НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 755–761

УДК 544.72.05,544.461

МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА γ-Al_2O_3 В БЕМИТ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2020 г. И. В. Козерожец[1, *], Г. П. Панасюк[1], Е. А. Семенов[1], И. Л. Ворошилов[1], Л. А. Азарова[1], В. Н. Белан[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: irina135714@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.
После доработки 28.01.2020 г.
Принята к публикации 19.02.2020 г.

Разработан способ получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с заданными свойствами (размер частиц от 10 до 40 нм, коэффициент теплопроводности до 0.02 Вт/(м K), удельная площадь поверхности порядка 65 $м^2$/г, насыпная плотность 0.02–0.04 г/$см^3$) путем гидротермальной обработки нанопорошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C. Идентифицированы этапы процесса. Показано, что процесс является твердофазным (топохимическим).

Ключевые слова: наноразмерность, γ-Al_2O_3, бемит (AlOOH), гидротермальная обработка, твердофазная реакция, топохимический процесс

DOI: 10.31857/S0002337X2007009X

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальная обработка, представляющая собой автоклавную обработку в жидкой среде, является эффективным методом синтеза и модификации оксидов, в том числе наноразмерных [1–9]. Исследование поведения оксидов в гидротермальных условиях, определение кинетических и термодинамических параметров процесса гидратации позволит создать теорию получения оксидных материалов с заданными свойствами [2–4]. Для крупных оксидных частиц с размером от нескольких до десятков микрон процессы, протекающие при гидротермальной обработке, достаточно хорошо исследованы [10–15]. В ряде работ [10–12] показано, что гидротермальная обработка микронных частиц оксидов алюминия позволяет варьировать морфологию частиц в зависимости от pH среды раствора, в котором осуществляется обработка. Так, при обработке в кислой среде (до 2 мас. % HCl) происходит образование частиц бемита игольчатой формы, при обработке в щелочной среде (до 2 мас. % NaOH) образуются частицы бемита пластинчатой формы, при обработке в нейтральной среде (вода) образуются изометрические частицы бемита [11].

В литературе с каждым годом растет число работ, посвященных исследованию процессов, происходящих при фазовых переходах [1, 3, 4, 13–15]. Накоплено большое количество экспериментальных результатов для микронных частиц, но отсутствует обобщенная модель, описывающая процесс превращения прекурсор-бемит в зависимости от характера среды. В работе [13] высказано предположение, что механизмом превращения прекурсор–бемит является перекристаллизация. Однако данная теория не описывает твердофазные превращения гидраргиллита ($Al(OH)_3$) в гидротермальных условиях в нейтральной среде (вода) в бемит при ничтожно малой растворимости гидраргиллита в воде, а также не описывает механизм превращения гидраргиллит–бемит при обработке в водяном паре. В работе [4] высказано предположение, что механизм превращения прекурсор–бемит в гидротермальных условиях является твердофазным, однако не рассмотрено влияние среды, в которой осуществляется данный процесс, на форму и размер частиц бемита.

Разработка общей модели поведения микронных и наноразмерных оксидов в гидротермальных условиях позволит синтезировать частицы бемита с заданными свойствами [1, 16]. Свойства порошков оксидов алюминия, удовлетворяющие требованиям современной промышленности, можно подразделить на физические (размер, форма частиц, насыпная плотность, удельная площадь поверхности, теплопроводность, микротвердость и др.) и технологические (абразивная способность, температура спекания, электропроводность т.д.).

Важность исследования превращения наноразмерного оксида алюминия в бемит иллюстри-

руется широким спектром применения наноразмерных порошков бемита в современной промышленности [16–19]. Наноразмерный бемит (AlOOH) является прекурсором для получения сложных оксидов (в частности, алюмомагниевой шпинели [10, 17]); универсальным наполнителем в пластмассы, резину, полимеры, бумагу; может использоваться как огнезащитный материал, компонент масел; для производства керамики [18]; как сорбент широкого назначения [19]; в производстве лакокрасочных материалов и в ряде других важных областей. Особенно следует отметить использование бемита в процессах водоочистки, в частности при создании особо чистой воды для инъекций, удаление с помощью наночастиц бемита биологических объектов, в том числе количественное удаление вирусов из водных сред [19]. Для каждого конкретного применения необходим материал со строго определенными свойствами: размером, формой частиц, адсорбционной способностью, насыпной плотностью и др. Для крупных частиц бемита эта задача в значительной степени решена, для наноразмерных существует ряд нерешенных аспектов.

Работа посвящена разработке нового метода синтеза бемита с заданными свойствами: размер частиц от 10 до 40 нм, коэффициент теплопроводности до 0.02 Вт/(м K), удельная площадь поверхности порядка 65 м^2/г, насыпная плотность 0.02–0.04 г/см^3, также рассмотрению механизма превращения нанопорошка γ-Al_2O_3 в бемит (AlOOH) при автоклавной обработке (200°C, 1.5%-ный раствор HCl).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве прекурсора использовался нанопорошок γ-Al_2O_3, синтезированный по технологии [20]. Обработка нанопорошка γ-Al_2O_3 осуществлялась в автоклавах объемом 25 см^3 в тефлоновом вкладыше в 1.5%-ном растворе HCl, при температуре 200°C. Время обработки составило 24 ч, коэффициент заполнения автоклава 35%. Автоклавы охлаждались проточной водой, после разгерметизации образцы бемита (AlOOH) извлекались из вкладышей, промывались дистиллированной водой и высушивались при 100°C. Обработка нанопорошка γ-Al_2O_3 в растворе кислоты обусловлена тем, что, согласно [10], возможные примеси, содержащиеся в γ-Al_2O_3, остаются в маточном растворе, таким образом, достигается дополнительная очистка конечного продукта – бемита. Использование тефлонового вкладыша позволяет избежать загрязнения синтезированного бемита примесями, возникающими из-за коррозии стенок контейнера.

Синтезированный бемит исследовали следующими методами: РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance; СЭМ на приборе CAMSCAN-S2; ПЭМ на приборе Jem-1011; ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolett; ДСК на SDT Q600; низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06. Насыпную плотность измеряли согласно ГОСТу 19440-94. Теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 “Зонд” СКБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный порошок γ-Al_2O_3 с размером частиц 10–40 нм является однофазным образцом с удельной площадью поверхности 190 м^2/г, коэффициентом теплопроводности 0.02 Вт/(м K), насыпной плотностью 0.015 г/см^3 [20].

Согласно результатам РФА, в процессе изотермической выдержки при 200°C в автоклаве в 1.5%-ном растворе HCl нанопорошок γ-Al_2O_3 полностью переходит в порошок бемита за 2.5 ч (рис. 1, дифрактограмма *6*). Пик бемита на дифрактограмме, относящийся к межплоскостному расстоянию d_{020} = 6.13 Å, появляется уже после 0.5 ч обработки (рис. 1, дифрактограмма *2*), что определяется высокой поверхностной активностью частиц исследуемого образца. С увеличением времени изотермической выдержки до 2.5 ч пики бемита становятся у́же, что подтверждает упорядоченность структуры частиц бемита. Согласно [11], переход γ-Al_2O_3 с размером частиц 3 мкм в бемит в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C завершается за 7 ч, а первые рефлексы бемита появляются после 2.5 ч.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) подтверждают результаты РФА. В ИК-спектре образца, полученного после автоклавной обработки нанопорошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 0.5 ч (рис. 2, спектр *2*) присутствуют полосы, характерные для бемита: 3300 и 3083 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям OH-групп бемита; 1146 и 1074 см$^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям связи Al–OH (*as*) и Al–OH (*s*); 726 и 624 см$^{-1}$, соответствующие симметричным (*s*) и асимметричным (*as*) деформационным колебаниям связи Al–O [21–23]. При обработке в течение 24 ч (рис. 2, спектр *6*) нанопорошка γ-Al_2O_3 появляются полосы при 2096 и 1966 см$^{-1}$, принадлежащие составным колебаниям, которые включают изменения длин валентных связей и углов между ними. При обработке нанопорошка γ-Al_2O_3 в течение 24 ч (рис. 2, спектр *6*) появляется полоса при 479 см$^{-1}$, соответствующая валентным (*as*) колебаниям связи Al–O [21–23].

СЭМ- и ПЭМ-изображения частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке нанопорошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 24 ч, представлены на рис. 3. Со-

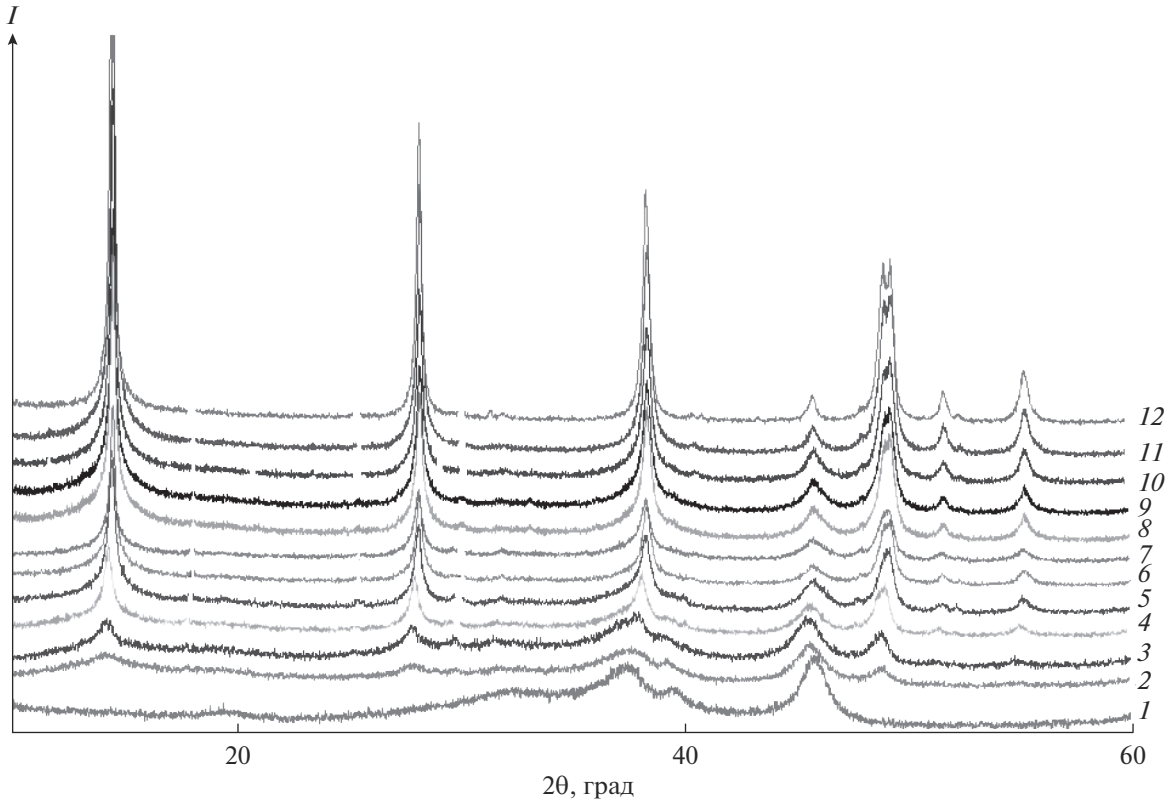

Рис. 1. Дифрактограммы наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 (*1*) и образцов, полученных после его обработки при 200°C в 1.5%-ном растворе HCl в течение 0.5 (*2*), 1 (*3*), 1.5 (*4*), 2 (*5*), 2.5 (*6*), 8 (*7*), 12 (*8*), 16 (*9*), 18 (*10*), 20 (*11*), 24 ч (*12*).

гласно микрофотографиям, синтезированный бемит представляет собой агломераты с размером до 10 мкм, состоящие из наноразмерных частиц изометрической формы с размером 10–40 нм, что коррелирует с результатами расчета по формуле Дебая–Шеррера (средний размер частиц 37 ± 5 нм).

Для исходного нанопорошка γ-Al_2O_3 удельная площадь поверхности составляет 190 $м^2/г$ и удельный объем пор – 0.089 $см^3/г$ [20]. При его обработке в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 0.5 ч удельная площадь поверхности уменьшается до 143 $м^2/г$ (рис. 4), а удельный объем пор – до 0.067 $см^3/г$ (рис. 5), что определяется гидратацией γ-Al_2O_3 и увеличением доли бемита в образце, поскольку по завершению процесса гидратации γ-Al_2O_3 удельная площадь поверхности бемита равна 65.32 $м^2/г$, а удельный объем пор – 0.031 $см^3/г$ (рис. 4, рис. 5). Свойства бемита представлены в табл. 1.

На основе проведенных исследований можно представить следующий механизм превращения нанопорошка γ-Al_2O_3 в нанопорошок бемита (AlOOH) при автоклавной обработке: реакционный раствор взаимодействует с поверхностью наночастицы γ-Al_2O_3, при выполнении условия Гиббса-Смита вода проникает в объем частицы γ-Al_2O_3 и взаимодействует с его алюмокислородным скелетом (гидратация) с последующим формированием структуры бемита. Реакция гидратации γ-Al_2O_3 начинается на границе раздела фаз твердая частица/гидротермальный раствор, наиболее вероятно, в области дефектов кристаллической решетки. Вода на поверхности частиц облегчает переориентацию кристаллитов в поликристаллической частице γ-Al_2O_3 и способствует образованию частиц бемита с габитусом, термодинамически выгодным в данных условиях, что позволяет классифицировать процесс как твердофазное (топохимическое) превращение.

Таблица 1. Свойства наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке порошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 24 ч

Средний размер частиц	10–40 нм
Теплопроводность	0.02 Вт/(м K)
Площадь удельной поверхности	65.32 $м^2/г$
Размер пор	1.89 нм
Удельный объем пор	0.031 $см^3/г$
Время полного превращения	2.5 ч

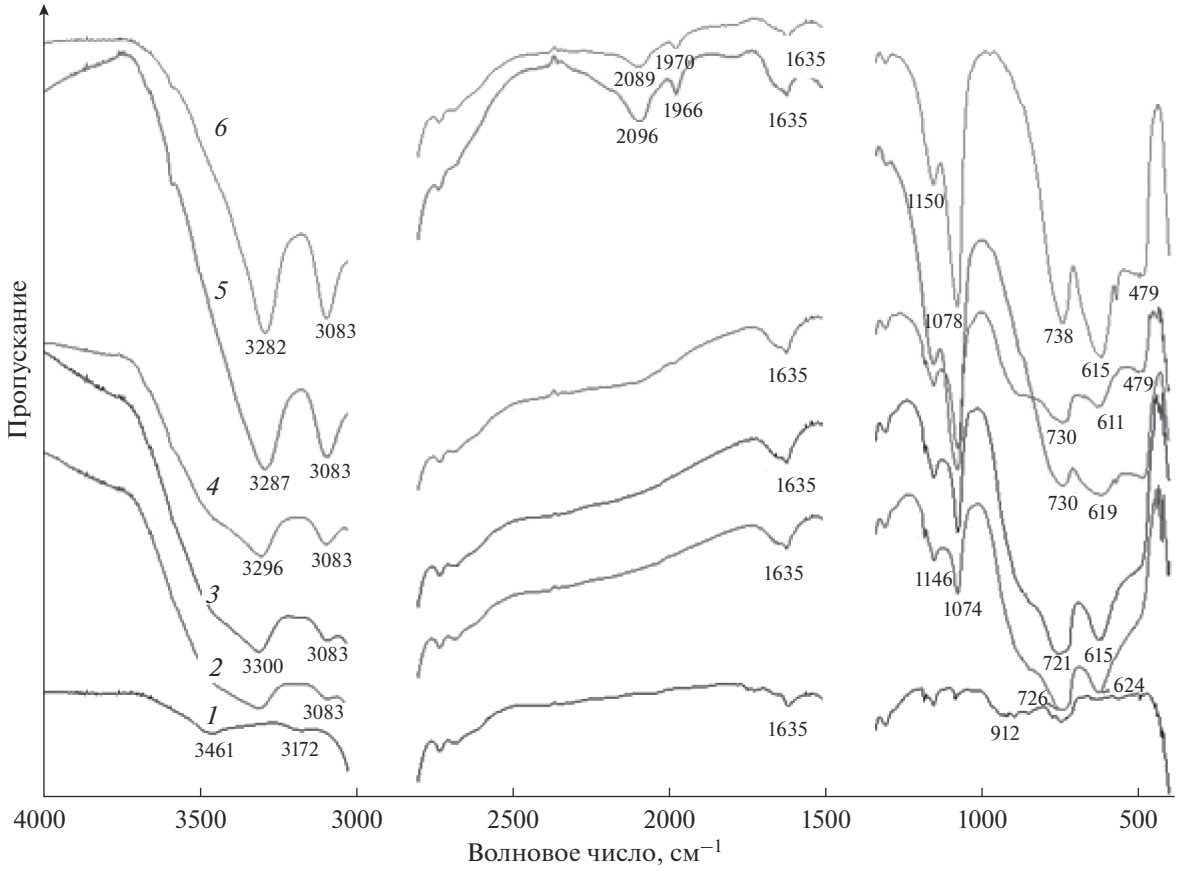

Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходного наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 (*1*) и подвергнутого гидротермальной обработке в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды 1.6 МПа в течение 0.5 (*2*), 1 (*3*), 1.5 (*4*), 2.5 (*5*), 24 ч (*6*).

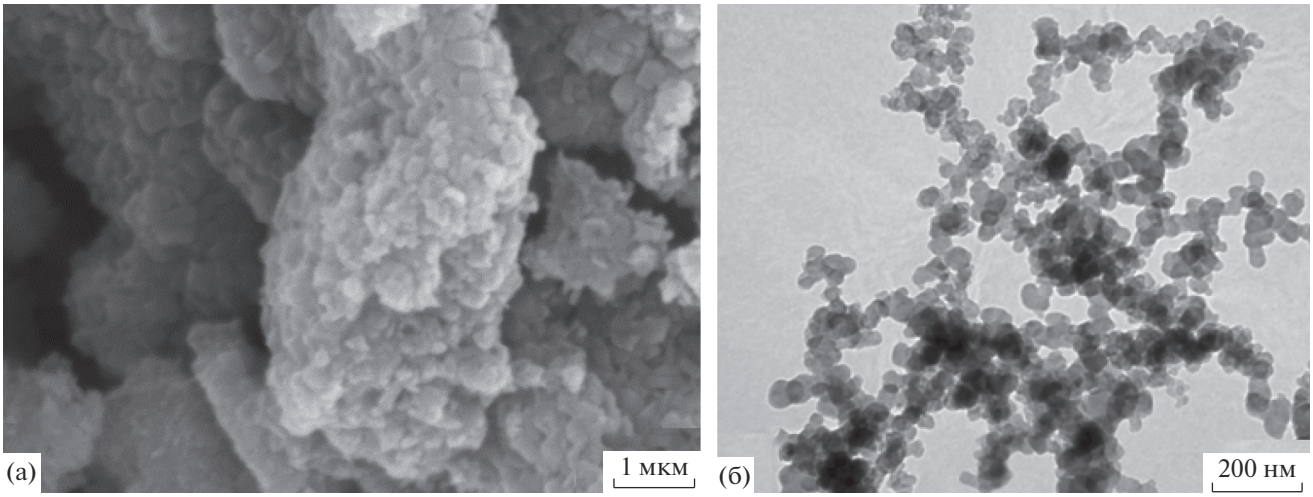

Рис. 3. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 2.5 ч.

При исследовании синтезированного наноразмерного порошка бемита, полученного из нанопорошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 24 ч, был использован метод ДСК (рис. 6). На кривых ДТА и ТГ присутствует один эндотермический эффект с максимумом при

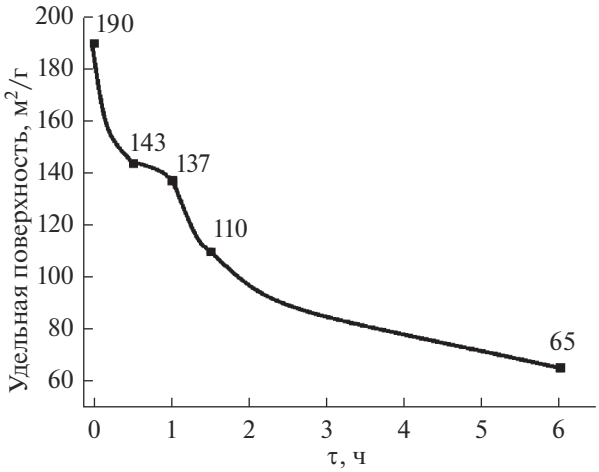

Рис. 4. Зависимость удельной площади поверхности от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C.

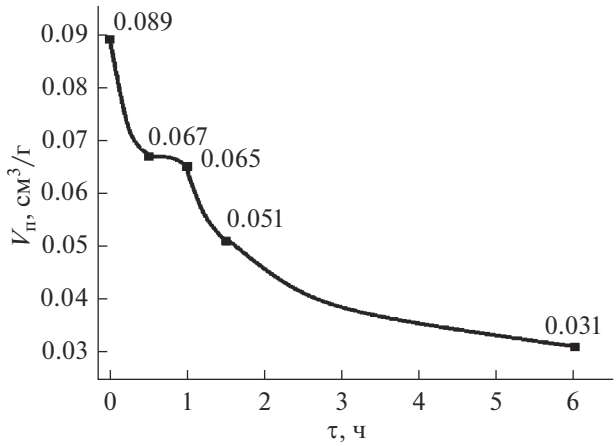

Рис. 5. Зависимость удельного объема пор от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C.

507°C при потере массы 13.5%, связанный с дегидратацией бемита [24]. В работе [25] показано, что в случае частиц микронного размера температурный максимум дегидратации бемита находится в области 530°C. Таким образом, для наноразмерного порошка бемита фиксируется смещение температурного максимума дегидратации в область более низких температур.

Рассмотренные выше свойства позволяют рекомендовать синтезированный порошок бемита в качестве сорбента для сточных вод промышленных предприятий; в качестве добавки к краскам, лакам, бетону для повышения теплоизоляционных свойств; в качестве более реакционно-способного материала по сравнению с частицами бемита микронного размера; в качестве промежуточной

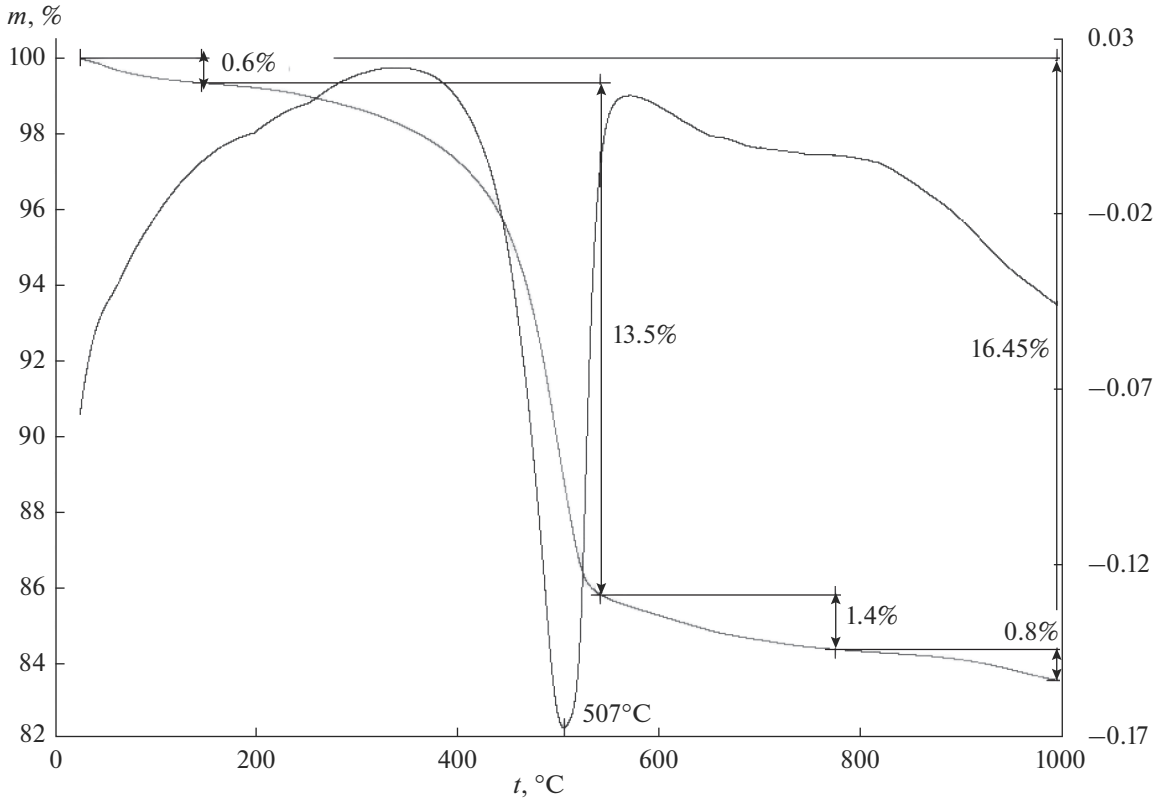

Рис. 6. Кривые ДТА и ТГ бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 в 1.5%-ном растворе HCl при 200°C в течение 24 ч.

фазы для синтеза наноразмерного порошка α-Al_2O_3, а значит, и для создания различных видов керамики, в том числе и как исходное сырье для синтеза лейкосапфира; в качестве прекурсора для синтеза алюмомагниевой шпинели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза бемита (AlOOH) с заданными свойствами (размер частиц от 10 до 40 нм, коэффициент теплопроводности до 0.02 Вт/(м K), удельная площадь поверхности порядка 65 $м^2$/г, насыпная плотность 0.02–0.04 г/$см^3$) путем автоклавной обработки нанопорошка γ-Al_2O_3 при 200°C в 1.5%-ном растворе HCl. Идентифицированы этапы процесса гидратации γ-Al_2O_3: реакционный раствор взаимодействует с поверхностью наночастицы γ-Al_2O_3; при выполнении условия Гиббса–Смита вода проникает в объем частицы γ-Al_2O_3 и взаимодействует с его алюмокислородным скелетом (гидратация) с последующим образованием структуры бемита. Приведенные результаты и интерпретация механизма указывают на то, что процесс является твердофазным и реализуется как на границе раздела фаз, так и в объеме частицы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Белан В.Н., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В., Першиков С.А., Харатян С.Ю.* Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира (обзор) // Химическая технология. 2017. № 9. С. 393–400.
2. *Панасюк Г.П., Лучков И.В., Козерожец И.В., Шабалин Д.Г., Белан В.Н.* Влияние предварительной термической обработки и легирования кобальтом гидраргиллита на кинетику перехода гидраргиллит-корунд в сверхкритическом водном флюиде // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 966–970.
3. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н.* Исследование термодинамики и кинетики превращений γ-Al_2O_3 и AlOOH в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 975–983.
4. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н.* Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке γ-Al_2O_3, $Al(OH)_3$ в бемит (AlOOH)// Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 984–988.
5. *Егорова С.Р., Ламберов А.А.* Формирование и распределение фаз при дегидратации крупных флокул гидраргиллита // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 383–390.
6. *Zhang L., Lu W., Yan L., Feng Y., Bao X., Ni J., Shang X., Lv Y.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of Core/Shell ALOOH microspheres // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 119. № 1–3. P. 208–216. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.017
7. *Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В.* Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. № 1. С. 26–36.
8. *Кириллова С.А., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Красилин А.А., Бугров А.Н., Гареев К.Г., Грачева И.Е., Альмяшев В.И.* Морфология и размерные параметры нанокристаллов бемита, полученных в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 4. С. 101–113.
9. *Guangshe Li., Smith R.L., Jr., Inomata H., Arai K.* Synthesis and Thermal Decomposition of Nitrate-Free Boehmite Nanocrystals by Supercritical Hydrothermal Conditions // Mater. Lett. 2002. V. 53. № 3. P. 175–179. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00472-4
10. *Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н., Никифорова Г.Е., Ворошилов И.Л., Першиков С.А.* Новый метод получения наноразмерных порошков бемита (AlOOH) с низким содержанием примесей // ДАН. 2018. Т. 483. № 1 С. 55–58.
11. *Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В., Лучков И.В., Кондаков Д.Ф., Демина Л.И.* Исследование процесса перехода гидраргиллита и γ-оксида алюминия в бемит в различных гидротермальных средах // Химическая технология. 2012. № 6. С. 321–328.
12. *Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В.* Превращение гидраргиллит–бемит // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 831–837.
13. *Tsuchida T.* Hydrothermal Synthesis of Submicrometer Crystals of Boehmite // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 11. P. 1759–1764.
14. *Maryashkin A.V., Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Murav'eva G.P., Kirikova M.N.* Synthesis of Corundum Doped with Cerium in Supercritical Water Fluid // Moscow Univ. Chem. Bull. 2011. V. 66. № 5. P. 290–298. https://doi.org/10.3103/S0027131411050087
15. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Murav'eva G.P., Kreisberg V.A.* The Kinetics and Mechanism of Doped Corundum Structure Formation in an Water Fluid // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. № 7. P. 1019–1034. https://doi.org/10.1134/S199079310907001X
16. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. Semenov E.A., Danchevskaya M.N., Voroshilov I.L., Kozerozhets I.V., Pershikov S.A.* Preparation of Fine-Grained Corundum Powders with Given Properties: Crystal Size and Habit Control // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 879–886. https://doi.org/10.1134/S0040579518050202
17. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Murav'eva G.P., Izotov A.D.* A New Method for Synthesis of Fine Crystalline Magnesium

Aluminate Spinel // Dokl. Chem. 2019. V. 487. № 2. P. 218–220.
https://doi.org/10.1134/S0012500819080019

18. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V., Danchevskaya M.N., Lukin E.S., Belan V.N., Voroshilov I.L., Azarova L.A., Izotov A.D.* Production of High-Flexural-Strength Corundum Ceramics // Dokl. Chem. 2019. V. 485. № 2. P. 116.
https://doi.org/10.1134/S0012500819040049

19. *Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A., Fomenko A.N., Lerner M.I.* Glass and Cellulose Acetate Fibers-Supported Boehmite Nanosheets for Bacteria Adsorption // Prog. Nat. Sci.-Mater. Int. 2017. V. 27. № 2. P. 268–274.

20. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н.* Новый метод получения наноразмерного порошка γ-Al_2O_3 // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286–1291.

21. *Kiss A.B., Keresztury G., Farkas L.* Raman and i.r. Spectra and Structure of Boehmite (γ-AlOOH). Evidence for the Recently Discarded D172h Space Group // Spectrochim. Acta. Part A. 1980. V. 36. № 7. P. 653–658.
https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80024-9

22. *Farmer V.C.* Raman and i. r. Spectra of Boehmite (γ-AlOOH) Are Consistent with D162h or C52h Symmetry // Spectrochim. Acta. Part A. 1980. V. 36. № 6. P. 585–586.
https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80012-2

23. *Shephard J.J., Dickie S.A., McQuillan A.J.* Structure and Conformation of Methyl-Terminated Poly(ethylene oxide)-Bis[methylenephosphonate] Ligands Adsorbed to Boehmite (AlOOH) from Aqueous Solutions. Attenuated Total Reflection Infrared (ATR-IR) Spectra and Dynamic Contact Angles // Langmuir. 2010. V. 26. № 6. P. 4048–4056.
https://doi.org/10.1021/la903506q

24. *Boquan Zhu, Binxiang Fang, Xiangcheng Li.* Dehydration Reactions and Kinetic Parameters of Gibbsite // Ceram. Int. 2010. V. 36. № 8. P. 2493–2498.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.007

25. *Bokhimi X., Toledo-Antonio J.A., Guzman-Castillo M.L., Mar-Mar B., Hernandez-Beltran F., Navarrete J.* Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. P. 319–326.
https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9320