

На правах рукописи



СЕМЕНОВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДА
АЛЮМИНИЯ (БЕМИТА)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: Панасюк Георгий Павлович
доктор химических наук, профессор, главный
научный сотрудник ФГБУН ИОНХ РАН

Официальные оппоненты: Ягодовский Виктор Дмитриевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы
народов (РУДН)»

Ивакин Юрий Дмитриевич
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБОУ ВО Химический факультет
Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова (МГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится «06» июня 2019 года в 11:00 на заседании Диссертационного Совета Д 002.021.02 при ИОНХ РАН по адресу 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте <http://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан «29» апреля 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Соединения алюминия широко распространены в природе. Оксиды и гидроксиды алюминия исторически широко используются в промышленности, являясь основой различных областей техники. В современных работах уделяется большое внимание разработке новых методов получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия с заданными характеристиками, что позволяет расширять существующие и открывать новые области применения данных материалов. Так, наноразмерный порошок бемита ($AlOOH$) широко применяется в медицине: заживляющие повязки, антисептик, сорбент для поглощения вирусов и бактерий; в химической и нефтехимической промышленности: сорбент для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий, в качестве присадки к маслам, в производстве бетона, антипиренов и др. Наноразмерный порошок $\gamma-Al_2O_3$ широко применяется в производстве катализаторов, в качестве пластификатора, в качестве основного компонента для получения кристаллов YAG-лазеров, при выращивании искусственных драгоценных камней и др. Наноразмерный порошок $\alpha - Al_2O_3$ применяется для создания высокоплотной нанокерамики с низкой температурой спекания, прозрачной керамики, при создании подложек микросхем и др.

Развитие современной науки и техники в направлении исследования свойств наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия позволяет открывать новые области применения данных материалов. Так, устойчивые суспензии наноразмерных порошков оксидов алюминия в различных жидкостях, называемые нанофлюидами, проявляют некоторые отличия в свойствах по сравнению с табличными значениями чистых жидкостей (например, теплопроводности, вязкости). В настоящее время рост интереса к исследованию теплоты испарения воды обусловлен экономической составляющей производств. Электронные приборы генерируют огромное количество тепла в окружающую среду, которое приводит к снижению производительности и срока службы оборудования, поэтому эффективное охлаждение тепловых потоков является актуальной задачей современности. Обычные теплоносители, такие как вода, масла, гликоли и фторуглероды за счет своей низкой теплопроводности обладают ограниченной теплопередачей. Тогда как для нанофлюидов с различными наночастицами, в том числе и с наночастицами оксидов и гидроксидов алюминия, характерно изменение тепловых свойств и может наблюдаться уменьшение температуры и теплоты испарения воды. Однако в настоящее время данный параметр для нанофлюидов подбирается экспериментально вследствие отсутствия единой физико-химической модели, позволяющей описать механизм снижения значения теплоты испарения воды из нанофлюидов.

Изменение значения термодинамических функций, таких как уменьшение значения теплоты испарения воды и уменьшение значения теплового эффекта фазовых превращений, характерно не только для нанофлюидов, но и для твердых веществ в наноразмерном состоянии. В частности, это явление

проявляется при фазовых превращениях при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита). Физико-химические основы процессов, определяющих получение наноразмерных материалов, представляют важнейшую научную проблему, решению которой в настоящее время посвящено большое число работ. Несмотря на большие успехи в данной области, к настоящему времени проблема не может считаться решенной и диссертационная работа предлагает новый подход к ее решению.

В связи с этим, **целью работы** является разработка физико-химических основ процессов получения наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) при гидротермальной и термической обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование взаимных превращений наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной и термической обработке и разработка на их основе оптимальных параметров процесса, позволяющего получать наноразмерные порошки оксидов и оксигидроксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH (бемит)) с размером частиц в диапазоне 10-40 нм.

2. Исследование термодинамики фазовых превращений при переходе наноразмерного порошка AlOOH (бемита) в наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на разных этапах гидротермальной обработки исходного прекурсора методом ДСК. Выявление роли воды с низкой теплотой испарения в процессе гидротермальной обработки. Определение энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 450-600°C.

3. Исследование кинетики превращения синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной обработке при температурах 150°C, 170°C и 200°C. Определение энергии активации процесса.

4. Исследование механизма превращений наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке.

5. Физико – химическое исследование синтезированных наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH (бемит). Определение областей применения полученных материалов.

6. Разработка нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и определение его структурных и технологических свойств.

Научная новизна результатов диссертационной работы:

1. Предложен механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) и выявляющий роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при температуре гидротермальной обработки 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени.

3. Определено значение энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ДСК в диапазоне температур 450-600°C. Показано, что понижение значения теплового эффекта превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от табличного составляет 7 кДж/моль AlOOH , что объясняется несовершенством структуры и размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).

4. Определено значение энтальпии испарения воды методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, которое в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 8 кДж/моль H_2O , 16 кДж/моль H_2O , 22 кДж/моль H_2O , что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. Исследована кинетика превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C, 170°C и 200°C и определена энергия активации процесса, составляющая 84 кДж/моль.

6. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, заключающиеся в смешении кипящего насыщенного раствора глюкозы с оксихлоридом алюминия и последующим прогревом продукта при температурах 350°C и 800°C до формирования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7. Обоснована возможность использования автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью 3,45 г/см³ для синтеза лейкосапфира.

Практическая значимость работы:

1. Разработан механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) и выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что имеет важное практическое значение при создании новых алюмооксидных материалов.

2. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который может быть использован для создания теплоизолирующих строительных панелей, новых огнеупорных материалов, тепло и огнезащитной одежды, для теплоизоляции трубопроводов, в качестве прекурсора для получения наноразмерных порошков AlOOH (бемита) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Получен патент РФ 2625388 «Способ получения наполнителей для строительных материалов».

3. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка AlOOH (бемита), который может быть использован в решении важнейших современных задач: водоочистка (создание фильтров для очистки питьевой и технической воды, удаление

тяжелых металлов из бытовых и промышленных стоков); медицина (удаление, выделение и концентрация вирусов, создание заживляющих повязок); химическая промышленность (в производстве бетона, антипиренов, лакокрасочных и декоративных материалов, как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах, в качестве катализаторов и носителей) и др.

4. Обоснована возможность использования автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$ для синтеза лейкосапфира. Получен патент РФ 2622133 «Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира».

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) и роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Результаты исследования процесса превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при гидротермальной обработке в среде с различным значением рН среды.

3. Результаты исследования процесса превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при температуре гидротермальной обработки 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени. Определение значения энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке в диапазоне температур $450\text{-}600^\circ\text{C}$ и значения энтальпии испарения воды в диапазоне температур $60\text{-}120^\circ\text{C}$ из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ методом ДСК.

4. Результаты исследования кинетики превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C , 170°C и 200°C . Определение энергии активации процесса.

5. Разработка физико-химических основ нового метода получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH) с заданными свойствами: размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость.

6. Рассмотрение областей применения синтезированных наноразмерных порошков оксидов алюминия и бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH).

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на следующих российских конференциях: XVI International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering–2016» with elements of school of young scientists (Москва, 10-15 октября 2016 г.); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 27 июня-3 июля 2016 г.); 3rd

international symposium «NANOMATERIALS AND THE ENVIRONMENT» (Moscow, 8-10 June 2016); VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 10–13 апреля 2018 г.); XVI Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (Черноголовка, 10-12 октября 2018); V Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель 12–14 ноября 2018 г.); КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018 (Суздаль 1 – 6 июля 2018 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 9 научных статей в российских рецензируемых журналах, рекомендованных к публикации согласно перечню ВАК, из них 6 индексируемы в международной научной базе web of science; получено 2 патента РФ, и опубликовано 10 тезисов докладов на международных российских конференциях.

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении эксперимента, подготовке, изучении характеристик и свойств образцов, обработке полученных результатов, их интерпретации, написании статей и диссертации.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 194 страницах машинописного текста и включает 24 таблицы, 112 рисунков и 157 наименований цитируемой литературы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка использованных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи, показана научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней представлены особенности строения, нахождение в природе и фазовые переходы при термической и гидротермальной обработке гидроксидов и оксидов алюминия, рассмотрены методы получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и гидроксида алюминия (бемита). В настоящее время, для большинства методов получения наночастиц оксидов алюминия и бемита не разработаны физико-химические основы и механизмы процессов получения наночастиц, что затрудняет управление процессом и приводит к присутствию в конечном продукте смеси различных фаз различной морфологии и размеров частиц. Особое внимание уделено результатам исследований энтальпии испарения воды из микросуспензий (нанофлюидов) наноразмерных порошков, а также результатам исследований термодинамики и кинетики превращений оксидов и гидроксидов алюминия. Изменение энтальпии испарения воды хорошо изучено и характерно, как для нанофлюидов, так и для твердых веществ в

наноразмерном состоянии. Однако в литературе не представлен механизм, позволяющий описать и предсказать явление изменения энтальпии испарения воды для различных систем. Разработка механизма изменения энтальпии испарения воды в процессе синтеза позволит создать новые материалы на основе гидроксидов и оксидов алюминия в наноразмерном состоянии. Согласно литературным данным, для оксидов и гидроксидов алюминия характерно наличие на кривых ДТА и ТГ хорошо выраженного эндотермического эффекта испарения поверхностной воды. Роль поверхностной воды в процессе превращений оксиды↔гидроксиды алюминия является не выясненной, что определяет актуальность проводимых исследований по термодинамике и кинетике. В литературном обзоре рассмотрена одна из областей применения наноразмерных порошков оксидов алюминия в качестве исходного сырья для синтеза лейкосапфира и приведены методы получения мелкокристаллического оксида алюминия (корунда) и оксидов алюминия высокой степени чистоты, а также методы получения компактов.

Вторая глава включает детальное описание разработанных методов синтеза наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH (бемита), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Синтез наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (патент РФ 2625388) (рис.1)

К кипящему насыщенному раствору сахарозы при постоянном перемешивании добавляли порционно оксихлорид алюминия до его полного растворения и образования насыщенного смешанного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы. В ходе реакции реакционная смесь изменяла цвет от бледно-желтого до буро-коричневого со вспениванием и увеличением в объеме. Полученное буро-коричневое вязкое вещество помещали в сушильный шкаф СНОЛ и прогревали при температуре 350°C в течении 8 часов. При этом происходило вспучивание с образованием дисперсной переходной формы с высоким содержанием продуктов деструкции сахарозы. Для их удаления и получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходную форму прогревали на воздухе при 800°C в течении 4 часов.

Синтез наноразмерного порошка AlOOH (бемита)

Гидротермальная обработка синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см^3 в кислой среде. Исходный материал помещали в герметизированный тефлоновый вкладыш, который располагался в автоклаве. Во вкладыш заливали 1,5 масс. % раствор HCl . Для создания противодавления в автоклав заливали расчетное количество воды. Герметизированные автоклавы помещали в разогретую электрическую печь СНОЛ – М2У42 и выдерживали при постоянной температуре 200°C ; 170°C и 150°C в течение разного промежутка времени. Время обработки отсчитывали от достижения автоклавом заданной температуры. После выдержки в течение необходимого промежутка времени автоклавы извлекали и охлаждали холодной водой. Затем автоклавы разгерметизировали, образцы извлекали из контейнеров, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C .

Синтез наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Термическая обработка синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита, полученного в ходе гидротермальной обработки нанопорошка

γ - Al_2O_3 , проводилась на воздухе при температурах до 1200°C в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/9 ИЗ и в вакууме в электропечи СШВЭ-1.2,5/25 при температурах до 1700°C . Термообработка проводилась в алундовых тиглях, перед вакуумным отжигом все образцы предварительно прогревались на воздухе при температуре 800°C для удаления структурной и поверхностной воды.

Исследования синтезированных наноразмерных порошков были проведены методами РФА, ИК-спектроскопии, ДСК, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией, низкотемпературной адсорбцией азота. Элементный состав определяли атомно-эмиссионным методом. Насыпная плотность измерялась весовым методом. Теплопроводность измерялась зондовым методом.

Третья глава посвящена обсуждению результатов и состоит из 7 разделов.

В первом разделе представлены физико-химические основы образования наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 по разработанному методу.

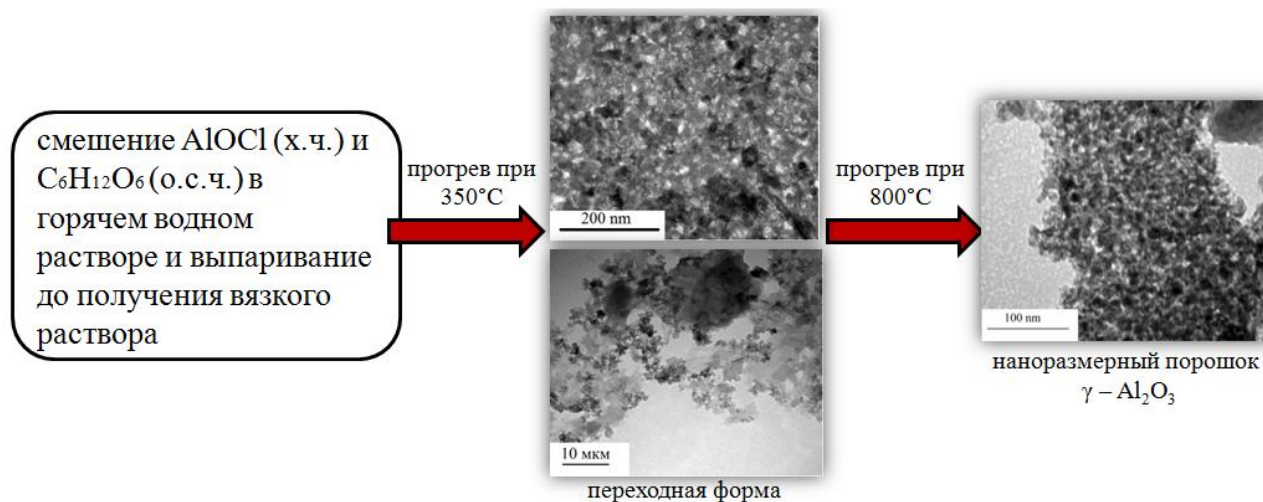


Рисунок 1 – Схема разработанного метода синтеза наноразмерного порошка γ - Al_2O_3

При прогреве в муфельной печи на воздухе при температуре 350°C в течение 6 часов коричневой массы вязкой консистенции, полученной из оксихлорида алюминия в кипящем водном растворе глюкозы, формируется переходная форма в виде частиц оксида алюминия, покрытых продуктами деструкции глюкозы. Переходная форма представляет собой крупные блоки с размером порядка $15 - 20$ мкм, которые состоят из мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм (рис. 1). Характеристика переходной формы представлена в табл. 1.

На кривых ДТА и ТГ переходной формы отмечаются два тепловых эффекта: эндотермический при 100°C , соответствующий удалению поверхностной воды и экзотермический при 488°C , соответствующий сгоранию органических соединений, входящих в состав переходной формы. При удалении поверхностной воды потеря массы составляет $12,2$ масс. %. Потеря массы, соответствующая экзотермическому эффекту при 488°C составляет 61 масс. %.

Таблица 1 – Характеристика переходной формы и наноразмерного порошка γ -Al₂O₃. Точность измерения определяется погрешностью используемого оборудования.

	переходная форма	наноразмерный порошок γ -Al ₂ O ₃
Диапазон размера частиц	10-40 нм	10-40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.04 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)
Удельная поверхность	менее 1 м ² /г	200 м ² /г
Удельный объем пор	-	0.089 см ³ /г
Насыпная плотность	0.03 г/см ³	0.02 г/см ³
Размер пор	-	1.87 нм

В ИК – спектре переходной формы присутствуют полосы: 845 см⁻¹ и 625 см⁻¹, соответствующие колебаниям С – Н связей органической составляющей переходной формы. Интенсивная полоса 1635 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям молекул воды δ (H₂O), полоса 3420 см⁻¹ – валентным колебаниям молекул воды.

На дифрактограмме переходной формы фиксируется гало, что указывает на рентгеноаморфность образца (Рис. 2-1).

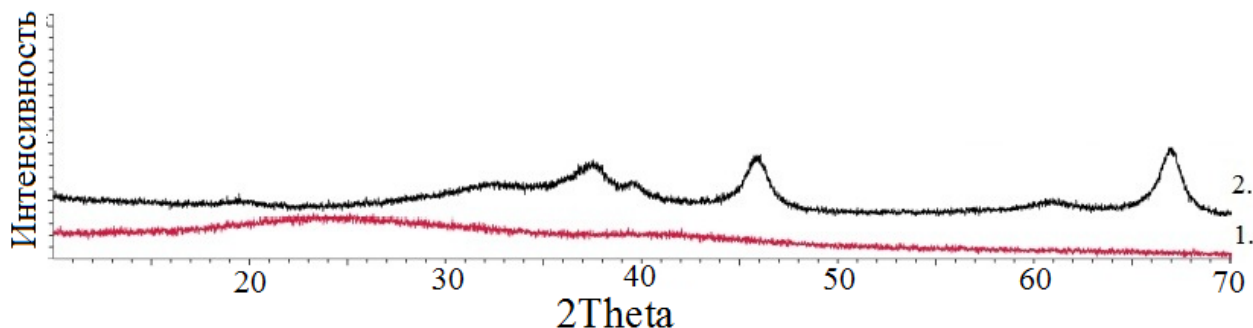


Рисунок 2 – Дифрактограммы переходной формы (1) и наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ (2), полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

На кривых ДТА и ТГ наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ отсутствуют какие либо эффекты при температуре прогрева до 1000°C, при этом потеря массы составляет 5,5 масс. %, что соответствует удалению органических составляющих.

В ИК-спектре наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ фиксируется полоса при 917 см⁻¹, соответствующая колебаниям группы Al-O, а также интенсивная полоса валентных колебаний молекул воды в диапазоне 3100-3700 см⁻¹.

Согласно результатам СЭМ и ПЭМ синтезированный наноразмерный порошок γ -Al₂O₃ сохраняет морфологию переходной формы и представляет собой агломераты с размером 15 – 20 мкм, которые состоят из мелких частиц с

размером от 10 до 40 нм (рис. 3.). Характеристика наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 представлена в табл. 1.

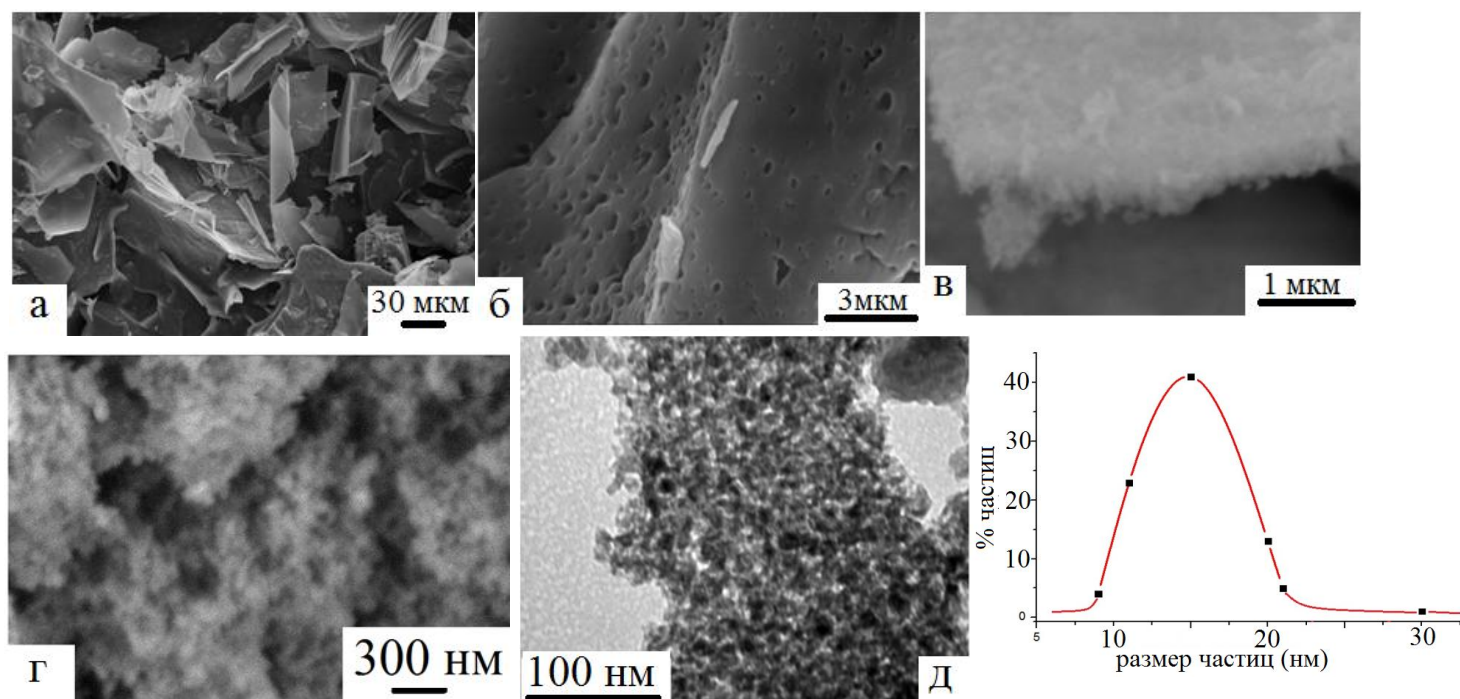


Рисунок 3 – СЭМ (а, б, в, г) и ПЭМ (д) – микрофотографии и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 , полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

Использование синтезированного наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 дает возможность определить механизм, описать фазовые превращения и выявить роль воды с низким значением теплоты испарения при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита). При этом синтез наноразмерного порошка бемита (AlOOH) имеет не только научный интерес, но и прикладной характер.

Во втором разделе представлены результаты физико-химических исследований процесса образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 при 200°C , 170°C , 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl .

Гидротермальная обработка нанопорошка γ - Al_2O_3 проводилась в лабораторных автоклавах в тefлоновом вкладыше объемом 18 см^3 в 1,5 масс. % растворе HCl :

Условия синтеза:

200°C , давление насыщенного пара $P = 1,6 \text{ МПа}$ в течение 0,5 ч., 1 ч., 1,5 ч., 2 ч., 2,5 ч., 8 ч., 12 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч. и 24 ч.

Согласно результатам РФА (рис. 4.) превращение наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в наноразмерный порошок бемита при 200°C осуществляется за 2,5 часа. При этом первый рефлекс бемита с главным дифракционным максимумом, соответствующий межплоскостному расстоянию $d_{020}=6,13 \text{ \AA}$, появляется уже после 0,5 часа обработки. Высокая скорость перехода

обусловлена наноразмерностью и поверхностной активностью частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные ИК – спектроскопии подтверждают результаты РФА анализа.

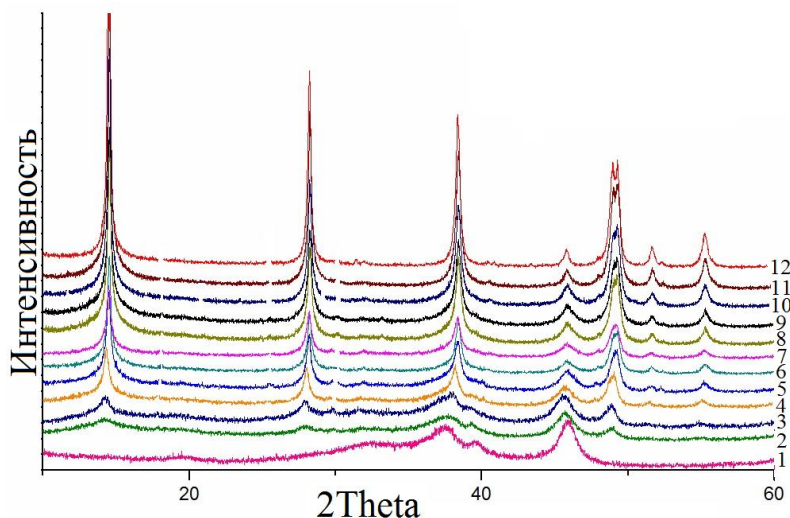


Рисунок 4 Дифрактограммы нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и образцов, полученных после его гидротермальной обработки при 200°C в 1,5% растворе HCl в течение 0,5 ч (2) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH/; 1 ч (3) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH/; 1,5 ч (4) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH/; 2 ч (5) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH/; **2,5 ч (6) /AlOOH/**; 8ч (7) /AlOOH/; 12 ч (8) /AlOOH/; 16 ч (9) /AlOOH/; 18 ч (10) /AlOOH/; 20 ч (11) /AlOOH/; 24 ч (12) /AlOOH/

СЭМ, ПЭМ и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C в течение 2,5 ч, представлены на рис. 5. Среднее значение размера частиц бемита, определенное по формуле Дебая-Шеррера, составило 37 ± 5 нм, что соответствует данным ПЭМ. Характеристика синтезированного при 200°C бемита представлена в табл. 2.

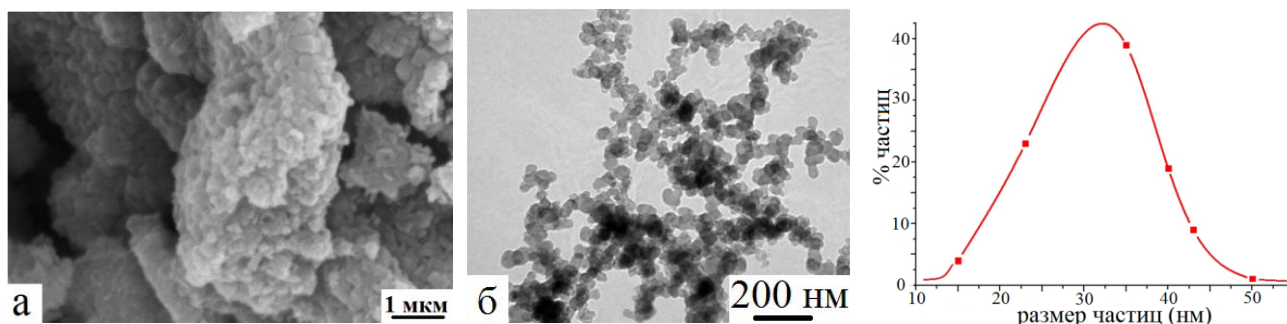


Рисунок 5 – СЭМ (а), ПЭМ (б) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 2,5 ч

Условия синтеза:

170°C, давление насыщенного пара $P = 0,8$ МПа в течение 1 ч., 2 ч., 3 ч., 4 ч., 6 ч., 8 ч., 9 ч., 10 ч., 12 ч., 14 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч. и 24 ч.

Превращение нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нанопорошок бемита при 170°C осуществляется за 12 часов, согласно результатам РФА (рис. 6.). Впервые фаза бемита появляется за 4 часа обработки. Данные ИК – спектроскопии подтверждают результаты РФА анализа.

СЭМ, ПЭМ и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C в течение 12 ч, представлены на рис. 7. Среднее значение размера частиц бемита, определенное

по формуле Дебая-Шеррера, составило 43 ± 5 нм, что соответствует данным ПЭМ. Характеристика синтезированного при 170°C бемита представлена в табл. 2.

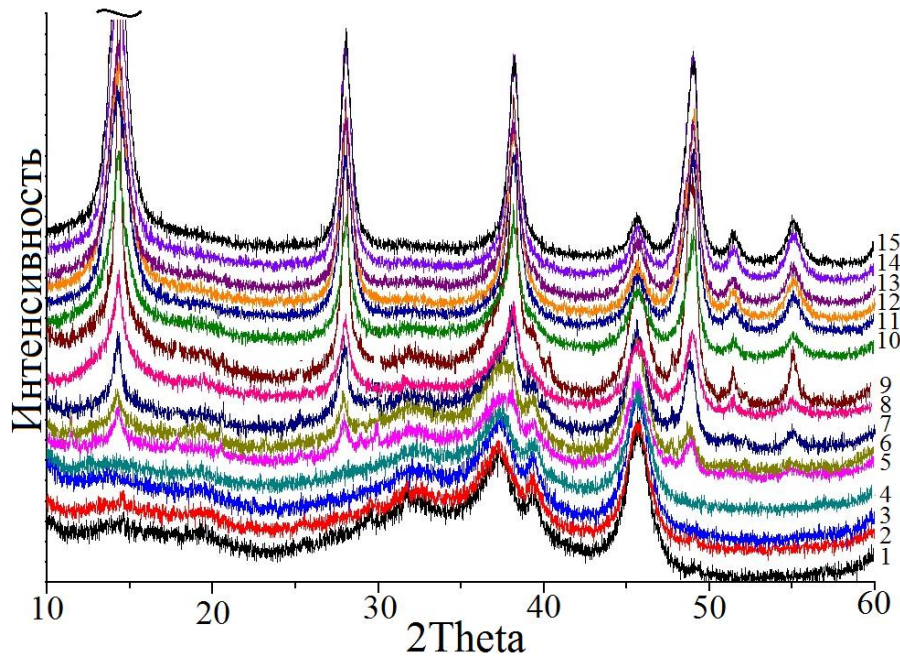


Рисунок 6 – Дифрактограммы нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и образцов, полученных при гидротермальной обработке при 170°C в 1,5% растворе HCl в течение 1 ч. (2) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /; 2 ч. (3) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /; 3 ч. (4) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /; 4 ч. (5) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH /; 6 ч. (6) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH /; 8 ч. (7) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH /; 9 ч. (8) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH /; 10 ч (9) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH /; **12 ч (10) / AlOOH /**; 14 ч (11) / AlOOH /; 16 ч (12) / AlOOH /; 18 ч (13) / AlOOH /; 20 ч (14) / AlOOH /; 24 ч (15) / AlOOH /

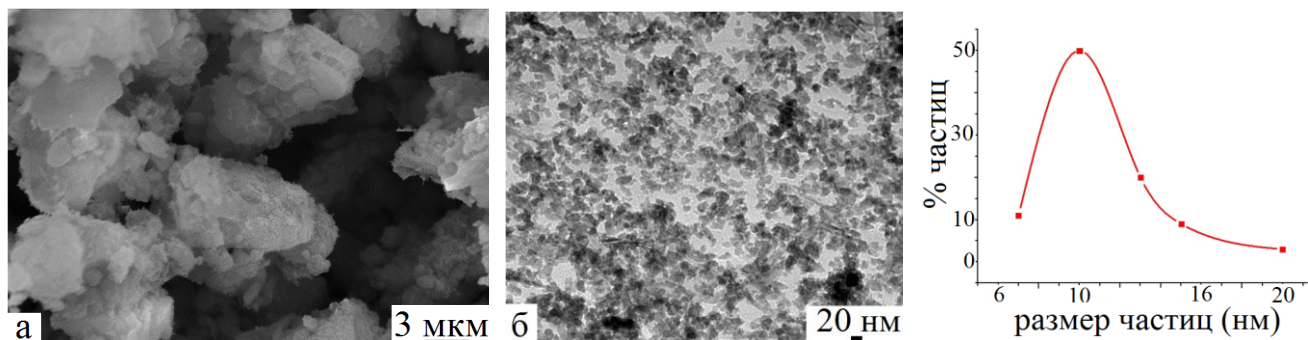


Рисунок 7 – СЭМ (а), ПЭМ (б) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,8 МПа в течение 12 ч

Условия синтеза:

150°C , давление насыщенного пара $P = 0,5$ МПа в течение 8 ч., 12 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч., 24 ч., 36 ч. и 96 ч.

Превращение нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нанопорошок бемита при 150°C осуществляется за 36 часов, согласно результатам РФА (рис. 8.). Впервые фаза бемита появляется за 8 часов обработки. Данные ИК – спектроскопии подтверждают результаты РФА анализа.

СЭМ, ПЭМ и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 36 ч, представлены на рис. 9. Среднее значение размера частиц бемита, определенное по формуле Дебая-Шеррера, составило 15 ± 5 нм, что соответствует данным

ПЭМ. Характеристика синтезированного при 150°C бемита представлена в табл. 2.

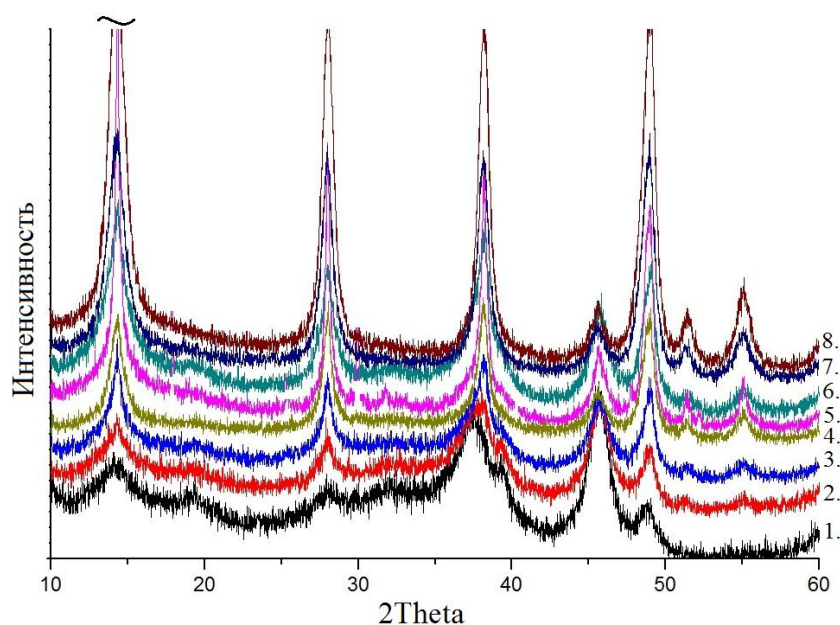


Рисунок 8 – Дифрактограммы образцов, полученных при гидротермальной обработке при 150°C в 1,5% растворе HCl в течение 8 ч. (1) / γ -Al₂O₃ и AlOOH/; 12 ч. (2) / γ -Al₂O₃ и AlOOH/; 16 ч. (3) / γ -Al₂O₃ и AlOOH/; 20 ч. (4) / γ -Al₂O₃ и AlOOH/; 24 ч. (5) / γ -Al₂O₃ и AlOOH/; 36 ч. (6) /AlOOH/; 60 ч. (7) /AlOOH/; 96 ч (8) /AlOOH/

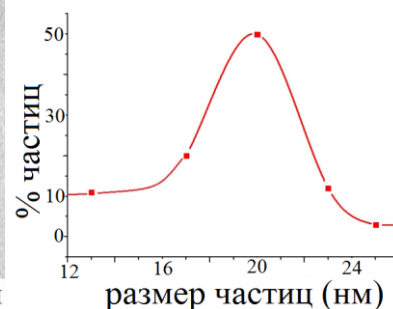
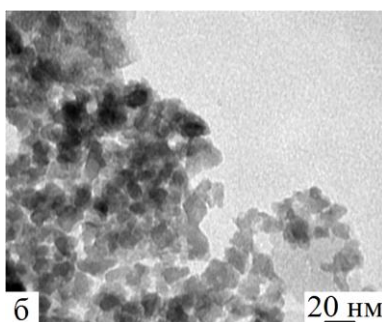
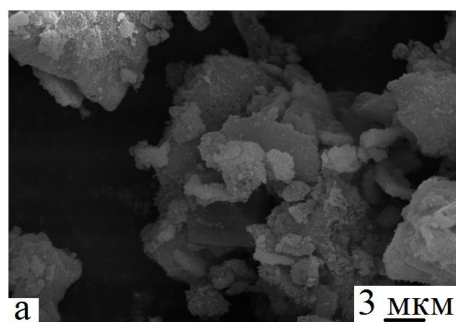


Рисунок 9 – СЭМ (а), ПЭМ (б) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,8 МПа в течение 12 ч

Результаты исследования удельной поверхности и морфологии частиц методом СЭМ и ПЭМ для образцов, полученных при более длительном времени гидротермальной обработки, указывают на незавершенность процесса формирования структуры частиц бемита. Как видно из рисунка 10, исследуемый порошок бемита, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч. представляет собой агломераты с размерами 10-15 мкм, которые состоят из частиц бемита игольчатой формы, достигающих в длину 2-3 мкм и в ширину не более 20 нм., что находит отражение в изменении удельной поверхности бемита при разном времени гидротермальной обработки (рис. 11.) Так, при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в течение 36 часов величина удельной поверхности бемита равна 66,34 м²/г, и совпадает с величиной удельной поверхности бемита, полученного при 200°C и 170°C обработки. Однако, дальнейшая обработка наноразмерного порошка бемита в тех же условиях приводит к морфологическим изменениям: формируются длинные игольчатые частицы (рис. 10.). Данное явление связано

с перераспределением кристаллитов внутри частиц бемита при гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl, которое в ряде работ носит название рекристаллизация или твердофазный массоперенос.

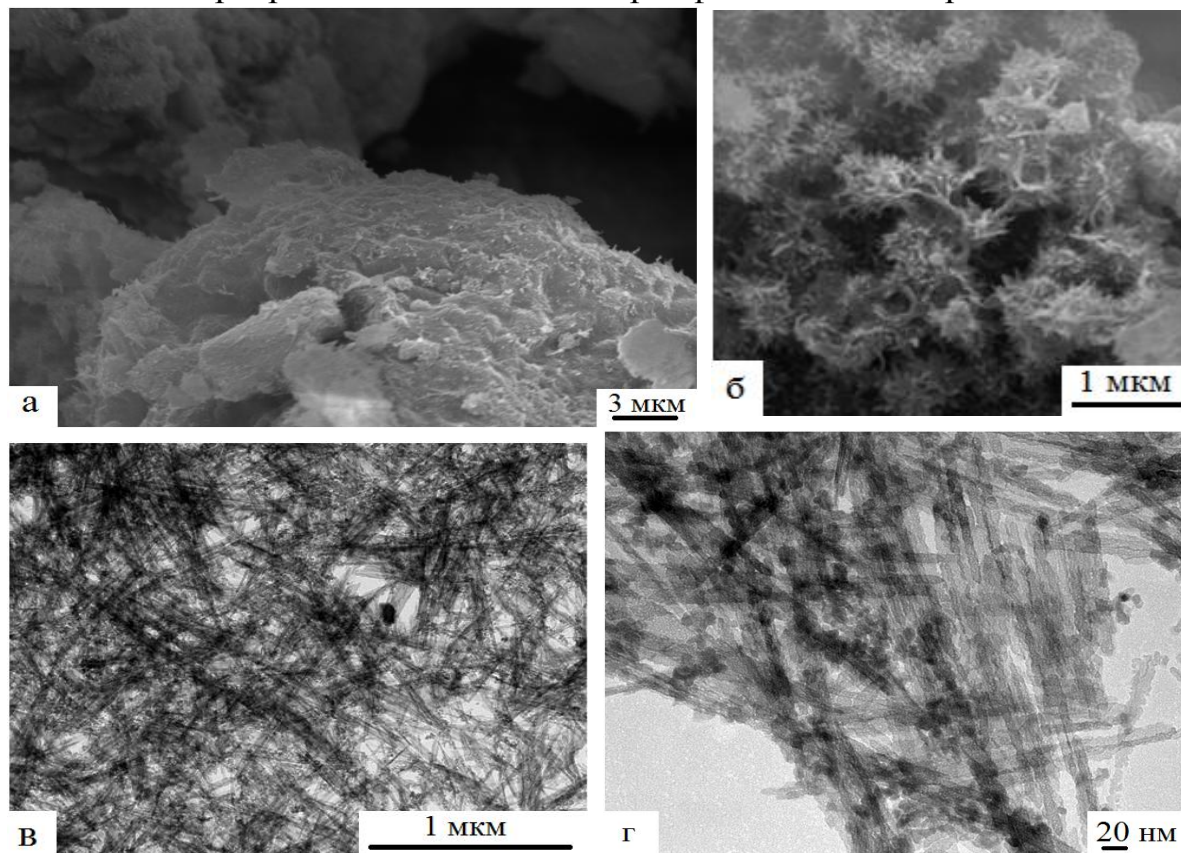


Рисунок 10 – СЭМ (а, б), ПЭМ (в, г) – изображения частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды 0,5 МПа в течение 96 ч

Синтезированный наноразмерный игольчатый бемит имеет высокую величину удельной поверхности - 138 м²/г (рис. 11.), благодаря которой данный материал является перспективным в качестве сорбента для поглощения вирусов и бактерий, сорбента для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий, как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах, в качестве катализаторов и носителей и др.

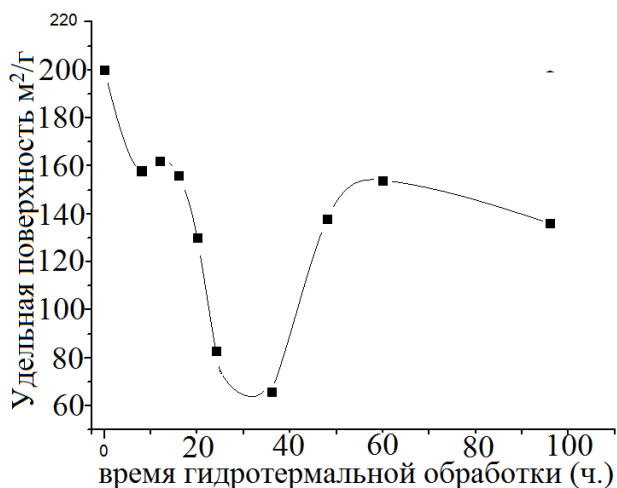


Рисунок 11 – Зависимость удельной поверхности от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды 0,5 МПа

Таблица 2 – Свойства наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре. Точность измерения определяется погрешностью используемого оборудования.

Характеристика	Температура обработки, °С		
	200	170	150
Диапазон размера частиц	10-40 нм	10-40 нм	10-40 нм
Теплопроводность	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)
Удельная поверхность	65,32 м ² /г	67,45 м ² /г	66,34 м ² /г
Размер пор	1,89 нм	1,89 нм	1,89 нм
Удельный объем пор	0,031 см ³ /г	0,033 см ³ /г	0,030 см ³ /г
Время превращения	2,5 ч.	12 ч.	36 .

Таким образом, образующийся при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 бемит, не зависимо от температуры обработки, обладает идентичными свойствами в пределах погрешности используемого измерительного оборудования.

В третьем разделе представлены результаты исследования кинетики образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при трех температурах – 150°C, 170°C и 200°C.

Весовая доля AlOOH (X_α) вычисляется по данным РФА с помощью метода Чанга, как отношение интегральных интенсивностей пика бемита (в диапазоне 25-29,5° с пиком при 28°) к сумме интегральных интенсивностей γ - Al_2O_3 (в диапазоне 43-47,5° с максимумом при 45,8°) и AlOOH по формуле:

$$X_\alpha = I_{\alpha} / (RIR_\alpha * I_{\alpha}^{\text{rel}} * [\sum_k (I_{jk} / (RIR_j * I_{jk}^{\text{rel}}))]^{-1}),$$

где для: γ - Al_2O_3 : $I_{\alpha}^{\text{rel}} = 1$; $RIR_\alpha = 0,64$ из PDF базы;

AlOOH : $I_{jk}^{\text{rel}} = 0,38$; $RIR_j = 2,49$ из PDF базы.

Все зависимости на участке роста степени превращения бемита удовлетворительно аппроксимируются кинетическим уравнением Авраами-Ерофеева, которое в наиболее общей форме имеет вид: $\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n)$ (1) где n – параметр, величина которого определяется механизмом протекания реакции; k – кинетический параметр, связанный с константой скорости (K) уравнением Саковича.

После двукратного логарифмирования уравнение (1) принимает вид: $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + n \ln K$ (2) и графическое изображение экспериментальных зависимостей α от t , представленных в координатах $\{\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t\}$, является набором прямых линий с угловым коэффициентом, равным n . Из линейности кинетических кривых в логарифмических координатах следует, что рассматриваемый процесс превращения удовлетворительно описывается данным кинетическим уравнением.

Температурная зависимость константы скорости реакции, представленная в координатах $\{\ln K; 1/T\}$, удовлетворяет уравнению Аррениуса: $K = A \exp[-E/RT]$ (3)

$$\operatorname{tg} b = B = -10.0726 = E_{\text{акт}}/R.$$

$$E_{\text{акт}} = 10,1 \times 8,31 = 84 \text{ кДж/моль}.$$

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в интервале 150-200°C позволяет оценить энергию активации $E_{\text{акт}}$ структурного превращения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита, значение которой для данной реакции составило 84 кДж/моль, что соотносится с литературными данными $E_{\text{акт}}$ структурного превращения микронных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$. Следовательно, размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не влияет на изменение энергетического барьера превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$.

В четвертом разделе представлены результаты исследования зависимости изменения энтальпии испарения воды, температуры и ΔH превращения $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение разного времени, что позволило представить механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) и выявить роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для смеси фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / образующийся AlOOH) на кривых ДТА и ТГ присутствует два эндотермических эффекта характерные для удаления поверхностносвязанной воды и для дегидратации бемита (AlOOH). Величины теплового эффекта испарения воды из двухфазной системы наноразмерных порошков ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /образующийся AlOOH) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (40,62 кДж/моль H_2O) и равны: 8 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=16$ ч.), что, по-видимому, определяется локализацией воды в структуре обрабатываемого материала и указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Стоит отметить, что по окончании процесса превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при нагревании на кривых ДТА и ТГ не фиксируются эндотермические эффекты испарения воды, что косвенно указывает на завершенность процесса трансформации структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в структуру AlOOH . Полученные результаты коррелируют с результатами, характерными для микронных частиц оксидов и гидроксидов алюминия.

В табл. 3 приведены значения теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на различных этапах гидротермальной обработки, которые изменяются, но остаются значительно ниже табличных значений (26,1 кДж/моль AlOOH).

Как видно из представленной таблицы, для смеси фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / образующийся AlOOH), с увеличением времени гидротермальной обработки

величина теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) увеличивается, а удельная поверхность уменьшается от $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (для нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до $137 \text{ м}^2/\text{г}$ (для нанопорошка бемита) (рис. 11.). Низкие значения тепловых эффектов дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) на начальных этапах гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о несовершенстве структуры бемита. С ростом времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита увеличивается, что связано с формированием более совершенной структуры бемита.

Таблица 3 – Величины теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени гидротермальной обработки

Время гидротермальной обработки наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C	Превращение $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (погрешность измерения $\pm 10\%$)			
	t, °C интервал пика	t, °C максимума пика	Потеря веса, %	ΔH кДж/моль AlOOH
4 ч.	362-501	415	3,1	3,8
8 ч.	359-523	450	4,3	6,2
12 ч.	347-543	468	5,7	9,4
16 ч.	331-552	475	5,9	10,6
24 ч.	350-546	472	9,2	11,7
48 ч.	332-581	508	9,4	14,5
96 ч.	321-602	517	12,9	19,4

В пятом разделе представлен предлагаемый механизм фазового превращения при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH).

Согласно разработанному механизму процесс трансформации системы исходный прекурсор – гидротермальный раствор, не зависимо от размера частиц, при гидротермальной обработке в различных средах можно подразделить на 4 этапа:

1. Влияние воды на взаимодействие гидротермального раствора с поверхностью частицы прекурсора.

Микронные частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидраргиллита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), так же как и наноразмерные частицы, являются поликристаллическими и состоят из мелких кристаллитов с размером 1-5 нм. При выполнении условия Гиббса-Смита, когда поверхностная энергия границы зерна больше поверхностного натяжения на границе твердое/жидкость, проникновение жидкой фазы гидротермального раствора между кристаллитами с образованием тонкой жидкой пленки термодинамически выгодно. Связь между кристаллитами в частицах прекурсора микронного размера более сильная, чем между кристаллитами в наноразмерных частицах, за счет большего процента связей Al-O-Al . В

наноразмерных частицах преобладает водородная связь, что приводит к более высокой реакционной способности наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, по данным РФА, наноразмерный порошок бемита был получен при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при температуре 80°C в течение 3 суток. Гидротермальная обработка микронного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях не позволяет получить бемит.

2. Диффузия воды в объем частицы прекурсора, взаимодействие воды с алюмоокислородным скелетом частиц и образование воды с низким значением теплоты испарения.

Образование тонкой жидкой пленки в объеме частицы прекурсора, не зависимо от размера частицы, происходит благодаря диффузии жидкой воды, что приводит к образованию в объеме частицы поверхностно-связанной (неассоциированной) воды с теплотой испарения значительно ниже теплоты испарения жидкой воды, что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки прекурсора.

3. Перемещение кристаллитов в объеме исходной частицы прекурсора и принятие ими термодинамически более устойчивой формы будущей частицы бемита.

Форма частицы бемита определяется значением pH гидротермального раствора.

4. Формирование структуры бемита.

Термогравиметрические исследования процесса образования наноразмерного порошка бемита (Раздел 4) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C на начальных этапах (4-96 ч.) обработки показали, что при наличии смеси фаз прекурсора и бемита величина теплового эффекта дегидратации наноразмерного и микронного бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ниже табличного значения. Низкая величина теплового эффекта дегидратации бемита до завершения процесса гидротермальной обработки, независимо от размера частиц, коррелируют с высокими значениями удельной поверхности (200 м²/г) и указывает на несовершенство структуры бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита увеличивается, а удельная площадь поверхности падает, что указывает на формирование более совершенной структуры бемита.

Таким образом, механизм превращения при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH) является твердофазным (топохимическим) и не зависит от размера частиц исходного прекурсора.

В шестом разделе представлены результаты исследования процесса образования наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем термической обработке на воздухе при температурах до 1150°C в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/9 нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита, синтезированного при гидротермальной обработке нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C.

Согласно результатам РФА выявлен разный механизм перехода нанопорошка γ - Al_2O_3 и бемита в нанопорошок α - Al_2O_3 . Нанопорошок γ - Al_2O_3 при температуре прогрева 900°C в течение 5 часов представляет собой γ - Al_2O_3 без присутствия посторонних фаз и полностью переходит в α - Al_2O_3 при температуре 1150°C (рис. 12-4,5). Наноразмерный порошок бемита переходит в α - Al_2O_3 через γ -, θ -, σ - фазы (рис. 12-1,2,3). Так, прогрев наноразмерного порошка бемита при 1000°C в течение 5 часов приводит к образованию смеси фаз θ -, σ - Al_2O_3 (рис. 12-2), которая сохраняется и при 1150°C с появлением рефлексов α - Al_2O_3 , полное превращение в α - Al_2O_3 происходит при 1200°C . Частицы бемита микронных размеров превращаются в α - Al_2O_3 через γ -, θ -, σ - фазы Al_2O_3 и полное превращение в α - Al_2O_3 завершается при 1300°C .

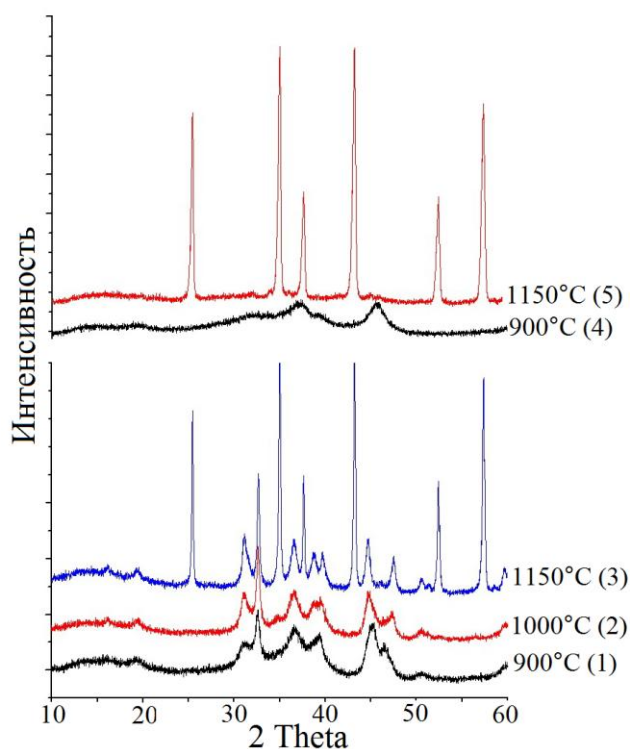


Рисунок 12 – Дифрактограммы наноразмерного порошка бемита при температурах прогрева 900°C (1) ($\tau=5$ ч.), 1000°C (2) ($\tau=8$ ч.), 1150°C (3) ($\tau=6$ ч.) и наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 , полученного по углеводной технологии при температурах прогрева 900°C (4) ($\tau=5$ ч) и 1150°C (5) ($\tau=6$ ч)

В седьмом разделе представлены результаты исследования по разработке способа получения керамического компакта для выращивания лейкосапфира (патент РФ 2622133).

ВЫВОДЫ:

1. Предложен механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (гидраргиллита). Показано, что в температурном интервале $150 - 200^\circ\text{C}$ не зависимо от размеров исходных частиц и реакционной среды образование бемита является твердофазным (топохимическим) процессом. Идентифицированы стадии процесса. Выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки исходного прекурсора, независимо от размера его частиц.
2. Исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в AlOOH (бемит) при гидротермальной обработке при

- 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени. Показано, что значения энтальпии испарения воды, определенные методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз γ -Al₂O₃/AlOOH значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды и равны 8 кДж/моль H₂O (γ -Al₂O₃, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H₂O (γ -Al₂O₃, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H₂O (γ -Al₂O₃, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=16$ ч.).
3. Определены значения тепловых эффектов дегидратации наноразмерного порошка бемита $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ при 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени с образованием γ -Al₂O₃. Показано, что на начальных этапах (4-96 ч.) обработки γ -Al₂O₃, при наличии смеси фаз γ -Al₂O₃/AlOOH, значения теплового эффекта дегидратации наноразмерного бемита с образованием γ -Al₂O₃ ниже табличного значения и составляют 3,8 кДж/моль AlOOH (4 ч. обработки); 6,2 кДж/моль AlOOH (8 ч. обработки); 9,4 кДж/моль AlOOH (12 ч. обработки); 10,6 кДж/моль AlOOH (16 ч. обработки); 11,7 кДж/моль AlOOH (24 ч. обработки); 14,5 кДж/моль AlOOH (48 ч. обработки); 19,4 кДж/моль AlOOH (96 ч. обработки).
 4. Показано, что понижение значения теплового эффекта превращения наноразмерных порошков AlOOH $\rightarrow \gamma$ -Al₂O₃ (19,4 кДж/моль AlOOH) в отличие от микронных порошков (26 кДж/моль AlOOH) составляет 7 кДж/моль AlOOH, что объясняется несовершенством структуры и размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).
 5. Исследована кинетика превращения синтезированного наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в бемит (AlOOH) при гидротермальной обработке γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при температурах 150°C, 170°C и 200°C. Определена энергия активации $E_{\text{акт}}$ превращения, которая составила 84 кДж/моль, что совпадает с литературными данными $E_{\text{акт}}$ структурного превращения микронных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$.
 6. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка γ -Al₂O₃, с размером частиц в диапазоне 10-40 нм, с низкой теплопроводностью (0.02-0.04 Вт/(м·К)), высокой поверхностью (200-250 м²/г), и средним размером пор 1.8 нм, заключающегося в прогреве кипящего насыщенного смешенного раствора глюкозы с оксихлоридом алюминия при температурах 350°C и 800°C до формирования наноразмерного порошка γ -Al₂O₃. (Патент РФ 2625388).
 7. Разработан метод получения особо чистых керамических компактов, заключающийся в гидротермальной обработке смеси гидраргиллита марки МДГА (Al(OH)₃) и наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ (до 1 масс. %) при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl с последующим прогревом полученного твердого блока до температуры 1700°C, позволяющий использовать их в качестве исходного сырья на разных этапах

производства лейкосапфира методом Киропулоса. Содержание основного вещества в керамических компактах на уровне 99,997 масс. %. (Патент РФ 2622133)

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Панасюк, Г.П. Термодинамические свойства и роль воды в дисперсных оксидах в процессе превращения прекурсор-бемит на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах / Г.П. Панасюк, И.В. Козерожец, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, И.В. Лучков // Журнал физической химии - 2015. - Т. 89. - № 4. - С. 605-610.
2. Панасюк, Г.П. Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира / Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец, С.А. Першиков, С.Ю. Харатян // Химическая технология - 2017. - №9. - С. 393-400.
3. Панасюк, Г.П. Получение порошков мелкокристаллического корунда с заданными свойствами. Управление размером и формой кристаллов при автоклавном получении мелкокристаллического корунда / Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец, С.А. Першиков // Химическая технология - 2017. - Т. 18. - №12. - С. 534 – 539.
4. Panasyuk, G.P. A new method for producing nanosized γ -Al₂O₃ powder / G.P. Panasyuk, I.V. Kozerozhets, **E.A. Semenov**, L.A. Azarova, V.N. Belan, M.N. Danchevskaya // Russian journal of inorganic chemistry - 2018. - V. 63. - № 10. - P.1303-1308 DOI: 10.1134/S0036023618100157
5. Panasyuk, G.P. A new method of synthesis of nanosized metal oxide powders / G.P. Panasyuk, **E.A. Semenov**, I.V. Kozerozhets, Kh.E. Yorov, L.A. Azarova, A.I. Khol'kin // Doklady chemistry - 2018. - V. 482. - №1. - P.201-203. DOI: 10.1134/S0012500818090033
6. Panasyuk, G. P. A new method of synthesis of nanosized boehmite (AlOOH) powders with a low impurity content / G.P. Panasyuk, **E.A. Semenov**, I.V. Kozerozhets, L.A. Azarova, V.N. Belan, M.N. Danchevskaya, G.E. Nikifirova, I.L. Voroshilov, S.A. Pershikov // Doklady Chemistry - 2018. - V. 483. - P. 272–274.
7. Панасюк, Г.П. Получение наноразмерных порошков оксидов алюминия, магния и цинка / Г.П. Панасюк, **Е.А. Семенов**, И.В. Козерожец, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, М.Н. Данчевская // Химическая технология - 2018. - №10. - С. 441 – 447.
8. Панасюк, Г. П. Взаимная ориентация кристаллитов в процессе формирования корунда в сверхкритическом водном флюиде / Г.П. Панасюк, **Е.А. Семенов**, И.В. Козерожец, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан // Химическая технология - 2018. - № 14. - P. 656–658. DOI:10.31044/1684-5811-2018-19-14-656-658

9. Панасюк, Г. П. Модель процесса формирования частицы бемита из поликристаллического прекурсора в гидротермальных условиях / Г. П. Панасюк, **Е. А. Семенов**, И. В. Козерожец, Л. А. Азарова, А. Н. Аронов, И. Л. Ворошилов. //Химическая технология. - 2018. - № 14. - Р. 694–696. DOI: 10.31044/1684-5811-2018-19-14-694-696
10. Патент РФ 2625388. Способ получения наполнителей для строительных материалов. Панасюк Г.П., **Семенов Е.А.**, Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.
http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2625388&TypeFile=html
11. Патент РФ 2622133. Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира. Панасюк Г.П., **Семенов Е.А.**, Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.
http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2622133&TypeFile=html
12. Панасюк, Г.П. Синтез и исследование наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов металлов / Г.П. Панасюк, И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Л.А. Азарова // Сборник тезисов КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ, 1 – 6 июля 2018 г., г. Суздаль, Россия, с. 270.
13. Козерожец, И.В. Получение наноразмерных частиц бемита при разных температурах гидротермальной обработки / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Г.П. Панасюк // Сборник тезисов V Республиканской научно-технической конференции молодых ученых НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ Р.Беларусь, Гомель 12–14 ноября 2018 г., с. 19.
14. Козерожец, И.В. Синтез и исследование наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Г.П. Панасюк // Сборник тезисов V Республиканской научно-технической конференции молодых ученых НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ Р.Беларусь, Гомель 12–14 ноября 2018 г., с. 19.
15. Козерожец, И.В. Получение и переходы наноразмерных частиц оксидов и гидроксидов алюминия / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Г.П. Панасюк // Сборник тезисов XVI всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черноголовка, ИСМАН, 10 – 12 октября 2018 – с. 115 DOI: 10.24411/9999-004A-2018-10059
16. Козерожец, И.В. Получение наноразмерных частиц бемита при разных температурах гидротермальной обработки / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов** // Сборник тезисов VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 10–13 апреля 2018 года, г. Москва, ИОНХ РАН - с.50
17. Козерожец, И.В. Исследование удельной поверхности гидраргиллита и гамма-оксида алюминия / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, С.А. Першиков // Сборник

- тезисов всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» 27 июня – 3 июля 2016, Иваново, Плес - с.160
18. Irina Kozerozhets The synthesis of non-agglomerated nanopowders of γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 with low impurities level / Irina Kozerozhets, **Eugene Semenov**, Georgij Panasyuk, and Sergey Pershikov // Сборник материалов 3rd international symposium «nanomaterials and the environment» june 8-10. 2016. Moscow. - с.27.
 19. Kozerozhets, I.V. The preparation of ceramic precursor for the sapphire single crystals production / I.V. Kozerozhets, **E.A. Semenov**, G.P. Panasyuk, S.A. Pershikov, L.A. Azarova, V.N. Belan, I.L. Voroshilov // Сборник материалов XVII International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering–2016»with elements of school of young scientists Moscow, 10-15 October 2016. – p.172
 20. Kozerozhets, I.V. Preparation of non-agglomerated γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 nanopowders with low impurity content / I.V. Kozerozhets, **E.A. Semenov**, G.P. Panasyuk, S.A. Pershikov, L.A. Azarova, V.N. Belan, I.L. Voroshilov // Сборник материалов XVI International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering–2016»with elements of school of young scientists Moscow, 10-15 October 2016. – p.173
 21. Козерожец, И.В. Получение наноразмерных частиц бемита при разных температурах гидротермальной обработки / И.В. Козерожец, **Е.А. Семенов**, Г.П. Панасюк // Сборник материалов X Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» 24 - 26 октября 2018 г. Тамбов. - С.216