_2+MgO было выявлено наличие примесных ионов Cr^{5+} . Проведенные измерения указали на особенности нанопорошков, получаемых методом испарения электронным пучком, что дало предпосылки к развитию метода их производства.

Ключевые слова: нанопорошки, оксид алюминия, электронный парамагнитный резонанс, примеси.

Введение

Свойства наноразмерных порошков еще мало изучены. Одной из причин является сложность их производства. В основном в этой работе использовался нанопорошок оксида алюминия Al_2O_3 , произведенный Институтом теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН и Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН по методу [1]. Полученные по такой методике нанопорошки имеют развитую поверхность, поэтому одной из естественных областей их применения является использование в качестве

катализаторов, носителей для катализаторов либо адсорбентов.

Для изучения электронных донорных центров на поверхности оксидных катализаторов обычно используют адсорбцию акцепторных молекул ароматических нитросоединений, которая сопровождается образованием парамагнитных частиц. Протекание подобных процессов к настоящему времени обнаружено для многих оксидных систем, в том числе для оксидов магния, циркония и алюминия. Данных о наличии и концентрации подобных центров на поверхности оксидных нанопорошков, полученных методом испарения электронным пучком, к настоя-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Рособразования (РНП.2.1.2.3370).

щему времени в литературе не имеется. Получение подобной информации являлось основной целью настоящей работы.

Техника и методика эксперимента

В работе использовали ЭПР спектрометр ERS-221 (ГДР), работающий в X-диапазоне ($\nu = 9,3$ ГГц). Мощность микроволнового излучения в резонаторе – до 200 мВт. Спектры измерялись с ослаблением 20 дБ, с характерной мощностью 3 мВт. Чувствительность спектрометра при постоянной времени $\tau = 1$ с составляла $3 \cdot 10^{10}$ спин/10⁻⁴Т.

Управление спектрометром и анализ полученных результатов осуществлялся с использованием IBM-совместимого компьютера и пакета компьютерных программ EPR-CAD, разработанных в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Адсорбция 1,3,5-тринитробензола проводилась при комнатной температуре. Все растворы готовились с концентрацией тринитробензола в толуоле, равной $2 \cdot 10^{-2}$ М.

После заливки активированного образца раствором тринитробензола он начинает приобретать темную окраску. Идет образо-

вание электронных донорно-акцепторных комплексов. Скорость окрашивания и интенсивность окраски зависит от силы донора и акцептора, а также от температуры реакции. При повышении температуры процесс образования регистрируемых методом ЭПР нитроксильных радикалов ускоряется. Достижимая концентрация радикалов после выдерживания образца в течение 5 ч при 80 °С близка к максимально достижимой для Al_2O_3 .

Рентгеноструктурный анализ нанопорошков проводился с помощью дифрактометра HZG-4 (с монохроматическим Co излучением). Удельная поверхность порошков определялась с использованием адсорбционного прибора «Сорби-М», адсорбтивом являлся азот.

Результаты

Из работы [2] известно, что обычный $\gamma-Al_2O_3$ с удельной поверхностью 200 м²/г обладает заметным количеством поверхностных донорных центров ($\sim 8 \cdot 10^{18}$ единиц на грамм). Получаемый на экспериментальной установке [1] нанопорошок оксида алюминия представлен в широком диапазоне удельных поверхностей и с разным фазовым составом. В работе исследовалось влияние фазового состава и удельной поверхности на концентрацию донорных центров. Были измерены концентрации донорных центров на оксидах с различной удельной поверхностью S с чистыми фазами и со смешанными α -, γ -, δ -модификациями.

Исследовались следующие образцы:

- 1) $S = 114$ м²/г (основная фаза – $\gamma-Al_2O_3$ бемитного ряда);
- 2) $S = 40$ м²/г (основная фаза близка к $\delta-Al_2O_3$);
- 3) кристаллизовавшийся расплав ($\alpha-Al_2O_3$).

На рис. 1 приведены результаты тестирования донорных центров на поверхности этих материалов. Наблюдаемые спектры ЭПР радикалов (спиновых зондов), возникающих на образцах, подобны и отличаются лишь по амплитуде. Причем отношение амплитуд пропорционально величине удельной поверхности. Это свидетельствует о том, что концентрация донорных центров практически не зависит от фазового состава образцов, а определяется только их удельной поверхностью. Для образца $\alpha-Al_2O_3$ (кристаллизовавшийся расплав) наблюдае-

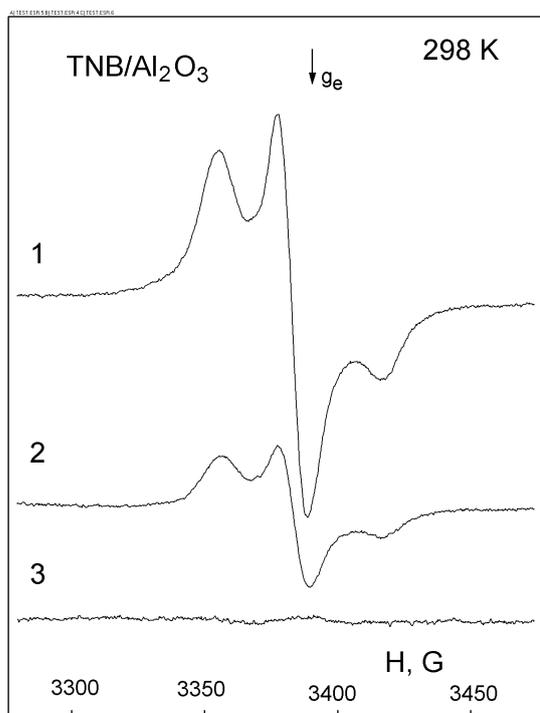


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, возникающих при адсорбции тринитробензола на образцах Al_2O_3 : γ -фаза (1), δ -фаза (2) и расплава (3)

мый сигнал очень слаб, так как его удельная поверхность была пренебрежимо мала по сравнению с другими образцами.

На рис. 2 и 3 приведены спектры ЭПР радикалов, возникающих при адсорбции тринитробензола в различных нанопорошках оксидов, полученных испарением электронным пучком.

Из приведенных данных хорошо видно, что для всех исследованных образцов Al_2O_3 концентрация этих радикалов (и, следовательно, концентрация поверхностных донорных центров) значительно ниже, чем для образца сравнения, в качестве которого использовался образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирмы «Condea» с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Это свидетельствует о существенном отличии дефектной структуры поверхности синтезированных нанопорошков оксида алюминия от полученных по традиционным технологиям. Хорошо видно также (см. рис. 3) наличие аналогичных радикалов (и, следовательно, донорных центров) для образца ZrO_2+MgO (9 % мол.) и их отсутствие для ZrSiO_4 .

Для исследованных образцов оксидов метод ЭПР позволил непосредственно регистрировать парамагнитные примеси, имеющиеся в нанопорошках. В первую очередь это примесные ионы Cr^{5+} в $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ (9 % мол.) (см. рис. 3), а также примеси ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 (рис. 4).

Для образцов Al_2O_3 были проведены измерения спектра в низких полях, где проявляются спектры ЭПР примесных ионов железа Fe^{3+} . Спектры (см. рис. 4) указывают на наличие таких примесей Fe^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сигнал с $g = 4,3$), но сигнал слабый, что свидетельствует о малой концентрации примесей.

Полученные спектры осколков кристаллизованного расплава достаточно характерны для примесных ионов Fe^{3+} в корунде, кристаллическая структура которого (и, следовательно, координационное окружение ионов Fe^{3+}) существенно отлична от низкотемпературных γ - и δ -фаз Al_2O_3 . При этом наблюдается зависимость спектра ЭПР от угла поворота образца по отношению к магнитному полю спектрометра ЭПР. Это свидетельствует о наличии некоторых выделенных направлений в исследованном образце и обусловлено наличием в нем достаточно крупных монокристаллов.

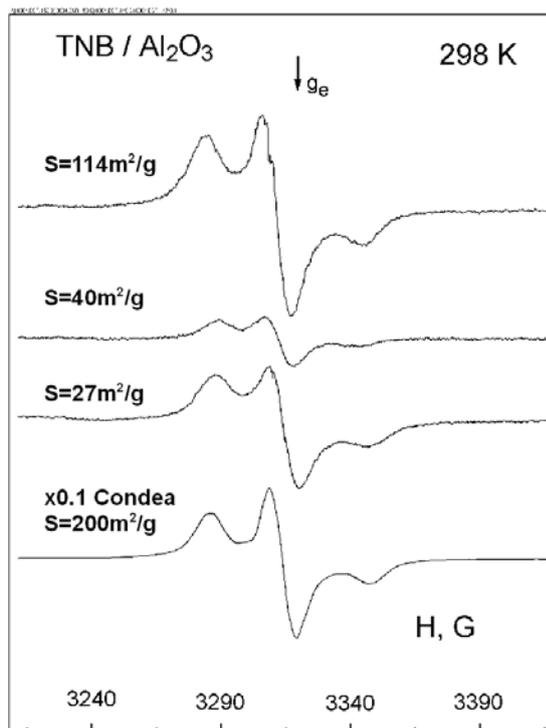


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, возникающих при адсорбции тринитробензола на образцах Al_2O_3 , полученных испарением

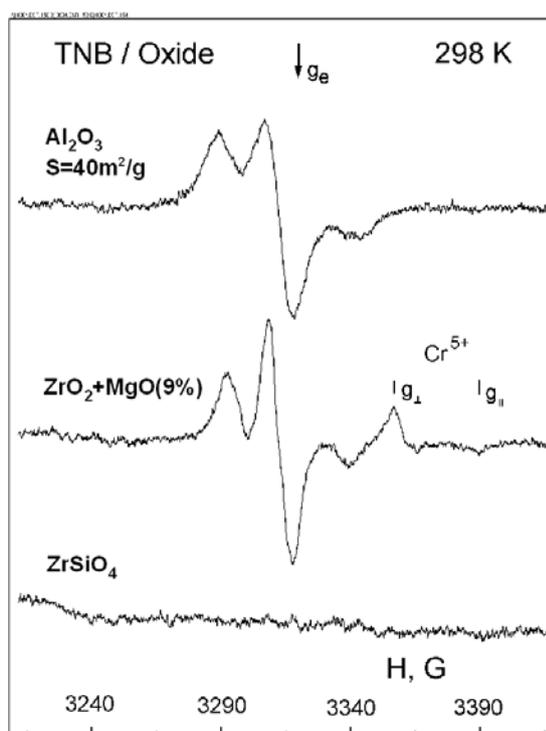


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, возникающих при адсорбции тринитробензола на полученных испарением образцах различного химического состава

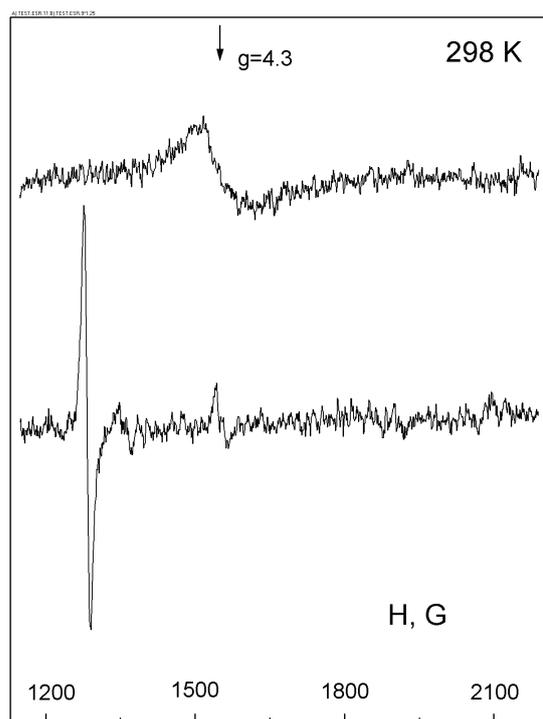


Рис. 4. Низкополевой спектр ЭПР примесных ионов $Fe^{(3+)}$ для образцов $\gamma-Al_2O_3$ (вверху) и образца $\alpha-Al_2O_3$ в форме осколков кристаллизовавшегося расплава (внизу)

Заключение

Анализ и обработка полученных методом ЭПР результатов показал, что нанопорошки Al_2O_3 , полученные испарением с помощью электронного пучка, в целом ведут себя аналогично нанопорошкам, полученным другими способами. Эксперимент показал наличие известных донорных центров и зависимость их количества от удельной поверхности образца. В то же время концентрация таких центров для всех синтезированных образцов Al_2O_3 значительно ниже, чем для образца сравнения, полученного с использованием традиционной технологии.

Опираясь на данные, полученные в ходе измерений, и на чувствительность метода, можно заключить, что нанопорошки Al_2O_3 , произведенные с помощью электронного пучка, имеют малое количество поверхностных дефектов, ответственных за образование донорных центров, и достаточно низкую концентрацию примесных ионов

железа $Fe^{(3+)}$. Влияние этих примесей заметно в кристаллизовавшемся расплаве.

Другие образцы – такие, как $ZrO_2 + MgO$ (9 % мол.), также обладают достаточно развитой поверхностью, на которой имеются донорные центры. Они не обладают собственным парамагнетизмом, но их можно исследовать с использованием методики спиновых зондов.

Непосредственно методом ЭПР возможно исследование парамагнитных примесей – таких, как ионы $Cr^{(5+)}$ в $ZrO_2 + MgO$ (9 % мол.), а также примесей $Fe^{(3+)}$ в Al_2O_3 .

Таким образом, с использованием метода ЭПР удалось проанализировать количественные и качественные свойства поверхности синтезированных образцов, что дает предпосылки к получению в будущем нанопорошков с желаемыми каталитическими и физико-химическими свойствами.

В результате проведенных экспериментов была показана возможность исследования донорных центров на поверхности нанопорошков Al_2O_3 и $ZrO_2 + MgO$ (9 % мол.) с использованием методики спиновых зондов. Проведенные измерения указали на особенности нанопорошков Al_2O_3 , получаемых методом испарения электронным пучком.

В образце $ZrO_2 + MgO$ (9 % мол.) было выявлено наличие примесных ионов $Cr^{(5+)}$, а в образцах Al_2O_3 – примесных ионов $Fe^{(3+)}$.

Состояние и спектры ЭПР примесных ионов $Fe^{(3+)}$ в Al_2O_3 существенно различны для низкотемпературных (γ - и δ -) фаз и для корунда ($\alpha-Al_2O_3$).

Список литературы

1. Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Куксанов Н. К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
2. Konovalova T. A., Volodin A. M. Photo-induced Generation of Radicals from *m*-dinitrobenzene Adsorbed on $\gamma-Al_2O_3$: Direct Evidence for the Formation of Electron Donor-Acceptor Complexes with Participation of Solvent Molecules // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. Vol. 51. P. 227–232.

Материал поступил в редколлегию

S. P. Bardakhanov, A. M. Volodin, K. V. Zobov, R. M. Kenzhin, V. I. Lysenko

**RESEARCH ON ALUMINA AND OTHER NANOPOWDERS BY ELECTRON PARAMAGNETIC
RESONANCE METHOD**

The paper is devoted to experimental study of alumina and other nanopowders by electron paramagnetic resonance method. The experiments have showed the surface donor centers for $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ (9 % mol.) and Al_2O_3 samples. The influence of $\text{Fe}^{(3+)}$ dirt was determined in glacial Al_2O_3 liquid melt, but Al_2O_3 nanopowder was free from this impurity. The $\text{Cr}^{(5+)}$ dirt were found in $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ (9 % mol.) nanopowder sample.

Keywords: nanopowders, alumina, electron paramagnetic resonance, dirt.