

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 661.862.22:66.092.1

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ГИДРОКАРБОНАТА АЛЮМИНИЯ  
И АММОНИЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. В. А. Матвеев<sup>1</sup>, \*, Д. В. Майоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, мкр. Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманской обл., 184209 Россия

\*e-mail: matveev@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 21.09.2018 г.

Тремя различными способами синтезированы гидрокарбонаты алюминия и аммония. Полученные образцы и продукты их термической обработки — оксиды алюминия — исследованы методами физико-химического анализа. Показано, что способ синтеза гидрокарбонатов алюминия и аммония оказывает существенное влияние на структуру, пористость и дисперсность получаемых  $\gamma$ - и  $\alpha$ -форм оксида алюминия.

**Ключевые слова:** гидрокарбонат алюминия и аммония, оксид алюминия, синтез, термическая обработка, морфология

**DOI:** 10.1134/S0044457X19040135

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в различных областях современной техники. Оксид алюминия в  $\gamma$ -форме применяют в производстве катализаторов и носителей катализаторов, используют как адсорбент в процессах глубокой осушки газов, для улавливания примесей из различных сред, для создания защитной атмосферы при длительном хранении пищевых продуктов, для консервации аппаратуры и приборов [1–6]. Мелкодисперсный оксид алюминия в  $\alpha$ -форме (корунд) широко используют в производстве различных видов алюмооксидной керамики (включая прозрачную, броне- и биокерамику), при изготовлении абразивных материалов, как наполнитель в огнеупорах и для футеровки литейных форм, при изготовлении запорных элементов трубопроводных кранов и др. [7–9]. Особо чистый оксид алюминия может быть использован для выращивания искусственных сапфиров, производства светодиодов и люминофоров [10, 11].

Чаще всего оксид алюминия получают прокаливанием гидроксида алюминия или его солей. В качестве гидроксида алюминия используют технический гидроксид или полученный гидролизом солей алюминия [12, 13]. В качестве солей алюминия используют предпочтительно нитрат или хлорид.

Дисперсность и другие свойства получаемого оксида алюминия зависят в том числе и от природы прекурсора, определяющей ход его термического разложения. С этой точки зрения, для получения оксида алюминия большой интерес представляет гидрокарбонат алюминия и аммония (ГКАА)  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ . Его отличительной особенностью является то, что термическое разложение ГКАА происходит в одну стадию, при этом одновременное удаление  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  идет в довольно узком температурном диапазоне (220–260°C) и сопровождается резкой потерей массы (62–63%). Вероятно, именно это и приводит к образованию мелкодисперсного оксида алюминия.

Существуют различные методы синтеза ГКАА. Он может быть получен при сливании в том или ином порядке разбавленных растворов соли алюминия (сульфата, нитрата, хлорида, алюминиевых квасцов) и гидрокарбоната или карбоната аммония. Для последующего отделения осадка ГКАА от раствора фильтрованием с приемлемыми показателями суспензию выдерживают при перемешивании в течение длительного времени (иногда 24 ч и более) с целью кристаллизации образовавшихся частиц [14–17]. В ряде случаев смешение растворов ведут при повышенном давлении [18]. В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан синтез ГКАА методом “solid state reaction”, который заключается в смешении кристаллической соли алюминия с карбонатом аммония с последу-

ющей отмывкой ГКАА от растворимых солей аммония [19].

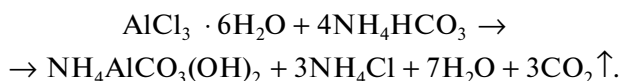
Известно, что свойства соединений существенно зависят от метода получения их прекурсора [20, 21].

Цель настоящей работы – изучение влияния способа синтеза ГКАА на морфологические свойства оксида алюминия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

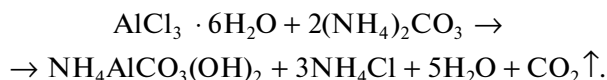
В представленной работе тремя способами синтезированы образцы гидрокарбоната алюминия и аммония. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  марки “ч. д. а.”.

Образец 1 готовили в соответствии с [14]. Для этого к 1 л раствора, содержащего 150 г/л  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , в течение 2 ч при перемешивании и температуре  $\sim 35^\circ\text{C}$  приливали 0.5 л раствора с содержанием 70 г/л  $\text{AlCl}_3$ . Реакция протекала в соответствии с уравнением:



Полученную суспензию выдерживали при той же температуре в течение 3 ч для обеспечения роста кристаллов гидрокарбоната алюминия и аммония. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали до постоянной массы при  $105^\circ\text{C}$ .

Для синтеза образца 2 к 100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , помещенного в смеситель-измельчитель, порциями в течение 15 мин добавляли 64 г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и продолжали перемешивание еще 15 мин. При этом протекала реакция:



Полученную реакционную массу выщелачивали водой при  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили при  $105^\circ\text{C}$ .

Для получения образца 3 тщательно смешивали 20 г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 12 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , затем полученную реакционную массу помещали в автоклав, добавляли еще 20 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и 200 мл воды и вели обработку при  $120^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. По окончании процесса осадок отфильтровывали, промывали и сушили при  $105^\circ\text{C}$ .

Образцы ГКАА подвергали термической обработке при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (образцы 4–6 соответственно), далее оксиды алюминия прокаливали при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч (образцы 7–9 соответственно).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов 1–6 определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, образцов 7–9 – на дифрактометре

ДРОН-4 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Идентификацию фаз проводили в соответствии с базой данных ICDD.

Кристаллооптический анализ проводили с помощью петрографического микроскопа со специализированной цифровой камерой Leica DM 2500P.

ИК-спектроскопические исследования выполняли на приборе Nicolet 6700 (образцы таблетировали с KBr).

Анализ ДСК-ТГ образцов ГКАА проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 фирмы Netzsch.

Удельную поверхность и пористость образцов 4–6 определяли методами ВЕТ и ВЖ соответственно с использованием низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020.

Морфологию образцов 4–9 фиксировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Дисперсность частиц образцов 7–9 анализировали на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 MicroTec plus.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов 1–3, которые полностью соответствуют дифрактограмме гидрокарбоната алюминия и аммония (база данных JCPDC-ICDD 2002, карта № 79-1923) и хорошо согласуются с данными [14]. В незначительном количестве во всех образцах обнаруживается примесная фаза псевдобемита (карта № 21-1307). Обе фазы обладают орторомбической сингонией кристаллических решеток. Размеры областей когерентного рассеивания, рассчитанные по уравнению Дебая–Шеррера, в образцах 1–3 для ГКАА составили 15.6, 7.6 и 11.5 ( $\pm 0.2$ ) нм соответственно, а для псевдобемита – 15.7, 13.1 и 14.7 ( $\pm 0.2$ ) нм.

По данным кристаллооптического анализа, образцы 1 и 2 представляют собой округлые зерна довольно изометричного облика, которые, как правило, агрегированы. Показатель преломления  $N = 1.605 \pm 0.005$ . Основная масса образца 3 представлена анизотропными игольчатыми, которые изредка формируются в ориентированные сростки. Показатели преломления  $N_g = 1.578 \pm 0.005$  и  $N_p = 1.550 \pm 0.005$ . Во всех образцах отмечено присутствие в небольшом количестве второй фазы.

Наличие примесной фазы подтверждается и результатами анализа ДСК-ТГ (рис. 2). Термическое разложение чистого гидрокарбоната алюминия и аммония сопровождается потерей массы 63%. Для образцов 1–3 она составила 60.25, 61.6 и 61.96% соответственно. Исходя из того, что вто-

рой фазой является псевдобемит (81%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19%  $\text{H}_2\text{O}$ ), содержание ГКАА в образцах 1–3 составило 93.75, 96.8 и 97.6%, что свидетельствует о достаточно высокой степени взаимодействия исходных реагентов при синтезе гидрокарбоната алюминия и аммония. При этом лучший результат достигнут при получении ГКАА в автоклаве. На кривых ДСК всех образцов отмечается глубокий эндоэффект, свидетельствующий об интенсивном одноэтапном полном разложении гидрокарбоната алюминия и аммония. Незначительное различие заключается лишь в величине максимума эндотермического эффекта.

ИК-спектры образцов 1–3 также идентичны, причем на них не обнаруживается полоса поглощения при  $970\text{ см}^{-1}$ , характерная для псевдобемита (рис. 3). Полосы поглощения могут быть отнесены к различным видам колебаний связи  $\text{OH}^-$  ( $\nu_{\text{OH}}$  при  $3451\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$  при  $987\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $\nu_{\text{NH}}$  при  $3177$ ,  $\delta_{\text{NH}}$  при  $1833$  и  $1722\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\nu_3$  при  $1541$ ,  $1451$  и  $1392\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1$  при  $1107\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2$  при  $855\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4$  при  $760\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Al-O}$  (колебания решетки  $\text{AlO}_6$  при  $737$ ,  $628$ ,  $479\text{ см}^{-1}$ ) [14, 15].

Анализ дифрактограмм продуктов термообработки синтезированных ГКАА при  $600^\circ\text{C}$  (образцы 4–6) показал, что все они представляют собой оксид алюминия в  $\gamma$ -форме.

Поскольку  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  широко используется в качестве носителя катализаторов, к нему предъявляются весьма высокие требования по таким параметрам, как удельная поверхность, пористость, размер и форма пор. В табл. 1 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследуемых образцов.

Как следует из приведенных данных, удельная поверхность всех образцов примерно одинакова, однако пористость и диаметр пор существенно различаются. При этом у образца 4 существенный вклад в величину удельной поверхности вносят микропоры, а у образца 6 – внешняя поверхность мелкодисперсных частиц. В наибольшей степени требованиям, предъявляемым к оксиду алюминия для катализаторов, отвечает образец 5.

Анализ изотерм сорбции–десорбции показывает (рис. 4), что петли гистерезиса образцов 4 и 6 соответствуют, по классификации де Бура, петлям типа В, которые он относит к щелевидным порам, а образца 5 – к петлям типа А и С, при этом гистерезис типа А относится к порам цилиндрической формы, а гистерезис типа С – к клиновидным порам с открытыми концами. С большой вероятностью такие поры (по сравнению с щелевидными) более доступны для молекул химически активных веществ (реагентов), что должно приводить к повышению адсорбционной и реакционной способности. Это подтверждает высказан-

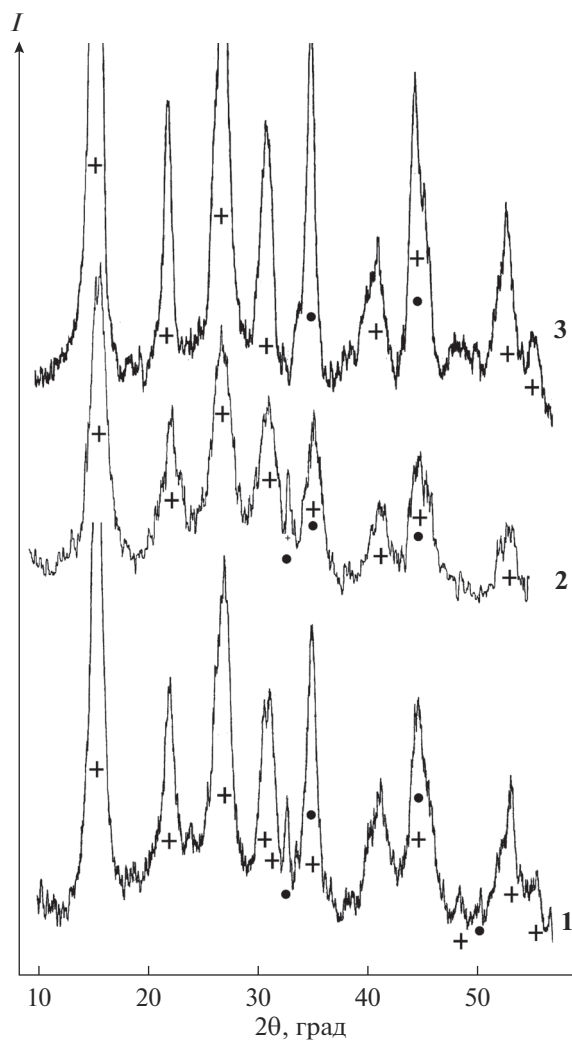


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–3: плюс – гидрокарбонат алюминия и аммония, точка – псевдобемит.

ное предположение о целесообразности испытания  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного термическим разложением образца 5, в качестве носителя катализаторов.

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (образцы 4–6). Видно, что морфология частиц су-

Таблица 1. Структурно-поверхностные свойства образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

№ образца	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{уд}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}$ , нм
4	325	0.73	5.5
5	298	0.99	9.7
6	300	0.44	4.2

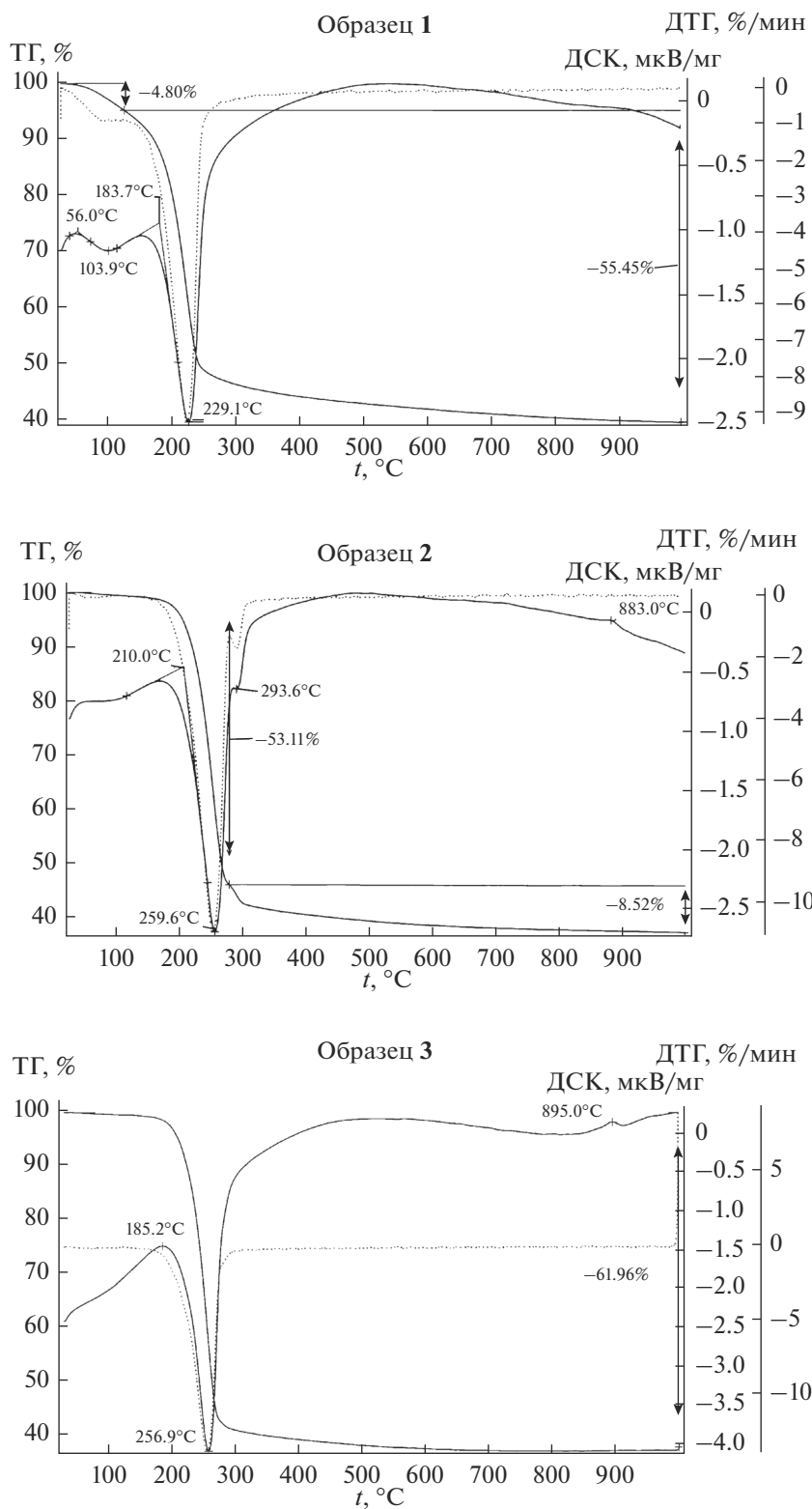


Рис. 2. ДСК-ТГ образцов 1–3.

шественно различается. Образец 4 — это неоднородная масса, представленная агломератами, состоящими из частиц, не имеющих определенной формы. Образец 5 представляет собой агломера-

ты преимущественно округлой формы, сформированные мельчайшими сферическими частицами, и образец 6 имеет равномерную игольчато-стержневую структуру. С учетом кристаллооптического

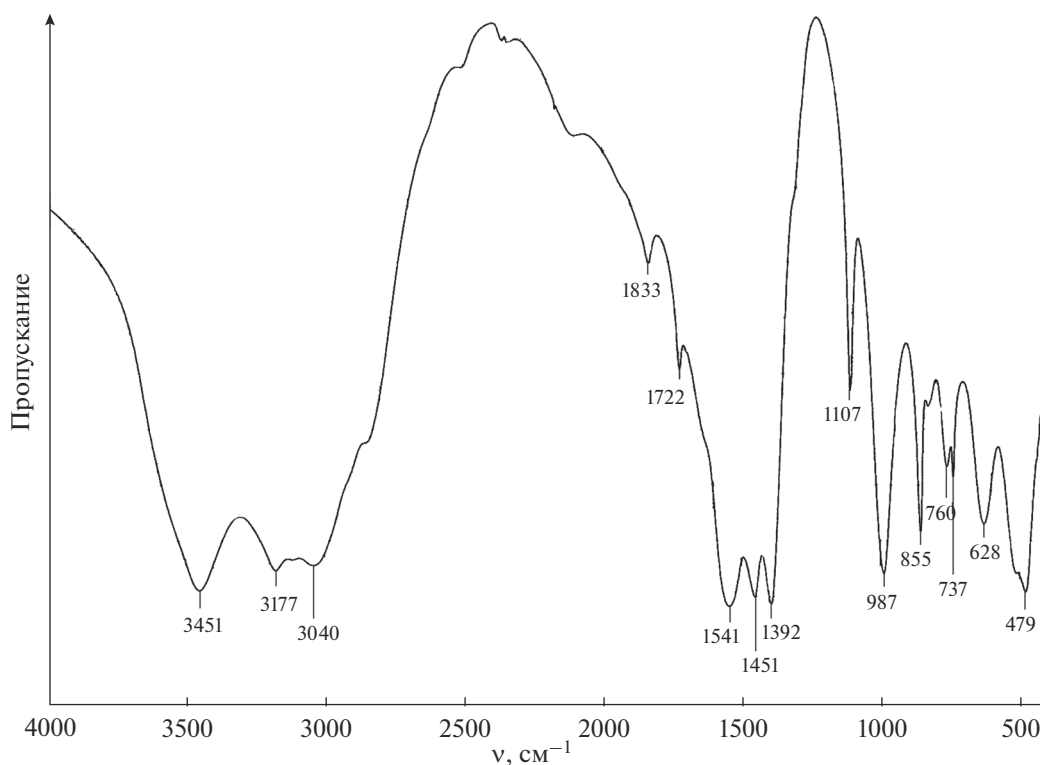


Рис. 3. ИК-спектр образца 1 (ИК-спектры образцов 2 и 3 идентичны).

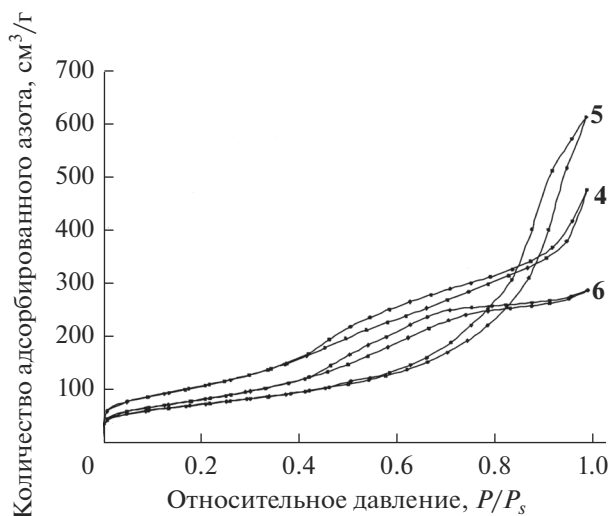


Рис. 4. Изотермы сорбции-десорбции  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы 4–6).

анализа образцов ГКАА можно констатировать, что образцы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наследуют структуру своих прекурсоров.

РФА продуктов прокаливания при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч показал, что все они на 100% состоят из корунда. Фаза  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  во всех образцах обнаружена в следовых количествах.

Анализ СЭМ-изображений  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы 7–9) показал (рис. 5) некоторое увеличение размеров агрегатов у образцов 7 и 8, что, вероятно, объясняется спеканием частиц. У образца 9 это явление не наблюдается.

На рис. 6 представлено дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам,

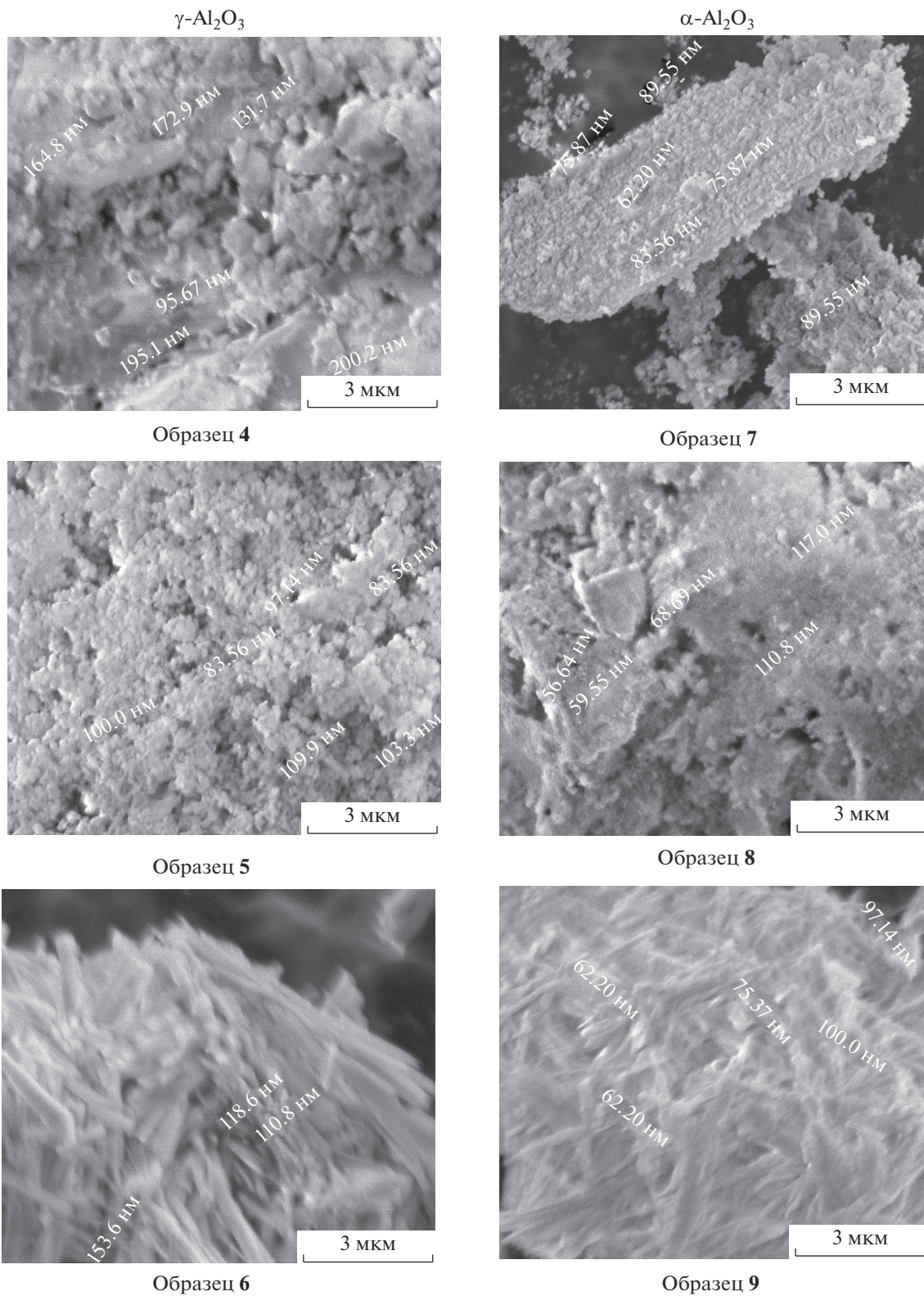


Рис. 5. Морфология образцов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4–6) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7–9).

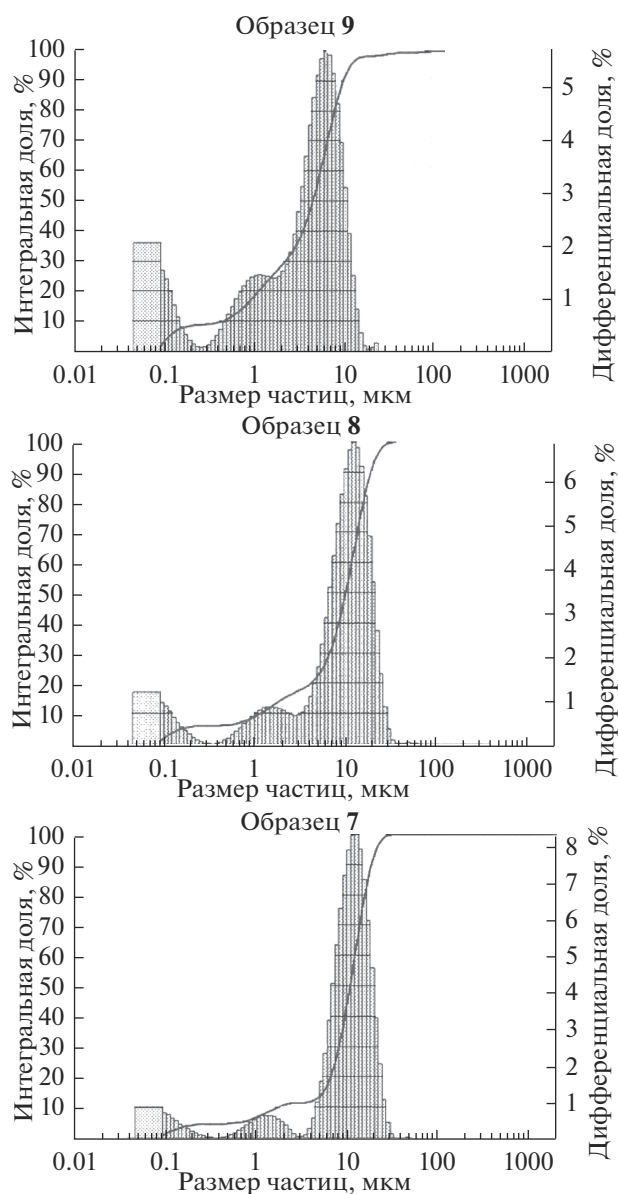


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в образцах 7–9.

Таблица 2. Параметры дисперсности образцов, мкм

Показатель	Номер образца		
	7	8	9
D 10	1.7	1.2	0.5
D 50	10.5	9.9	4.4
D 90	18.0	19.5	9.6
D [4, 3]*	10.21	10.01	4.87
Moda	11.36	12.12	5.93

\*D [4, 3] – среднее значение сферы с эквивалентным объемом.

а в табл. 2 – основные параметры дисперсности образцов.

Как следует из приведенных данных, лучшие показатели дисперсности имеет образец 9. Такой  $\alpha$ -оксид алюминия может быть использован для получения алюмооксидной керамики.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что способ синтеза гидрокарбоната алюминия и аммония оказывает существенное влияние на морфологические свойства оксида алюминия: структуру, пористость, дисперсность. Для получения пористых частиц  $\gamma$ -оксида алюминия предпочтительно синтезировать ГКАА методом “solid state reaction”, а для получения мелкодисперсных частиц – методом, включающим гидротермальную автоклавную обработку.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. т. н., профессору Н.А. Макарову (РХТУ им. Д.И. Менделеева) за помощь в проведении анализа образцов корунда.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стайлз Элвин Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Пер. с англ. под ред. Слинкина А.А. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. *Иванова А.С.* // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 7.
3. *Гаврилова Н.Н., Круглая Т.И., Мячина М.А. и др.* // Стекло и керамика. 2018. № 1. С. 29.
4. *Hiaofu Hu, Yunqi Liu, Chenguang Liu* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 415–417. P. 580. doi 10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.580
5. *Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. и др.* // Изв. Томского политехн. ун-та. 2001. Т. 307. № 1. С. 102.
6. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.
7. *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР. 1983. 244 с.
8. *Плетнев П.М., Непочатов Ю.К., Маликова Е.В. и др.* // Изв. Томского политехн. ун-та. 2015. Т. 326. № 3. С. 40.
9. *Mikheev V.A., Sulaberidze V.Sh., Mushenko V.D.* // J. Instrum. Eng. 2017. V. 60. № 3. P. 275. [*Мухеев В.А., Сулаберидзе В.Ш., Мушенко В.Д.* // Изв. вузов. Приборостроение. 2017. Т. 60. № 3. С. 275.]
10. *Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Белан В.Н. и др.* // Хим. технология. 2017. № 9. С. 393.
11. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Багдасаров Х.С. и др.* // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 28.

12. Кузнецова Т.Ф., Соболенко Н.М., Баркатица Е.Н. А.с. 1705237 РФ. МПК С01F 7/02 (2000.01). Способ получения оксида алюминия. ИОНХ АН БССР. № 4779484; заявл. 09.01.90; опубл. 15.01.92 // Бюл. изобр. № 2.
13. Попов В.В. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 420. [Попов В.В. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 478.]
14. Kato Sh., Iga T., Hatano Sh., Isawa Yu. Пат. № 4053579 США, МКИ<sup>2</sup> H01F 7/02, C01C 1/26, A61K 33/10. Method for manufacture of sintered alumina from ammonium aluminum carbonate hydroxide.
15. Guang-Gi Li, Yun-Qi Liu, Li-Li Guan et al. // Mater. Res. Bull. 2012. № 47. P. 1073.
16. Ali A.A., Hasan M.A., Zaki M.I. // Chem. Mater. 2005. № 17. P. 6797.
17. Xue Hui Li, Zhe Tang, Yong Ming Chai et al. // Proceeding of 2012 International Conference on Mechanical Engineering and Material Science (MEMS 2012). 2012. P. 601.
18. Dubert D.C., Perez-Ramirez J., Garcia-Valls R. // Chem. Eng. Transactions. 2011. V. 25. P. 231.
19. Матвеев В.А., Майоров Д.В. Пат. № 2632437 РФ, МПК С01F 7/30 (2006.01). Способ получения оксида алюминия // Бюл. изобр. № 28.
20. Matveev V.A., Maiorov D.V., Shulyak D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1499. [Матвеев В.А., Майоров Д.В., Шуляк Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1560.]
21. Krasnenko T.I., Samigullina R.F., Rotermel M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 3. P. 275. [Красненко Т.И., Самигуллина Р.Ф., Ротермель М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 263.]