

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05,544.461

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА  
БЕМИТА И  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2020 г. И. В. Козерожец<sup>a, b, \*</sup>, Г. П. Панасюк<sup>a</sup>, Е. А. Семенов<sup>a</sup>, М. Н. Данчевская<sup>c</sup>,  
Л. А. Азарова<sup>a</sup>, Н. П. Симоненко<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Национальный научно-технический университет – МИСиС, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

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

\*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 05.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследован процесс превращения наноразмерных порошков бемита и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и приведены его параметры в зависимости от размера исходных частиц бемита. Показано, что наноразмерный порошок бемита при нагревании до 1150°C последовательно переходит в различные фазы оксида алюминия без изменения формы и размера исходных частиц.

*Ключевые слова:*  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термическая обработка, бемит

DOI: 10.31857/S0044457X20040091

## ВВЕДЕНИЕ

Современная лазерная, нефтехимическая, керамическая промышленность нуждается в исходном сырье оксида алюминия со строго контролируемыми свойствами (размер частиц, форма, агломерированность, фазовый состав и др.) [1–5]. Однако большинство современных методов синтеза порошков оксида алюминия, используемых в промышленности, не позволяют получать материал с заданными характеристиками. Метод гидротермальной обработки исходных прекурсоров (гидраргиллит, различные фазы оксида алюминия) путем варьирования параметров обработки позволяет получать бемит ( $\text{AlOOH}$ ), термическая обработка которого до 1200–1300°C приводит к формированию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с заданными свойствами [6, 7].

Применение наноматериалов в промышленности открывает новые возможности создания материалов с улучшенными свойствами и характеристиками [8–10]. Так, наноразмерный порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в настоящее время используется для создания подложек микросхем, конструктивных элементов радиоламп, для синтеза высокоплотной керамики, прозрачной керамики, в качестве наполнителя в огнеупорных материалах, для футеровки литейных форм и т.д. [11, 12]. Смесь наноразмерных порошков бемита ( $\text{AlOOH}$ ) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером кристаллов 20–40 нм позволяет удалять

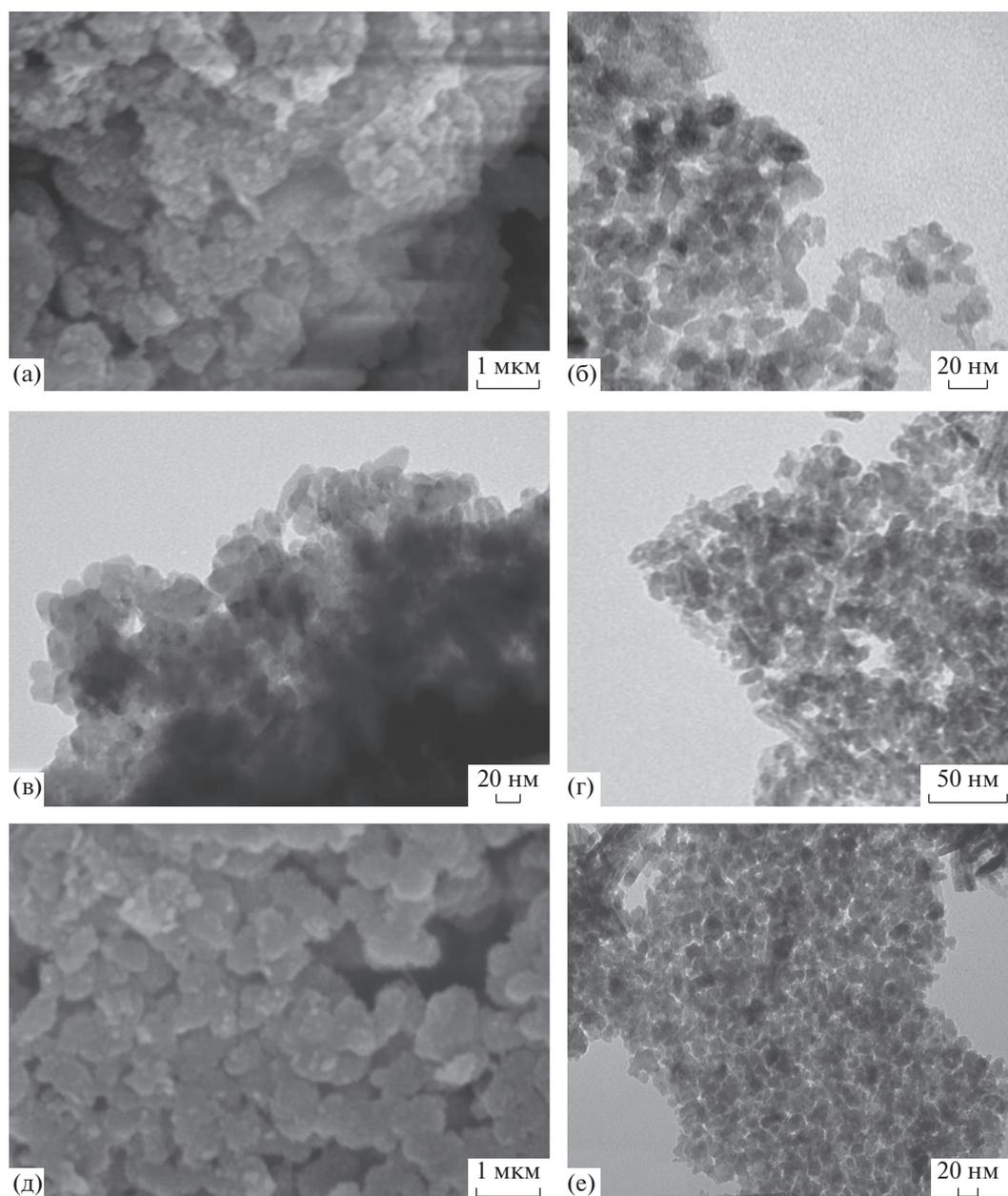
тяжелые металлы из сточных вод, что имеет огромное значение для экологии [13].

Большое число работ посвящено исследованию превращений микронных частиц оксидов и гидроксида алюминия при термической обработке, определению температуры фазовых переходов в зависимости от размера частиц исходного прекурсора [14–16].

Цель настоящей работы – исследование превращений наноразмерных порошков бемита и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке до 1150°C, определение температуры их фазовых переходов в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора использовали наноразмерный порошок бемита, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированного по технологии, описанной в статье [2]. Гидротермальную обработку проводили в автоклавах объемом 18 см<sup>3</sup> в тefлоновом вкладыше в 1.5%-ном растворе HCl в течение 36 и 96 ч при температуре 150°C. После охлаждения и разгерметизации автоклавов образцы бемита ( $\text{AlOOH}$ ) извлекали из контейнеров, промывали дистиллированной водой, высушивали при 100°C и подвергали термической обработке на воздухе до температуры 1150°C. Полученный наноразмерный порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследова-



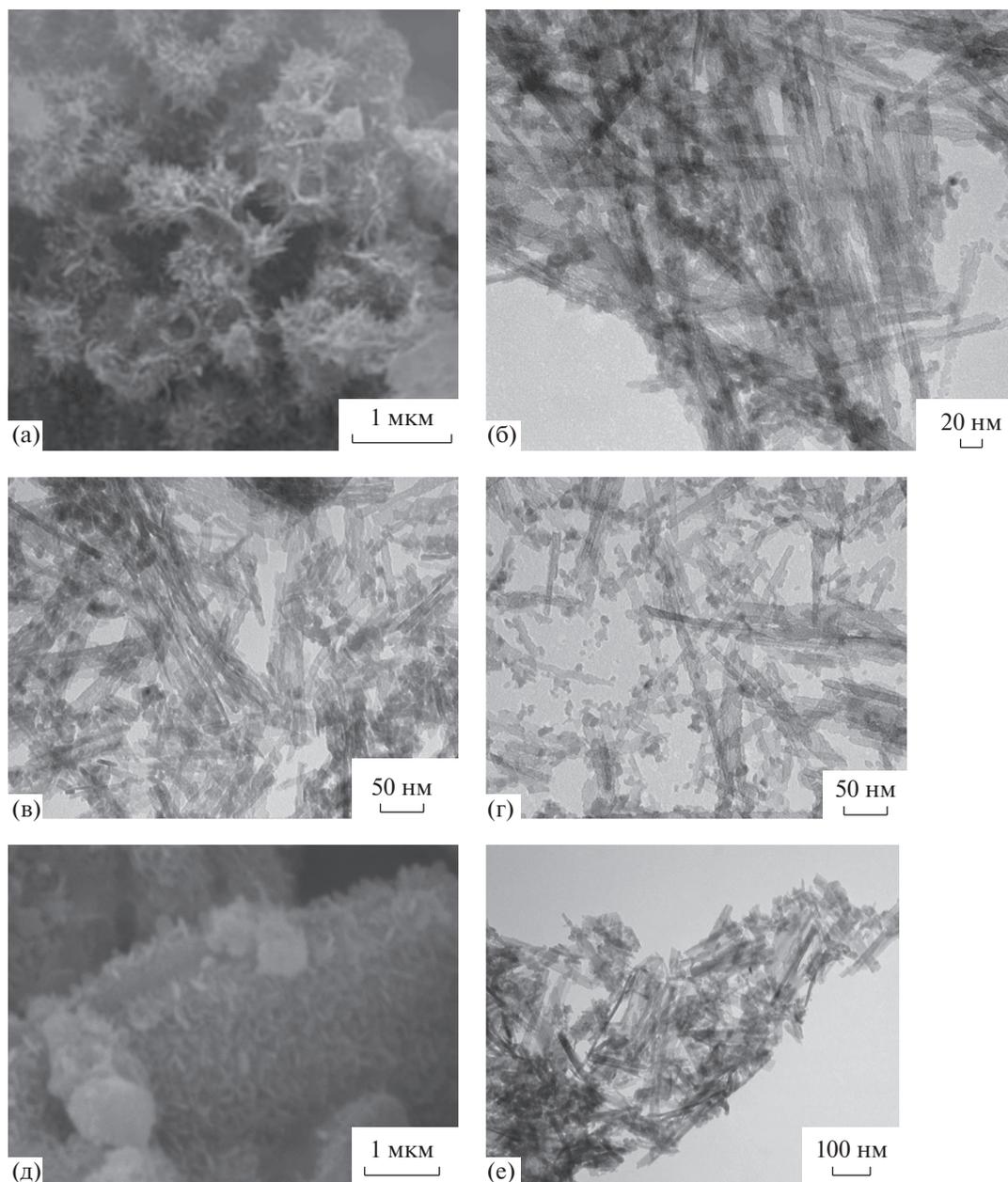
**Рис. 1.** СЭМ- (а, д) и ПЭМ-изображения (б, в, г, е) изменения формы и размера частиц сферического бемита при его термической обработке: а, б – сферический бемит, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1.5%-ном растворе HCl при 150°C (36 ч); в – прогрев при 250°C (3 ч); г – прогрев при 700°C (4 ч); д, е – наноразмерный порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный при термической обработке сферического бемита при 1200°C (5 ч).

ли методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе SCAN-S2 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Jem-1001.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно [17], бемит при нагревании до 1300–1350°C последовательно переходит в различные

фазы оксида алюминия (аморфный,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\alpha$ -) без изменения формы и размера исходной частицы. Для микронных частиц оксида алюминия при нагревании до температуры 1150°C характерно присутствие смеси фаз ( $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является слабоупорядоченной с широкими рефлексамии на дифрактограммах. При нагревании до 1300–1350°C осуществляется полный переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6, 7]. Образовавшиеся частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  являются поликристаллическими и прак-



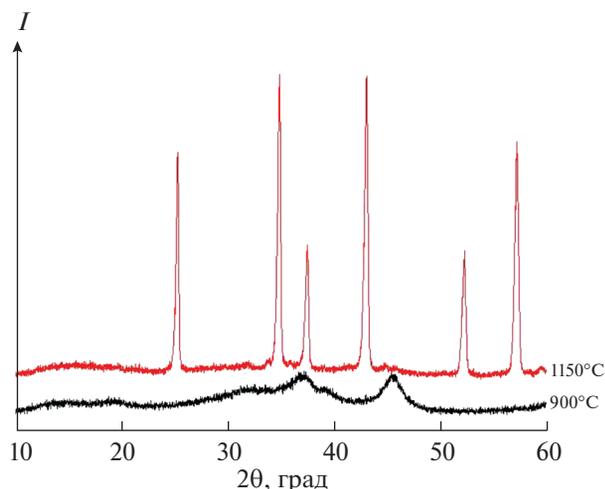
**Рис. 2.** СЭМ- (а, д) и ПЭМ (б, в, г, е)-изображения изменения формы и размера частиц игольчатого бемита при его термической обработке: а, б – игольчатый бемит, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1.5%-ном растворе  $\text{HCl}$  при  $150^\circ\text{C}$  (96 ч); в – прогрев при  $250^\circ\text{C}$  (3 ч); г – прогрев при  $700^\circ\text{C}$  (4 ч); д, е – наноразмерный порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный при термической обработке игольчатого бемита при  $1200^\circ\text{C}$  (5 ч).

тически не спекаются между собой,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приобретает совершенную структуру с узкими рефлексами на дифрактограммах.

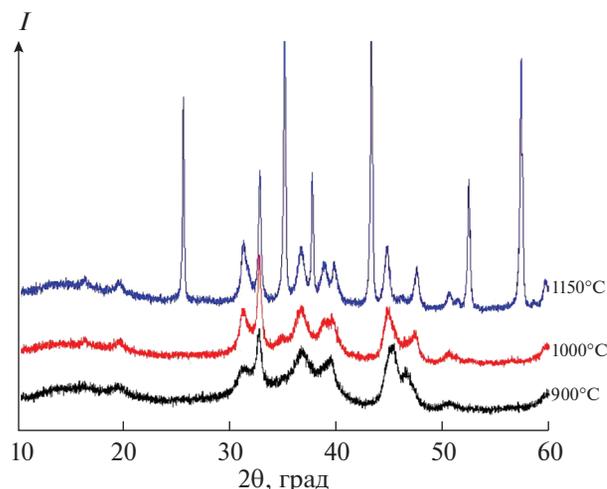
Ранее было показано [12, 18], что при гидротермальной обработке наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1.5%-ном растворе  $\text{HCl}$  в течение 36 и 96 ч при температуре  $150^\circ\text{C}$  образуется бемит разной морфологии. Так, при обработке наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в течение 36 ч был получен бемит, который представляет собой, согласно ре-

зультатам СЭМ и ПЭМ, бесформенные агломераты с размером  $\sim 10\text{--}15$  мкм, состоящие из мелких частиц с размером  $10\text{--}40$  нм (рис. 1а, 1б). При обработке наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в тех же условиях в течение 96 ч был получен бемит, состоящий, согласно результатам СЭМ и ПЭМ, из частиц игольчатой формы, достигающих в длину  $\sim 2\text{--}3$  мкм, а в ширину не более 20 нм (рис. 2а, 2б).

Синтезированный по представленной в работе [18] технологии бемит разной морфологии под-



**Рис. 3.** Дифрактограммы наноразмерных порошков  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных при прогреве оксида алюминия, синтезированного по технологии [2], при температурах 900°C (5 ч) и 1150°C (6 ч).



**Рис. 4.** Дифрактограммы, иллюстрирующие фазовые превращения наноразмерного порошка сферического бемита при прогреве при температурах 900°C (5 ч), 1000°C (8 ч), 1150°C (6 ч).

вергали термической обработке на воздухе при температурах до 1150°C. На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии СЭМ и ПЭМ, иллюстрирующие сохранение формы и размера частиц бемита при его термической обработке: 250°C, выдержка в течение 3 ч (рис. 1в, рис. 2в); 700°C, 4 ч (рис. 1г, 2г); 1000°C, 5 ч (рис. 1д, 1е, 2д, 2е). Данные СЭМ и ПЭМ указывают на сохранение морфологии бемита при его термической обработке, что позволяет получать наноразмерный порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изометрической формы со средним размером частиц 25 нм и игольчатой формы со средним размером частиц по ширине 30 нм.

Однако исследование превращений наноразмерных порошков  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и бемита, полученного при гидротермальной обработке нанопорошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 1.5%-ном растворе  $\text{HCl}$  при 150°C в течение 36 ч, при температуре до 1150°C выявило разный механизм перехода в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Прогрев наноразмерного порошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1150°C, согласно результатам РФА, приводит к образованию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  без посторонних фаз (рис. 3). Наноразмерный порошок бемита сферической формы при прогреве при 1000°C в течение 5 ч приводит, по данным РФА, к образованию  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\sigma$ -фаз (рис. 4), которые сохраняются и при прогреве при 1150°C с появлением рефлексов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В работе [19] показано, что для микронного размера частиц  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  вплоть до 1300°C фиксируется наличие  $\gamma$ -,  $\theta$ - и  $\sigma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полный переход в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  завершается при 1300°C.

Оксид алюминия — наиболее перспективный материал для широкой области применения. Од-

нако керамические материалы, полученные из микронных и субмикронных кристаллов оксида алюминия, во многих случаях не удовлетворяют требованиям современной промышленности. Использование наноразмерных частиц оксидов алюминия с контролируемой дисперсностью, формой и размерами частиц позволяет добиться необходимого улучшения свойств конечного продукта.

В работах [20–25] показано, что повышения прочности и снижения температуры спекания оксидной керамики можно добиться путем перехода к максимальному количеству нанофазы. Это способствует снижению ползучести за счет обеспечения исходного размера дефектов, сравнимого с размером зерна. В работе [19] проведено последовательное прессование и спекание на воздухе до температуры 1450°C микро- (3–10 мкм) и наноразмерных (50–100 нм) частиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно представленным в работе [19] данным по механическим свойствам алюмооксидной керамики, полученной при спекании микро- и наноразмерных порошков  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , использование для создания алюмооксидной керамики наноразмерного порошка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получать керамику с лучшими техническими характеристиками (остаточная внутренняя пористость 5%, плотность 4.04 г/см<sup>3</sup>, прочность на изгиб 420 МПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано превращение наноразмерных порошков бемита и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке до 1150°C. Показано, что наноразмерный порошок бемита сферической и

игольчатой морфологии при нагревании до температуры 1150°C последовательно переходит в различные фазы оксида алюминия без изменения формы и размера исходных частиц. Выявлен разный механизм перехода в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термической обработке до 1150°C наноразмерных порошков  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сферического бемита, полученного при гидротермальной обработке нанопорошка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 1.5%-ном растворе HCl при 150°C в течение 36 ч.

#### 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. *Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 4. P. 596. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050196>*
2. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1303. [Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>*
3. *Panasyuk G.P., Luchkov I.V., Kozerozhets I.V. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 9. P. 899. <https://doi.org/10.1134/S0020168513090136>*
4. *Chung C.K., Chang W.T., Liao M.W. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 88. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.047>*
5. *Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. // Powder Metall. Met. Ceram. 2006. V. 45. № 9-10. P. 493. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0111-0>*
6. *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>*
7. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al. // Dokl. Chem. 2018. V. 483. Part 1. P. 272. <https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>*
8. *Bravet D., Guiselin O., Swei G. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 116. № 1. P. 373. <https://doi.org/10.1002/app.30809>*
9. *Zhu J.P., Feng C.H., Yin H.B. et al. // Construction and Building Materials. 2015. V. 101. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.038>*
10. *Fohlerova Z., Mozalev A. // J. Biomed. Mater. Res. 2018. V. 106. № 5. P. 1645. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33971>*
11. *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>*
12. *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>*
13. *Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A. et al. // Prog. Natur. Sci.-Mater. Int. 2019. V. 27. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.006>*
14. *Mitsui T., Matsui T., Kikuchi R. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2009. V. 82. № 5. P. 618. <https://doi.org/10.1246/bcsj.82.618>*
15. *Lopushan V.I., Kuznetsov G.F., Pletnev R.N. et al. // Refract. Ind. Ceram. 2007. V. 48. № 5. P. 378. <https://doi.org/10.1007/s11148-007-0099-0>*
16. *Wang Y.P., Liu X.H., Chen X.Y. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 7883. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.224>*
17. *Панасюк Г.П., Ворошилов И.Л., Белан В.Н. и др. // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 4. С. 227.*
18. *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>*
19. *Земцова Е.Г., Монин А.В., Смирнов В.М. и др. // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 6. С. 53.*
20. *Zietala M., Durejko T., Lazinska M. // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. V. 60. № 3. P. 2447. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0398>*
21. *Khalil N.M. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 5. P. 3663. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.063>*
22. *Choi K., Tong W., Maiani R.D. et al. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 404. № 3. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.018>*
23. *Park T., Lee Y., Cha S.W. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 75. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.008>*
24. *Kumar S., Sood P.K. // Materials Res. Express. 2019. V. 6. № 5. № 056516 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf6fa>*
25. *Nayak G.S., Zybala R., Kozinski R. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 225. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.004>*