

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕМИТА И КОРУНДА

¹Пасечник Д., ²Морева М.

¹г. Челябинск, МАОУ «СОШ № 25», 11 «А» класс;

²г. Челябинск, МАОУ «СОШ № 25», 10 «Б» класс

Руководитель: Куликов М.А., г. Челябинск, МАОУ «СОШ № 25» учитель химии и биологии 1-й категории

Научный консультант: Толчев А.В., г. Челябинск, ФГБОУ ВПО «ЧелГУ», д.х.н., профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии

Данная статья является реферативным изложением основной работы. Полный текст научной работы, приложения, иллюстрации и иные дополнительные материалы доступны на сайте VI Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://school-science.ru/6/13/38219>.

Актуальностью темы является изучение физико-химических процессов, реализующихся при фазообразовании и термических превращениях мелкодисперсных систем (МДС) с размером кристаллов от нескольких единиц до сотен нанометров является одной из актуальных проблем современной химии. Научный и практический интерес к таким системам обусловлен тем, что они по сравнению с аналогичными крупнокристаллическими объектами обладают специфическими, а порой и уникальными свойствами: магнитными; электрическими; повышенной реакционной способностью; пониженной температурой плавления и полиморфных превращений и др. Теоретические и экспериментальные исследования МДС свидетельствуют, что размер частиц определяет, наряду с другими термодинамическими параметрами, состояние мелкодисперсной системы. Алюминий образует аномально большое число оксидов и гидроксидов. Известны пять модификаций тригидроксида алюминия $Al(OH)_3$ (байерит, нордстрандит, гиббсит, дойелит и ромбическая модификация, образующаяся при высоком давлении), три модификации оксигидроксида алюминия $AlO(OH)$ (бемит, диаспор и ромбическая модификация, образующаяся при высоком давлении), оксигидроксид алюминия $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ (тодит), и около десяти модификаций оксида алюминия. Термодинамически стабильной модификацией оксида алюминия до температуры плавления является $\alpha - Al_2O_3$ (корунд).

Перспективным методом получения различных неорганических материалов и модификаций их свойств является автоклавная обработка в различных жидкостях и флюидах. Протекающие во время автоклавной об-

работки химические реакции и физико-химические процессы весьма сложны, и могут включать как процессы, в которых жидкость или сверхкритический флюид участвует в качестве растворителя, так и твердофазные и поверхностные процессы, протекающие в присутствии жидкости или сверхкритического флюида под высоким давлением.

В настоящий момент автоклавная обработка оксидов и гидроксидов алюминия изучена недостаточно и находит лишь ограниченное применение. В зависимости от условий проведения процесса, автоклавная обработка оксидов и гидроксидов алюминия в воде или в сверхкритическом водном флюиде может привести к образованию корунда ($\alpha - Al_2O_3$), бемита ($\gamma - AlO(OH)$), тодита ($\kappa - 5Al_2O_3 \cdot H_2O$) и других фаз. Корунд, получаемый в сверхкритическом водном флюиде, по своей способности превосходит электрокорунд, а проведение синтеза в автоклаве позволяет избежать; применения температуры $>2000^\circ C$, необходимой для плавки оксида алюминия. Бемит и тодит, полученные в автоклаве, могут быть в дальнейшем использованы для получения переходных модификаций получения керамического порошка ($\alpha - Al_2O_3$). Использование полученного в автоклаве бемита позволяет получать керамический порошок $\alpha - Al_2O_3$ при более низких температурах и без применения помола. Для промышленного получения материалов на основе оксидов алюминия с использованием автоклавной обработки необходимо изучение процессов, происходящих при автоклавной и последующей термической обработке оксидов и гидроксидов алюминия.

Получение и модификация нанокристаллического бемита в гидротермальных усло-

виях описаны достаточно хорошо, однако, автоклавное получение бемита с микронным и субмикронным размером кристаллов в растворах различных кислот и оснований исследовано недостаточно. Для получения керамического порошка из полученного в гидротермальных условиях бемита необходимы исследования его структурных превращений при термической обработке. Однако, данные о термической обработке бемита полученного в гидротермальных условиях в различных средах, в литературе отсутствуют.

В литературе есть данные об автоклавном получении фазы тодита, однако, область существования этой фазы на фазовой диаграмме $Al_2O_3 - H_2O$ и описание характеристик получаемого тодита в зависимости от условий получения в литературе отсутствуют. Вместе с тем, получение тодита в различных условиях и исследование его свойств представляет интерес, ввиду возможности применения тодита в качестве промежуточной фазы для получения керамического сырья.

Объектом исследования: работы являются нанобемит.

Предмет исследования: синтез нанобемита, через промежуточную фазу тодита, а затем с образованием корунда.

Цель и задачи исследований. Целью данной работы являлось синтезировать в гидротермальных условиях нанобемит на металлоорганической основе.

Для достижения намеченной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтезировать изопропилат алюминия в гидротермальных условиях.
2. Синтезировать нанобемит с дальнейшим изучением его свойств.
3. Синтезировать тодит и корунд в гидротермальных условиях из полученного бемита.
4. Изучить фазовый состав полученных образцов.
5. Исследовать полученные образцы нанобемита, корунда и тодита на дифрактометре (ДРОН-3М), фильтрованное $CoK\alpha$ – излучение, а также с помощью электронной сканирующей микроскопии (электронный микроскоп JEOL-7100F).

Методы и приемы:

1. Изучение литературного материала, обобщение, систематизация.
2. Гидротермальный метод синтеза.
3. Рентгенофазовый анализ (РФА) – дифрактометр (ДРОН-3М), фильтрованное $CoK\alpha$ – излучение.
4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – электронный микроскоп JEOL-7100F (длина волны 0,025 Å).

1. Литературный обзор

Общие сведения об оксидах и гидроксидах алюминия

Алюминий является элементом третьего периода III группы периодической системы и имеет электронную конфигурацию $3s^23p^1$. В соединениях с кислородом алюминий, за редким исключением, находится в степени окисления +3, и имеет координационные числа 4, 5 (редко) и 6 [1, 2].

Алюминий образует аномально большое число оксидов и гидроксидов. Известны пять модификаций тригидроксида алюминия (байерит, нордстрандит, гиббсит, дойелит и ромбическая модификация, образующаяся при высоком давлении), оксогидроксид алюминия $(Al_2O_3)_5 \cdot H_2O$ (тодит) и около десяти модификаций оксида алюминия. Большинство из них получены в индивидуальном виде, и для них определены кристаллические структуры и физико-химические свойства. Гидроксиды и оксиды алюминия являются важными технологическими материалами. Благодаря уникальным свойствам, оксиды алюминия используют для получения керамики, в качестве адсорбентов для обезвоживания жидкостей и газов, компонентов и носителей при синтезе многих металлических и оксидных катализаторов, в том числе для процессов переработки нефти и газов. Такое широкое использование обусловлено структурными особенностями многочисленных полиморфных модификаций оксида алюминия, которые определяют свойства этих модификаций. Единственной стабильной фазой оксида алюминия является $\alpha - Al_2O_3$. Кроме того, понятие оксида алюминия включает в себя большое число промежуточных метастабильных форм. Они получают термическим разложением гидроксидов при температуре 300–1200°C. На процесс формирования структуры оксидов оказывает влияние большое число факторов. В частности, структура и свойства оксидов алюминия зависят от структуры и свойств исходных гидроксидов.

В настоящее время вопрос о точном количестве и индивидуальности отдельных фаз в системе $Al_2O_3 - H_2O$ остается до конца не решенным. Так же встречается некоторая терминологическая путаница в названиях фаз [6, 7, 10]. Схема превращений оксидов и гидроксидов алюминия при нагревании в различных условиях приведена на рис. 1. (см. приложение). Схема составлена на основе данных [1]. Отметим, что превращения, указанные на схеме, зависят от предыстории образца, в частности, от примесного состава и дисперсности.

Известные оксиды и гидроксиды алюминия [4–8]

№	Наименование и формула	Кристаллическая система (сингония)
1	$\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$, байерит	Моноклинная
2	$\beta - \text{Al}(\text{OH})_3$, нордстрандит	Триклинная
3	$\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$, гиббсит	Моноклинная
4	$\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$, дойелит	Триклинная
5	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Орторомбическая
6	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гель	Аморфный
7	$\alpha - \text{AlOOH}$, диаспор	Орторомбическая
8	$\gamma - \text{AlOOH}$, бемит	Орторомбическая
9	$\delta - \text{AlOOH}$	Орторомбическая
10	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тодит	Гексагональная
11	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, корунд	Ромбоэдрическая, гексагональная

Гидротермальный синтез неорганических веществ и материалов

Гидротермальным синтезом – это метод получения различных соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм.

Данный метод базируется на способности воды при повышенных температурах и давлениях (гидротермальные растворы) растворять практически нерастворимые при обычных условиях неорганические соединения, такие как оксиды, силикаты, фосфаты, сульфиды и другие. Помимо воды в качестве растворителей, могут применяться и водные растворы некоторых кислот, оснований и солей (так называемых «минерализаторов», повышающих растворимость исходных соединений).

Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику взаимодействия исходных компонентов в гидротермальных условиях, так и свойства образующихся в результате синтеза твердофазных продуктов, являются: тип растворителя, начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в гидротермальной системе. Изначально метод гидротермального синтеза применялся (в том числе в промышленности) лишь для выращивания монокристаллов и очистки различных неорганических соединений.

В последние десятилетия было установлено, что с помощью гидротермального метода возможно получение твердых неорганических веществ и высокодисперсного состояния, в том числе в нанокристаллическом. Это определило одно из направлений развития гидротермальных методов синтеза на последующие годы. В настоя-

щее время, гидротермальный метод применяется для получения очень многих неорганических веществ и материалов (как монокристаллов, так и нанокристаллических порошков): простых и сложных оксидов, халькогенов, гидроксидов, фосфатов, цеолитов, супрамолекулярных соединений и многих других [1, 10].

Применение оксидов и гидроксидов алюминия

Материалы на основе оксидов алюминия широко применяются в различных областях современной техники. Порошок, состоящий из неограниченных частиц $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (α – глинозем), применяется для получения алюмооксидной керамики. Алюмооксидная керамика характеризуется высокой механической прочностью, твердостью, износостойкостью, огнеупорностью и химической инертностью. Чистая или смешанная керамика на основе $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ применяется в электронной промышленности (подложки для микросхем), электротехнике (термостойкие корпуса и изоляторы), машиностроении и химической промышленности (режущие и мелющие инструменты огнеупоры конструкционные элементы, свечи зажигания и др.), в качестве имплантатов в медицине. Качество керамики определяется характеристиками исходных керамических порошков, потому актуальной является задача эффективных методов их получения. В настоящее время порошок $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ для производства керамики, в основном, получают термическим разложением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим помолом образовавшегося спека $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Хорошо ограненные кристаллы $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ естественного или искусственного происхождения называют корундом. Мелкокристаллический порошок корунда при-

меняются в качестве абразивного материала, индивидуальным методом получения искусственного корунда для применения в качестве абразива является дуговая плавка.

α – Al_2O_3 применяются как адсорбент для осушки газов и жидкостей, в хроматографии, катализатор для крекинга нефти, дегидратации спиртов, разложения H_2S , в качестве носителя для катализаторов. Прочие модификации оксидов и гидроксидов алюминия, в основном, играют роль промежуточных продуктов при получении алюмооксидных материалов на основе α – и γ – Al_2O_3 [2, 5, 8].

2. Экспериментальная часть

Гидротермальный синтез нанокристаллического бемита

В данной работе предлагается гидротермальный алкоголятный способ синтеза нанокристаллического оксигидроксида алюминия γ – модификации (бемита), который включает в себя две стадии. На первой стадии в автоклав, футерованный фторопластом загружают металлический алюминий массой 3 г и заливают изопропиловым спиртом объемом 75 мл. Затем автоклав плотно закручивают и выдерживают при температуре 220°C в течение 5ч. По окончании термообработки полученный осадок изопропилата алюминия отделяют от маточного раствора, отмывают и сушат на воздухе, в результате чего получается объемный и рыхлый порошок белого цвета.

На второй стадии полученный образец массой 1 г помещали в стальной автоклав с медной прокладкой и добавляли 1 мл воды. Затем автоклав помещали в предварительно нагретую муфельную печь. Температура термообработки составляла 450°C, точность ее поддержания составляла $\pm 5^\circ C$. Время термообработки – 4 ч.

Исходные, промежуточные и конечные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М фильтрованное $CuK\alpha$ – излучение, с автоматической записью кривых распределения интенсивности и скоростью съемки 1°/мин и 2°/мин (г. Челябинск, ЧелГУ) и электронной сканирующей микроскопии (электронный микроскоп JEOL-7100F (длина волны 0,025 Å).

На третьей стадии полученный образец бемита массой 1 г так же, как и на второй стадии помещали в стальной автоклав с медной прокладкой и добавляли 1 мл воды. Автоклав помещался в предварительно нагретую муфельную печь. Температура термообработки составляла 450°C, точность ее поддержания составляла $\pm 5^\circ C$. Время термообработки – 4 ч. Исходные и конечные

образцы исследовались аналогичными методами, что и на второй стадии.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенографии высушенный осадок изопропилата алюминия, является рентгеноаморфным рис. 2. (см. приложение), что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, рис. 5 (см. приложение).

Анализ рентгенограммы образца, рис. 3. (см. приложение) полученного на второй стадии показал, что он представляет собой оксигидроксид алюминия γ – модификации (γ – $AlO(OH)$). По данным электронной микроскопии, рис. 6. (см. приложение) образец γ – $AlO(OH)$ представляют собой систему из призматических кристалликов однородного контраста, в основном с характерным размером $\sim 50 - 100$ нм, изредка встречаются более крупные частицы, размеры которых не превышают ~ 300 нм.

Анализ рентгенограммы образца, рис. 4. (см. приложение), полученного на третьей стадии показал, что он представляет собой фазы оксидов и оксигидроксида алюминия: γ – модификации (γ – $AlO(OH)$, бемит), κ – модификации ($5Al_2O_3 \cdot H_2O$, тодит) и α – модификации (α – Al_2O_3 , корунд).

Сканирующая электронная микроскопия показала, образование тодита и корунда происходило без разрушения частиц исходного материала. Отдельные частицы тодита состоят из мелких пластинок, более крупных кристаллов корунда, рис. 7. (см. приложение). Так же присутствуют призматические кристаллы однородного контраста характерные для бемита, рис. 7 – 8. (см. приложение).

Выводы

1. Таким образом, осуществлен синтез нанокристаллического γ – $AlO(OH)$ (бемит) путем взаимодействия в гидротермальных условиях (220°C) изопропилового спирта с металлическим алюминием, в результате чего образуется промежуточная рентгеноаморфная фаза изопропилата алюминия, которая при повторной гидротермальной обработке при 450°C превращается в нанокристаллический бемит.

2. Проведена нанокристаллизация при испарении изопропилового спирта в результате которой образовался белый порошок на органической основе.

3. Показано, что обработка бемита в автоклаве при температуре 450°C, приводит к образованию фазы тодита и корунда. В следствие топотактичности происходящих фазовых переходов тодит имеет слои-

стую структуру, что делает его ценным материалом для приготовления керамического сырья.

Список литературы

1. Альмяшева О.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Э.Н. Корыткова, А.В. Маслов, В.В. Гусаров // Неорган. матер. – 2005. – Т. 41. №5. С. 12–13, 80–91.
2. Алюминия оксид // Химическая энциклопедия [Электронный ресурс] гл. ред. И.Л. Кнулянец. – М.: Советская Энциклопедия, 1988. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia> – Электрон, версия печ. публикации.
3. Бучаченко А.И. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А.И. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. №2. – С. 99–117.
4. Вихарев А.А. Получение и модифицирование состава и свойств нано-размерного анодного оксида алюминия / А.А. Вихарев канд. хим. наук. – Барнаул, 2007.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. – 200 с.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд. пер. и доп. – М.: Химия, 1974. – С. 26–27.
7. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969..
8. Лукин Е.С. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, И.В. Дододнова, С.В. Тарасова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №7. – С.2–10.
9. Мамчик А.И. Об особенностях поведения гидроксида алюминия, полученного методом ионного обмена, при термической обработке / А.И. Мамчик, А.А. Веретегел, К.В. Томашевич, Н.Н. Олейников.
10. Мелихов И.В. Физикохимия наносистем: успехи и проблемы / И.В. Мелихов // Вестник российской академии наук. – 2002. – Т. 72; № 10. – С. 900–907.
11. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом. – М., 2009. – 236 с.// Рыбалки-на-Nanotechnology News Network. – www.nanonewsnet.ru.
12. Шкрабина Р.А. Полиморфные превращения оксидов и гидроокисей алюминия / Р.А. Шкрабина, Э.М. Мороз, Э.А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22; № 5. – С. 1293 – 1299.
13. Кецко В.А., Третьяков Ю.Д. // Синтез и свойства неорганических соединений. – 1998. – Т. 43; №1. – С. 22–26.
14. Downs A.J. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium / A.J. Downs. – Springer, 1993. – С. 248–257.