

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК**  
**ТОМСКОГО**  
**ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**

**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

2020

№ 20

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет  
2020

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**В.Н. Пармон** – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).  
**Г.А. Воронова** – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).  
**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.  
**О.А. Зайцева** – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

**В.В. Ан** (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**И.А. Курзина** – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

**Адрес издателя и редакции:** 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

**Издательство:** Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 19.07.2021 г. Формат 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 3,0. Усл. печ. л. 3,9. Тираж 50 экз. Заказ № 4741.

Цена свободная. Дата выхода в свет 23.07.2021 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

© Томский государственный университет, 2020

## EDITORIAL COUNCIL

**V.N. Parmon** – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

**G.A. Voronova** – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

**O.A. Zaitceva** – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

**V.V. An** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

## EDITORIAL BOARD

**I.A. Kurzina** – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

**Publisher and editorial address:** 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

### PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 19.07.2021. Format 70x108<sup>1/16</sup>. Printed sheets 3,0. Conventional printed sheets 3,9.

Circulation – 50 copies. Order N 4741.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>Гурьянов Д.А., Воронова Г.А.</b> Получение керамических пористых мембран на основе оксида алюминия .....	6
<b>Хрусталева К.В., Воронова Г.А.</b> Получение адсорбента на основе гамма-оксида алюминия методом вакуумного распыления .....	20
<b>Тилеуберди Т., Цзи С., Пань М., Люй А., Хуан Ц., Воронова Г.А.</b> Получение наноструктурных пористых материалов электрохимическим анодированием алюминия .....	30
<b>Ян Ч., Лапуть О.А., Горошкина У.В.</b> Воздействие низкотемпературной плазмы барьерного разряда на поверхностные физико-химические свойства полилактида .....	38
<b>Бондарчук И.С., Курзина И.А., Кадет Сантос Айрес Ф.</b> Исследование нанесенных биметаллических Pd–Sn наночастиц методом РФЭС .....	44

## CONTENTS

<b>Gurianov D.A., Voronova G.A.</b> Obtaining of ceramic porous alumina membranes .....	6
<b>Khrustaleva K.V., Voronova G.A.</b> Obtaining an adsorbent based on gamma alumina by vacuum spray method .....	20
<b>Tileuberdi T., Ji X., Pan M., Lyu A., Huang J., Voronova G.A.</b> Obtaining and studying the properties of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogels .....	30
<b>Yang Ch., Laput O.A., Goroshkina U.V.</b> Effect of barrier discharge of low-temperature plasma on surface physicochemical properties of polylactic acid .....	38
<b>Bondarchuk I.S., Kurzina I.A., Cadete Santos Aires F.</b> Study of supported bimetallic Pd–Sn nanoparticles by XPS .....	44

УДК 546.05

DOI: 10.17223/24135542/20/1

**Д.А. Гурьянов<sup>1, 2</sup>, Г.А. Воронова<sup>2, 3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия)*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(г. Томск, Россия)*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Получение керамических пористых мембран на основе оксида алюминия**

*Объектом исследования является пористый материал для мембран на основе оксида алюминия, полученный методом прямого химического осаждения в водном растворе с различными порообразующими добавками.*

*Осуществлен синтез порошка  $Al_2O_3$  методом прямого химического осаждения в водном растворе с различными добавками (цитратным методом) с добавлением органических стабилизаторов разной молекулярной массы. В процессе исследования проводились фазовый анализ полученных образцов методом рентгенофазового анализа, термический анализ методами ТГ/ДСК, исследование процессов спекания при помощи дилатометрии. После прессования и спекания полученного порошка исследовались пористая структура методом ртутной порозиметрии и морфология поверхности методом атомно-силовой микроскопии.*

*В результате исследования получены микро- и наноразмерные порошки оксида алюминия. Путем прессования и спекания порошков получены мембраны с общей пористостью до 52% и твердостью, достаточной для их применения в процессе микрофильтрации.*

**Ключевые слова:** *алюмооксидная керамика, мембрана, микрофильтрация, пористая керамика, химическое осаждение.*

### **Введение**

В настоящее время процессы катализа и сепарации в органическом синтезе, микро- и ультрафильтрации, газоразделения, аэрации, обогащения сырья, очистки промышленных отходов невозможно проводить без применения пористых материалов. Пористые элементы для фильтров могут быть получены из самого разнообразного сырья (керамика и металлокерамика, стекло- и графитопласты, ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды, полисульфонамид, полиэтилен, полипропилен, металлы) [1]. Химическая стабильность полимерных мембран лимитируется в отношении сильных кислот и органических жидкостей. По этой причине в последнее время усиливается интерес к менее традиционным материалам, в частности к оксидной керамике, преимущества которой заключаются в химической инертности и стабильности при высоких температурах, т.е. в условиях, когда полимерные мембраны неприемлемы.

Из-за уникальных свойств оксидную керамику выбирают как материал для получения мембран [2]. Проницаемая пористость керамических материалов может составлять от 50 до 95%. В сравнении с иными материалами керамика обладает повышенной химической и термической стойкостью. Из этого следует, что керамические мембраны можно применять в работе с высокими температурами при протекании химических реакций. Пористый алюмооксидный материал может использоваться практически при любых рН среды и в любых растворителях, вследствие чего для его регенерации допускаются к использованию практически все виды регенерирующих кислотных и щелочных сред, в том числе и термическая регенерация. Справедливо предположить, что при определенных условиях керамические изделия выдерживают больше рабочих циклов, чем их полимерные аналоги.

Существует следующая классификация по типу мембранного процесса, в котором используются мембраны:

- мембраны для микрофильтрации (размер пор 0,1–1 мкм);
- мембраны для ультрафильтрации (размер пор 10–100 нм);
- мембраны для нанофильтрации (размер пор 1–10 нм);
- мембраны для обратного осмоса (размер пор < 1 нм).

В настоящее время наибольшее применение в промышленности получили процессы микро- и ультрафильтрации. Размеры частиц или молекул разделяемых веществ определяют необходимый размер пор и распределение пор по размерам.

Анализ условий службы керамических мембран показывает, что оксидную керамику объединяет требование высокой проницаемой пористости и регулируемой структуры пор, обеспечивающих высокую производительность и селективность изделий. При этом поровое строение тела оказывает решающее влияние на все основные свойства материала. Одновременная оптимизация структуры и состава материала позволит получать прочные, химически и термически стойкие изделия в широком диапазоне значений их проницаемой пористости.

Из химических методов получения пористой керамики перспективным является цитратный метод (метод Печини) [3], который позволяет использовать доступные реагенты, не требует высокотехнологичного оборудования, в процессе синтеза формируются однородные пористые системы. Метод позволяет регулировать пористость системы, варьируя концентрацию органических порообразующих добавок. Однако в литературе сведения о влиянии добавок на пористость достаточно разрозненны и не систематизированы [4].

Цель работы – получение керамических мембран на основе  $Al_2O_3$  с контролируемой пористостью и исследование их свойств. Для достижения цели поставлены следующие задачи: получение порошка оксида алюминия цитратным методом с добавлением органических стабилизаторов разной молекулярной массы для оценки влияния стабилизатора на структуру и свойства конечного материала; исследование порошка методами БЭТ, РФА, ДСК; определение оптимальных условий синтеза, термообработки

и прессования порошка оксида алюминия для получения механически прочных пористых мембран.

### Экспериментальная часть

#### *Получение оксида алюминия методом цитратного геля*

Для синтеза порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали метод химического осаждения нитрата алюминия в водном растворе лимонной кислоты. Цитратный метод является низкотемпературным способом получения ультрадисперсных, однородных, высоко реакционноспособных порошков оксидов металлов [3]; в качестве комплексообразующего агента используется лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  при соотношении компонентов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$ .

В работе использовали 0,5 М водный раствор нитрата алюминия, после приготовления в него добавляли лимонную кислоту и выдерживали сутки. Полученный раствор медленно выпаривали, в результате чего образовывался желтый гелеобразный осадок. Осадок сушили, разделяли на 3 части и подвергали термообработке при температурах 500, 700, 900°C в течение 4 ч. В процессе отжига происходит разложение прекурсоров и образование порошка. Реакцию можно представить в виде уравнения:



Таким же образом готовили еще два раствора нитрата алюминия и лимонной кислоты с тем отличием, что в один добавляли этиленгликоль ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), а во второй полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2 000 (ПЭГ-2000). Отношение добавки к лимонной кислоте было 1 : 4. В данном случае ионы алюминия оказываются захваченными в органическую матрицу, образованную этерификацией между хелатообразователем и многоатомным спиртом, в которой они слабо связаны [Там же]. После приготовления растворы выпаривали, сушили и подвергали термообработке, описанной выше.

Полученные порошки подвергались холодному одноосному прессованию при давлениях 200, 500, 800 МПа на прессе ИП-500М-авто. При прессовании не использовались дополнительные связки и пластификаторы. Спрессованные образцы для придания механической прочности спекали на воздухе 2 ч при 1 600°C.

#### *Методы исследования*

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S Shimadzu (Япония).

Измерение величины удельной поверхности на приборе Sorbi®-М (Россия) проводили по БЭТ-методу.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа (дериватографе) STA 409 PC LUXX®.

Исследование процессов спекания проводили на высокотемпературном вакуумном дилатометре NETZSCH DIL 402 C механического типа.

Определение пористости образцов проводили на приборе для анализа размеров пор методом ртутной порометрии Quantachrome Poremaster 33 (США).

Для исследования микротвердости использовали прибор типа ПМТ-3, разработанный М.М. Хрущевым и Е.С. Берковичем [5, 6], стандартным методом измерения твердости по Виккерсу HV (ГОСТ 2999–75).

### Результаты и их обсуждение

В ходе проведения работы были получены порошки оксида алюминия с добавлением органических стабилизаторов разной молекулярной массы (этиленгликоль, ПЭГ-2000) и без, с разными температурами отжига (500, 700, 900°C). Результаты рентгенофазового анализа образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты рентгенофазового анализа образцов порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Порообразующая добавка	Т отжига, °С	Размер ОКР, нм	Фаза Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Отсутствует	500	–	Аморфная
	700	–	Аморфная
	900	9,28	γ, аморфная
Этиленгликоль	500	–	Аморфная
	700	–	Аморфная
	900	8,97	γ, аморфная
ПЭГ-2000	500	–	Аморфная
	700	–	Аморфная
	900	9,45	γ, аморфная

В табл. 2 представлены значения удельной поверхности образцов, полученной методом газовой десорбции, и диаметра пор, который рассчитывали по формуле

$$d = \frac{6}{S \cdot \rho},$$

где  $S$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $\rho$  – плотность порошка, г/см<sup>3</sup>. Для образцов, отожженных при 500 и 700°C, для расчета пористости плотность непористого аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принималась 2,2 г/см<sup>3</sup>, а для образцов, прокаленных при 900°C, средняя плотность между аморфным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,94 г/см<sup>3</sup>. Из табл. 2 видно, что образцы, полученные как с добавкой органического стабилизатора, так и без, имеют значительную удельную поверхность. Приведены данные только для порошков, отожженных при 900°C, так как при других температурах появляется большая ошибка определения и данные не воспроизводятся. Стоит отметить, что при увеличении температуры термообработки происходит уменьшение удельной поверхности образцов, а добавление стабилизатора приводит к незначительному ее увеличению.

На рис. 1 представлены кривые ТГ/ДСК для образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом цитратного геля и подвергнутых термообработке при температурах 500, 700 и 900°C. Как видно из ТГ-кривой, с увеличением темпе-

ратуры предварительной термообработки уменьшается потеря массы. Для образцов, обработанных при 500, 700 и 900°C, потери составляют 7,96, 5,07 и <1% соответственно. На всех трех кривых ДСК в области 50–200°C наблюдается эндотермическая реакция. Это может быть связано с выделением физически адсорбированной воды и начавшимся выделением CO<sub>2</sub>, образующегося при разложении лимонной кислоты. Согласно литературным данным [3, 7], процесс выгорания начинается при 200°C и продолжается вплоть до 900°C. Данным фактом можно объяснить наличие экзотермического пика в области 850–900°C у образцов, подвергнутых термообработке при 500 и 700°C. У образца, подвергнутого термообработке при 900°C, данный пик не проявляется. Также у всех трех образцов наблюдается экзотермический пик в области 1 150°C, что свидетельствует об образовании α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2

Величины удельной поверхности и диаметра частиц порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отожженных при 900°C

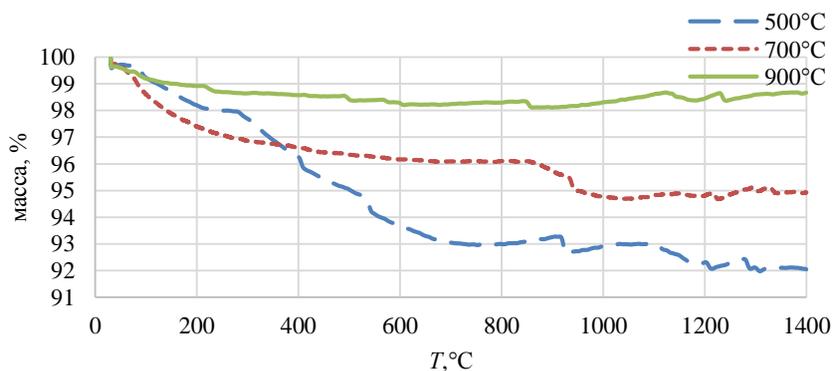
Порообразующая добавка	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм
Отсутствует	34,04	59,95
Этиленгликоль	40,44	50,46
ПЭГ-2000	43,59	46,81

Полученные порошки прессовали одноосным холодным прессованием на испытательном прессе ИП-500М-авто без добавления связок и пластификаторов (давления прессования 200, 500, 800 МПа). В табл. 3 представлены данные прессования:  $m$  – масса,  $h$  – высота,  $\rho_n$  – плотность,  $\Pi$  – общая пористость, все значения указаны после прессования. Образцы обозначены следующим образом: на первом месте стоит буква С; затем буква, указывающая на добавку (Е – этиленгликоль, Р – ПЭГ; если второй буквы нет, значит добавка отсутствует); первая цифра означает температуру предварительного отжига (5 – 500°C, 7 – 700°C, 9 – 900°C); цифра после дефиса указывает на давление прессования (МПа). Диаметр всех полученных образцов 10 мм. Для расчета общей пористости использовалась формула

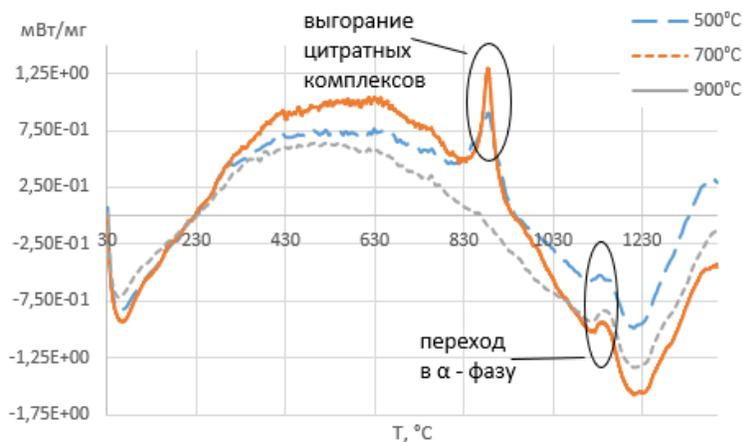
$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho}\right) \times 100\%,$$

где  $\rho_n$  – плотность пористого материала, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – истинная плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_n$  рассчитывалась на основании известных массы и объема каждого образца.

Из табл. 3 видно, что образцы, имеющие бóльшую исходную температуру отжига (СЕ9-200, СР9-200, СР5-200), имеют и наибольшую пористость (до 46%). Также наибольшая пористость достигается при добавлении ПЭГ-2000 у образцов СР5-200, СР7-200 и СР9-200 и составляет 39, 36 и 46% соответственно. Общая пористость  $\Pi$  является максимальной для образца СР9-200 (46%).



а



б

Рис. 1. Результаты термического анализа: ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом цитратного геля, отжиг при 500, 700 и 900 °C

Таблица 3

**Плотность и пористость образцов после прессования**

Образец	<i>m</i> , г	<i>h</i> , мм	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	П, %
C5-200	0,26	2,014	1,644	25,248
C5-500	0,253	1,818	1,772	19,418
C5-800	0,226	1,519	1,895	13,849
CE5-200	0,266	2,326	1,456	33,781
CE5-500	0,26	2,053	1,613	26,668
CE5-800	0,281	2,081	1,720	21,811
<b>CP5-200</b>	0,28	2,66	1,340	<b>39,048</b>
CP5-500	0,223	1,882	1,509	31,389
CP5-800	0,283	2,226	1,619	26,384
C7-200	0,318	2,452	1,652	24,904
C7-500	0,275	1,962	1,785	18,840
C7-800	0,238	1,588	1,909	13,217
CE7-200	0,247	1,951	1,612	26,692

Образец	$m$ , г	$h$ , мм	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %
CE7-500	0,264	1,915	1,756	20,174
CE7-800	0,262	1,765	1,890	14,046
<b>CP7-200</b>	0,251	2,258	1,416	<b>35,633</b>
CP7-500	0,246	2,051	1,527	30,549
CP7-800	0,311	2,431	1,629	25,923
C9-200	0,26	1,649	2,008	33,048
C9-500	0,212	1,324	2,039	32,008
C9-800	0,251	1,466	2,181	27,297
<b>CE9-200</b>	0,289	2,047	1,798	<b>40,050</b>
CE9-500	0,222	1,17	2,417	19,429
CE9-800	0,265	1,313	2,571	14,298
<b>CP9-200</b>	0,237	1,866	1,617	<b>46,068</b>
<b>CP9-500</b>	0,291	1,935	1,915	<b>36,141</b>
CP9-800	0,258	1,533	2,143	28,536

Дилатометрические кривые (рис. 2) показали, что у образцов, отожженных при меньших температурах, область интенсивного спекания сдвигается в сторону меньших температур (для образцов без органических стабилизаторов). Так, у образцов, отожженных при 500°C, область интенсивного спекания 517–1207°C, при 700° – 772–1 600°C; при 900°C – 1 027–1 600°C. На кривых происходит излом при достижении 1 162°C для 500°C, 1 147° – для 700°C, 1 117° – для 900°C. Вероятно, это связано с началом образования  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По характеру кривых видно, что процесс спекания не завершился, поэтому принято решение использовать дополнительно двухчасовую выдержку всех образцов при 1 600°C на воздухе в муфельной печи для завершения спекания и придания механической прочности.

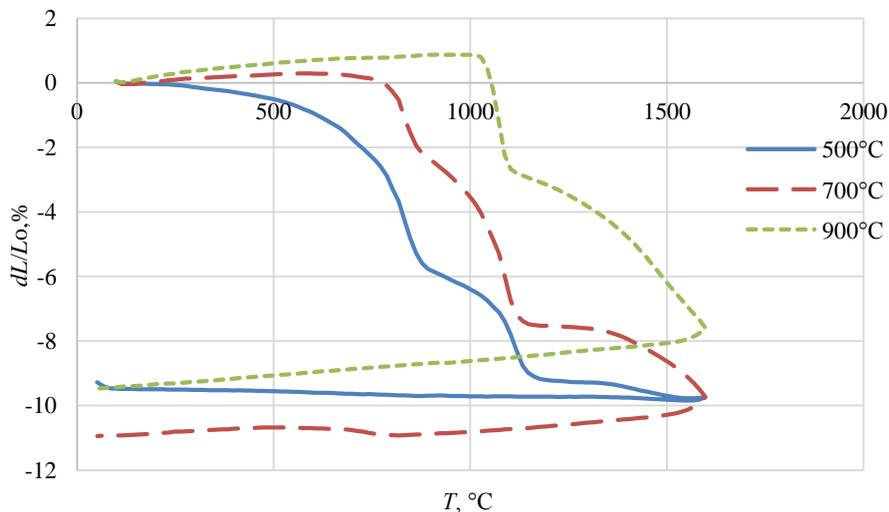


Рис. 2. Дилатометрический анализ образцов, спрессованных при 200 МПа и отожженных при 500, 700, 900°C

На рис. 3 представлены dilatометрические кривые для образцов С9, спрессованных при 200, 500, 800 МПа. Как видно из характера кривых, выбор давления прессования не оказывает такого сильного влияния на процесс спекания, как выбор режима предварительной термообработки. Скорость спекания образцов возрастает с увеличением давления прессования, а финальное значение усадки у них выше. Это объясняется большей плотностью образцов и, следовательно, большим числом межчастичных контактов [8–10].

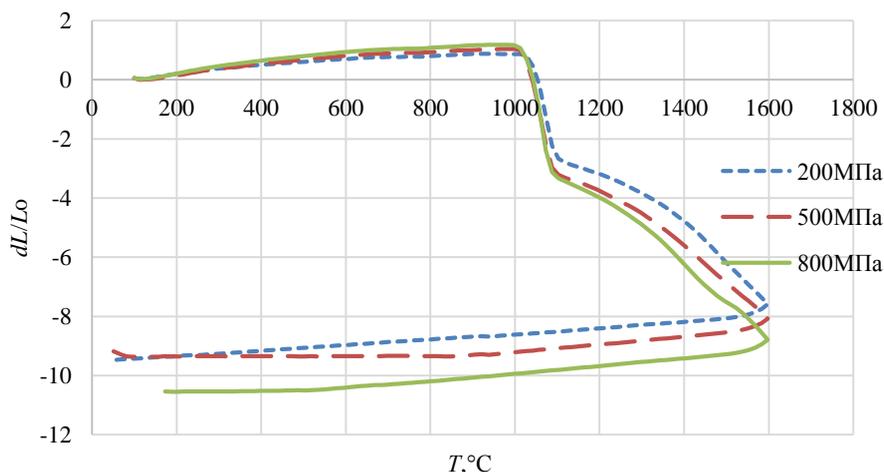


Рис. 3. Dilатометрические кривые образцов отожженных при 900°C и спрессованных при 200, 500, 800 МПа

Как известно, пористость бывает открытой и закрытой. Закрытая пористость является нежелательной, так как, во-первых, ухудшает механические свойства материала, во-вторых, снижает доступность образцов по объему. Поэтому спеченные образцы исследовали на пористость методом ртутной порометрии. Данные о пористости спеченного оксида алюминия, в ходе синтеза которого не добавляли высокомолекулярные стабилизаторы, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние давления прессования и температуры отжига на пористость образцов**

Давление прессования, МПа	Температура предварительного отжига, °C	Общая пористость, %	% открытой пористости (от объема образца)	% открытой пористости (от общей)	Средний диаметр пор, мкм
200	500	62,66	33,50	53,46	4
	700	59,4	89*	*	*
	900	53,38	35,58	66,64	5,5
500	500	58,4	98*	*	*
	700	56,14	19,22	34,23	3
	900	46,12	22,45	48,6	2

Окончание табл. 4

Давление прессования, МПа	Температура предварительного отжига, °С	Общая пористость, %	% открытой пористости (от объема образца)	% открытой пористости (от общей)	Средний диаметр пор, мкм
800	500	52,38	39,84	<b>75,70</b>	1
	700	47,62	38,34	<b>73,19</b>	0,7
	900	52,63	22,99	48,27	0,5

\* ошибка определения.

Лучшие значения открытой пористости 75,7 и 73,2% показывают образцы, спрессованные при 800 МПа и отожженные при 500 и 700°С соответственно.

Так как ранее было установлено, что процесс спекания не завершается, была подготовлена еще одна партия образцов, спеченных на воздухе при 1 600°С в течение 2 ч. Данные после спекания представлены в табл. 5.

Таблица 5

Данные о плотности и пористости образцов после спекания

Образец	Масса, г	Высота, мм	Диаметр, мм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
C5-200	0,221	1,758	8,85	2,044	48,755
C5-500	0,228	1,576	8,84	2,358	40,894
C5-800	0,2	1,33	8,83	2,456	38,423
<b>CE5-200</b>	0,236	1,98	8,82	1,951	<b>51,082</b>
CE5-500	0,246	1,742	8,58	2,443	38,755
CE5-800	0,255	1,778	8,54	2,505	37,215
CP5-200	0,256	2,226	8,51	2,022	49,299
CP5-500	0,213	1,592	8,57	2,320	41,838
CP5-800	0,259	1,879	8,49	2,436	38,945
C7-200	0,3	2,183	8,97	2,175	45,469
C7-500	0,25	1,734	8,98	2,277	42,918
C7-800	0,217	1,414	9,01	2,408	39,644
CE7-200	0,213	1,709	8,9	2,004	49,764
CE7-500	0,245	1,669	8,87	2,376	40,431
CE7-800	0,232	1,546	8,85	2,440	38,828
<b>CP7-200</b>	0,23	1,983	8,83	1,895	<b>52,505</b>
CP7-500	0,222	1,849	8,8	1,975	50,499
CP7-800	0,29	2,155	8,79	2,218	44,392
C9-200	0,233	1,522	9,21	2,299	42,379
C9-500	0,21	1,212	9,1	2,665	33,197
C9-800	0,241	1,308	9,02	2,884	27,697
CE9-200	0,272	1,896	9,31	2,108	47,156
CE9-500	0,18	1,052	9,12	2,620	34,321
CE9-800	0,209	1,155	9,05	2,814	29,461
<b>CP9-200</b>	0,216	1,741	9,1	1,908	<b>52,166</b>
CP9-500	0,26	1,739	8,94	2,383	40,274
CP9-800	0,219	1,455	8,88	2,431	39,058

Из табл. 5 видно, что наибольшее значение пористости (52,5%) показывает образец CP7-200.

На рис. 4 представлены значения средней пористости в зависимости от параметров синтеза.

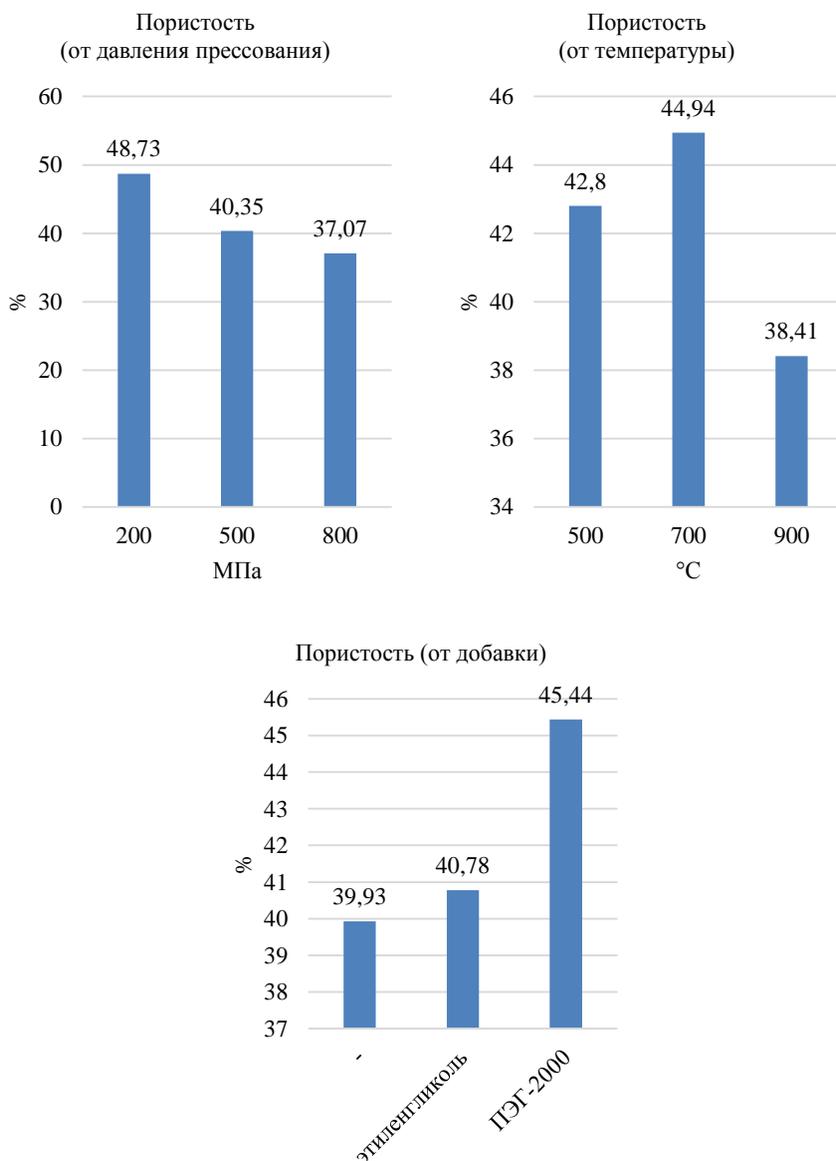


Рис. 4. Влияние параметров синтеза на пористость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Обобщая полученные данные, можно сказать следующее:  
– для достижения максимального значения пористости необходимо в раствор лимонной кислоты и нитрата алюминия добавлять высокомолекулярный органический стабилизатор;

– предварительный отжиг не должен превышать температуру, при которой цитратные комплексы полностью выгорают, благодаря этому при спекании будет образовываться поровая структура.

Измеренные экспериментально значения микротвердости образцов лежат в диапазоне 1,8–3 ГПа. Данное значение является достаточным для керамики, на 50% состоящей из пор, так как в процессах микрофльтрации не применяются давления более 2 бар.

На рис. 5, 6 приведены АСМ-изображения поверхностей двух образцов.

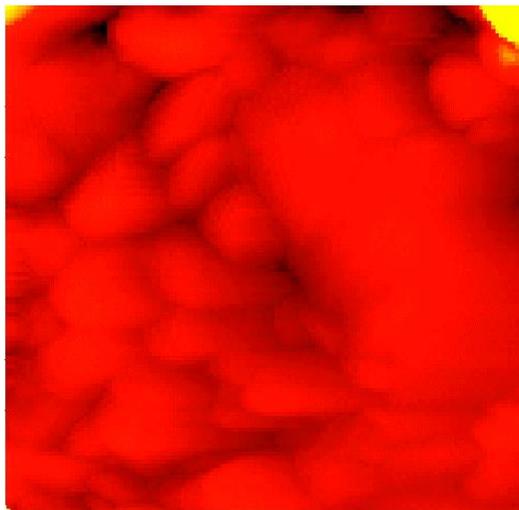


Рис. 5. АСМ-изображение образца с добавлением этиленгликоля, отожженного при 500°C и спрессованного при 500 МПа (разрешение  $5 \times 5$  мкм)

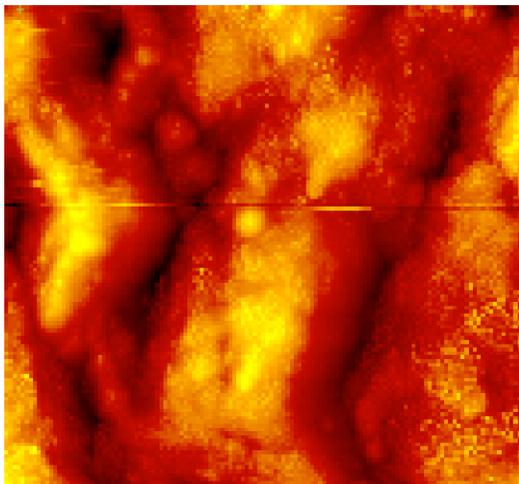


Рис.6. АСМ-изображение образца без добавок, отожженного при 900°C и спрессованного при 800 МПа (разрешение  $10 \times 10$  мкм)

Поверхность образцов состоит из вытянутых зерен, которые, в свою очередь, состоят из сферических субзерен, что соответствует литературным данным [11]. Поры имеют щелевидную форму длиной до 3 мкм, шириной от 0,1 до 1 мкм.

### **Выводы**

В ходе выполнения работы достигнуты следующие результаты:

1. Разработан подход к получению пористого материала (керамики) на основе оксида алюминия, заключающийся в получении порошка  $Al_2O_3$  цитратным методом, последующей термообработке, прессовании и спекании.

2. Для завершения процесса спекания керамики из порошков, полученных в данной работе, и придания ей механической прочности необходимо выдерживать спрессованные образцы в течение 2 ч при 1 600°C. Выбор давления прессования не оказывает заметного влияния на процесс спекания.

3. Установлено влияние параметров синтеза на общую пористость:

4. Введение высокомолекулярных добавок увеличивает пористость: у образцов без добавок средняя пористость составляла 39,9%, с этиленгликолем – 40,8%, с ПЭГ-2000 – 45,44%. Температура отжига дает следующие значения средней общей пористости: 42,8% при 500°C, 44,9% при 700°C и 38,4% при 900°C. Давление прессования закономерно уменьшает пористость: 48,7% при 200 МПа, 40,4% при 500 МПа и 37,1% при 800 МПа.

5. Наибольшие значения пористости достигнуты у следующих образцов: добавка ПЭГ-2000, температура отжига 700°C, давление прессования 200 МПа – общая пористость 52,5%; добавка ПЭГ-2000, температура отжига 900°C, давление прессования 200 МПа – общая пористость 52,2%; добавка этиленгликоль, температура отжига 500°C, давление прессования 200 МПа – общая пористость 51,1%.

### **Литература**

1. Свитцов А.А. Мембранные технологии в России // *The Chemical Journal / Химический журнал*. 2010. № 10. С. 22–26.
2. Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом // *Вестник СПбГУ*. 2010. Т. 4, № 3. С. 154–157.
3. Ростокина Е.Е. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом : дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород, 2015. 147 с.
4. Qiu F., Pu X., Li J., Liu X., Pan Y., Guo J. Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol-gel combustion process // *Ceramics International*. 2005. V. 31. P. 663–665.
5. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Микротвердость, определяемая методом вдавливания. М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1943. 193 с.
6. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1950. 63 с.
7. Kilgus M., Gepert V., Dinges N. et al. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation // *Desalination*. 2006. V. 200 (1). P. 95–96.
8. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М. : Химия, 1980. 232 с.
9. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения : пер. с англ. М. : Химия, 1981. 464 с.

10. Мулдер М. Введение в мембранную технологию : пер. с англ. М. : Мир, 1999. 513 с.
11. Андрианов А.П. Исследование и оптимизация работы установок очистки воды методом ультрафильтрации : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2003. 22 с.

**Информация об авторах:**

**Гурьянов Денис Андреевич**, аспирант Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: desa-93@mail.ru

**Воронова Гульнара Альфридовна**, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, доцент Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: voronova@tpu.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2020, 20, 6–19. DOI: 10.17223/24135542/20/1

---

**D.A. Gurianov<sup>1,2</sup>, G.A. Voronova<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (Tomsk, Russia)*

<sup>2</sup> *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

<sup>3</sup> *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

**Obtaining of ceramic porous alumina membranes**

*The object of research is a porous alumina material for membranes, obtained by direct chemical deposition in an aqueous solution with various pore-forming additives.*

*The synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder was carried out by the method of direct chemical precipitation in an aqueous solution with various additives (citrate method) with the addition of organic stabilizers of different molecular weights. The phase analysis of the obtained samples was carried out by X-ray phase analysis, thermal analysis by TG / DSC methods, and the study of sintering processes using dilatometry. The resulting powders were pressed and sintered, and the porous structure was investigated by mercury porosimetry, the surface morphology was studied by atomic force microscopy.*

*As a result of the study, micro- and nano-sized alumina powders were obtained. By pressing and sintering the powders, membranes with a total porosity of up to 52% and a hardness sufficient for their use in the microfiltration process were obtained.*

**Keywords:** *alumina ceramics, membrane, microfiltration, porous ceramics, chemical deposition.*

**References**

1. Svitcov, A.A. Membrannyetehnologii v Rossii [Membrane technologies in Russia] // The Chemical Journal / Himicheskij zhurnal. 2010. № 10. P. 22–26. In Russian.
2. Monin, A.V., Zemtsova E.G. et al. Sintez micro- i nanochastits oksida aluminija zol-gel metodom [Synthesis of micro-and nanoparticles of aluminum oxide by sol-gel method] // Vestnik CИПГУ. 2010. V. 4, № 3. P. 154–157. In Russian.
3. Rostokina, E.E. Poluchenie osobo chistyh ultradisperstnyh poroshkov alumoitrievogo granata zol-gel metodom [Obtaining of especially pure ultrafine powders of aluminum-trium garnet by sol-gel method]: dis. of the candidate of chem. sciences. Nizhniy Novgorod, 2015. 147 p. In Russian.
4. Qiu, F., Pu, X., Li, J., Liu, X., Pan, Y., Guo, J. Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol-gel combustion process // *Ceramics International*. 2005. V. 31. P. 663–665.

5. Khrushchev, M.M., Berkovich E.S. Mikrotverdost', opredeljaemaja metodom vдавlivanija [Microhardness determined by the indentation method]. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1943. 193 p. In Russian.
6. Khrushchev, M.M., Berkovich E.S. Pribory PMT-2 i PMT-3 dlja ispytanija na mikrotverdost' [PMT-2 and PMT-3 devices for microhardness testing]. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1950. 63 p. In Russian.
7. Kilgus M., Gepert V., Dinges N. et al. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation // Desalination. 2006. V. 200 (1). P. 95–96.
8. Timashev, S.F. Fizikohimija membrannyh processov [Physical chemistry of membrane processes]. M.: Himija, 1980. 232 p. In Russian.
9. Hvang, S.T., Kammermejer K. Membrannye processy razdelenija [Membrane separation processes]: per. s angl. M.: Himija, 1981. 464 p. In Russian.
10. Mulder, M. Vvedenie v membrannuju tehnologiju [Introduction to membrane technology]: per. s angl. M.: Mir, 1999. 513 p. In Russian.
11. Andrianov, A.P. Issledovanie i optimizacija raboty ustanovok oчитki vody metodom ul'trafil'tracii: avtoref. dis. [Research and optimization of the operation of water purification plants by ultrafiltration: abstract. dissertations]. M., 2003. 22 p. In Russian.

**Information about the authors:**

**Gurianov Denis Andreevich**, PhD student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: desa-93@mail.ru

**Voronova Gulnara Alfridovna**, assistant professor, PhD, National Research Tomsk State University, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: voronova@tpu.ru

УДК 546.05

DOI: 10.17223/24135542/20/2

**К.В. Хрусталева<sup>1</sup>, Г.А. Воронова<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(г. Томск, Россия)*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Получение адсорбента на основе гамма-оксида алюминия методом вакуумного распыления**

*Нанопорошки оксида алюминия и систем на его основе нашли применение во многих сферах, таких как получение керамики с добавками нанопорошков, сорбентов и катализаторов. Структура и свойства данных порошков обуславливают их необычные свойства – механические, физико-химические, проявляющиеся как индивидуально, так и при взаимодействии с другими веществами.*

*Цель работы – получить оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) методом вакуумного распыления с использованием вакуумной распылительной сушики Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария). Исследованы фазовый состав методом рентгенофазового анализа, морфология поверхности полученных порошков методом сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии. Изучение адсорбционных свойств образцов проводилось методом статической адсорбции индикатора эозина.*

*Исследования показали, что полученные на вакуумной распылительной сушике образцы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют пористую структуру и значительную величину удельной поверхности, обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к эозину.*

**Ключевые слова:** *оксид алюминия, адсорбция, распылительная сушика, адсорбент.*

### **Введение**

В настоящее время существует множество методик получения активного оксида алюминия. Например, с помощью диспергирования и гидротермической обработки тригидрата оксида алюминия, которую проводят в присутствии компонента затравки, представляющей собой диспергированный активированный оксид алюминия с дополнительными компонентами – ингибиторами роста размера кристаллов [1]. Недостатком этого способа является его сложность. Существует метод, в котором крупные однородные частицы оксида алюминия получают при введении промежуточных связующих, которые при повышенной температуре выгорают, и при выделении воды образуются поры конечной структуры [2]. Однако этот метод так же имеет недостатки, главными из которых являются крупный размер частиц и трудность воспроизводства результатов [3].

В данной работе предложена методика получения активного оксида алюминия и систем на его основе, которая представляет собой трехстадийный процесс: приготовление суспензии, распыление суспензии на вакуумной распылительной сушке Nano Spray Dryer B-90 и последующая термообработка образцов.

В отличие существующих методик получения активного оксида алюминия, предложенная методика проста в исполнении, дает воспроизводимые результаты и является перспективной для использования во многих областях производства.

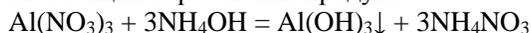
Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение оксида алюминия с развитой поверхностью методом вакуумного распыления и методом химического осаждения (в качестве образца для сравнения).
2. Изучение фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа.
3. Изучение морфологии частиц образцов оксида алюминия методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.
4. Изучение адсорбционных свойств образцов оксида алюминия методом статической адсорбции эозина при различных концентрациях адсорбента.

### **Экспериментальная часть**

#### ***Получение оксида алюминия с помощью вакуумной распылительной сушки***

В работе использовали 0,5 М раствор нитрата алюминия. Выделение продукта из раствора производили химическим осаждением с использованием 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Реакция образования продукта:



Образовавшуюся суспензию промывали дистиллированной водой для удаления излишка аммиака. Затем суспензию подавали на распылительную сушку. Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью аппарата Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария). В ходе эксперимента использовали следующие параметры сушки: скорость газового потока (воздуха) 140 л/мин, относительная интенсивность распыления 60–63% ,  $T = 60\text{--}80^\circ\text{C}$ ,  $P = 120$  Па, время работы установки 1–2 часа, размер сопла 7 мкм. Получившийся продукт аналогично продукту, полученному химическим осаждением, подвергали термообработке при температурах 550, 600, 700°C в течение 4 ч. При прокаливании из гидроксида алюминия образуется оксид.

#### ***Получение оксида алюминия методом химического осаждения***

В работе использовали 0,5 М раствор нитрата алюминия. Выделение продукта  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из раствора производили химическим осаждением. Химическое осаждение проводили с использованием 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

В процессе образовывался гелеобразный осадок, водный раствор аммиака добавляли маленькими порциями и контролировали pH получившейся

суспензии с помощью рН-метра. Наиболее устойчивая суспензия образовывалась при рН 8–9. После этого осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой. Сушку производили в течение 3 дней при 60°C. Затем получившийся продукт был разделен на части, и эти части были подвергнуты термообработке при температурах 550, 600, 700°C в течение 4 ч. При прокаливании из гидроксида алюминия образуется оксид.

### **Методы исследования**

При изучении адсорбционных свойств оксида алюминия использовался статический метод сорбции из растворов. Адсорбцию проводили при 22°C. В качестве модельного адсорбата был выбран анионный краситель эозин ( $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$ ) в водном растворе с концентрациями 4, 8 и 12 мг/л. Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли спектрофотометрически с использованием спектрофотометра (Pd Spectrophotometer, Япония) при длине волны 490 нм.

В растворы помещались порошки оксида алюминия, изменения коэффициента светопропускания растворов фиксировались с помощью спектрофотометра через 1, 2, 3 и 4 ч после помещения порошков в раствор. Для очистки растворов от частиц порошка проводили центрифугирование (Centrifuge CM-50, максимальное количество оборотов в минуту – 15 000).

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S Shimadzu (Япония).

Исследование морфологии полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось на установке NeoScore JCM-6000.

Исследование структуры полученных образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F.

Измерение величины удельной поверхности на приборе «Sorbi®-M» проводили по БЭТ-методу.

## **Результаты и их обсуждение**

### **Состав и структура образцов оксида алюминия**

В ходе работы была получена серия образцов оксида алюминия. Для определения фазового состава и области когерентного рассеяния (ОКР) образцов был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

**Параметры и характеристики образцов  $Al_2O_3$**

№ образца	Метод получения	$T$ отжига, °C	Размер ОКР, нм	Фазовый состав кристаллической части
1	Распылительная сушка	550	9,48	$\gamma-Al_2O_3$
2	Химическое осаждение	550	9,49	$\gamma-Al_2O_3$
3	Распылительная сушка	600	9,49	$\gamma-Al_2O_3$
4	Химическое осаждение	600	9,49	$\gamma-Al_2O_3$
5	Распылительная сушка	700	9,19	$\gamma-Al_2O_3$
6	Химическое осаждение	700	9,46	$\gamma-Al_2O_3$

По данным табл. 1, все полученные образцы представляют собой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Дифрактограммы образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 1.

Пики на дифрактограмме образцов, полученных на распылительной сушке (см. рис. 1, *a*–*в*) уширены, присутствует значительный фон, что можно объяснить малым значением ОКР, присутствием аморфной фазы, наличием дефектов [4–6]. При увеличении температуры отжига вид дифрактограммы закономерно изменяется: пики становятся уже, что говорит об увеличении доли кристаллической фазы. Для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных химическим осаждением (см. рис. 1, *з*–*е*), также характерны уширение пиков и наличие фона, однако значительной разницы между образцами с термообработкой при 550, 600 и 700°C не наблюдается.

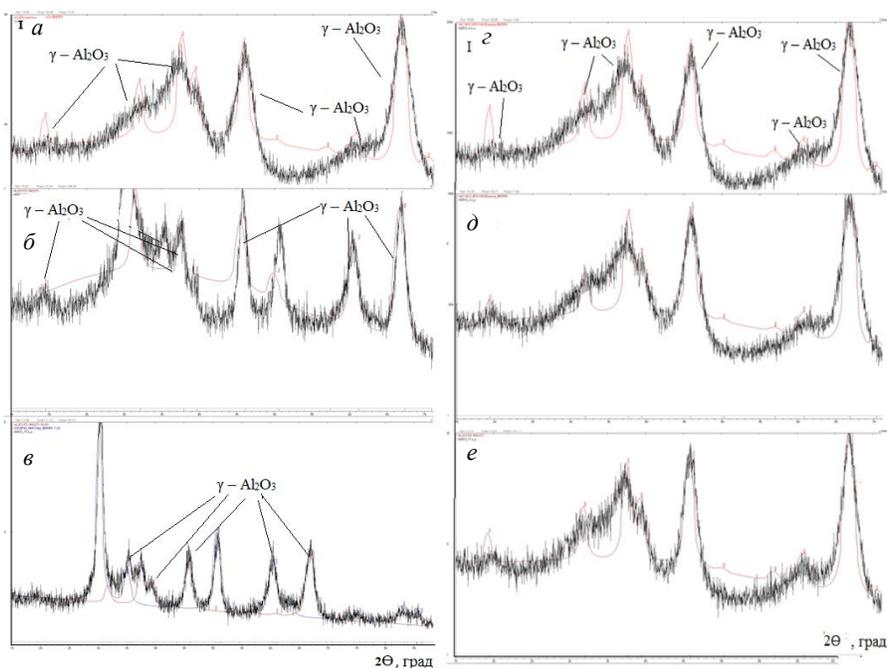


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного на распылительной сушке: *a* – термообработка при 550°C, *б* – при 600°C, *в* – при 700°C, и полученного химическим осаждением: *з* – при 550°C, *д* – при 600°C, *е* – при 700°C

В табл. 2 приведено значение величины удельной поверхности  $S$  для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все образцы характеризуются величиной удельной поверхности в диапазоне от 160 до 216  $\text{m}^2/\text{г}$ . Образец 1 обладает максимальным значением величины удельной поверхности – 216  $\text{m}^2/\text{г}$ . Стоит отметить, что при увеличении температуры термообработки происходит уменьшение удельной поверхности образцов; это явление наблюдается для образцов, полученных как распылительной сушкой, так и химическим осаждением.

Изображения морфологии частиц, полученные методом растровой электронной микроскопии, представлены на рис. 2.

Величина удельной поверхности образцов  $Al_2O_3$

Распылительная сушка			Химическое осаждение		
№ образца	$T, ^\circ C$	$S, m^2/g$	№ образца	$T, ^\circ C$	$S, m^2/g$
1	550	216	2	550	204
3	600	177	4	600	200
5	700	161	6	700	158

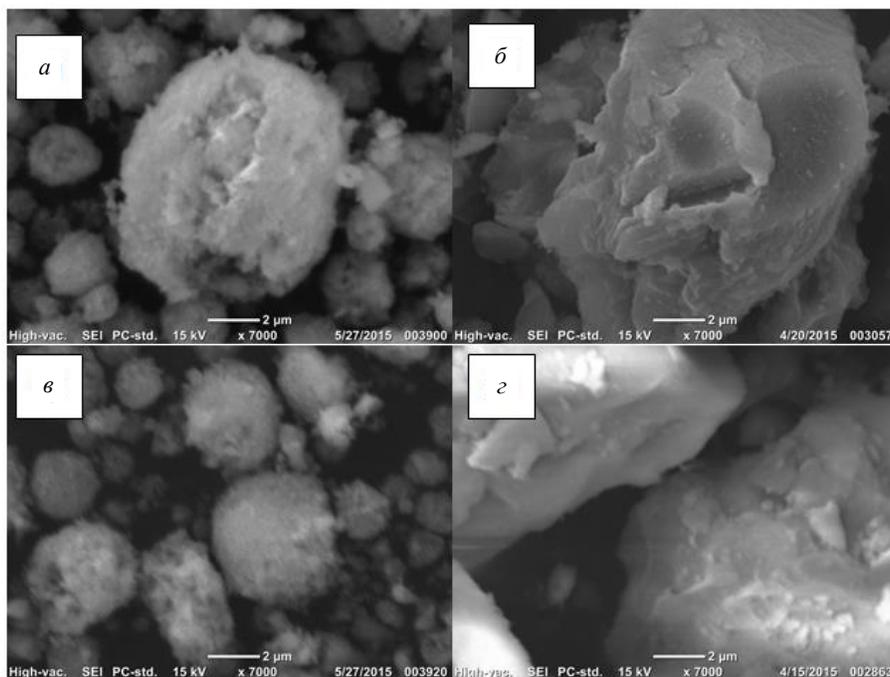


Рис. 2. Изображения образцов оксида алюминия, полученных распылительной сушкой (а, в) и химическим осаждением (б, з); термообработка при 550 $^{\circ}C$  (а, б) и при 600 $^{\circ}C$  (в, з)

Из рис. 2, а, в видно, что частицы образцов, полученных на распылительной сушке, характеризуются сферической формой. Минимальный размер частиц – 400 нм, максимальный размер гранул составил около 4 мкм. При химическом осаждении получают более крупные частицы неправильной формы (см. рис. 2, б, з); на снимках их поверхность выглядит ровной, в отличие от образцов, полученных на распылительной сушке. При химическом осаждении зародышеобразование частиц происходит в равновесных условиях и сопровождается закономерным процессом «старения» осадка, что приводит к появлению крупных частиц.

Изображения образцов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, представлены на рис. 3. Частицы образцов, полученных на распылительной сушке, имеют неправильную форму, четкие границы и пористую структуру.

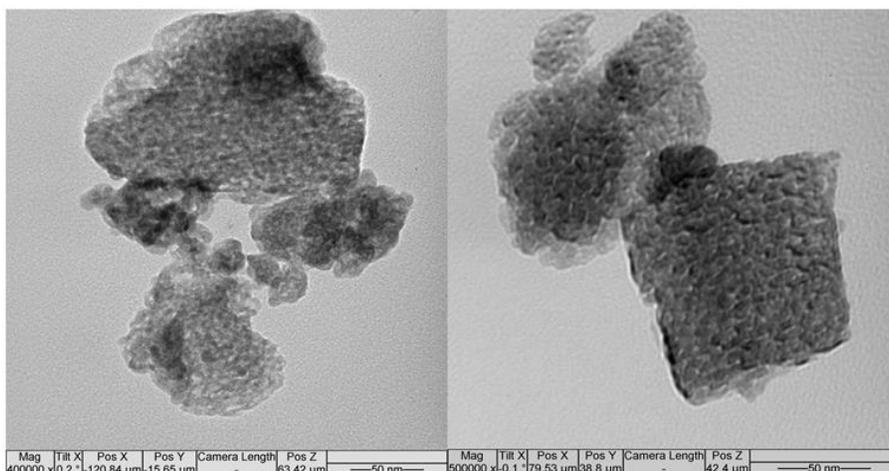


Рис. 3. ПЭМ-изображения отдельных частиц порошка, полученного на распылительной сушке (термообработка при 600°C)

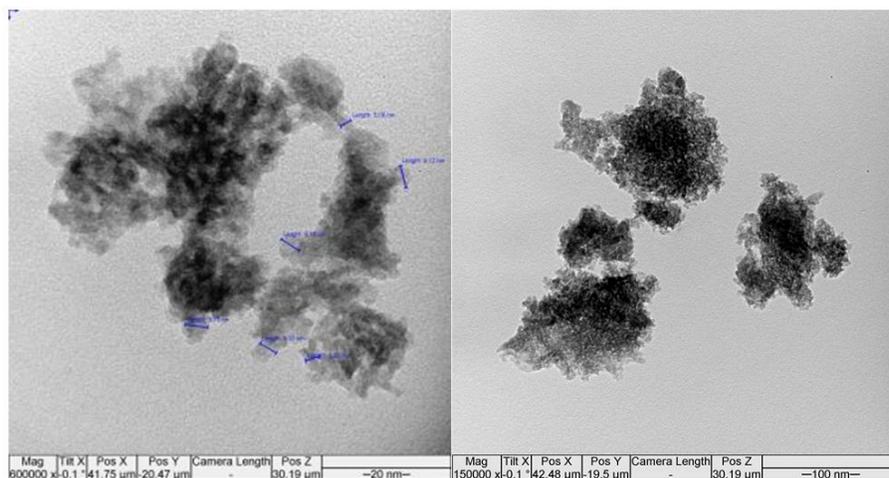


Рис. 4. ПЭМ-изображения частиц порошка, полученного методом химического осаждения (термообработка при 600°C)

Изображения образцов, полученных химическим осаждением, отличаются: частицы имеют рваную неправильную форму, более высокую плотность, неровные рыхлые границы (рис. 4).

#### **Адсорбционные свойства образцов оксида алюминия**

На рис. 5–7 представлены зависимости величины адсорбции эозина от времени адсорбции при разных концентрациях эозина в растворе.

Из рис. 5 видно, что образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 700°C, адсорбируют большее количество эозина, чем аналогичные образцы, полученные химическим осажде-

нием. Наибольшую величину адсорбции показывает образец, полученный на распылительной сушке с термообработкой при 700°C.

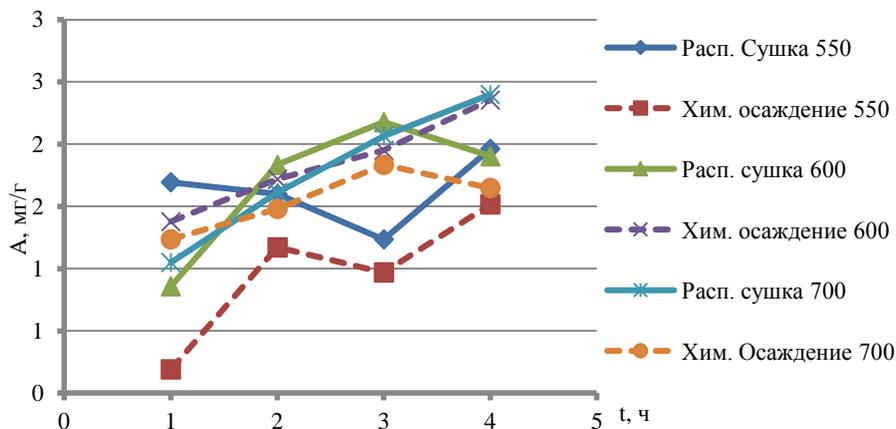


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции озона от времени при концентрации озона 4 мг/л

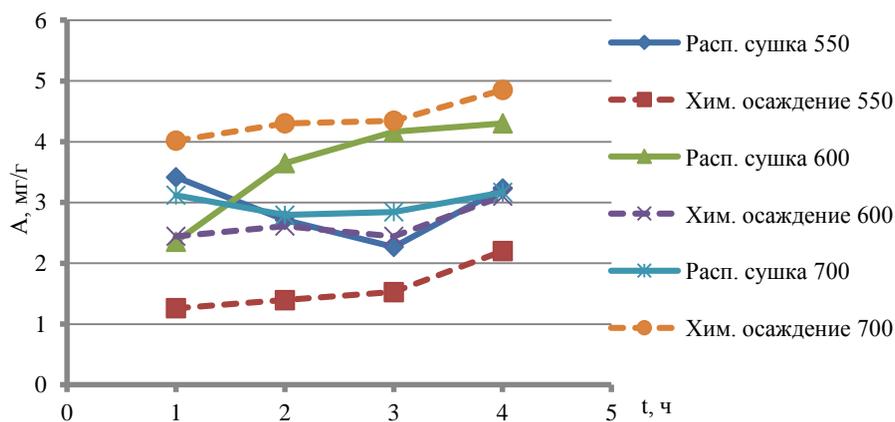


Рис. 6. Зависимость величины адсорбции озона от времени при концентрации озона 8 мг/л

Образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 600°C, адсорбируют большее количество озона, чем аналогичные образцы, полученные химическим осаждением (см. рис. 6). Наибольшую величину адсорбции показывает образец, полученный химическим осаждением с термообработкой 700°C.

На рис. 7 видно, что образцы, полученные химическим осаждением, имеют большое значение адсорбции при концентрации озона 12 мг/л. Однако образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, показывает наибольшее значение адсорбции из всех исследованных образцов.

При концентрации эозина 8 и 4 мг/л высокое значение адсорбции демонстрирует образец, полученный распылительной сушкой при 600°C.

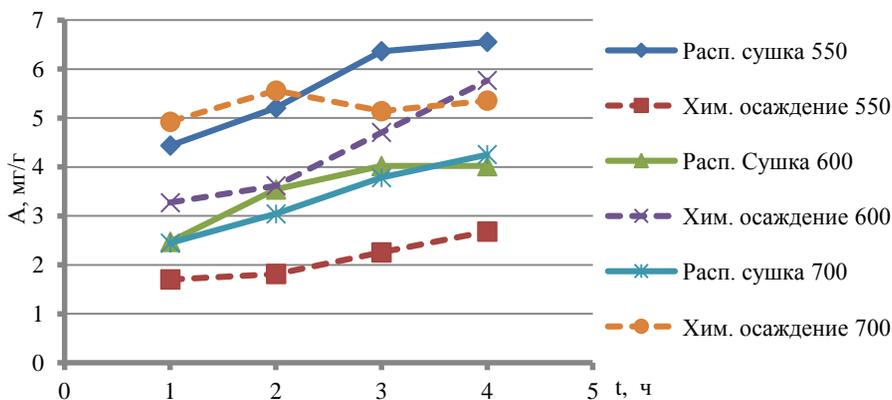


Рис. 7. Зависимость величины адсорбции эозина от времени при концентрации эозина 12 мг/л

Образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов. По данным рис. 7, для образцов, полученных при 550°C, наиболее заметна разница в адсорбции: образец, полученный распылительной сушкой, значительно превосходит образец, полученный химическим осаждением. Этот образец имеет и самое большое значение величины удельной поверхности – 216 м<sup>2</sup>/г.

### Заключение

Методом вакуумного распыления на вакуумной распылительной сушке Nano Spray Dryer B-90 (Швейцария) получен активный оксид алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с развитой удельной поверхностью. С увеличением температуры прокалики оксида алюминия от 550 до 700°C происходят укрупнение частиц порошка и как следствие, уменьшение удельной поверхности образцов.

Образцы, полученные на распылительной сушке, характеризуются высокими адсорбционными свойствами по отношению к эозину из водных растворов по сравнению с аналогичными образцами, полученными химическим осаждением. Образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550°C, характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов.

### Литература

1. Способ получения активного оксида алюминия : патент Рос. Федерации № 2259232; опубл. 27.08.2005, Бюл № 3.
2. Способ получения пористого оксида алюминия : патент США № 3664970 B01J 23/50, B01J 23/66; опубл. 05.23.1972.

3. Способ получения активного оксида алюминия : патент Рос. Федерации № 2473468; заявл. 31.05.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл № 3.
4. Mo S.-D., Ching W.Y Electronic and optical properties of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and comparison to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev (B). 1998. V. 57. P. 15219–15228.
5. Lundqvist B. Surface properties of metastable alumina: A comparative study of  $\kappa$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev (B). 2003. Vol. 67 (19). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.195412.
6. Шаяхметов У.Ш., Мурзакова А.Р. Влияние температуры обработки на высокотемпературную деформацию наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19, № 2. С. 438–442.

**Информация об авторах:**

**Хрусталева Ксения Викторовна**, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

**Воронова Гульнара Альфридовна**, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, доцент Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: voronova@tpu.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2020, 20, 20–29. DOI: 10.17223/24135542/20/2

---

**K.V Khrustaleva<sup>1</sup>, G.A. Voronova<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

<sup>2</sup> *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

### **Obtaining an adsorbent based on gamma alumina by vacuum spray method**

*Nanopowders of aluminum oxide and systems based on it have found application in many areas of human life, such as ceramics with additions of nanopowders, sorbents and catalysts. The structure and properties of these powders determine their unusual individual properties: mechanical, physicochemical properties, manifested both individually and in interaction with other substances.*

*The aim of this work is to obtain aluminum oxide ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by vacuum spray method. Samples were obtained on a vacuum spray dryer Nano Spray Dryer B-90 (Switzerland). The phase composition was investigated by X-ray phase analysis, the surface morphology of the powders was studied by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The study of the adsorption properties of the samples was carried out by the method of static adsorption of the eosin indicator.*

*The studies have shown that the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples obtained by vacuum spray have a porous structure and a significant specific surface area and have a high adsorption capacity with respect to eosin.*

**Keywords:** *aluminum oxide, adsorption, spray drying, adsorbent.*

### **References**

1. Sposob poluchenija aktivnogo oksida aluminija [Method for obtaining active aluminum oxide]: patent RF № 2259232; publish. 27.08.2005, Bul. № 3. In Russian.
2. Method for producing porous aluminum oxide: patent USA № 3664970 B01J 23/50, B01J 23/66; publish. 05.23.1972.
3. Sposob poluchenija aktivnogo oksida aluminija [Method for obtaining active aluminum oxide]: patent RF № 2473468; statement 31.05.2011; publish. 27.01.2013, Bul. № 3. In Russian.

4. Mo, S.-D., Ching, W.Y Electronic and optical properties of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and comparison to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev (B). 1998. V. 57. P. 15219–15228.
5. Lundqvist, B. Surface properties of metastable alumina: A comparative study of  $\kappa$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev (B). 2003. Vol. 67 (19). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.195412.
6. Shayakhmetov, U.S., Murzakova, A.R. Vlijanie temperatury obrabotki na vysokotemperaturnuju deformatsiju nanostrukturirovannoy kompozitsionnoy keramiki na osnove oksida aluminija [Influence of processing temperature on high-temperature deformation of nanostructured composite ceramics based on aluminum oxide] // Bulletin of the Bashkir University. 2014. V. 19, № 2. P. 438–442. In Russian.

**Information about the authors:**

**Khrustaleva Kseniya Viktorovna**, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

**Voronova Gulnara Alfridovna**, assistant professor, PhD, National Research Tomsk State University, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: voronova@tpu.ru

УДК 621.357.74-022.532:669.056.91  
DOI: 10.17223/24135542/20/3

**Т. Тилеуберди<sup>1</sup>, С. Цзи<sup>1</sup>, М. Пань<sup>1</sup>, А. Люй<sup>1</sup>,  
Ц. Хуан<sup>1</sup>, Г.А. Воронова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(г. Томск, Россия)*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Получение наноструктурных пористых материалов электрохимическим анодированием алюминия**

*Получение нанооксидных покрытий методом анодирования металлов – современный и недорогой метод получения наноструктур, обладающих уникальными свойствами. Наноматериалы привлекли внимание многих исследователей благодаря своим уникальным свойствам в области электричества, оптики и магнетизма, среди них важное место занимает анодированный пористый оксид алюминия, который легко приготовить, а выбор различных условий электролиза позволяет легко контролировать размер нанопор. Нанопоры могут иметь диаметр от 15 до 200 нм, глубину до 100 мкм. Пористый оксид алюминия имеет широкий спектр применения: мембранные технологии, матрицы для темплатного синтеза нанопроволок или нанотрубок, а также в качестве биосенсоров или реакторов.*

*В работе получены пористые мембраны из оксида алюминия методом двухступенчатого анодного окисления алюминия марки А97. Структура пористых мембран изучена методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** *анодирование, анодный оксид алюминия, электрохимическая полировка, вольтстатический режим, гальваностатический режим, анодный оксид алюминия.*

### **Введение**

К настоящему времени разработан ряд эффективных способов создания наноструктур, среди них особое место занимают методы, основанные на идее самоформирования [1–4] структур с заданными формой и размером [5–6]. Простота электрохимических методов получения пористых материалов [1–6] и возможность управления их свойствами делают их удобными объектами для изучения физических явлений в наноструктурах. Большой интерес уделяется исследователями развитию технологий формирования нанопористых анодных оксидов алюминия  $Al_2O_3$  (АОА) ввиду их широкого практического применения в нанотехнологиях.

Технологии, направленные на создание и использование неорганических материалов в качестве мембран для проведения различных процессов разделения, продолжают активно развиваться. Несмотря на то, что основной объем

рынка мембран приходится на полимерные, доля неорганических мембран за последние десять лет увеличилась с 8 до 15%, в основном это неорганические мембраны, состоящие из тугоплавких оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) [7].

Спектр функциональности пористых пленок АОА очень широк: это антикоррозионные покрытия, электроизоляционные, износостойкие, защитно-декоративные, они используются в оптике, микроэлектронике, различных датчиках, мембранной технике, темплатном синтезе в качестве наноразмерных матриц и др. Столь разнообразное использование стало результатом открытия Масудой и Фукуда в 1995 г. самоорганизованных массивов пор  $Al_2O_3$  [8], поскольку пористые пленки обладают рядом уникальных свойств (высокое аспектное соотношение, оптическая прозрачность, биологическая инертность), механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью.

Используемые в настоящее время способы получения АОА с высокой степенью упорядоченности в расположении пор (долгосрочное анодирование, нанолитография, двухступенчатое анодирование, анодирование при высоких напряжениях и плотностях тока («жесткое» анодирование)) предполагают использование высокочистого (99,99 мас. % алюминия марки А99) электрополированного металла, большого количества времени и энергетических затрат, проведение процесса при пониженных температурах, использование дорогостоящего оборудования [9, 10]. Все эти факторы затрудняют внедрение технологии в производство. Снижение стоимости изготовления АОА также является актуальной задачей.

В качестве исходного материала в представленной работе были выбраны алюминиевые пластины промышленного качества (алюминий марки А97, минимальное содержание алюминия 99,97%).

Цель данной работы – изучение процессов управляемого получения и самоформирования нано- и микропористых покрытий на основе анодного оксида алюминия и их структуры.

### Экспериментальная часть

В качестве образцов для роста барьерных или пористых анодных пленок использовали первичный алюминий высокой чистоты 99,97% (А97) в виде пластин разной толщины, его состав приведен в таблице, для сравнения приведен состав алюминия А99.

Химический состав алюминия первичного А99 и А97 по ГОСТ 11069–74

Марка	Al, %, не менее	Примесь, %, не более						
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие	Сумма
А99	99,99	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,010
А97	99,97	0,015	0,015	0,005	0,003	0,002	0,002	0,03

Изначально образцы имели форму пластин размером  $100 \times 10 \times 2$  мм. Для утонения образцы раскатывали до толщины 0,3 мм. После прокатки разрезали до размеров  $0,3 \times 7 \times 7$  мм и отмывали в ацетоне, высушивали на

воздухе. Отжиг алюминиевых пластин был проведен в муфельной печи в атмосфере воздуха при 400°C в течение 4 ч, что способствовало снятию остаточного напряжения в структуре металла.

Перед процессом анодирования для удаления естественного барьерного оксида была проведена электрохимическая полировка образцов в водном электролите состава  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 об. %) +  $\text{CrO}_3$  (92 г/л) при напряжении 12–20 В. В качестве источника постоянного тока использовали ИПТ «Профигрупп». Перед полированием электролит нагревали до 60°C в течение часа. После нагревания электролита в качестве анода ставили алюминиевую пластину для полировки, а на катоде использовали такой же чистый алюминий для уменьшения загрязнения электролита и анода. Процесс продолжали, пока на полируемом алюминии не появится равномерная зеркальная поверхность.

Анодирование проводилось в химическом стакане в охлаждающей рубашке со льдом для поддержания температуры процесса. В качестве катода использовали сетку из платины. Анод и катод располагались параллельно напротив друг друга на расстоянии 10 мм. Перемешивание проводилось непрерывно с использованием магнитной мешалки, чтобы температура была устойчивой по объему.

При анодировании алюминия в водных растворах электролитов образуются пленки АОА двух типов – непористые пленки барьерного типа и пористые пленки с разной степенью упорядочения пор. Морфологию АОА во многом определяет химическая природа электролита. Характеристики пористого АОА определяются приложенным напряжением, силой и плотностью тока, температурой, типом и концентрацией электролита.

АОА пористого типа образуются в кислотных электролитах ( $\text{pH} < 5$ ), таких как кремниевая, серная, щавелевая, ортофосфорная, хромовая, лимонная, яблочная кислоты и т.д. [2].

Для анодирования был выбран кислотный неорганический электролит – водный раствор 10 мас. %-ной ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) марки х.ч.

Анодирование проводилось в вольстатическом режиме (ВСП).

### ***Первая ступень анодирования***

Задача первой ступени анодирования заключалась в подготовке поверхности алюминия ко второй ступени. Во время первой ступени анодирования зеркальная поверхность алюминиевых пластин покрывалась белым слоем оксида алюминия. Низкая температура процесса подобрана для того, чтобы в результате замедленного окисления на поверхности зеркальных пластин образовалось множество точек роста оксида, так называемых зародышей оксидообразования. Рост каждой точки происходит сферически вглубь. Вследствие большой разницы в удельном объеме металлического алюминия и оксида алюминия рост множества точек оксида алюминия вглубь алюминиевой пластины приводит к изъязвлению гладкой зеркальной поверхности. Образуется равномерная шероховатость алюминиевой поверхности, покрытой слоем оксида алюминия.

Действительно, первая ступень анодирования алюминия привела к формированию пористых АОА с неупорядоченным расположением ячеек / пор, т.е. аморфной мезоструктурой (рис. 1, 2).

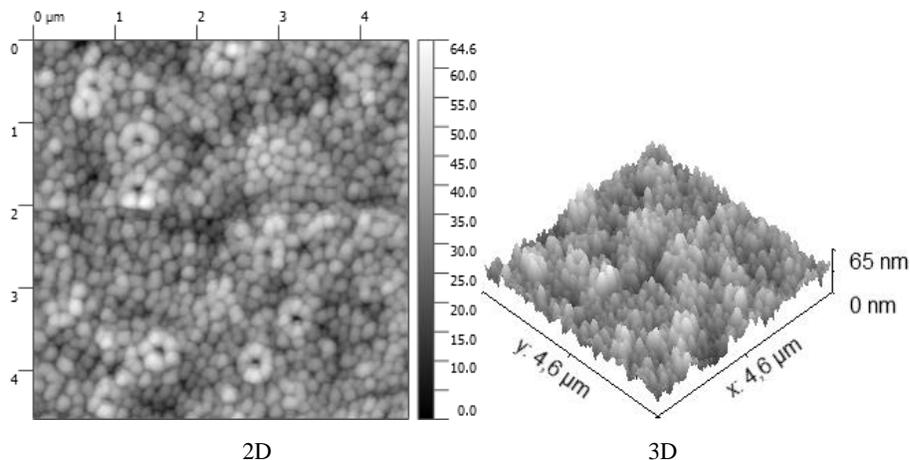


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности АОА, полученного на первом этапе анодирования

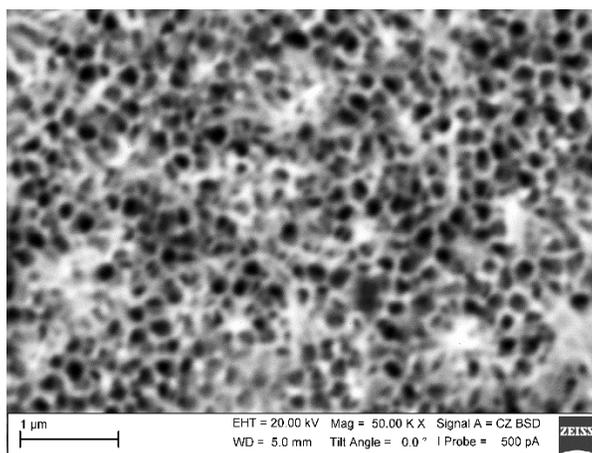


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности АОА, полученного на первом этапе анодирования

В случае образования оксида барьерного типа в вольтстатических условиях ( $U = \text{const}$ ) плотность тока ( $j$ ) экспоненциально уменьшается со временем (рис. 3). Это объясняется тем, что сначала формируется тонкий барьерный слой, а затем начинает расти пористый неупорядоченный АОА. Барьерный слой формируется в начальную минуту, а затем плотность тока становится постоянной (около  $7 \text{ mA/cm}^2$ ), что может означать рост пористого неупорядоченного слоя АОА. Максимум размера пор находится в области  $140 \pm 5 \text{ nm}$ , среднее значение  $133 \pm 5 \text{ nm}$ . Перепад по высоте составляет  $65 \text{ nm}$ .

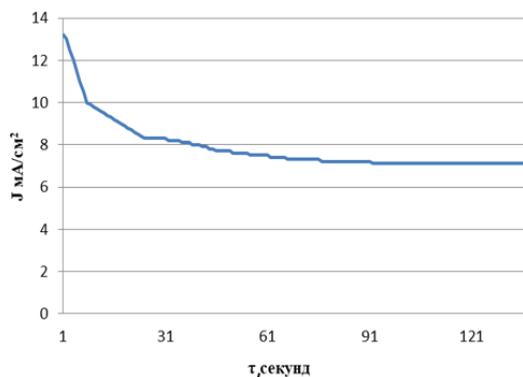


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени процесса в режиме ВСП,  $U_a = 82$  В

В дальнейшем время анодирования в ВСП-режиме для первой стадии было постоянным и определялось достижением постоянного значения плотности тока.

После первой стадии поверхность оксидного неупорядоченного АОО подвергли электрохимическому травлению в электролите  $H_3PO_4 + CrO_3$  для избирательного удаления оксидного слоя со структурированной первой стадией шероховатой поверхности алюминия. Процесс травления продолжали 5–6 мин при  $60^\circ C$ , время было подобрано экспериментальным путем для более полного стравливания оксидного слоя.

### **Вторая ступень анодирования**

Вторая стадия анодирования проводилась в тех же условиях, что и первая, но более продолжительное время. Время анодирования составляло 7 ч. На второй стадии происходил рост пористой пленки (рис. 4, 5), структура которой (диаметр пор) задана структурированной на первой стадии анодирования шероховатой поверхностью.

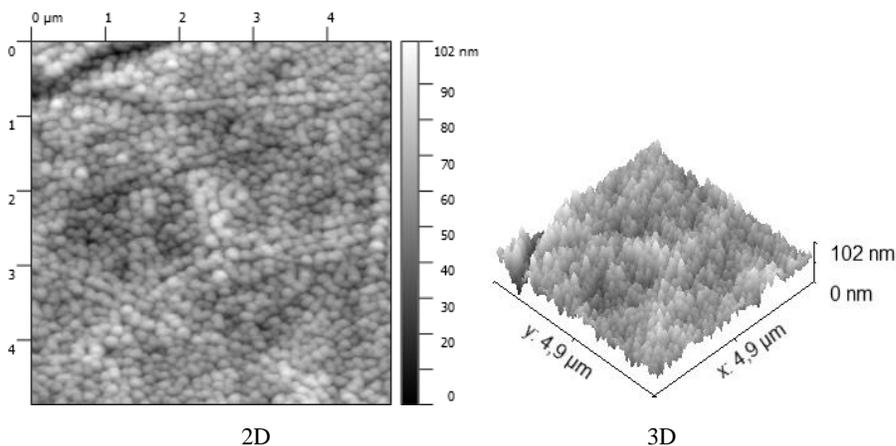


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности АОО, полученного на втором этапе анодирования

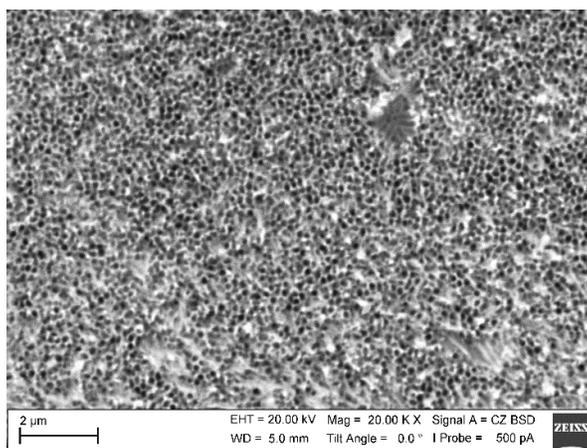


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности АОА, полученного на втором этапе анодирования

Однако степень упорядочения поверхности оксидного АОА невысокая и далека от идеальной «сотовой» структуры, лишь в некоторых местах наблюдается ближний порядок в расположении пор – гексагональная ориентация шести пор вокруг центральной седьмой поры либо частичные гексагональные структуры с меньшим числом пор.

На второй стадии образуются поры, максимум распределения которых по диаметру сдвинут в меньшую сторону и составил  $107 \pm 5$  нм (против 140 нм на первой стадии), увеличивается перепад по высоте до 102 нм.

### Заключение

В результате работы методом управляемого двухступенчатого анодирования алюминия А97 были получены покрытия из АОА с размером пор  $107 \pm 5$  нм. Подобраны оптимальные условия процесса: ВСР-режим, температура  $+5^\circ\text{C}$ ,  $U_a = 82$  В.

### Литература

1. Shingubara S., Okini O., Sayama Y. Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 7791–7795.
2. Li A.P., Muller F., Birner A. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *Jpn. of Appl. Phys.* 1998. V. 84 (1). P. 6023–6027.
3. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 14037–14047.
4. Martin Ch.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // *Science.* 1994. V. 266. P. 1961–1966.
5. Almawlawi D., Liu Z., Moskovits M. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // *J. Mater. Res.* 1994. V. 94. P. 1014–1018.
6. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан–

- алюминий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 9. С. 54–62.
7. Ebrahimi M., Willershausen D., Ashaghi K.S., Engel L., Placido L., Mund P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment // *Desalination*. 2010. V. 250 (3). P. 991–996.
  8. Masuda H., Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // *Science*. 1995. V. 268 (5216). P. 1466–1468.
  9. Woo Lee, Sang-Joon Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chemical Review*. 2014. V. 114 (15). P. 7487–7556.
  10. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Васильев С.Г., Шульга А.М. Наноструктурированные поверхности металлов и сплавов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. № 17 (2). С. 137–152.

**Информация об авторах:**

**Тилеуберди Тауба**, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: tauba\_94@mail.ru

**Цзи Синьюй**, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 246111234@qq.com

**Пань Мэнхуа**, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 844387070@qq.com

**Люй Айцзя**, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 953207756@qq.com

**Хуан Цзинжуй**, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: czinzhuy1@tpu.ru

**Воронова Гульнара Альфридовна**, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, доцент Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: voronova@tpu.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2020, 20, 30–37. DOI: 10.17223/24135542/20/3

---

T. Tileuberdi<sup>1</sup>, X. Ji<sup>1</sup>, M. Pan<sup>1</sup>, A. Lyu<sup>1</sup>, J. Huang<sup>1</sup>, G.A. Voronova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

<sup>2</sup> *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

**Obtaining and studying the properties of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogels**

*Obtaining of nano-oxide coatings by anodizing metals is a modern and inexpensive method for producing nanostructures with unique properties. Nanomaterials have attracted the attention of many researchers due to their unique properties in the fields of electricity, optics and magnetism. Anodized porous aluminum oxide is easy to prepare, and the choice of different electrolysis conditions makes it easy to control the nanopore size. Nanopores can be 15 to 200 nm in diameter and up to 100 μm deep. Porous alumina has a wide range of applications: membrane technologies, a matrix for template synthesis of nanowires or nanotubes, and as biosensors or reactors.*

*In this work, porous membranes of aluminum oxide were obtained by the method of two-stage anodic oxidation of aluminum A97. The structure of porous membranes has been studied by atomic force microscopy and transmission electron microscopy.*

**Keywords:** *anodizing, anodic alumina, electrochemical polishing, volt-static mode, galvanostatic mode, anodic alumina.*

### References

1. Shingubara, S., Okini, O., Sayama, Y. Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 7791–7795.
2. Li, A.P., Muller, F., Birner, A. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *Jpn. of Appl. Phys.* 1998. V. 84 (1). P. 6023–6027.
3. Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 14037–14047.
4. Martin, Ch.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // *Science.* 1994. V. 266. P. 1961–1966.
5. Almwlawi, D., Liu, Z., Moskovits, M. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // *J. Mater. Res.* 1994. V. 94. P. 1014–1018.
6. Stepanova, K.V., Yakovleva N.M., Kokatev A.N., Pettersson H. Vliyanie otzhiga na strukturu nanoporistyh oksidnyh plenok na poverhnosti poroshkovogo splava titan–aluminium [Effect of annealing on the structure of nanoporous oxide films on the surface of a titanium-aluminum powder alloy]. *Poverhnost // Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya.* 2016. V. 9. P. 54–62. In Russian.
7. Ebrahimi, M., Willershausen, D., Ashaghi, K.S., Engel, L., Placido, L., Mund, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment // *Desalination.* 2010. V. 250 (3). P. 991–996.
8. Masuda, H., Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // *Science.* 1995. V. 268 (5216). P. 1466–1468.
9. Woo Lee, Sang-Joon Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chemical Review.* 2014. V. 114 (15). P. 7487–7556.
10. Yakovleva, N.M., Kokatev, A.N., Chupahina, E.A., Stepanova, K.V., Yakovlev, A.N., Vasilyev, S.G., Shulga, A.M. Nanostrukturirovannye poverhnosti metallov i splavov [Nanostructured surfaces of metals and alloys] // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy.* 2015. V. 17 (2). P. 137–152. In Russian.

### Information about the authors:

**Tileuberdi Tauba**, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: tauba\_94@mail.ru

**Ji Xinyu**, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 2461111234@qq.com

**Pan Menghua**, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 844387070@qq.com

**Lyu Aijia**, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 953207756@qq.com

**Huang JingRui**, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: czinzhuy1@tpu.ru

**Voronova Gulnara Alfridovna**, assistant professor, PhD, National Research Tomsk State University, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: voronova@tpu.ru

УДК 539.1.043

DOI: 10.17223/24135542/20/4

**Ч. Ян, О.А. Лапуть, У.В. Горошкина**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Воздействие низкотемпературной плазмы барьерного разряда на поверхностные физико-химические свойства полилактида**

*Исследуется влияние низкотемпературной плазмы кислорода и аргона со временем воздействия 120 с и скоростью потока плазменного газа 60 см<sup>3</sup>/с на физико-химические свойства поверхности полимолочной кислоты, полученной методом электроспиннинга. Физико-химические свойства были определены путем исследования химического состояния модифицированного поверхностного слоя методом инфракрасной спектроскопии, а также угла контакта методом лежащей капли и структуры поверхности с помощью оптической микроскопии.*

**Ключевые слова:** *низкотемпературная плазма, барьерный разряд, электроспиннинг, полилактид, полимолочная кислота, биосовместимость, биодеградация.*

### **Введение**

Полимерные материалы на основе полилактида (ПЛ) обладают биосовместимостью и способностью к биодеградации, что определяет интерес к их применению для производства биодеградируемых изделий с коротким сроком службы, например для изготовления хирургических нитей, имплантатов и т.д. [1, 2]. К недостаткам полилактида, ограничивающим его применение в медицине в чистом виде, можно отнести не пористость и «инертность» поверхности – гидрофобность и отсутствие специфических функциональных групп для прикрепления и роста клеток. Данная проблема может быть решена путем получения ПЛ методом электроформования (ЭФ) и обработки поверхности данного материала потоками низкотемпературной плазмы, а также прививания на предварительно обработанную поверхность ПЛ соединений другой химической природы, в том числе акриловой кислоты [3]. При воздействии потоков плазмы на поверхности ПЛ образуются кислородсодержащие функциональные группы, которые улучшают смачиваемость его поверхности.

Целью настоящей работы является изучение влияния потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида.

### **Материалы и методы исследования**

Экспериментальные образцы полилактида получены методом электроформования научным коллективом Лаборатории плазменных гибридных

систем НИ ТПУ под руководством С.И. Твердохлебова. При обработке ПЛ в плазме барьерного разряда в качестве плазмообразующего газа использовались кислород и аргон, расход газов составлял  $60 \text{ см}^3/\text{с}$ , время экспозиции 120 с. После активации поверхности ПЛ аргоновой и кислородной плазмой образцы помещали в водный раствор предварительно очищенной акриловой кислоты (АК) (5 мас. %) и выдерживали в течение 20 ч. Образец ПЛ с привитой акриловой кислотой погружали в воду на 12 ч и затем несколько раз промывали обильным количеством воды для удаления любого непрореагировавшего мономера акриловой кислоты. Модифицированный образец ПЛ затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

## Результаты

Химический состав образцов ПЛ до и после плазменного воздействия исследовали с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Результаты показывают, что после воздействия плазмой смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью экспериментальных образцов (рис. 1). Согласно расчетам, интенсивность полос поглощения после воздействия кислородной и аргоновой плазмой увеличивается на 10 и 30% соответственно, а для образцов с прививкой акриловой кислоты интенсивность увеличивается на 20 и 40% соответственно.

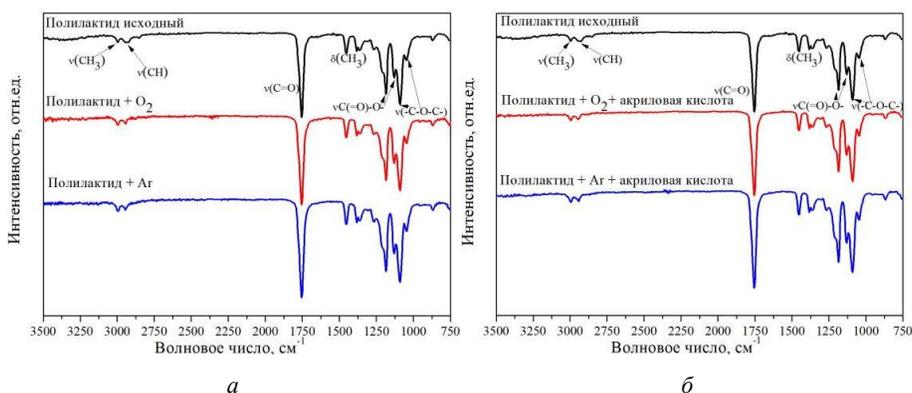


Рис. 1. ИК-спектры образцов до и после плазменного воздействия (а) и с прививкой акриловой кислотой (б)

Краевой угол смачивания измеряли методом лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: водой, глицерином и этиленгликолем. Определено, что только поверхность образца, обработанного аргоновой плазмой без прививки акриловой кислоты, при контакте с водой становится гидрофильной –  $41^\circ$  (таблица). Значения краевого угла смачивания для остальных образцов не претерпевают заметных изменений. Из таблицы видно,

что вследствие обработки поверхности образцов плазмой резко уменьшается краевой угол смачивания при контакте с этиленгликолем, так как происходит мгновенное впитывание жидкости.

**Значения краевого угла смачивания поверхности исходного ПЛ до и после плазменной модификации**

Образец	Краевой угол смачивания, $\Theta$		
	Вода	Глицерин	Этиленгликоль
ПЛ исходный	$118,1 \pm 1,59$	$122,7 \pm 1,33$	$111,3 \pm 0,86$
ПЛ + O <sub>2</sub>	$108,5 \pm 2,08$	$128,5 \pm 0,38$	0
ПЛ + Ar	$41,0 \pm 11,31$	$128,3 \pm 1,95$	0
ПЛ + O <sub>2</sub> + АК	$116 \pm 0,78$	$126,3 \pm 1,14$	0
ПЛ + Ar + АК	$113,5 \pm 1,69$	$129,7 \pm 1,10$	0

Воздействие плазмой приводит к увеличению поверхностной энергии материалов. Для образцов ПЛ наблюдается увеличение поверхностной энергии с 6,44 до 26,68 мН/м при обработке плазмой O<sub>2</sub> и до 201,44 мН/м при обработке плазмой Ar (рис. 2). Также отмечается значительное повышение общей поверхностной энергии образца ПЛ после прививания АК – до 204,74 мН/м (плазма кислорода) и 601,85 мН/м при воздействии плазмы аргона (см. рис. 2, б).

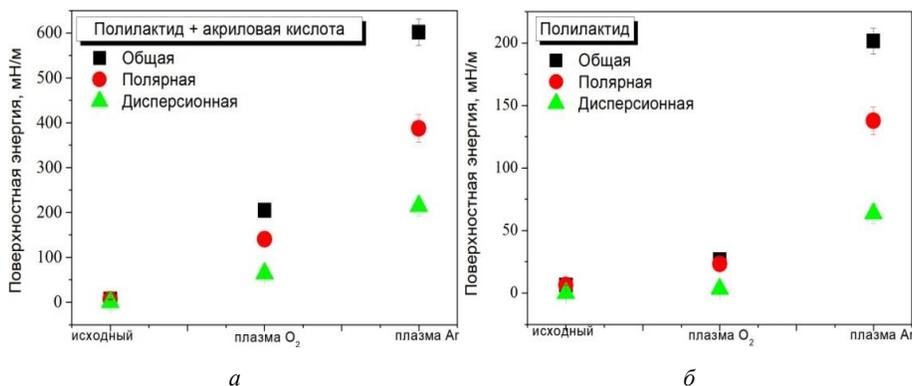


Рис. 2. Поверхностная энергия образцов ПЛ до и после обработки плазмой кислорода и аргона (а) и с прививкой акриловой кислотой на предварительно обработанную плазмой поверхность ПЛ (б)

Микроструктуру образцов полилактида исследовали при помощи оптической микроскопии. На микрофотографиях видно, что после воздействия кислородной и аргоновой плазмой барьерного разряда наблюдается волокнистая структура, как и для исходного образца (рис. 3, а). При этом после обработки материалов аргоновой плазмой образуются сквозные объемные дефекты размером ~ 50 мкм (рис. 3, в), а после модификации поверхности ПЛ плазмой O<sub>2</sub> не наблюдается значительных изменений (рис. 3, б). Прививка акриловой кислотой не влияет на изменение морфологии поверхности образцов ПЛ.

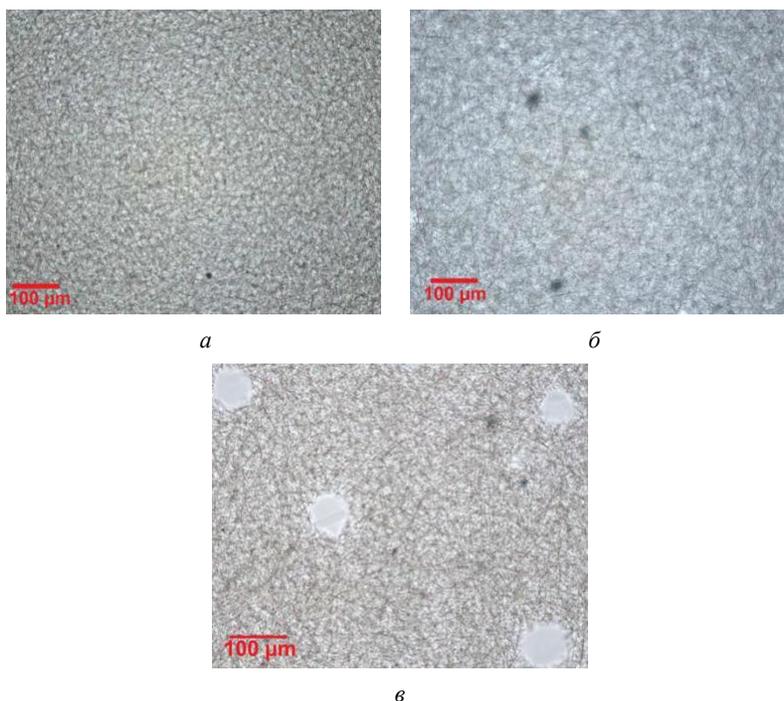


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исходного ПЛ (а), после воздействия кислородной плазмы (б) и аргоновой плазмы (в)

### **Заключение**

Изучено влияние потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида. Установлено, что после воздействия плазмой смещений или новых полос в ИК-спектре не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью ПЛ. Показано, что на изменение смачиваемости полимерных материалов после обработки низкотемпературной плазмой оказывает влияние не только изменение химического состава, но и морфология материала. После модификации ПЛ плазмой аргона наблюдается существенное увеличение поверхностной энергии материалов вследствие образования объемных дефектов размером  $\sim 50$  мкм.

Работа выполнена в рамках научного проекта при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

### **Литература**

1. Demina T.S., Gilman A.B., Zelenetskii A.N. Application of High-Energy Chemistry Methods to the Modification of the Structure and Properties of Polylactide // High Energy Chemistry. 2017. № 51. P. 302–314.

2. Lovald S.T., Khraishi T. et al. Mechanical design optimization of bioabsorbable fixation devices for bone fractures // *Journal of Craniofacial Surgery*. 2009. № 20 (2). P. 389–398.
3. Kai W. et al. Enhanced interlayer interaction in cellulose single nanofibre and poly(L-lactic acid) layered films by plasma-initiated surface grafting of poly(acrylic acid) onto poly(L-lactic acid) films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. V. 95, № 6. P. 1004–1010.

**Информация об авторах:**

**Ян Чэндун**, студент химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: 1076671786@qq.com

**Лапут Олеся Александровна**, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, мл. науч. сотр. лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: olesyalaput@gmail.com

**Горошкина Ульяна Викторовна**, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2020, 20, 38–43. DOI: 10.17223/24135542/20/4

---

**Ch. Yang, O.A. Laput, U.V. Goroshkina**

*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

**Effect of barrier discharge of low-temperature plasma on surface physicochemical properties of polylactic acid**

*In the present work the effect of oxygen and argon low-temperature plasma was investigated with exposure time 120 s and plasma gas flow rate 60 cm<sup>3</sup>/s on surface physicochemical properties of polylactic acid obtained by electrospinning. Physical-chemical properties and chemical state of the modified surface layer were investigated by infrared spectroscopy, as well as contact angle by lying drop method and surface structure by using optical microscopy.*

**Keywords:** *low-temperature plasma, barrier discharge, electrospinning, polylactide, polylactic acid, biocompatibility, biodegradation.*

**References**

1. Demina, T.S., Gilman, A.B., Zelenetskii, A.N. Application of High-Energy Chemistry Methods to the Modification of the Structure and Properties of Polylactide // *High Energy Chemistry*. 2017. № 51. P. 302–314.
2. Lovald, S.T., Khraishi, T. et al. Mechanical design optimization of bioabsorbable fixation devices for bone fractures // *Journal of Craniofacial Surgery*. 2009. № 20 (2). P. 389–398.
3. Kai, W. et al. Enhanced interlayer interaction in cellulose single nanofibre and poly(L-lactic acid) layered films by plasma-initiated surface grafting of poly(acrylic acid) onto poly(L-lactic acid) films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. V. 95, № 6. P. 1004–1010.

**Information about the authors:**

**Yang Chendong**, student of Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: 1076671786@qq.com

**Laput Olesya Aleksandrovna**, graduate student at the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, junior researcher of the Chemical technology laboratory, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: olesyalaput@gmail.com

**Goroshkina Ulyana Viktorovna**, student at the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

УДК 546.98: 546.81: 54-18  
DOI: 10.17223/24135542/20/5

**И.С. Бондарчук<sup>1</sup>, И.А. Курзина<sup>1</sup>, Ф. Кадет Сантос Айрес<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

<sup>2</sup> *Университет Лиона, Университет Клода Бернара Лион 1  
(Виллербан, Франция)*

## **Исследование нанесенных биметаллических Pd–Sn наночастиц методом РФЭС**

*Представлены результаты рентгеновского исследования биметаллической системы Pd–Sn. Образование биметаллических наночастиц Pd–Sn наблюдалось при определенной процедуре подготовки. Анализ XPS-спектров предполагает возможность образования сплава с переносом электронов, происходящим из Pd в Sn. Анализ XPS-образцов SiO<sub>2</sub> показывает, что обработка восстановлением приводит к образованию Pd(0), и при температуре восстановления 200°C не наблюдается снижения содержания Sn*

**Ключевые слова:** *биметаллические наночастицы, биметаллическая система, Pd–Sn наночастицы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.*

### **Введение**

В настоящее время системы, состоящие из двух или более металлов, играют важную роль в различных химико-технологических приложениях, что приводит к интенсивному исследованию биметаллических систем. Физические и химические свойства биметаллических наночастиц определяются свойствами отдельных металлов. Вследствие изменения электронной структуры биметаллическая система может проявлять новые свойства, сильно отличающиеся от свойств отдельных металлов. Многочисленные эффекты, которые относятся к изменению электронной структуры, наблюдаются для биметаллических композиций, образованных металлами с богатым валентными электронами *d*-подуровнем и металлами с менее насыщенными электронами *s*- и *p*-подуровнями. В частности, в литературе опубликовано много исследований, посвященных биметаллическим системам Pd–Sn. Биметаллическая система Pd–Sn характеризуется сильным взаимодействием между Pd и Sn за счет гибридизации *sp*-орбиталей Pd и Sn, что приводит к образованию сплавов Pd–Sn электронной структуры, подобной благородным металлам [1–4]. Как правило, используются различные способы получения биметаллических наночастиц Pd–Sn: нанесение обоих металлов на оксидный носитель, таких как оксид алюминия и силикагель [5], а также нанесение палладия на SnO<sub>2</sub> [6]. В обоих случаях связи Pd–Sn устанавливаются сразу благодаря сильному взаимодействию обоих

металлов. Одновременное или последовательное осаждение палладия и олова часто выполняется методами химического осаждения с использованием хлоридов олова и нитрата палладия [7] или более сложных металлоорганических соединений, таких как ацетилацетонаты [8]. В частности, в работе описана процедура приготовления, которая приводит к успешному получению биметаллических Pd–Sn наночастиц [10].

Цель работы – исследование эволюции состояний окисления палладия, олова после проведения стадий разложения, окисления, восстановления, взаимодействие между этими компонентами с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

### **Экспериментальная часть**

Процесс получения монометаллических Pd и биметаллических Pd–Sn наночастиц, нанесенных на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, был проведен и описан ранее [9]. Поверхность образцов исследовалась методом РФЭС. Измерения проводились с использованием рентгеновского пучка 100 мкм на приборе PHI 5000 VersaProbe-II (ULVAC-PHI, Япония), оборудованном аргоновой и электронной пушками для нейтрализации заряда, возникающего при анализе непроводящих образцов (метод двухлучевой нейтрализации заряда). В качестве внутреннего стандарта принята линия Al 2p при 73,4 и 74,6 эВ. Точность измерения энергии связи для всех образцов составляла  $\pm 0,1$  эВ. Деконволюция спектров РФЭС проводилась с использованием смешанной функции Гаусса–Лоренца посредством одновременного вычитания фона, вызванного вторичными электронами и фотоэлектронами, теряющими энергию, в соответствии с алгоритмом Ширли. Спектры РФЭС обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения CasaXPS.

### **Результаты**

Были получены РФЭС-спектры Pd3d<sub>5/2</sub> для монометаллического Pd и биметаллических Pd–Sn образцов после окисления при 350°C в течение 2 ч. Образец монометаллического Pd показывает пик, указывающий на присутствие Pd(II). РФЭС-спектры компоненты Pd3d<sub>5/2</sub> биметаллических образцов, содержащих палладий и олово, показывают сдвиг в сторону более высокой энергии связи по сравнению с монометаллическим палладием; это свидетельствует, что Pd находится в более окисленном состоянии, что, возможно, указывает на перенос электронов от Pd к Sn.

Получены также спектры РФЭС, соответствующие компоненте Sn3d<sub>5/2</sub> в монометаллическом Pd и биметаллических Pd–Sn образцах после окисления при 350°C в течение 2 ч. Образец монометаллического палладия показывает пик, связанный со степенью окисления Sn(IV). В этом случае также наблюдается сдвиг в положении пиков в биметаллических Pd–Sn образцах, но этот сдвиг происходит в сторону более низкой энергии связи, что указывает на присутствие более восстановленных частиц Sn.

Получены РФЭС-спектры компоненты Pd<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub> для смешанных биметаллических Pd–Sn образцов после окисления при 350°C в течение 2 ч и последующего восстановления при различных температурах в течение 2 ч. Можно увидеть явный переход от Pd(II) к Pd(0) после восстановления при 100°C, который сохраняется при восстановлении до 400°C. Спектры Sn<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub> не показывают никаких признаков восстановления Sn при восстановлении вплоть до 400°C.

Помимо этого, получены спектры компоненты Pd<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub> предварительно восстановленных биметаллических Pd–Sn образцов после последующего окисления при 350°C в течение различных промежутков времени. Спектры РФЭС показывают, что в ходе этого процесса Pd возвращается в исходное состояние окисления Pd(II). В частности, РФЭС-компонента, связанная с присутствием Pd(0), постепенно начинает исчезать, и через 3 ч преимущественно содержится Pd(II). Какого-либо изменения компоненты Sn<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>, связанного с присутствием Sn, не было обнаружено в спектрах РФЭС, что означает, что Sn все еще присутствует в состоянии Sn(IV).

На основании данных, полученных методом РФЭС, предложен механизм формирования биметаллических наночастиц Pd–Sn в ходе проведения различных стадий окислительно-восстановительной термообработки.

### **Заключение**

В соответствии с данными РФЭС частиц, содержащих как Pd, так и Sn, положения пиков энергий связи Pd и Sn в биметаллических образцах сдвигаются в противоположных направлениях относительно монометаллических образцов, и это указывает на высокую вероятность того, что Sn и Pd могут образовывать частицы сплава с переносом электронной плотности от Pd к Sn. Полученные отношения Pd и Sn к Al, по сравнению с монометаллическими образцами, намного ниже теоретически ожидаемых величин. Это может соответствовать увеличению размера металлических частиц или разбавлению металлов, указывающему на образование фазы Pd–Sn сплава.

### **Литература**

1. Skala T., Veltruska K., Sedlacek L. et al. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 5400–5403.
2. Nemsak S., Masek K., Matolin V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 4475–4478.
3. Masek K., Mixa M., Nemsak S., Matolin V. Study of the growth of supported Pd–Sn bimetallic nanoclusters // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 563–566.
4. Tsud N., Skala T., Sutara F. et al. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // *Surf. Sci.* 2005. V. 595. P. 138–150.
5. Garron A., Lazar K., Epron F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for application in water denitration // *Appl. Catal. B.* 2005. V. 59. P. 57–69.
6. D'Arino M., Pinna F., Strukul G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B.* 2004. V. 53. P. 161–168.

- Verdier S., Didillon B., Morin S. et al. Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from colloidal oxide synthesis // *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 280–287.
- Lanza R., Bersani M., Conte L. et al. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of Pd–Sn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 25392–25402.
- Philippe K., Ehret E., Morfin F. et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // *Catal.* 2011. V. 164. P. 28–33.

**Информация об авторах:**

**Бондарчук Иван Сергеевич**, магистрант химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ivanich\_91@mail.ru

**Курзина Ирина Александровна**, д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Кадет Сантос Айрес Франциско**, исследователь Университета Лиона, Университет Клода Бернара Лион 1 (Виллербан, Франция), профессор Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2020, 20, 44–48. DOI: 10.17223/24135542/20/5

---

**I.S. Bondarchuk<sup>1</sup>, I.A. Kurzina<sup>1</sup>, F.J. Cadete Santos Aires<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

<sup>2</sup> *University Lyon, University Claude Bernard Lyon 1 (Villeurbanne, France)*

**Study of supported bimetallic Pd–Sn nanoparticles by XPS**

*The results of XPS study of the bimetallic Pd–Sn system obtained earlier are presented. The formation of the bimetallic Pd–Sn nanoparticles was observed under the specific preparation procedure. XPS analysis also suggests the possibility of alloy formation with electron transfer occurring from Pd to Sn. XPS analysis of the SiO<sub>2</sub> samples show that the reduction treatment results in the formation of Pd(0) and at a reduction temperature of 200° C no reduction of the Sn species is observed.*

**Keywords:** *bimetallic nanoparticles, bimetallic system, Pd–Sn nanoparticles, X-ray photoelectron spectroscopy.*

**References**

- Skala, T., Veltruska, K., Sedlacek, L. et al. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 5400–5403.
- Nemsak, S., Masek, K., Matolin, V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 4475–4478.
- Masek, K., Mixa, M., Nemsak, S., Matolin, V. Study of the growth of supported Pd–Sn bimetallic nanoclusters // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 563–566.
- Tsud, N., Skala, T., Sutara, F. et al. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // *Surf. Sci.* 2005. V. 595. P. 138–150.
- Garron, A., Lazar, K., Epron, F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for application in water denitration // *Appl. Catal. B.* 2005. V. 59. P. 57–69.

6. D'Arino, M., Pinna, F., Strukul, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 53. P. 161–168.
7. Verdier, S., Didillon, B., Morin, S. et al. Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from colloidal oxide synthesis // *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 280–287.
8. Lanza, R., Bersani, M., Conte, L. et al. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of Pd-Sn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 25392–25402.
9. Philippe, K., Ehret, E., Morfin, F. et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // *Catal.* 2011. V. 164. P. 28–33.

**Information about the authors:**

**Bondarchuk Ivan Sergeevich**, student of Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ivanich\_91@mail.ru

**Kurzina Irina Aleksandrovna**, Dr. of Physics and Mathematics, Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Cadete Santos Aires Francisco**, Dr., University Lyon, University Claude Bernard Lyon 1 (Villeurbanne, France) (France), Professor, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr