



УДК 548.736.372

**TRANSFORMATION OF A PRECIPITATED ALUMINIUM HYDROXIDE
TO LOW-TEMPERATURE OXIDE****ТРАНСФОРМАЦИЯ ОСАЖДЕННОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОКСИД****Filatova N.V. / Филатова Н.В.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-7752-3496

Kosenko N.F. / Косенко Н.Ф.*d.t.s., prof. / д.т.н., проф.*

ORCID: 0000-0001-8806-7530

Artyushin A.S. / Артюшин А.С.*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetev avn. 7, 153000**Ивановский государственный химико-технологический университет,**Иваново, Шереметевский просп., 7, 153000*

Аннотация. Исследован процесс превращения байерита, полученного осаждением аммиаком из нитрата алюминия, при термической обработке. Методами рентгенофазного и термического анализа показана трансформация осажденного тригидрата по схеме: байерит $Al(OH)_3 \rightarrow$ бёмит $\gamma-AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$.

Ключевые слова: байерит, бёмит, $\gamma-Al_2O_3$, термолиз, термический анализ, дифрактограммы.

Вступление.

Все большее распространение приобретает химическое осаждение гидроксидов как прекурсоров высокочистых оксидов. Данный метод дает возможность регулировать свойства простых и сложных оксидов, в том числе их дисперсность и форму частиц, путем изменения условий осаждения [1–3].

Золи и гели гидратированных оксидов могут не только служить источником нанодисперсных соединений, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов, но и служить связующими, способными объединять порошки в искусственные монолиты [4].

Процессам получения гидроксидов и оксидов алюминия и их взаимным переходам посвящено огромное число публикаций [5,6]. Это объясняется большим разнообразием оксидно-гидроксидных форм Al, обладающими различными свойствами даже при одинаковом химическом составе. Так, γ -модификация оксида имеет более высокую активность, а значит, способна спекаться и взаимодействовать с другими компонентами при относительно низких температурах, что, безусловно, важно при использовании глинозема в качестве катализаторов, адсорбентов и т.п. В отличие от этого, в технологии керамики, огнеупоров, электроники, биоматериалов, ряда композитов основным видом исходного материала является малоактивный корунд ($\alpha-Al_2O_3$). Данный выбор связан со значительным изменением объема (14–18 %) при переходе $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ [6]. Технический глинозем, полученный низкотемпературным обжигом, образует трудноспекаемые сферолиты.

Для химического осаждения гидроксидов используют растворы аммиака, щелочей, карбонатов аммония/натрия [7,8]. Гомогенное осаждение выполняют



с помощью соединений (карбамид, гексаметилентетрамин и т.п.), способных в определенных условиях гидролизироваться, медленно выделяя в объем раствора вещества, приводящие к образованию осадков [9].

В данной работе рассмотрена последовательность переходов гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного осаждением аммиаком из раствора нитрата.

Экспериментальная часть.

В работе были использованы химические реактивы: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации "ч.д.а."; аммиак, 25 % водный раствор "х.ч.". Раствор аммиака (6М) добавляли при постоянном перемешивании к раствору нитрата алюминия (0,25М) до pH 9,1–9,3. Осадок фильтровали, промывали и сушили при 100–105 °С до порошка, который перед анализами растирали в ступке.

Термограммы продукта осаждения получили с помощью прибора STA 449 F3 JUPITER (NETZSCH) (продувка воздухом 50 мл/мин; температурная программа до 1200 °С). Рентгенофазный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-6 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение: $\lambda=0,154051$ нм; 40 кВ, 100 мА).

Результаты и их обсуждение.

Было установлено, что продукт осаждения представлял собой тригидрат $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде байерита (JCPDS No 21-1307). Процесс его разложения являлся сложным, протекавшим в несколько стадий (рис. 1).

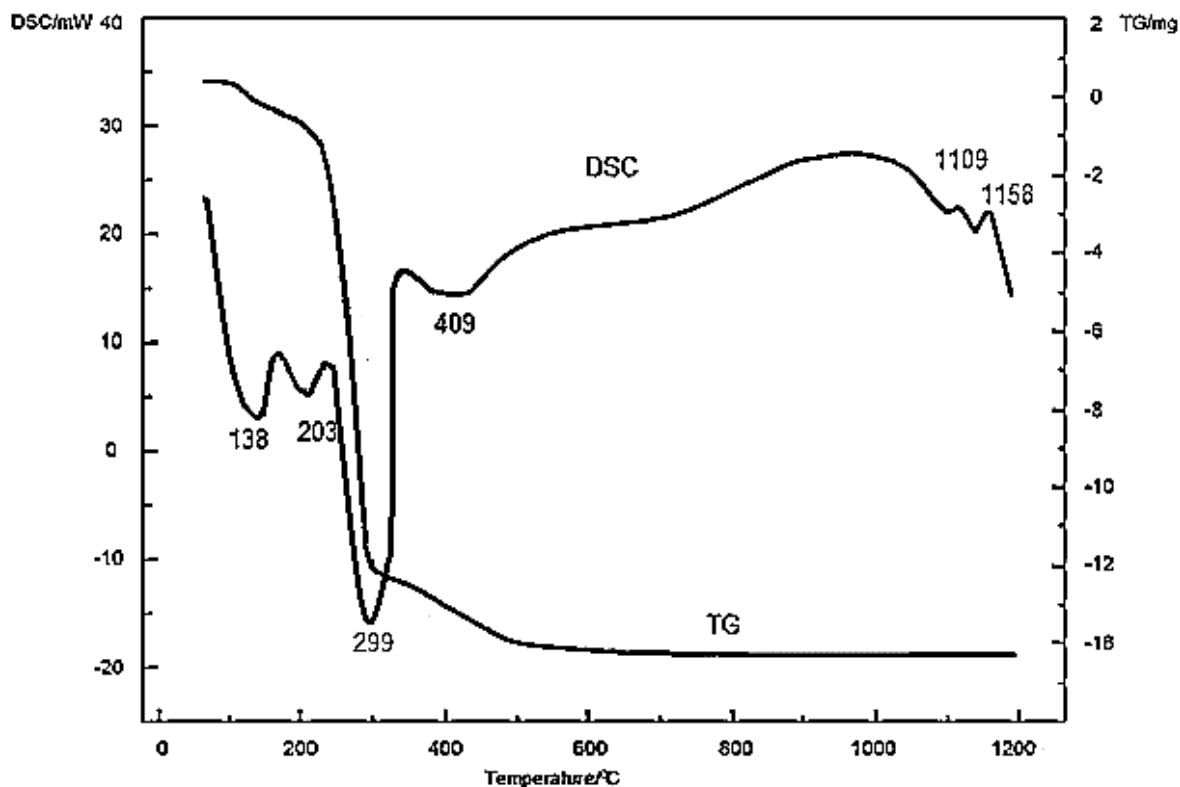


Рис. 1 Кривые ТГ и ДСК для высушенного осажденного продукта

Авторская разработка

Эндотермы при 138 и 203 °С на ДСК-кривой могли относиться к удалению физической и межслоевой воды, присутствовавшей в небольшом количестве. При ~300 °С наблюдались резкая потеря массы (~23,5 %) и интенсивный эндотермический пик. Они соответствовали частичной дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$



до моногидрата в виде бёмита $\gamma\text{-AlOOH}$. Затем следовало постепенное дальнейшее удаление воды с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (потеря массы 14,8 %). Все последующие изменения происходили без снижения массы, поэтому плавное тепловыделение в области 500–1000 °С и экзотермические пики при 1109 и 1158 °С были отнесены к полиморфным превращениям оксида алюминия вплоть до $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (через δ - и θ -фазы). Оценочные значения молярного содержания воды были рассчитаны равными 0,89 (300 °С), 0,19 (450 °С) и 0,07 (600 °С). Экзотерм, появившийся в самом конце ДСК-кривой (1158 °С), соответствовал превращению в устойчивую α -форму оксида.

Полученный байерит был подвергнут термообработке при различных температурах. Дифрактограммы показали, что до 250 °С продукт находился в рентгеноаморфном виде. При 300 °С появились отчетливые рефлексии (рис. 2).

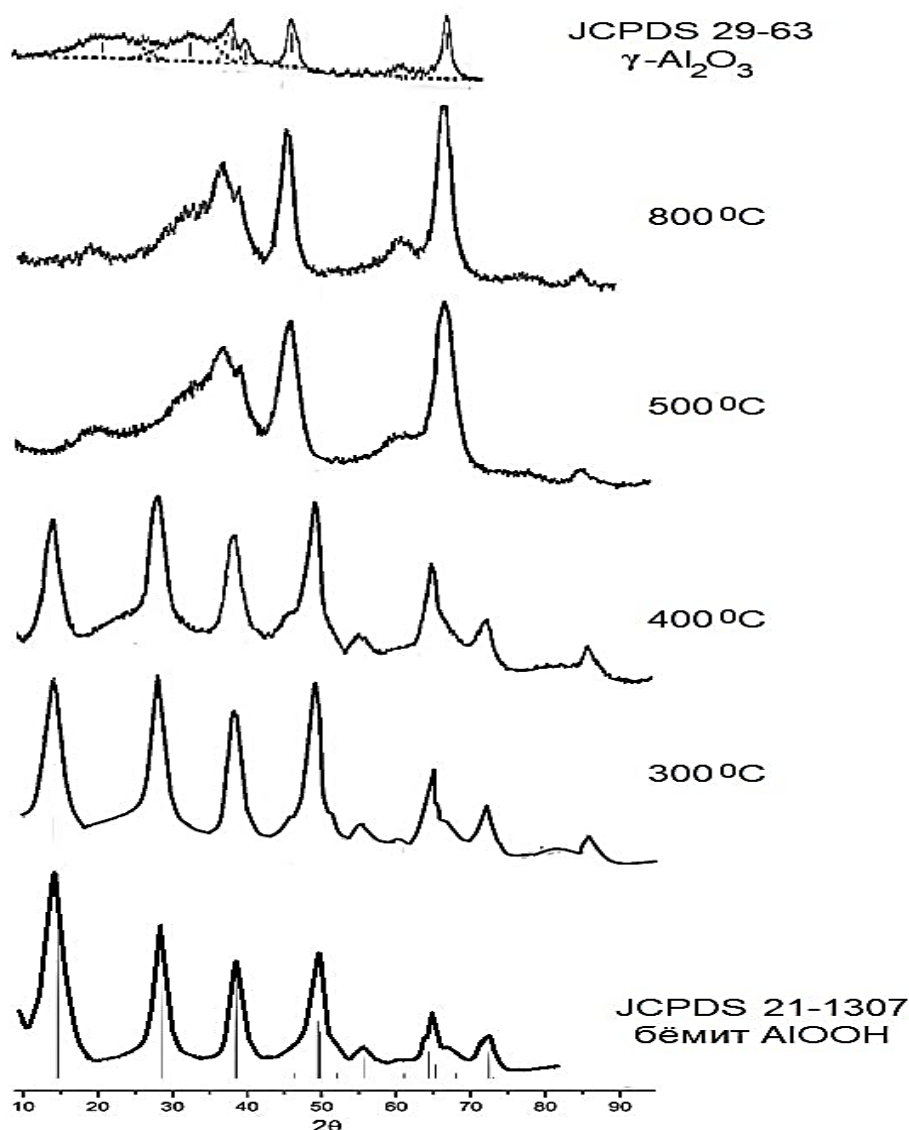


Рис.2 Дифрактограммы осажденного продукта

Авторская разработка

В соответствии с картой JCPDS No. 21-1307 для $\gamma\text{-AlOOH}$ пики (2θ) 14,48, 28,11, 38,25, 45,65, 48,81, 51,44, 55,09, 60,45, 63,88, 64,78, 67,53, 71,73 относятся



к hkl-позициям (020), (120), (031), (131), (051), (220), (151), (080), (231), (002), (171), (251), соответственно. Таким образом, бёмит являлся практически однофазным в интервале 300–400 °С. При 400 °С интенсивности рефлексов бёмита снижались, а их ширина увеличивалась, что могло указывать на начало разложения AlOOH до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое подтверждалось данными карты JCPDS No. 29-0063 для этой фазы: пики 37,60, 39,49, 45,79, 60,89, 66,76 относятся к плоскостям (311), (222), (400), (511), (440), соответственно. Кристаллическая структура этой модификации сохранялась до 800 °С. По данным рисунка 2 бёмит полностью превращался в γ -форму. Никаких промежуточных соединений в изученном температурном интервале не было обнаружено.

Заключение и выводы.

Методом осаждения аммиаком из раствора нитрата алюминия, получен гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде байерита. Показано что в процессе его нагревания до 250 °С продукт находился в рентгеноаморфном виде, а затем он превращался в бёмит $\gamma\text{-AlOOH}$ (300–400 °С), а затем в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500–800 °С).

Литература:

1. Lassoued, A. Control of the shape and size of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method / Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. // Results in Physics. – 2017. – Vol. 7. – P. 3007–3015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066>

2. Wu Zh., Study on the morphology of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ precursor prepared by precipitation method / Wu Zh., Y. Shen, Y. Dong, J. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 467. – No 1–2. – P. 600–604. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.092>

3. Apesteguy, J. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions / J. Apesteguy, G.V. Kurlyandskaya, J.P. Celis, A.P. Safronov, N.N. Schegoleva // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 161. – P. 243–249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.044>

4. Singh, A.K. High Alumina Castables: Effect of Alumina Sols and Distribution Coefficients / A.K. Singh, R. Sarkar // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2015. – Vol. 74. – No 4. – P. 225–231. <http://dx.doi.org/10.1080/0371750X.2015.1098566>

5. Carstens, S. Towards macroporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – routes, possibilities and limitations / S. Carstens, R. Meyer, D. Enke // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 1787. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13071787>

6. Косенко, Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия / Н.Ф. Косенко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 3–16.

7. Behera, P. Studies on the low-temperature synthesis of fine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder by precipitation route / P. Behera, S. Bhattacharyya // Glass Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – No 4. – P. 312–320. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659620040033>

8. Wang, S. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation / S. Wang, X.-g. Shen, Li Z. // Chemical International. –



2010. – Vol. 36. – No 2. – P. 761–766.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.001>

9. Šubrt, J. Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea / J. Šubrt, V. Štengl, S. Bakardjieva, L. Szatmary // Powder Technology. – 2006. – Vol. 169. – No 1. – P. 33–40.

Abstract. Alumina polymorphs are mainly prepared by thermal decomposition of precursors, which are generally produced by precipitation of aluminum hydroxides/oxyhydroxides. Gibbsite and bayerite are the most important aluminum trihydroxides $Al(OH)_3$. γ -Alumina is one kind of extremely important nano sized materials. It is used as a catalyst, can promote the sintering behavior of alumina, etc. The ammonium hydroxide solution was added to an aluminum nitrate solution under constant stirring to pH 9.1–9.3. The precipitate was filtered, washed, and dried at 100–105 °C to a powder. TG-DSC curves of a dried precipitated product and XRD patterns of a thermally treated product were analyzed. The thermal decomposition of bayerite $Al(OH)_3$ was studied. DTA curves showed two peaks: the first one is due to partial dehydroxylation of trihydrate and formation of boehmite, and the second one corresponded to transition of boehmite to γ - Al_2O_3 .

Key words: bayerite, boehmite, γ - Al_2O_3 , thermolyze, thermal analysis, diffractograms.

*Исследование проводилось при помощи ЦКП ФГБОУ ВО ИГХТУ
Работа выполнена при поддержке гранта на выполнение инициативных
научно-исследовательских проектов Ивановского государственного
химико-технологического университета (31-ISUCT-21)*

Статья отправлена: 05.06.2021 г.

© Филатова Н.В.