

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.72.05+544.461

ВЛИЯНИЕ КИСЛОЙ СРЕДЫ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ БЕМИТА

© 2020 г. И. В. Козерожец<sup>а, \*</sup>, Г. П. Панасюк<sup>а</sup>, Е. А. Семенов<sup>а</sup>,  
М. Г. Васильев<sup>а</sup>, Ю. Д. Ивакин<sup>б</sup>, М. Н. Данчевская<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 08.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, Брунауэра–Эммета–Теллера, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследовано превращение гидраргиллита в бемит при гидротермальной обработке при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl. Определены этапы процесса. Установлено, что в кислой среде гидраргиллит расщепляется с увеличением удельной площади поверхности до 150 м<sup>2</sup>/г на тонкие пластины с разупорядоченной структурой бемита. Сделан вывод, что иглообразные кристаллы бемита формируются из удлиненных тонких пластин разного размера при ориентированном наслаивании и сшивании с выделением слабосвязанной воды и совершенствованием структуры.

**Ключевые слова:** гидраргиллит, гиббсит, Al(OH)<sub>3</sub>, бемит, AlOOH, разупорядоченная структура бемита, поверхностно-связанная вода

DOI: 10.31857/S0044457X20100141

ВВЕДЕНИЕ

Обработка прекурсоров в автоклаве в различных средах с целью синтеза материалов с заданными свойствами – энергоемкий и экономически целесообразный процесс [1–13], удовлетворяющий всем принципам “зеленой химии” [14] благодаря отсутствию загрязнения окружающей среды за счет герметичности автоклавных реакторов.

Известно [15–21], что обработка алюмосодержащих соединений (гидраргиллит, оксиды, соли алюминия) в автоклаве в различных средах при температурах до 400°C позволяет получить моногидроксид алюминия – бемит (AlOOH), физико-химические свойства и форма частиц которого зависят от условий синтеза. Согласно [22], наиболее перспективной для синтеза особо чистых порошков бемита является обработка прекурсоров в 1.5 мас. %-ном растворе HCl за счет перехода примесей из прекурсора в маточный раствор. В работе [21] показано, что при гидротермальной обработке (независимо от типа прекурсора) в 1.5 мас. %-ном растворе HCl формируются игольчатые частицы бемита со средним размером частиц ~300 нм, в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH – частицы пластинчатого габитуса со средним размером ~3 мкм, а в воде – изометрические частицы со средним размером 1 мкм. Таким образом, экспериментально установлена зависимость формы

и размера частиц бемита от pH и состава реакционной среды. Однако в современных работах недостаточно исследован механизм формирования кристаллов бемита при гидротермальной обработке гидраргиллита в кислой среде.

Синтезированный гидротермальным методом с заданными параметрами (форма, размер, фазовый состав и др.) бемит (AlOOH) широко применяется в различных областях, а также является промежуточной фазой при синтезе мелкокристаллического корунда –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23]. Порошок бемита используется для водоочистки промышленных и бытовых стоков [24], в производстве антипиренов для пластмасс, лакокрасочных и декоративных материалов, в качестве катализатора и носителя для катализаторов, в качестве добавки к антикоррозионным покрытиям и маслам, а также в качестве компонента ферромагнитного композита, предназначенного для полирования высокопрочного кремния и стекла и др. [24–26]. Особая актуальность работ по синтезу бемита с заданными свойствами заключается в потенциальной возможности использования бемита при адсорбции вирусов и бактерий из жидких сред [26, 27].

Цель настоящей работы – исследование процесса синтеза бемита при температуре гидротермальной обработки гидраргиллита 200°C в кислой среде 1.5 мас. %-ного водного раствора HCl.

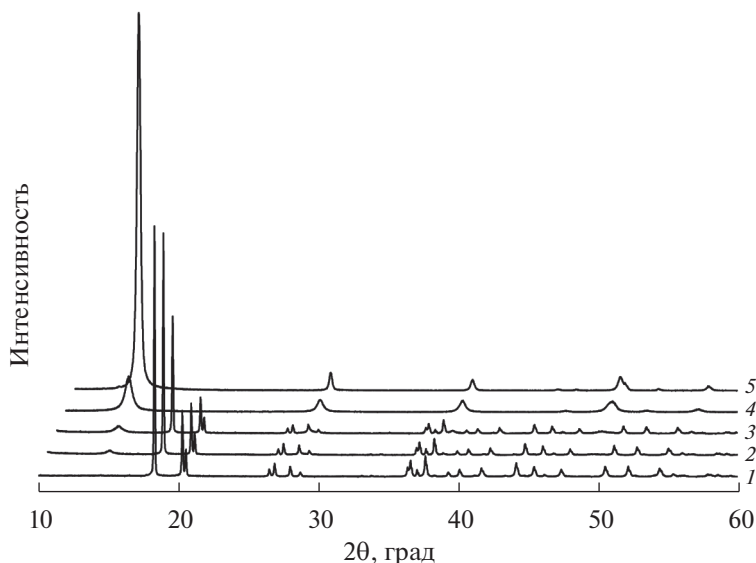


Рис. 1. Дифрактограммы гидроталлита в исходном состоянии (1) и после обработки при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl в течение 3.5 ч – гидроталлит (2); 4 ч – гидроталлит и бемит (3); 7 ч – гидроталлит и бемит (4), 24 ч – бемит (5).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора в работе использовали гидроталлит марки “МДГА” производства ООО “Пикалево”. Обработку гидроталлита осуществляли в автоклавах объемом 25 мл в тefлоновом вкладыше в среде 1.5 мас. %-ного раствора HCl (ч. д. а.) при температуре 200°C. Коэффициент заполнения автоклава составлял 35%. Выбор температуры гидротермальной обработки и коэффициента заполнения автоклава обусловлен свойствами, морфологией и размером получаемых частиц бемита. После завершения нагрева автоклавы охлаждали проточной водой, полученные продукты извлекали из вкладышей, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C. Использование тefлонового вкладыша позволяет избежать загрязнений в процессе синтеза примесями, появляющимися в процессе коррозии стенок контейнера [22]. Синтезированные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 Advance), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, прибор SAM SCAN-S2), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор Jem-1011), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр Nexus Nicolett) и низкотемпературной адсорбции азота (анализатор АТХ-06).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный порошок гидроталлита имеет однофазный состав (рис. 1, кривая 1) со средним размером частиц 3 мкм (рис. 2а) и удельной площадью поверхности <math>< 5 \text{ м}^2/\text{г}</math> (рис. 3). В ИК-спектре гидроталлита (рис. 4, кривая 1) присутствуют

полосы, соответствующие межслоевым (3620, 3527  $\text{см}^{-1}$ ) и внутрислоевым колебаниям OH-групп (3457 и 3374  $\text{см}^{-1}$ ); колебаниям  $\delta(\text{OH})$  (1020, 966  $\text{см}^{-1}$ ) и Al–O (800, 728, 666  $\text{см}^{-1}$ ) [28, 29].

Изотермическая выдержка гидроталлита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 3.5 ч приводит к формированию слабого рефлекса бемита согласно РФА (рис. 1, кривая 2). Удельная площадь поверхности этого образца увеличивается до 95  $\text{м}^2/\text{г}$  (рис. 3), и в ИК-спектре (рис. 4, кривая 2) появляется полоса деформационных колебаний молекулярной воды при 1631  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на активное взаимодействие гидротермального раствора со структурой гидроталлита. СЭМ-изображения частиц гидроталлита на начальных этапах превращения (рис. 5) свидетельствуют о расщеплении кристаллов на тонкие пластины за счет интеркаляции молекул воды в межслоевые промежутки структуры [30].

Появление отчетливого рефлекса бемита, относящегося к межплоскостному расстоянию  $d_{020} = 6.13 \text{ \AA}$ , наблюдается после 4 ч изотермической выдержки гидроталлита при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl (рис. 1, кривая 3). При этом удельная площадь поверхности этого образца достигает максимального значения 150  $\text{м}^2/\text{г}$  (рис. 3). В ИК-спектре (рис. 4, кривая 3) сохранились полосы, присущие гидроталлиту, но появилась полоса при 1070  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая симметричным деформационным колебаниям связи  $\delta_s(\text{Al}–\text{OH})$  бемита [28, 29]. Полоса деформационных колебаний молекул воды при 1633  $\text{см}^{-1}$  также хорошо выражена. Таким образом, можно сделать вывод, что на этом этапе превращения обра-

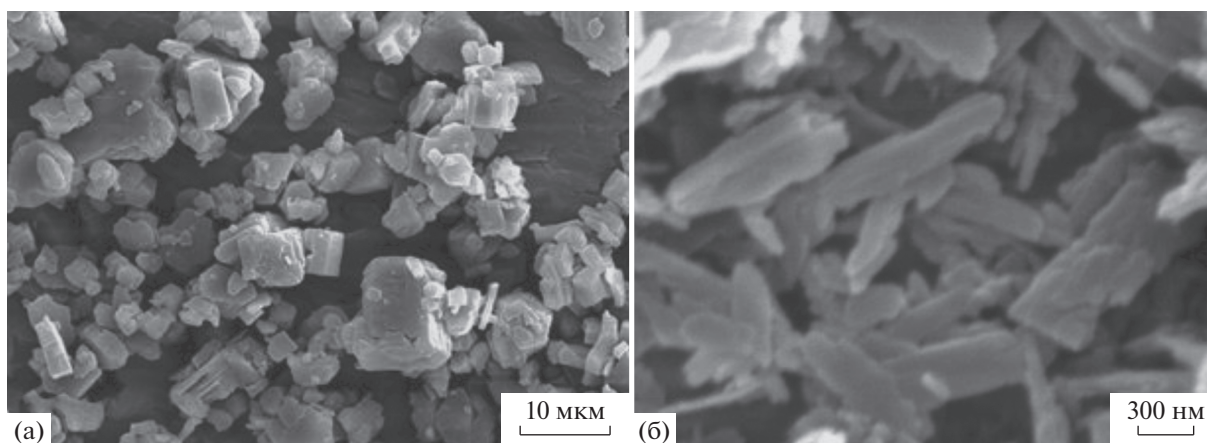


Рис. 2. СЭМ-изображения гидраргиллита марки МДГА (а) и бемита (б), полученного после гидротермальной обработки гидраргиллита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C ( $\tau = 24$  ч).

зуются межслоевые водородные связи, формирующие структуру бемита.

Гидротермальная обработка гидраргиллита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 7 ч приводит к образованию смеси фаз гидраргиллита и бемита, что фиксируется на дифрактограмме образца (рис. 1, кривая 4). Рефлексы бемита уширены, что свидетельствует о плохо сформированной структуре бемита. В ИК-спектре (рис. 4, кривая 4) присутствует пологое плечо, переходящее в полосы при 3297 и 3094  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют межслоевым и внутрислоевым колебаниям OH-групп бемита. Полоса деформационных колебаний молекулярной воды при 1642  $\text{см}^{-1}$  выражена более отчетливо по сравнению с образцами меньшего времени обработки, что указывает на заполнение молекулами воды определенных позиций межслоевого промежутка структуры бемита. Кроме того, фиксируются интенсивные полосы при 1156 и 1070  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие асимметричному  $\delta_{\text{as}}(\text{Al}-\text{OH})$  и симметричному  $\delta_{\text{s}}(\text{Al}-\text{OH})$  деформационным колебаниям связи Al-OH [28, 29]. Увеличенная ширина полос поглощения при 742, 638 и 481  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих симметричному ( $\nu_{\text{s}}(\text{Al}-\text{O})$ ) и асимметричному ( $\nu_{\text{as}}(\text{Al}-\text{O})$ ) деформационным колебаниям связи алюминий-кислород (Al-O), свидетельствует о несовершенстве возникающих алюмоокислородных слоев. Удельная площадь поверхности этого образца уменьшилась до 42  $\text{м}^2/\text{г}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что после 7 ч превращения сшивка алюмоокислородных слоев водородными связями в укрупненные пакеты приводит к уменьшению площади поверхности и формированию разупорядоченной структуры бемита в части пластин из расщепленных кристаллов гидраргиллита.

В результате изотермической выдержки в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 24 ч гидраргиллит полностью превращается в бемит (рис. 2б) игольчатого габитуса (рис. 1, кривая 5). Рефлексы бемита на дифрактограмме становятся более интенсивными и узкими. Удельная площадь поверхности игольчатого бемита снизилась до величин  $< 5 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 3), в ИК-спектре (рис. 4, кривая 5) исчезла полоса деформационных колебаний молекулярной воды и увеличилось разрешение полос при 3290 и 3090  $\text{см}^{-1}$ , а также при 742 и 638  $\text{см}^{-1}$  за счет уменьшения их ширины, что указывает на совершенствование структуры бемита и завершение процесса синтеза.

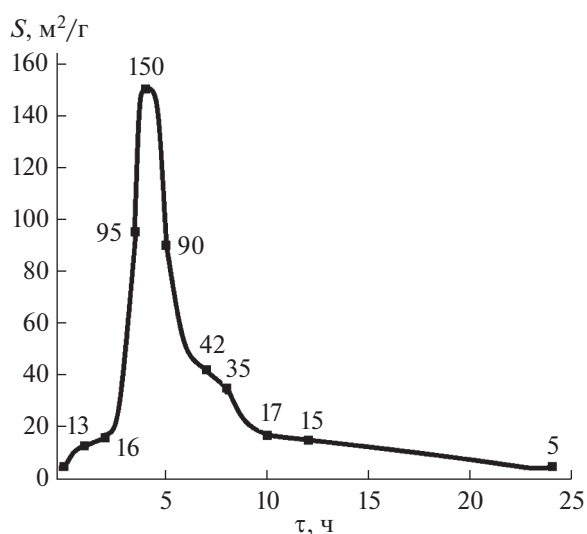
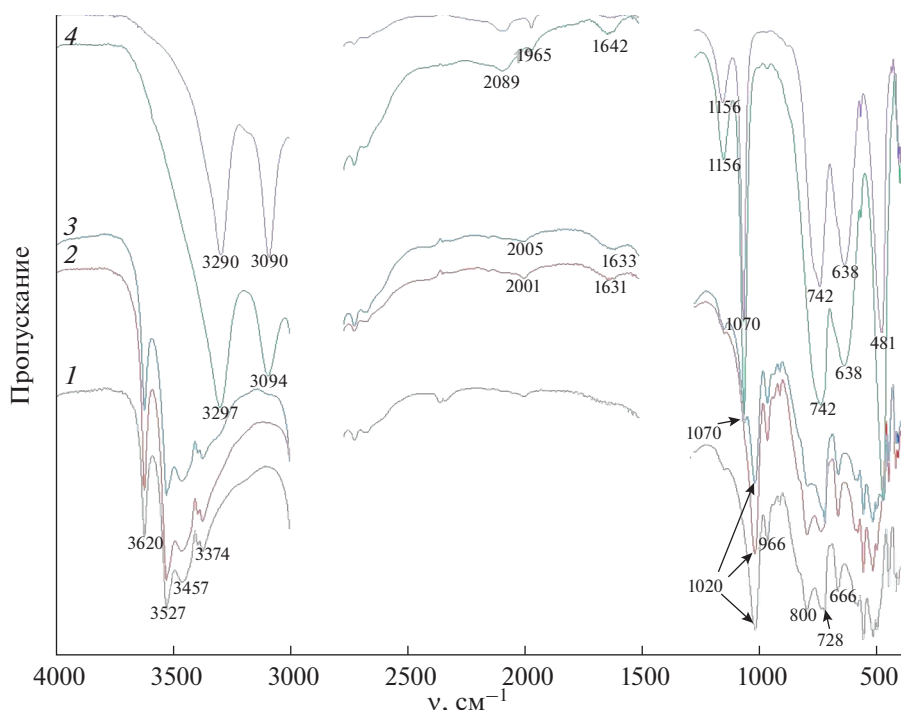


Рис. 3. Изменение удельной площади поверхности образцов в ходе гидротермальной обработки гидраргиллита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C.



**Рис. 4.** ИК-спектры гидраргиллита в исходном состоянии (1) и после обработки при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе HCl в течение 3.5 ч – гидраргиллит (2); 4 ч – гидраргиллит и бемит (3); 7 ч – гидраргиллит и бемит (4); 24 ч – бемит (5).

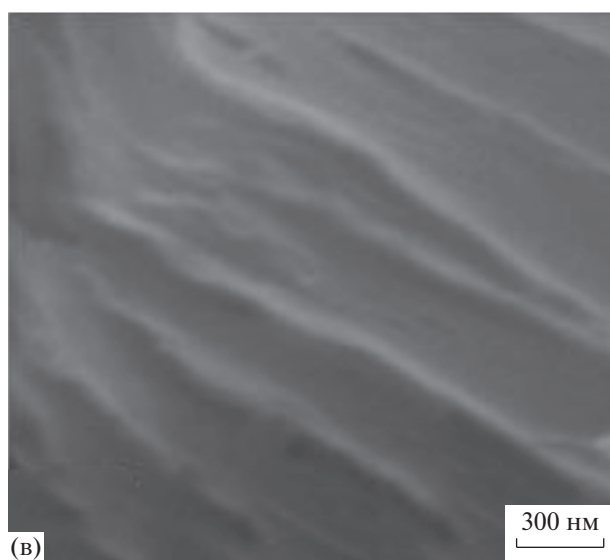
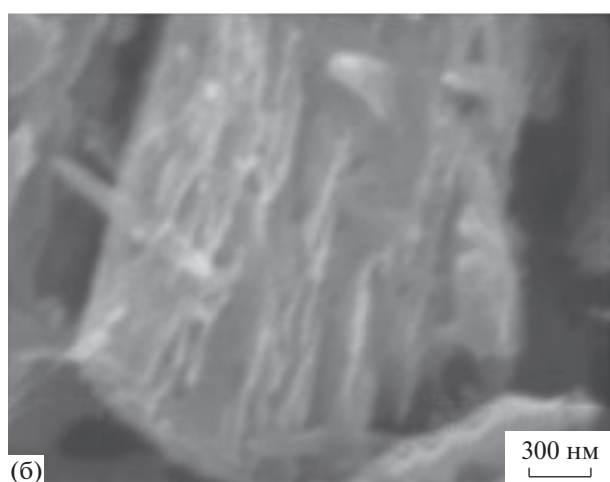
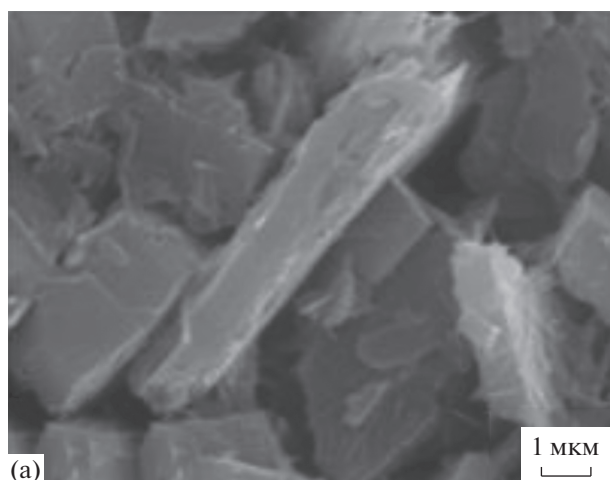
Таким образом, при обработке гидраргиллита в растворе HCl на форму и размер частиц образующегося бемита оказывает влияние кислая среда гидротермального раствора. Однако до настоящего времени отсутствует единый физико-химический механизм, описывающий данный процесс. Для выяснения деталей процесса выполнено исследование формирующегося бемита методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения образца после гидротермальной обработки гидраргиллита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 7 ч. На микрофотографии видна структура тонкой пластины бемита, которая состоит из отдельных кристаллитов размером ~5 нм. Контуры удлиненных тонких пластин сохраняют случайные границы отщепления за счет расклинивающего давления молекул воды. На рис. 5а видно наслаивание удлиненных тонких пластин с преимущественным направлением вдоль оси расщепления. При сравнении с рис. 2б с учетом описанных выше данных можно сделать вывод, что конечная морфология удлиненных и плохо ограненных частиц бемита формируется за счет ориентированного наслаивания и сшивания тонких пластин различных размеров с удалением молекул воды, стабилизирующих их разупорядоченную структуру [31]. Состояние слабосвязанных молекул воды установлено в работах [10, 15, 17, 19] при термогравиметрических исследованиях син-

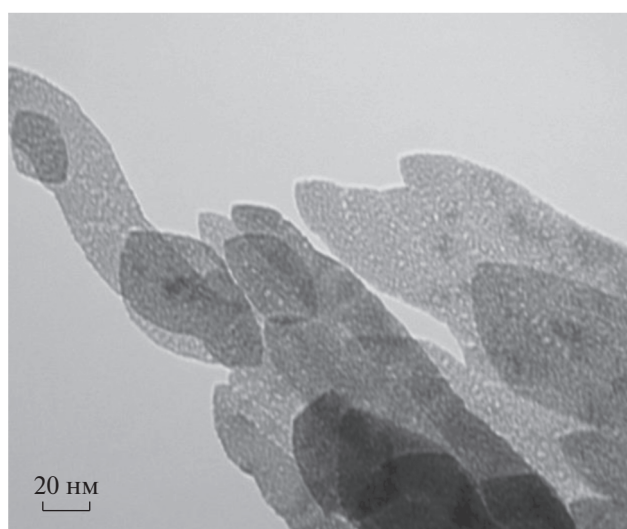
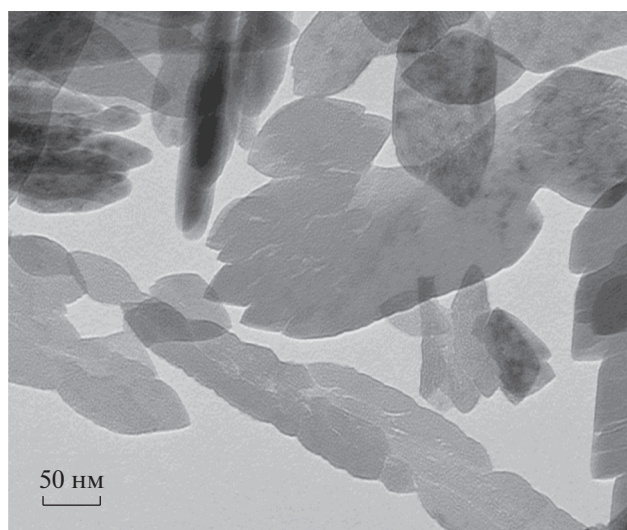
теза бемита в различных средах. В работе [15] показано, что на начальных этапах гидротермальной обработки наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1.5 мас. %-ном растворе HCl в течение 8, 12 и 16 ч для образующейся двухфазной наноразмерной системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /бемит характерно наличие поверхностно-связанной воды с низкой теплотой испарения, равной 8, 16 и 22 кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом энтальпия дегидратации бемита, формирующегося в этих условиях, равна 6.2, 9.4 и 10.6 кДж/моль  $\text{AlOOH}$ , что ниже табличных значений (26.1 кДж/моль  $\text{AlOOH}$ ) [32, 33] и указывает на несовершенство структуры бемита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании синтеза бемита в условиях гидротермальной обработки гидраргиллита в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C установлены этапы процесса. Обнаружено, что в кислой среде гидротермального раствора происходит ин-теркаляция молекул воды с расщеплением кристаллов гидраргиллита на удлиненные тонкие пластины с разупорядоченной структурой бемита. Затем за счет ориентированного наслаивания и сшивания пластин различных размеров совершенствуется структура бемита и формируются иглообразные кристаллы с плохо выраженной огранкой.



**Рис. 5.** СЭМ-изображения различных участков гидраргиллита (а, б, в), обработанного в автоклаве в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 3.5 ч.



**Рис. 6.** ПЭМ-изображения гидраргиллита, обработанного в автоклаве в 1.5 мас. %-ном растворе HCl при 200°C в течение 7 ч.

Таким образом, форма и размер образующихся частиц бемита зависят от комплекса параметров: концентрации кислоты, влияния поверхностно-активной воды на структуру прекурсора, времени и температуры гидротермальной обработки. Полученные результаты представляют интерес не только как физико-химическое описание сложного многостадийного процесса, но также могут иметь широкое применение в промышленности при подборе условий для синтеза частиц бемита заданных форм и размеров.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isupov V.P., Eremina N.V., Borodulina I.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 10. P. 1586. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100056>
2. *Kholodkova A.A., Smirnov A.V., Danchevskaya M.N. et al.* // Inorganics. 2020. V. 8. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.3390/inorganics8020008>
3. *Min Gao, Ping Zhao, Benxue Liu et al.* // Adv. Powder Technol. 2019. V. 30. № 11. P. 2527. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.07.032>
4. *Hui Xu, Xiaobo Min, Yunyan Wang et al.* // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. № 105229. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105229>
5. *Vagner R. de Mendonça, Osmando F. Lopes, Waldir Avansi et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. Part B. P. 22998. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.345>
6. *Kreisberg V.A., Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 40. № 4. P. 1651. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.050>
7. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.225>
8. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
9. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 11. P. 13129. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.135>
10. *Kholodkova A., Danchevskaya M., Popova N. et al.* // Materiali in Tehnologije. 2015. V. 49. № 3. P. 447. <https://doi.org/10.17222/mit.2013.276>
11. *Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Tarasovskii V.P. et al.* // Glass Ceram. 2019. V. 76. № 6. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00167-6>
12. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1475. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
13. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>
14. *Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V. et al.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Engineer. Aspects. 2019. № 124141. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124141>
15. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>
16. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1303. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>
17. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>
18. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040099>
19. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 4. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S0036024415040196>
20. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S0020168510070113>
21. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 415. <https://doi.org/10.1134/S0040579513040143>
22. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al.* // Dokl. Chem. 2018. V. 483. P. 272. <https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>
23. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050202>
24. *Chen Y.G., Huo W.L., Zhang X.Y. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 9. P. 5503. <https://doi.org/10.1111/jace.16378>
25. *Kamari M., Shafiee S., Salimi F. et al.* // Desalin. Water Treat. 2019. V. 161. P. 304. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24295>
26. *Rajamani M., Rajendrakumar K.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 244. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.056>
27. *Dubey S.P., Dwivedi A.D., Sillanpaa M. et al.* // Chemosphere. 2017. V. 169. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.05>
28. *Kiss A.B., Keresztury G., Farkas L.* // Spectrochim. Acta, Part A: Molecular Spectroscopy. 1980. V. 36. № 7. P. 653. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(80\)80024-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80024-9)
29. *Farmer V.C.* // Spectrochim. Acta, Part A: Molecular Spectroscopy. 1980. V. 36. № 6. P. 585. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(80\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80012-2)
30. *Yusupov T.S., Urakaev F.K., Isupov V.P.* // J. Mining Sci. 2015. V. 51. № 5. P. 1034. <https://doi.org/10.1134/s1062739115040248>
31. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P. et al.* // J. Physics: Conference Series. 2008. V. 121. № 082001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/121/8/082001>
32. *Стромберг А.Г.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 527 с.
33. *Козерожец И.В.* Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. 128 с.