



УДК 66.01

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

Научная статья  
Research article



## Влияние способа синтеза на свойства оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана

П. А. Солодовникова , В. Н. Рычков, М. А. Смолин

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

 [solly.polly@yandex.ru](mailto:solly.polly@yandex.ru)

**Аннотация.** Оксид алюминия широко применяется в промышленности, в том числе в составе трехмаршрутных катализаторов в качестве материала-носителя благородных металлов на своей поверхности. В связи с этим данный материал должен обладать развитой поверхностью, быть высокопористым и оставаться работоспособным при температуре эксплуатации трехмаршрутного катализатора (вплоть до 1100 °С), т.е. характеризоваться термостабильностью. Эффективным способом повышения этих свойств является введение модифицирующей добавки в виде оксида лантана. Проведено сравнение поверхности и термостабильности образцов оксида алюминия, содержащих 3 мас. % оксида лантана в пересчете на смешанный конечный оксид, полученных различными методами: механическим смешением оксидов алюминия и лантана; прямым, обратным и так называемым «быстрым» совместным осаждением гидроксидов алюминия и лантана; способами пропитки гидроксида алюминия нитратом лантана (по влагеомкости и в избытке растворителя), а также совместным контролируемым двухструйным осаждением гидроксидов алюминия и лантана. Описано влияние метода синтеза на характеристики получаемого материала. Уже на стадии синтеза полученные ксерогели отличались по форме и размерам частиц, что в итоге привело к формированию различных показателей поверхности и пористости оксида алюминия. Наиболее высокие значения удельной поверхности имеет образец, полученный методом контролируемого двухструйного осаждения. Такой материал может быть использован в составе трехмаршрутных катализаторов.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, оксид лантана, термостабильность, удельная поверхность, трехмаршрутные катализаторы, автомобильные катализаторы

**Для цитирования:** Солодовникова П.А., Рычков В.Н., Смолин М.А. Влияние способа синтеза на свойства оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026; 20(2):6–15. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

## Effect of the synthesis method on the properties of lanthanum oxide-stabilized aluminum oxide

P. A. Solodovnikova , V. N. Rychkov, M. A. Smolin

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin  
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

 [solly.polly@yandex.ru](mailto:solly.polly@yandex.ru)

**Abstract.** Aluminum oxide is widely used in industry, including as a support for precious metals in three-way catalysts. For this application, the material should have a well-developed surface and high porosity and should withstand three-way catalyst operating temperatures of up to 1100 °C, i.e., it should be thermally stable. An effective way to improve these properties is to introduce lanthanum oxide as a modifying additive. This article compares the surface characteristics and thermal stability of aluminum oxide samples containing 3 wt. % lanthanum oxide, calculated relative to the final mixed oxide. The samples were prepared by different methods: mechanical mixing of aluminum and lanthanum oxides; direct, reverse, and so-called fast precipitation of aluminum and lanthanum hydroxides; incipient wetness impregnation and impregnation in excess solvent of aluminum hydroxide with lanthanum nitrate; by capacity and,

and controlled double-jet coprecipitation of aluminum and lanthanum hydroxides. The article examines how the synthesis method affects the characteristics of the resulting material. The samples differed already at the synthesis stage in particle shapes and size, which ultimately led to differences in surface characteristics and porosity. Among the selected precipitation methods, the sample obtained by controlled double-jet coprecipitation had the highest specific surface area. This material can be used in three-way catalysts.

**Keywords:** aluminum oxide, lanthanum oxide, thermal stability, specific surface area, porosity, controlled double-jet precipitation

**For citation:** Solodovnikova P.A., Rychkov V.N., Smolin M.A. Effect of the synthesis method on the properties of lanthanum oxide-stabilized aluminum oxide. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(2):6–15.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-2-6-15>

## Введение

В современном мире значимая роль отводится вопросам экологической безопасности. Это в полной мере относится и к требованиям, предъявляемым к выхлопным газам автомобильного транспорта. В связи с этим был принят ряд мер для ужесточения экологических стандартов по составу выхлопных газов и, соответственно, их количеству [1; 2]. Степень конверсии выхлопных газов напрямую зависит от эффективности работы трехмаршрутного катализатора в составе выхлопной системы. Это устройство представляет собой керамическую сотовую структуру с нанесенным покрытием, содержащим благородные металлы [3]. В условиях работы автомобильного катализатора происходит агрегация этих металлов под воздействием высоких температур, что приводит к существенному снижению эффективности их работы и каталитического устройства в целом. Для предотвращения этого нежелательного эффекта применяется носитель катализатора: он «закрепляет» частицы благородных металлов на своей поверхности, предотвращая тем самым их спекание [4]. Такой материал должен иметь развитую удельную поверхность и быть высокопористым [5]. Материалом, обладающим указанными свойствами, является синтетический оксид алюминия [6; 7]. Описания зарубежных материалов такого назначения содержат данные об удельной поверхности материалов в состоянии поставки и после испытаний при температуре 1100 °C: 100–200 и 80–100 м<sup>2</sup>/г соответственно [8].

Параметры поверхности и пористости оксида алюминия напрямую зависят от способа синтеза [9]. В связи с этим поднимается вопрос о целенаправленном получении оксида алюминия с заранее заданными свойствами. Возможность управления такими важнейшими характеристиками, как текстура поверхности, фазовый и химический составы, является одной из основных задач при разработке методов синтеза носителя [10; 11], так как свойства получаемого конечного оксида алюминия находятся в зависимости от свойств предшествующего гидроксида [12].

Помимо развитой поверхности оксид алюминия, применяемый в трехмаршрутных катализаторах,

должен обладать и термостабильностью, т.е. способностью к сохранению высоких значений параметров поверхности при температурах вплоть до 1100 °C за счет стабилизации фазового состава и предотвращения перехода в более высокотемпературные модификации. Термины «термостабильность» и «термостабильный» (*thermal stability, thermostable*) являются общепринятыми в области катализа при использовании алюмооксидного носителя в составе трехмаршрутных катализаторов [13–18].

Переход оксида алюминия в высокотемпературные модификации при повышении температуры до 1100 °C неизбежен, однако путем введения стабилизатора возможно «сдвинуть» модификацию структуры оксида алюминия [19] и температуру фазового перехода [20], обеспечив образование не устойчивого  $\alpha$ -корунда, а других фаз ( $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\Theta$ ), обладающих более развитой поверхностью по сравнению с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21]. Самым распространенным стабилизатором для этого является оксид лантана [17; 22]. Термостабилизирующую роль добавок оксида лантана связывают с образованием LaAlO<sub>3</sub> [20].

Наиболее распространенным способом стабилизации носителя является метод пропитки. Авторы [9] выделяют две его разновидности: пропитка по влагоемкости, когда объем пропиточного раствора равен влагоемкости носителя (объему пор носителя), и пропитка в избытке растворителя, когда объем пропиточного раствора в несколько раз больше объема пор носителя, при этом объем раствора должен не менее чем в 2–3 раза превышать насыпной объем носителя. После стадии пропитки гранулы отделяют от избытка пропиточного раствора.

Также известен способ соосаждения [10] гидроксидов алюминия и лантана с последующим прокаливанием их с получением смешанного оксида, представляющий интерес для изучения, так как свойства получаемого материала зависят от условий проведения синтеза. Частным случаем является метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО).

Целью настоящей работы являлось изучение влияния способа синтеза оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, на его свойства.

## Методика исследований

Было рассмотрено 7 методов стабилизации оксида алюминия лантаном и исследованы свойства синтезированных образцов. Описание этих методов и соответствующие шифры образцов представлены в табл. 1. Каждый метод направлен на получение оксида алюминия с содержанием 4 мас. % оксида лантана в пересчете на смешанный оксид. Количество модификатора было выбрано исходя из сведений, имеющихся в открытых источниках, о производстве алюмооксидных носителей трехмаршрутных катализаторов [8; 23–24].

С целью уточнения механизма стабилизации лантаном оксида алюминия были рассмотрены методы синтеза с введением стабилизатора на разных стадиях: в процессе осаждения гидроксида алюминия, с пропиткой высушенного гидроксида алюминия после его синтеза, а также при спекании готовых оксидов алюминия и лантана.

Гидрохимический синтез образцов 1–4 проводили из растворов алюмината натрия с концентрацией 2 моль/л раствором азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л. Объем использованного раствора алюмината натрия был предварительно рассчитан с целью получения 50 г конечного оксида каждого из образцов 1–4. Процессы осуществляли при комнатной температуре и постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 300 об/мин, растворы подавали с помощью перистальтических насосов.

Образец 1 был синтезирован методом прямого осаждения, когда осадитель подавался в раствор алюмината натрия до полного осаждения катионов

металла. Зафиксированное значение объема осадителя далее было использовано при синтезе гидроксида алюминия методом обратного осаждения (2), когда в него добавляли раствор алюмината натрия. «Быстрое» осаждение включало одновременную разовую подачу всего объема осадителя к объему алюмината натрия. После синтеза образцов 1–3 расчетное количество раствора нитрата лантана с концентрацией 100 г/л подавалось в свежесозажденные суспензии гидроксидов алюминия. Метод КДО (4) проводили при постоянном значении pH = 6, при этом контроль pH осуществляли с помощью автоматической системы управления, обеспечивающей дискретную подачу осадителя в реакционный объем. Для осуществления перемешивания реактор предварительно заполняли на 250 мл дистиллированной водой. После завершения осаждения pH полученной свежей суспензии гидроксида алюминия доводили до значения 9, затем при его поддержании подавали расчетное количество раствора нитрата лантана. Данная операция контроля pH позволяет получить гидроксид лантана с заданными свойствами, а также добиться полноты его осаждения.

Скорость подачи алюминатных растворов в способах 1, 2 и 4 была постоянной и составляла 10 мл/мин. После осаждения осадки в способах 1–4 отделяли от маточного раствора на вакуумном нутч-филт্রে с последующими промывкой (до остаточного содержания ионов натрия не более 0,05 %) и термообработкой.

Синтез образцов путем пропитки по влагоемкости (5) и в избытке растворителя (6) проводили с использованием гидроксида алюминия, предварительно синтезированного методом КДО по способу 4.

Таблица 1. Способы получения оксидов алюминия и шифры образцов

Table 1. Methods for preparing aluminum oxides and sample codes

Способ получения оксида алюминия	Шифр образца
Прямое соосаждение гидроксидов алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	1
Обратное соосаждение гидроксидов алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	2
«Быстрое» одновременное добавление всего объема осадителя к раствору солей алюминия и лантана, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	3
Контролируемое двухструйное соосаждение гидроксидов алюминия и лантана при pH = 6, фильтрация и промывка, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	4
Пропитка гидроксида алюминия нитратом лантана по влагоемкости, фильтрация, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	5
Пропитка гидроксида алюминия нитратом лантана в избытке растворителя, фильтрация, сушка при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	6
Механическое смешение оксидов алюминия и лантана путем растирания в ступе, совместное прокаливание при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	7

Определяли влагоемкость гидроксида алюминия, а затем добавляли расчетное количество нитрата лантана с концентрацией 100 г/л для пропитки оксида алюминия по влагоемкости (5). Пропитку в избытке растворителя (6) осуществляли после репульпации гидроксида алюминия в воде путем добавления к полученной смеси в капельном режиме расчетного количества нитрата лантана. Полученные влажные порошки подвергали термообработке.

Синтез путем механического смешения (7) готовых порошков оксида алюминия и оксида лантана проводили их совместным измельчением в ступе с последующим прокаливанием. Использовался оксид лантана, имеющий следующие характеристики:

$D_{10}$ , мкм	0,5
$D_{50}$ , мкм	2,6
$D_{90}$ , мкм	7,5
Удельная поверхность (ВЕТ), м <sup>2</sup> /г	3,0
Удельный объем пор (ВН), м <sup>3</sup> /г	0,006
Диаметр пор, нм	8,2

Термообработка образцов 1–6 включала сушку тонким слоем при температуре 120 °С в течение 6 ч в сушильном шкафу LF-25/350-GS1 (ЗАО «ЛОИП», Россия) с последующим охлаждением до комнатной температуры. Прокаливание всех образцов 1–7 проводили в муфельной печи 15/11-G1 (ЗАО «ЛОИП») при  $t = 900$  °С в следующем режиме: нагрев до заданной температуры с шагом 200 °С/ч, выдержка 4 ч, затем отключение программы и охлаждение до комнатной температуры в закрытой камере печи.

Для определения термостабильности образцов повторяли их прокаливание в муфельной печи при  $t = 1100$  °С (моделируемые условия работы трехмаршрутного катализатора) в режиме: нагрев до заданной температуры с шагом 300 °С/ч, выдержка 4 ч с последующим отключением программы и охлаждением до комнатной температуры в закрытой камере печи.

В процессе осаждения отбирали пробы гидроксидов и определяли их морфологию с помощью инвертированного оптического микроскопа «Olympus GX-71» (Olympus Corp., Япония).

Для анализа размеров частиц в отобранных в процессе осаждения пробах применяли лазерный дифракционный анализатор «Analysette 22 MicroTec plus» (FRITSCHE, Германия). Для получения дифракционной картины использовали зеленый ( $\lambda = 532$  нм) и ИК ( $\lambda = 940$  нм) лазеры. Расчет результатов осуществляли согласно теории Фраунгофера. Для разрушения агрегатов частиц в измерительной ячейке прибора применяли ультразвуковое воздействие, равное половине от максимального для данного прибора (30 Вт).

Параметры пористости и поверхности оксидов исследовали с помощью анализатора сорбции газов «Nova 1200e» фирмы «Quantachrome Instruments» (США). Перед измерением образцы подвергались дегазации при давлении  $10^{-3}$  мм. рт. ст., температуре 290 °С в течение 1 ч. Адсорбтом служил азот при температуре 77 К. Значения объема адсорбированного газа снимали с шагом  $P/P_0 = 0,01$  в области низких давлений ( $<0,4P_0$ ) и с шагом 0,05 при относительном давлении  $>0,4P_0$ . Для оценки удельной поверхности использовали многоточечный метод ВЕТ, а для построения распределения пор по размерам – метод ВН. Теория ВЕТ предназначена для описания полимолекулярной адсорбции паров на твердых телах и позволяет определять их удельную поверхность [25].

Дифрактограммы образцов снимали на дифрактометре «Inel Equinox 3000» (Thermo Fisher Scientific INEL SAS, Франция) с плоским монохроматором и позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в течение 60 мин с шагом сканирования 0,012°.

## Результаты и их обсуждение

В дальнейшем исследовали образцы 1–4, полученные в процессе синтеза гидрохимическими методами. Фотографии частиц образцов, синтезированных осадительными способами, приведены на рис. 1. Осадки 1 и 2, полученные соответственно прямым и обратным методами, характеризуются гелевой структурой и склонностью к агрегации частиц. Частицы образца 3 («быстрое» осаждение) имеют форму волокон. Для образца 4 (метод КДО) характерны нерегулярная форма и относительно небольшой размер частиц. Различия в морфологии осадков связаны с гидратированностью частиц, что, в свою очередь, зависит от протекания параллельных реакций с захватом и высвобождением ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в процессе осаждения.

Результаты исследования морфологии гидроксидов подтверждаются данными по установлению их гранулометрического состава (рис. 2). Для образцов, синтезированных методами прямого (1) и обратного (2) осадений, характерно широкое распределение частиц по размерам с максимумами на 30 и 26 мкм соответственно. Для образца 1 наблюдается также второй пик на 4 мкм. Образец 3, полученный методом быстрого осаждения, также характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам с максимумами на 36 и 3 мкм. Видно, что образец 4, представляющий метод КДО, имеет наиболее однородное распределение среди всех образцов, о чем свидетельствует наибольшая интенсивность его пика с максимумом на 8 мкм. Наличие второго пика 1,6 мкм, очевидно, связано с образованием в про-

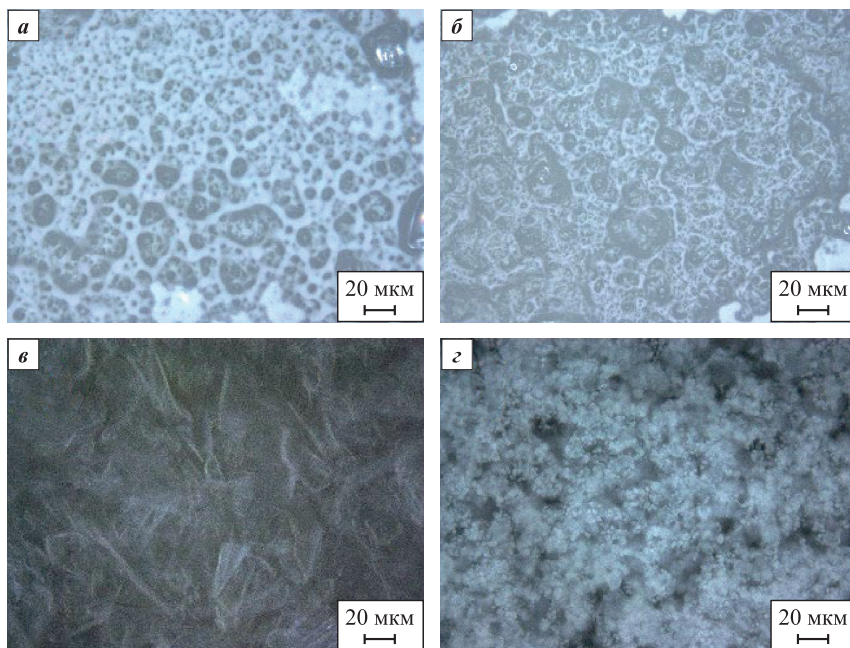


Рис. 1. Морфология поверхности гидроксидов, полученных прямым осаждением (а), обратным (б), «быстрым» (в) и методом КДО (з)

Fig. 1. Surface morphology of hydroxides obtained by direct precipitation (a), reverse precipitation (б), fast precipitation (в) and controlled double-jet precipitation (з)

цессе осаждения мелких частиц, обусловленным значительными изменениями параметров реакционной среды до установления постоянного рН.

В табл. 2 приведены значения параметров и квантилей, соответствующие распределениям частиц гидроксидов по размерам. Наименьшее значение разброса (Span) имеет образец 4, что свидетельствует о наибольшей однородности его частиц в размерах по сравнению с другими образцами. Значения остальных параметров также указывают на наименьший

размер частиц этого образца. Влияние способа получения гидроксида на гранулометрический состав связано с тем, что процессы гидролиза, гидратации и поликонденсации при осаждении гидроксида алюминия зависят от рН [9; 10], контроль которого осуществлялся только при синтезе образца 4. Побочные процессы в других методах синтеза протекают с различной скоростью, что приводит к формированию в реакционном объеме частиц разных размеров.

Далее проводили исследования оксидов, полученных путем прокалывания соответствующих гидроксидов. Очевидно, что структура сформированного в различных условиях гидрогеля будет оказывать значительное влияние на свойства смешанных оксидов, образующихся при дальнейшей термической обработке высушенных гидроксидов. Это подтверждается данными рис. 3, на котором приведены дифферен-

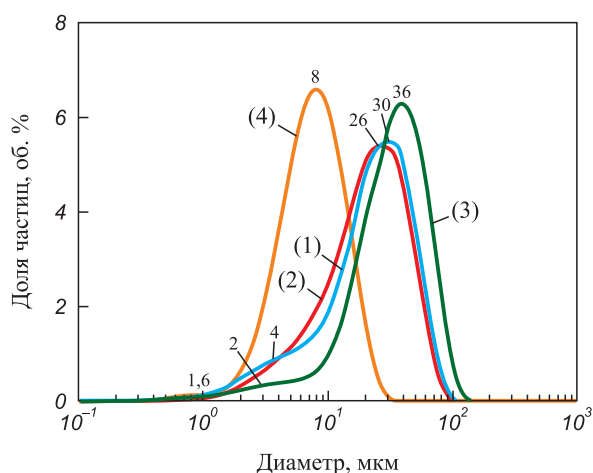


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц гидроксидов (1)–(4) по размерам

Fig. 2. Differential particle size distribution curves of hydroxides (1)–(4)

Таблица 2. Значения параметров распределений частиц гидроксидов по размерам

Table 2. Particle size distribution parameters of hydroxides

Образец	Mode	Span	$D_{[4;3]}$ , мкм	$D_{10}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм
1	30,1	2,0	26,3	5,0	23,5	51,0
2	29,1	1,9	24,6	5,8	21,5	47,6
3	36,6	1,7	36,6	10,5	33,3	67,3
4	8,0	1,6	8,7	3,3	7,6	15,3

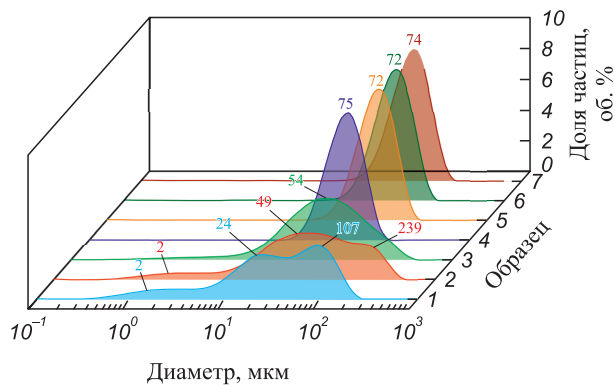


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц синтезированных оксидов алюминия-лантана

Fig. 3. Differential particle size distribution curves of the synthesized aluminum-lanthanum oxides

циальные кривые распределения по размерам частиц оксидов алюминия, стабилизированных лантаном, полученных путем прокаливании соответствующих гидроксидов.

Свойства оксидов алюминия-лантана полностью коррелируют с аналогичными показателями для их предшественников – смешанных гидроксидов. Для оксидов, полученных на основе методов прямого (1) и обратного (2) осаждений, характерно широкое распределение частиц по размерам: от 1 до 300 мкм с максимумами на 2,24 и 107 мкм для образца 1 и от 1 до 500 мкм с максимумами на 2,49 и 239 мкм для образца 2. Широкий диапазон распределений свидетельствует о неоднородности структуры полученных порошков. Также широкое распределение частиц по размерам от 1 до 400 мкм с максимумом на 54 мкм характерно для образца 3, полученного с использованием метода быстрого осаждения. Мономодальные узкие (от 10 до 200 мкм) распределения частиц по размерам соответствуют образцам 4–7 с максимумами на 75, 72, 72 и 74 мкм соответственно, что сви-

Таблица 3. Значения параметров распределений частиц оксидов по размерам

Table 3. Particle size distribution parameters of oxides

Образец	Mode	Span	$D_{[4:3]}$ , мкм	$D_{10}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм
1	107,4	3,5	68,1	4,5	45,1	164,5
2	49,4	4,3	78,5	5,8	46,1	206,3
3	54,0	2,7	57,4	10,4	42,7	124,2
4	74,8	1,2	71,9	35,2	68,1	115,9
5	72,4	1,3	69,5	31,5	66,0	113,9
6	72,4	1,2	70,9	33,9	67,2	114,9
7	74,0	1,3	69,0	34,1	67,8	116,0

детельствует об однородности полученных порошков и их одинаковом гранулометрическом составе.

В табл. 3 приведены значения параметров и квантилей, соответствующие распределениям частиц оксидов по размерам. Образцы 1, 2 и 3 характеризуются высокими показателями разброса (Span) – 3,5, 4,3 и 2,7 соответственно, что связано с широкими распределениями частиц по размеру данных образцов и указывает на их неоднородность. Для образцов 1 и 2 характерны также и высокие значения параметра  $D_{90}$ , что обусловлено смещением их максимумов в области больших диаметров, относительно других образцов. Для образцов 4–7 значения приведенных в таблице показателей близки, что объясняется их одинаковым гранулометрическим составом, обусловленным синтезом данных образцов путем получения оксида алюминия методом КДО с отличием только в способе введения стабилизатора. Отсюда следует вывод о том, что способ стабилизации лантаном в рассматриваемых вариантах при одинаковом способе синтеза оксида алюминия не влияет на гранулометрический состав образца.

На рис. 4 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для синтезированных образцов. Наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции каждого образца, что свидетельствует о протекании капиллярной конденсации и наличии мезопор. Образцы характеризуются IV типом изотерм по классификации ИЮПАК, характерным для мезопористых адсорбентов [25].

Согласно [25], изотермы типа Н1 и Н2 соответствуют образцам 1 и 2, полученным путем прямого и обратного осаждения, поэтому для данных образцов характерен смешанный тип пор (цилиндрический + бутылочный). Образец 3, полученный путем быстрого осаждения, обладает крайне слабо развитыми поверхностью и пористостью в сравнении

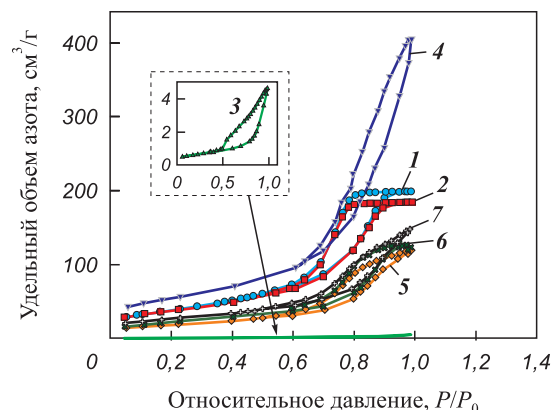


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцов 1–7

Fig. 4. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples 1–7

с другими образцами и характеризуется смешанным типом изотерм НЗ и Н4 (смешанный тип пор: щелевидный + бутылочный). На заполнение пор образца 4, синтезированного методом КДО, затрачен наибольший объем азота, что указывает на значительный объем его пор (изотерма соответствует типу Н1) – это свидетельствует о цилиндрическом типе пор образца. Такая форма пор наиболее предпочтительна для носителя, так как способствует более равномерному распределению частиц катализатора по его поверхности. В этом случае перенос катализатора в пору не затруднен (в отличие от поры бутылочной формы), а объем поры значителен (по сравнению с щелевидной порой). Образцам 5–7 соответствует смешанный тип пор НЗ и Н4 (щелевидный + бутылочный).

На рис. 5, а приведены рентгенограммы образцов 1, 2, 4–7. Образцы 1, 2 и 4 представляют собой низкотемпературный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для рентгенограмм образцов 1 и 2, полученных путем прямого и обратного осаждения, характерны шумы, в отличие от образца 4, созданного методом КДО. Это явление связано с более выраженной упорядоченностью кристаллической решетки образца 4, т.е. с его кристаллическостью. Образцы 5 и 6 представляют собой преимущественно  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с частичным переходом в более высокотемпературный  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцу 7 соответствует  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для низкотемпературных модификаций характерны широкие полосы спектров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что связано с низкой кристаллическостью образцов. Ввиду наложения пиков идентификация фазы  $\text{LaAlO}_3$  не представляется возможной.

На рис. 5, б приведена рентгенограмма образца 3. Он представляет собой устойчивую фазу  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и характеризуется высокой интенсивностью пиков, что свидетельствует о больших размерах его кристаллитов. Процессы фазовых переходов протекают при превращении рентгеноаморфных гидроксидов в кристаллическую  $\alpha$ -модификацию через метастабильные (промежуточные) состояния, в которых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  постепенно приобретает более выраженную кристаллическость. В связи с этим высокотемпературные фазы на дифрактограммах характеризуются более узкими пиками. В этом случае представляется возможным идентификация фазы  $\text{LaAlO}_3$ .

Сравнения фазового состава образцов проводили и после их повторного прокаливания при  $t = 1100^\circ\text{C}$  (рис. 6). Видно, что  $\delta$ -фаза характерна для образцов 1, 2 и 4, причем для образца 4 наблюдается меньшая ее выраженность, что связано с неполным переходом из низкотемпературной  $\gamma$ -фазы. На рентгенограммах образцов 1 и 2 отмечено наличие острых и более интенсивных пиков на  $20^\circ$  и  $31^\circ$ , в области от  $30^\circ$  до  $40^\circ$ , а также (более интенсивный пик) на  $67^\circ$ . Ввиду наложения пиков идентификация фазы  $\text{LaAlO}_3$  в этом случае также невозможна.

На рис. 6, б представлены рентгенограммы образцов 3, 5–7 после их повторного прокаливания при  $t = 1100^\circ\text{C}$ . Все образцы представляют собой устойчивую высокотемпературную модификацию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом для образцов 5 и 6 наблюдается частичное сохранение  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это свидетельствует о неполном фазовом переходе, что подтверждается меньшей интенсивностью пиков образцов 5 и 6 в сравнении с образцами 3 и 7. Наличие пиков, характеризующих фазу  $\text{LaAlO}_3$ , для образцов 3–7 указывает на возможность образования аналогичной фазы для образцов 1, 2 и 4.

В табл. 4 приведены значения параметров пористости образцов до и после их повторного прокаливания при  $t = 1100^\circ\text{C}$ . Значения объема и диаметра пор для исходных образцов коррелируют с данными рис. 4. Все образцы представляют собой мезопористые материалы, у которых диаметр мезопор составляет 2–50 нм [25]. Для материала-носителя, каким является стабилизированный оксид алюминия, важна раз-

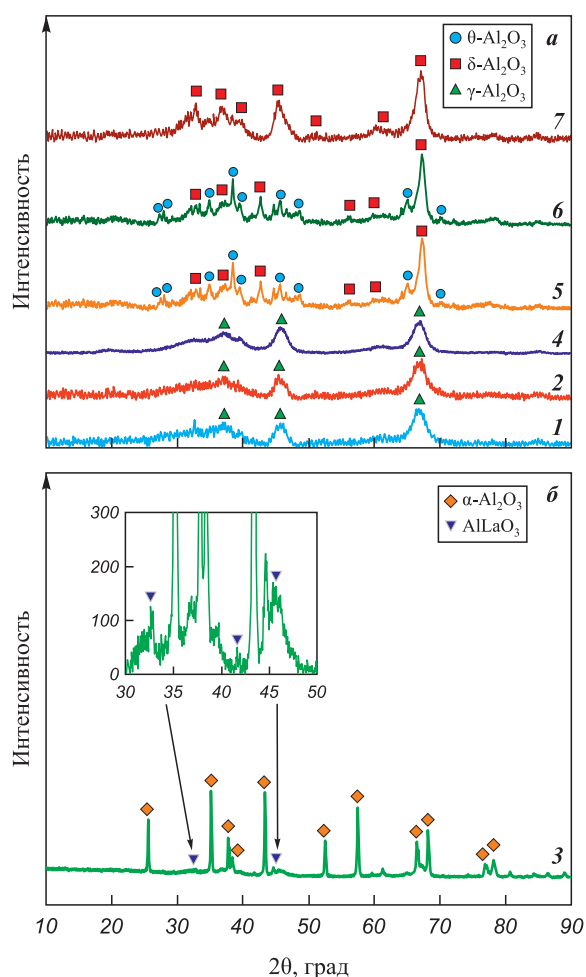


Рис. 5. Дифрактограммы образцов

а – низкотемпературные фазы, б – высокотемпературная фаза

Fig. 5. XRD patterns of the samples

a – low-temperature phases, б – high-temperature phase

витая пористая структура. Как в исходном состоянии, так и после прокаливания при  $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , наиболее развитая пористость наблюдается для образца 4, что указывает на эффективность способа стабилизации путем совместного осаждения гидроксидов алюминия и лантана методом КДО. Образцы 1, 2, 5 и 6 обладают малой пористостью и будут малоэффективными в случае использования их в качестве носителей для трехмаршрутных катализаторов. Образец 3, как и ожидалось, имел слабо развитую пористость уже в исходном состоянии. В процессе спекания пористых материалов происходит уменьшение объема пор и удельной поверхности при росте диаметра пор только до образования устойчивой фазы, после чего изменение параметров не будет столь значительным [9], что характерно для образца 7.

Результаты измерений удельной поверхности исходных образцов после их повторного прокаливания при  $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рис. 7. Наиболее высокое значение удельной поверхности и, соответ-

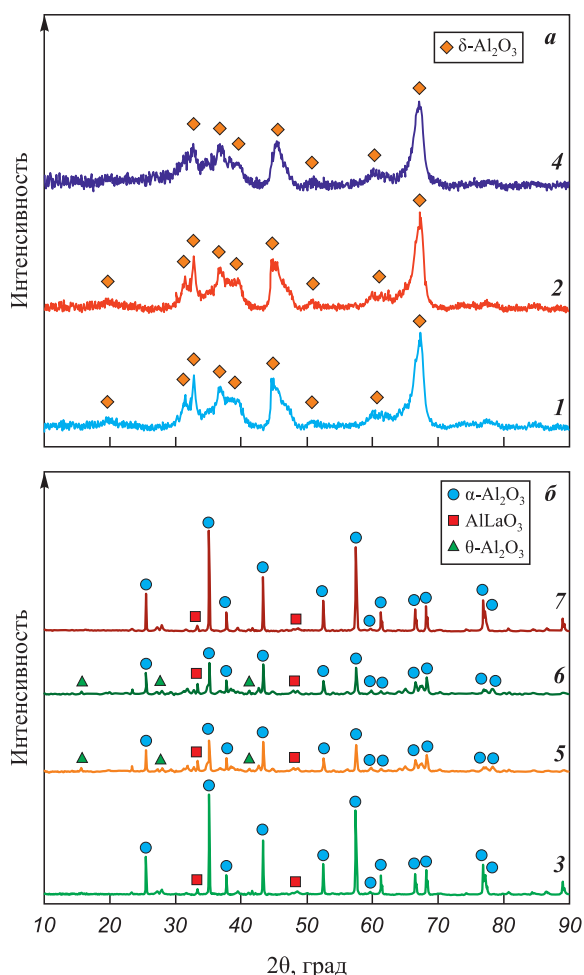


Рис. 6. Дифрактограммы образцов

$a$  – низкотемпературная фаза,  $b$  – высокотемпературные фазы

Fig. 6. XRD patterns of the samples

$a$  – low-temperature phase,  $b$  – high-temperature phases

Таблица 4. Значения параметров пористости (по ВЖН) образцов

Table 4. VJH porosity parameters of the samples

Образец	Исходный		После $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$	
	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
1	0,300	8,6	0,150	11,7
2	0,290	7,5	0,140	10,4
3	0,008	12,9	0,002	19,0
4	<b>0,630</b>	<b>13,0</b>	<b>0,430</b>	<b>17,8</b>
5	0,190	8,6	0,030	3,1
6	0,190	9,7	0,020	3,9
7	0,230	9,4	0,009	8,6

ственно, высокая термостабильность характерны для образца 4, синтезированного методом КДО. Это связано с формированием в процессе синтеза частиц гидроксида малого диаметра, а также с равномерностью встраивания лантана в решетку оксида алюминия. Малый диаметр частиц гидроксида алюминия приводит к формированию высокопористого оксида с развитой поверхностью, при этом равномерное распределение гидроксида лантана в объеме гидроксида алюминия способствует равномерному формированию  $\text{LaAlO}_3$  в структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при прокаливании. Схожее явление наблюдается у образцов 1, 2, 5 и 6, однако эффект стабилизации проявляется в гораздо меньшей степени. Поэтому после повторного прокаливания при  $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  образцы обладают значениями удельной поверхности, недостаточными для применения материала в качестве носителя для трехмаршрутных катализаторов.

Образец 3, полученный путем быстрого осаждения, представляет собой устойчивый  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  уже

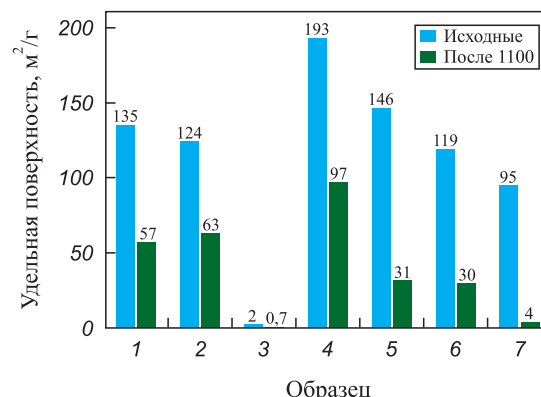


Рис. 7. Значения удельной поверхности исходных образцов повторно прокаленных при  $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 7. Specific surface area of the initial samples after repeated calcination at  $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

в исходном состоянии, что обуславливает крайне низкие значения его удельной поверхности и, соответственно, термостабильности. Образец 7 уже в исходном состоянии отличался низким значением удельной поверхности и после последующего прокаливания при  $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  являл собой устойчивый  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Представляло интерес сравнение образцов 4–7, так как они отличаются только стадией синтеза, на которой было проведено введение стабилизатора. Показано, что наибольший эффект стабилизации поверхности оксида алюминия достигается при введении лантана на стадии синтеза гидроксида алюминия. Образец 4 может быть использован в каталитических трехмаршрутных системах.

Очевидно, что стабилизация алюмооксидного материала эффективнее на ранних стадиях его синтеза. По всей видимости, при прокаливании всех образцов происходит образование  $\text{LaAlO}_3$ . Согласно [16],  $\text{LaAlO}_3$  формируется на поверхности оксида алюминия, однако его возникновение на образце 7, полученном путем механического смешения оксидов алюминия и лантана с их совместным прокаливанием, не дало стабилизирующего эффекта. Возможно, в этом случае образуются кристаллы  $\text{LaAlO}_3$  вне поверхности оксида алюминия. Данное явление указывает на существование более сложного механизма стабилизации, а полученные результаты согласуются с предположением [20] о встраивании  $\text{LaAlO}_3$  в вакансии решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае предотвращается образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждает предположение о большей эффективности стабилизации на более ранних стадиях синтеза за счет равномерного распределения модификатора. Сравнивая между собой образцы 1–4, полученные гидрохимическими методами и содержащие предшественник стабилизатора в свежесозданном гидроксиде алюминия, можно сделать вывод, что термостабильность оксида алюминия зависит от способа его синтеза и стабилизация алюмооксидного материала происходит параллельно с формированием его структуры.

## Заключение

Проведены сравнительные исследования удельной поверхности, пористости и термостабильности образцов оксида алюминия, стабилизированных оксидом лантана, полученных различными способами. Показано, что уже на стадии синтеза осадительными методами гидроксиды алюминия-лантана существенно отличаются размерами и формой частиц, что обусловлено различной скоростью протекания параллельных процессов гидролиза и гидратации.

При исследовании оксидов, полученных из соответствующих гидроксидов, выявлено, что синтезированные образцы обладают различными поверх-

ностью и пористостью. Установлено, что формирование свойств, в том числе поверхности и пористости, смешанного оксида алюминия-лантана происходит уже на стадии соосаждения гидроксидов.

Для образцов, полученных методом КДО, характерно образование наиболее однородных по размеру и форме частиц, обладающих наименьшим диаметром, что приводит к формированию однородной структуры оксидов с развитой поверхностью и высокой пористостью.

Показано влияние фазового состояния алюминия на свойства смешанного оксида алюминия-лантана. Подтверждено образование алюмината лантана, определяющего термостабильность материалов, используемых в процессе производства трехмаршрутных катализаторов.

## Список литературы / References

- ГОСТ Р 41.83-99 (Правила ЕЭК ООН № 83). Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения транспортных средств в отношении выбросов загрязняющих веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей. М.: Госстандарт России, 1999. 133 с.
- European Commission [Электрон. ресурс]: Press release, European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions, Brussels, 14 July 2021. URL: [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_21\\_3541](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_3541) (accessed: 03.02.2024).
- Рычков В.Н., Машковцев М.А., Бакшеев Е.О., Буньков Г.М., Кириллов Е.В. Способ приготовления автомобильного трехмаршрутного катализатора: Патент 2756178 (РФ), 2021.
- Hangas J., Chen A.E. Comparative analytical study of two Pt–Rh three-way catalysts. *Catalysis Letters*. 2006; 108(1):103–111. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0016-z>
- Kaspar J., Fornasiero P. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003;171(1–2):19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X)
- Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А., Лаусберг М., Мороз Э.М., Исмагилов З.Р. Термостабильность системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Кинетика и катализ*. 1996;37(1):116–123. Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Ushakov V.A., Lausberg M., Moroz E.M., Ismagilov Z.R. Thermostability of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system. *Kinetika i kataliz*. 1996;37(1):116–123. (In Russ.).
- Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987. 224 с.
- Chemicals. Sasol [Электрон. ресурс]. Doped aluminas. URL: <https://chemicals.sasol.com/products/doped-aluminas> (accessed: 09.10.2024).
- Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. 260 с.

10. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. М.: Калвис, 2011. 105 с.
11. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 153 с.
12. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
13. Schaper H., Doesburg E.B.M., de Korte P.H.M., van Reijen L.L. Thermal stabilization of high surface area alumina. *Solid State Ionics*. 1985;16:261–265.
14. Mokhnachuk O., Soloviev S., Kapran A. Effect of rare-earth element oxides ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. *Catalysis Today*. 2007;119(1–4):145–151. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.061>
15. Arai H., Fukuzava H. Research and development on hightemperature catalytic combustion. *Catalysis Today*. 1995;26(3–4):217–221. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00142-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00142-8)
16. Monte R., Fornasiero P., Kašpar J., Graziani M., Gatica J.M., Bernal S., Gomez-Herrero A. Stabilisation of nanostructured  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  solid solution by impregnation on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts. *Chemical Communications*. 2000;21:2167–2168. <https://doi.org/10.1039/B006674P>
17. Tijburg I. Preparation and properties of thermastable alumina supported copper catalysts. OMI Grafisch Bedrijf, Netherlands, 1989. 198 p.
18. Rossignol S., Kappenstein C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001;3(1):51–58. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00088-X)
19. Кашцев И.Д. Полиморфизм в оксидных материалах: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. 32 с.
20. Levy R., Bauer D. The effect of foreign ions on the stability of activated alumina. *Journal of Catalysis*. 1967;9(1):76–86. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(67\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(67)90183-2)
21. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modified by rare earths. *Journal of the Less Common Metals*. 1990;162(2):297–308. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90345-K](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90345-K)
22. Jing Y., Wang G., Maeno Z., Nagaoka S., Shimizu K., Toyao T. Mechanistic study on three-way catalysis over Pd/La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  with high La loading. *Catalysis Today*. 2023;410:109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.032>
23. Behera S.K. Kinetics of grain growth in La-doped ultra-pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;683:444–449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.109>
24. Smith S.J., Huang B., Bartholomew C.H., Campbell B.J., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. La-dopant location in La-doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized using a novel one-pot process. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015;119(44):25053–25062. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07256>
25. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: Учеб. пос. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 132 с.

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Полина Александровна Солодовникова** – аспирант, инженер-исследователь кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского федерального университета им. первого президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ)


 ORCID: 0000-0003-3303-8518

 E-mail: solly.polly@yandex.ru

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

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

**Михаил Александрович Смолин** – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ

 ORCID: 0009-0007-3975-4263

 E-mail: smolin.mikhail78@gmail.com

**Polina A. Solodovnikova** – Postgraduate Student, Research Engineer, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU)

 ORCID: 0000-0003-3303-8518

 E-mail: solly.polly@yandex.ru

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

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

**Mikhail A. Smolin** – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU

 ORCID: 0009-0007-3975-4263

 E-mail: smolin.mikhail78@gmail.com

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**П. А. Солодовникова** – идея, концептуализация, поиск и анализ литературы, написание текста статьи, оформление и представление экспериментальных данных.

**В. Н. Рычков** – обсуждение результатов, консультирование.

**М. А. Смолин** – синтез и анализ образцов.

**P. A. Solodovnikova** – developed the idea and concept of the study, searched for and analyzed the literature, wrote the manuscript, and prepared and presented the experimental data.

**V. N. Rychkov** – participated in the discussion of the results and provided scientific guidance.

**M. A. Smolin** – synthesized and analyzed the samples.

Статья поступила 07.11.2024 г.  
 Доработана 22.09.2025 г.  
 Принята к публикации 02.10.2025 г.

Received 07.11.2024  
 Revised 22.09.2025  
 Accepted 02.10.2025