

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.72.05,544.461

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЫ
НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ БЕМИТА

© 2021 г. И. В. Козерожец^а, *, Г. П. Панасюк^а, Е. А. Семенов^а,
М. Г. Васильев^а, Г. Е. Никифорова^а, И. Л. Ворошилов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, Брунауэра–Эммета–Теллера, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии исследовано превращение гиббсита в бемит при гидротермальной обработке при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH. Определены стадии процесса. Установлено, что превращение гиббсита в бемит в щелочной среде осуществляется за 1 ч и сопровождается расщеплением гиббсита на пластины бемита со средним размером частиц ~1 мкм. Показано, что при гидротермальной обработке гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 24 ч образуются частицы бемита пластинчатого габитуса, что позволяет рекомендовать синтезированный порошок бемита в качестве присадки к маслам, в производстве бетона, антипиренов, а также в качестве промежуточной фазы при синтезе порошков α -Al₂O₃.

Ключевые слова: гиббсит/гидрагиллит (Al(OH)₃), бемит (AlOОН), поверхностно-связанная вода

DOI: 10.31857/S0044457X21030107

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство заинтересовано в получении высококачественного сырья с заданными свойствами (форма, размер частиц, насыпная плотность порошков, фазовый и примесный состав и т.д.). Метод гидротермальной обработки является широко распространенным промышленным методом синтеза, позволяющим получать порошки оксидов металлов с заданными характеристиками путем варьирования параметров обработки в автоклаве [1–12]. Так, при гидротермальной обработке смеси Zn(NO₃)₂ совместно с (CH₂)₆N₄ в нейтральной среде образуются игольчатые наноструктуры ZnO длиной до 3 мкм; обработка этой же смеси в щелочной среде приводит к формированию тонких гексагональных пластин ZnO размером ~5 мкм с толщиной ~300 нм [13]. Варьирование прекурсора и условий синтеза при гидротермальной обработке способствует получению частиц MoO₃ различных морфологий: ленты [14], стержни [15], листы [16] и т.д. На форму и размер синтезируемых частиц может оказывать влияние внесение различных добавок в реакционную среду, например, внесение хлорида хрома (>1 мас. %) приводит к изменению среды, что находит отражение в форме и размерах синтезированных частиц MoO₃ [17].

Особенно стоит отметить влияние pH среды на гидротермальный синтез бемита из различных прекурсоров. Так, при гидротермальной обработке гиббсита или γ -Al₂O₃ в 1.5 мас. %-ном растворе HCl в течение 6 ч формируются игольчатые частицы бемита, размер которых зависит от выбранного прекурсора [18–20]. Гидротермальная обработка в 1.5 мас. %-ном растворе HCl также позволяет осуществлять очистку исходного прекурсора, что находит отражение в работе [21]. Согласно работам [18, 20, 22], частицы бемита игольчатой морфологии могут использоваться в качестве сорбентов для извлечения металлов из сточных вод промышленных предприятий, а также в качестве носителя для катализаторов за счет более высокой удельной площади поверхности (60 м²/г) по сравнению с бемитом, синтезированным в нейтральной и щелочной среде (не более 5 м²/г) [23]. Гидротермальная обработка гиббсита в воде позволяет получать частицы бемита изометрического габитуса со средним размером частиц ~1 мкм.

Однако стоит отметить, что несмотря на то, что гидротермальная обработка прекурсоров для синтеза бемита в настоящее время имеет довольно широкое распространение в производстве, до сих пор нет единого понимания сущности процесса, приводящего к синтезу бемита с теми или

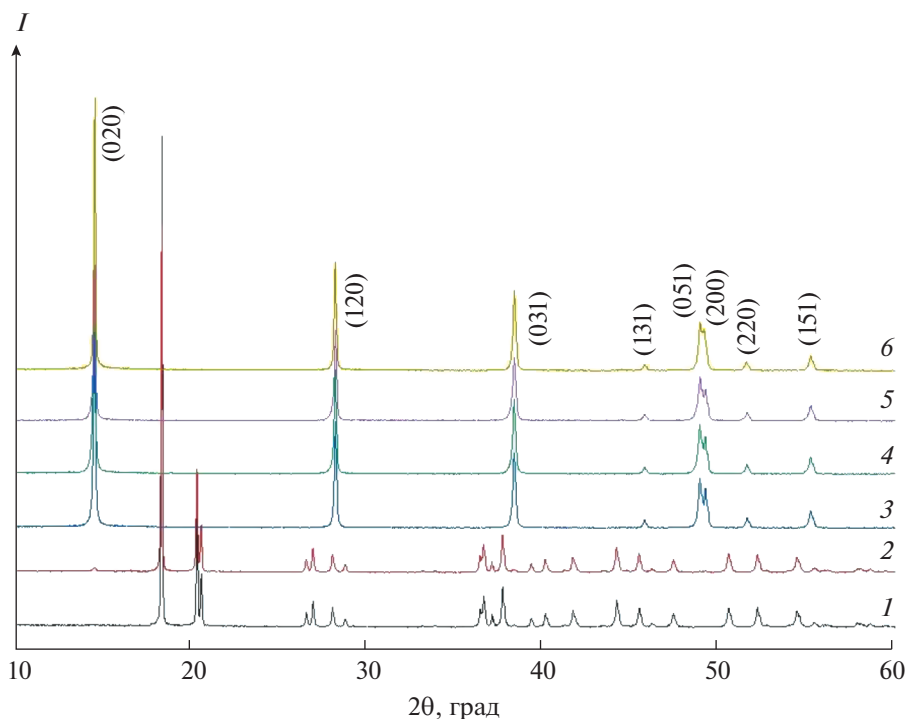


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных после обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH при 200°C: 1 – исходный гиббсит; 2 – обработка в течение 0.5 ч (гиббсит и бемит); 3 – обработка в течение 1 ч (бемит); 4 – обработка в течение 3 ч (бемит); 5 – обработка в течение 6 ч (бемит); 6 – обработка в течение 24 ч (бемит).

иными свойствами в зависимости от условий обработки.

Цель работы – исследование процесса синтеза бемита при температуре гидротермальной обработки гиббсита 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве прекурсора использовали гиббсит марки МДГА производства ООО “Пикалево” и NaOH марки “ос. ч.”. Обработку гиббсита массой 0.35 г осуществляли в автоклавах объемом 20 см³ в тefлоновом вкладыше в среде 1.5 мас. %-ного раствора NaOH объемом 7 мл при температуре 200°C в течение разного промежутка времени. Коэффициент заполнения автоклава составлял 35%. После завершения нагрева автоклавы охлаждали проточной водой, а полученные продукты извлекали из вкладышей, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C. Использование тefлонового вкладыша позволяет избежать загрязнения продукта примесями в процессе синтеза, которые возникают за счет коррозии стенок стального контейнера [21]. Синтезированные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Cam Scan-S2;

ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolett, дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе SDT Q600 (скорость нагрева 10 град/мин, температурный интервал 20–1000°C). Определение удельной поверхности осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок гиббсита представляет собой монофазный образец (рис. 1, кривая 1) со средним размером частиц ~3 мкм (рис. 2а). Удельная площадь поверхности менее 5 м²/г. В ИК-спектре гиббсита (рис. 3, кривая 1) присутствуют полосы, соответствующие межслоевым (3617, 3523 см⁻¹) и внутрислоевым колебаниям ОН-групп (3455, 3370 см⁻¹), и полосы, отвечающие колебаниям δ(ОН) (1020, 965 см⁻¹) и Al–O (780, 739, 665 см⁻¹) [19, 20, 23].

Гидротермальная обработка гиббсита при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH в течение 0.5 ч приводит к формированию смеси фаз бемита и гиббсита (рис. 1, кривая 2). При этом на дифрактограмме появляется рефлекс бемита, соответствующий межплоскостному расстоянию $d_{020} = 6.13 \text{ \AA}$, а в ИК-спектре (рис. 3, кривая 2) этого образца присутствуют полосы, относящиеся к межслоевым колебаниям ОН-групп

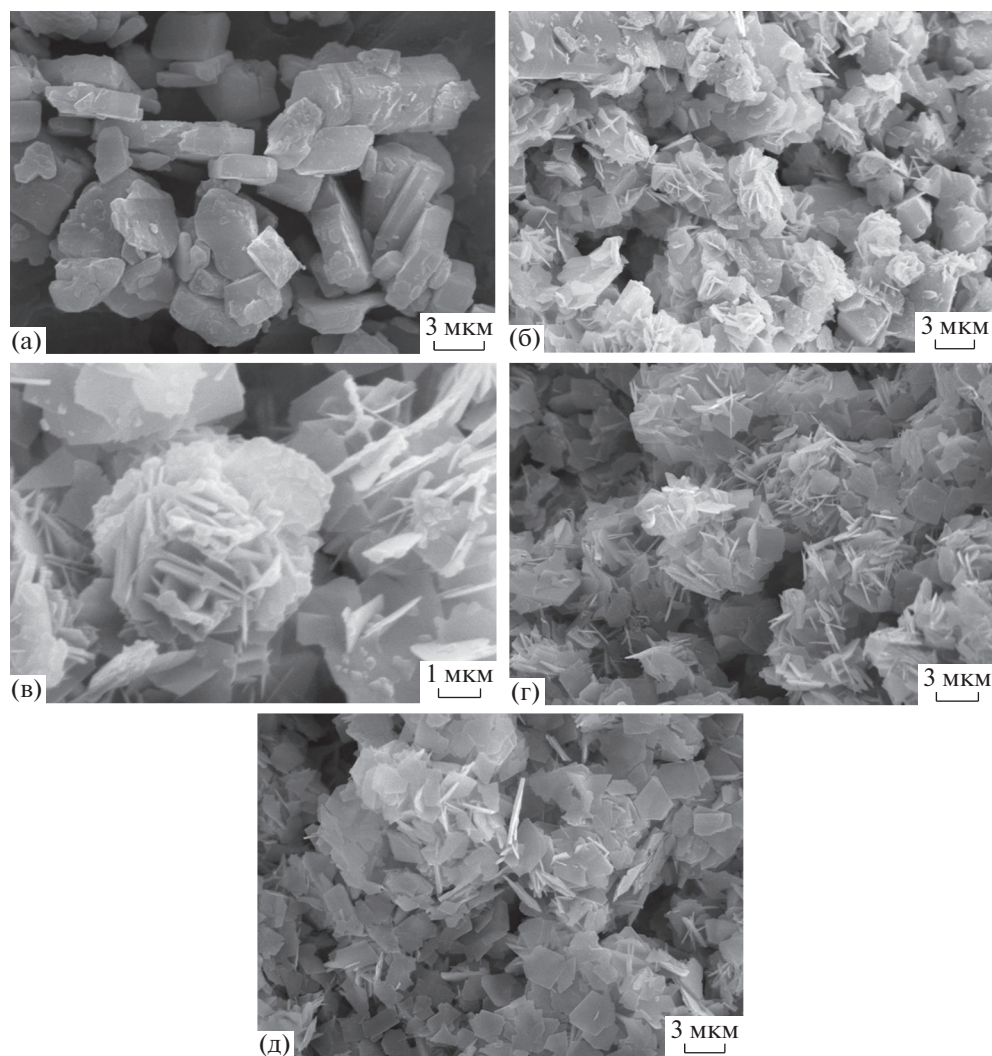


Рис. 2. СЭМ-изображения гиббсита (а) и бемита, полученного после гидротермальной обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH при 200°C, $\tau = 0.5$ ч (б, в), 1 ч (г), 24 ч (д).

гиббсита ($3620, 3528 \text{ см}^{-1}$), и пологое плечо, переходящее в полосы при 3292 и 3080 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH-групп бемита. Полоса поглощения при 3080 см^{-1} соответствует колебаниям OH-групп бемита, которые связаны с катионами Al^{3+} , входящими в состав краевых фрагментов плоскости (201). Полоса поглощения при 3292 см^{-1} относится к мостиковым OH-группам бемита, которые принадлежат плоскости (001) бемита. Полосы, отвечающие колебаниям $\delta(\text{OH})$ гиббсита, присутствуют и в низкочастотной области при 1020 и 965 см^{-1} . Полосы при 1156 и 1070 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связи $\delta_{\text{ас}}(\text{Al}-\text{OH})$ и $\delta_{\text{с}}(\text{Al}-\text{OH})$ бемита соответственно. Полосы поглощения при $732, 602$ и 485 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связи $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ в бемите. Особое внимание стоит уде-

лить появлению хорошо выраженной полосы деформационных колебаний молекулярной воды при 1654 см^{-1} , что указывает на активное взаимодействие гидротермального раствора со структурой гиббсита. Удельная площадь поверхности для этого образца также менее $5 \text{ м}^2/\text{г}$. СЭМ-изображения образца, полученного после гидротермальной обработки гиббсита в щелочной среде в течение 0.5 ч позволяют обнаружить расслоение исходной частицы гиббсита на тонкие пластины (рис. 2б, 2в) за счет интеркаляции молекул воды в межслоевые промежутки структуры гиббсита. Об этом свидетельствует появление полосы деформационных колебаний молекулярной воды при 1654 см^{-1} .

Гидротермальная обработка гиббсита при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 1 ч приводит к формированию монофазного об-

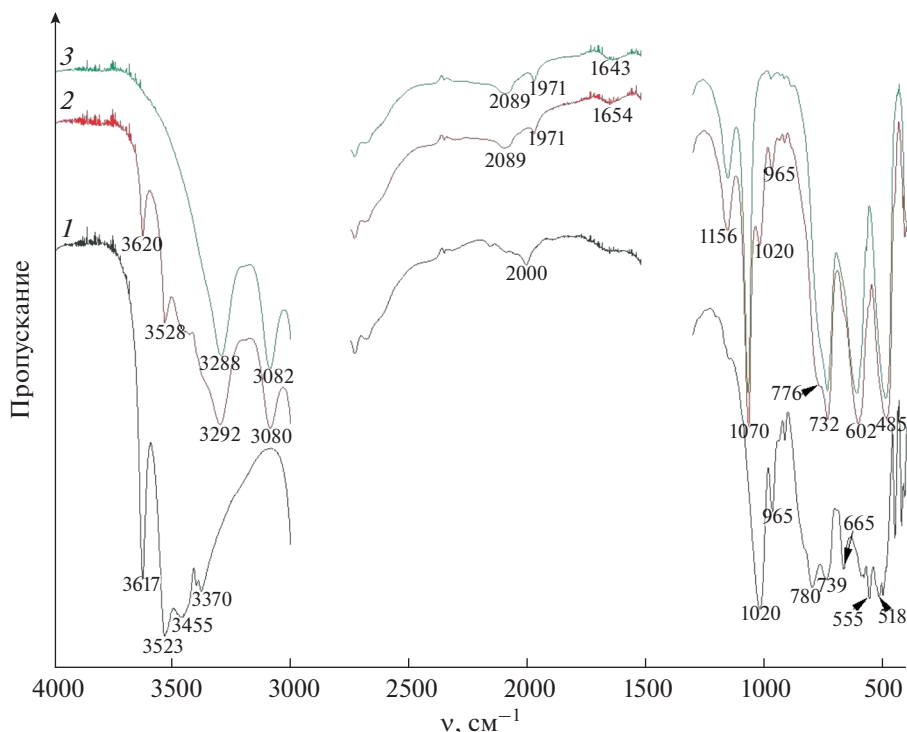


Рис. 3. ИК-спектры гибbsite исходного (1) и после обработки при 200°C в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH в течение 0.5 ч (2) (гибbsite и бемит); 1 ч (3) (бемит).

разца бемита (рис. 1, кривая 3) пластинчатого габитуса со средним размером частиц 2 мкм (рис. 2г). Удельная площадь поверхности синтезированного бемита менее 5 м²/г. В ИК-спектре присутствуют только полосы, характерные для структуры бемита (рис. 3, кривая 3).

Более продолжительная гидротермальная обработка гибbsite при 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH в течение 3, 6 и 24 ч не приводит к изменению фазового состава образца (рис. 1), пластинчатый габитус частиц бемита сохраняется (рис. 2д).

Результаты термогравиметрического исследования бемита, полученного при гидротермальной обработке гибbsite при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH в течение 24 ч представлены на рис. 4. На кривых ДТА и ТГ фиксируется эндотермический предэффект при 420°C, соответствующий удалению слабосвязанной воды, и эндотермический эффект с максимумом при 557°C, отвечающий дегидратации бемита с образованием γ -Al₂O₃. Потеря массы, соответствующая тепловому эффекту удаления слабосвязанной воды, равна 0.4 мас. %, а тепловому эффекту дегидратации бемита при удалении структурной воды — 14 мас. %. Общая потеря массы при выделении воды из образца составляет 16.5 мас. %, что превышает стехиометрическое значение для бемита, равное 15.016 мас. %. В составе синтезированного бемита

отмечается повышенное содержание слабосвязанной воды, свидетельствующее о разупорядоченном состоянии его структуры.

Таким образом, обработка гибbsite в растворе NaOH обуславливает форму и размер частиц образующегося бемита, а также высокую скорость превращения гибbsite → бемит при гидротермальной обработке. Так, процесс превращения гибbsite в бемит при 200°C в 1.5 мас. %-ном водном растворе NaOH завершается за 1 ч, в то время как превращение в тех же условиях в кислой (1.5 мас. %-ный водный раствор HCl) и нейтральной (вода) среде требует большего времени обработки — 12 и 2 ч соответственно. Согласно дифрактограммам (рис. 1), не происходит образования алюминатов натрия или любых других соединений, что косвенно указывает на твердофазный механизм процесса превращения гибbsite → бемит в данных условиях. Результаты термогравиметрического исследования синтезированного бемита зафиксировали повышенное содержание поверхностно-связанной воды в образце. В соответствии с работами [24–30], слабосвязанная поверхностная вода стабилизирует метастабильное промежуточное состояние в ходе твердофазной перестройки структуры прекурсора [24].

Полученные ранее [18–20, 22–24, 31, 32] и в настоящей работе экспериментальные результаты позволяют заключить, что форма и размер об-

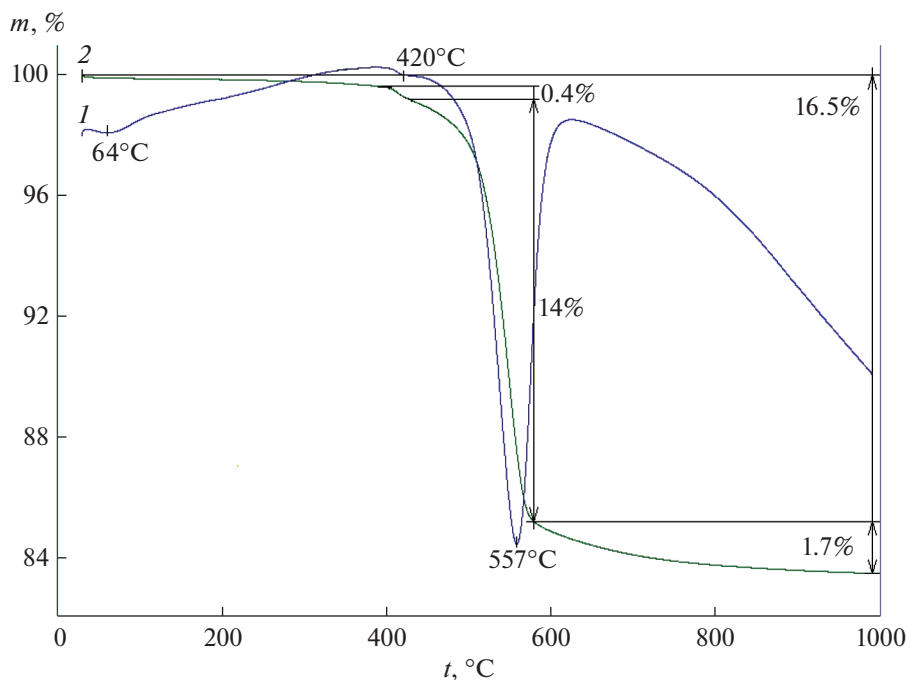


Рис. 4. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) бемита, полученного после гидротермальной обработки гиббсита при 200°C в щелочной среде 1.5 мас. %-ного водного раствора NaOH, $\tau = 24$ ч.

разующихся частиц бемита зависят от комплекса параметров, к которым относится концентрация щелочи, влияние поверхностно-активной воды на структуру прекурсора, время и температура гидротермальной обработки. Результаты работы представляют интерес не только со стороны физико-химического описания сложного многостадийного процесса, но также могут иметь широкое применение в промышленности при подборе условий для синтеза частиц бемита заданной формы и размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании синтеза бемита в условиях гидротермальной обработки гиббсита в 1.5 мас. %-ном растворе NaOH при 200°C установлены стадии процесса. Показано, что в щелочной среде расщепление гиббсита на пластины бемита со средним размером частиц ~1 мкм завершается за 1 ч без изменения удельной площади поверхности. Пластинчатые частицы бемита образуются при расслоении исходной частицы гиббсита на отдельные кристаллиты с последующим их сшиванием при формировании структуры бемита.

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. Cai W., Li H., Zhang G. // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 4. P. 515. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.12.025>
2. Carneiro J., Tobaldi D.M., Hajjaji W. et al. // Waste Managem. 2018. V. 80. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.032>
3. Cui W., Zhang X., Pearce C.I. et al. // Environ. Sci. Technol. 2019. V. 53. № 18. P. 11043. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02693>
4. Filho R.W., Rocha G.D., Montes C.R. et al. // Mater. Res. 2016. V. 19. № 3. P. 659. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0019>
5. 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>
6. 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>
7. Egorova S.R., Mukhamed'yarova A.N., Nesterova O.V. et al. // Coatings. 2018. V. 8. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.3390/coatings8010030>
8. He T., Xiang L., Zhu S. et al. // CrystEngComm. 2009. № 11. P. 1338. <https://doi.org/10.1039/B900447P>
9. He S., Lin H. // Nanoscale. 2019. № 11. P. 10348. <https://doi.org/10.1039/C9NR02148E>

10. *Huang L., Yang Z., He Y. et al.* // *J. Hazardous Mater.* 2020. V. 394. № 122555.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122555>
11. *Li Huo, Fu-Hui Liao, Jun-Ran Li et al.* // *Chem. Eng. Commun.* 2010. V. 197. № 5. P. 684.
<https://doi.org/10.1080/00986440903287809>
12. *Jiao W., Wu X., Xue T. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 9. P. 5166.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00723>
13. *Kloprogge J.T., Hickey L., Frost R.L.* // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 4047.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.010>
14. *Zhou L., Yang L., Yuan P. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 49. P. 21868.
<https://doi.org/10.1021/jp108778v>
15. *Wang Q., Sun J., Wang Q. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 9. P. 5083.
<https://doi.org/10.1039/c5ta00127g>
16. *Li G., Jiang L., Pang S. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 48. P. 24472.
<https://doi.org/10.1021/jp064855v>
17. *Li Y.* // *Physica E.* 2017. V. 94. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.010>
18. *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>
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.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. № 4. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/S0040579513040143>
21. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2018. V. 483. P. 272.
<https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>
22. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 45. № 3. P. 345.
<https://doi.org/10.1134/S0040579520030082>
23. *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>
24. *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>
25. *Tavakoli A.H., Maram P.S., Widgeon S.J. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 17123.
<https://doi.org/10.1021/jp405820g>
26. *Navrotsky A.* // *Geochem. Trans.* 2003. № 4. P. 34.
<https://doi.org/10.1039/b308711e>
27. *McHale J.M., Auroux A., Perrotta A.J. et al.* // *Science.* 1997. V. 277. P. 788.
<https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>
28. *Calvin J.J., Rosen P.F., Ross N.L. et al.* // *J. Mater. Res.* 2019. P. 416.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.33>
29. *Castro R.H.R., Ushakov S.V., Gengembre L. et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 1867.
<https://doi.org/10.1021/cm052599d>
30. *Mu R., Zhao Z.J., Dohnálek Z. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 1785.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00864j>
31. *Li Z., Liu G., Li X. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. P. 1778.
32. *Santos P.D., Coelho A.C., Santos H. et al.* // *Mater. Res. Ibero Am. J. Mater.* 2009. V. 12. P. 437.