

І.Ф. Миронюк, В.В. Гуменяк, В.І. Мандзюк, Н.А. Безрука
**Будова та морфологія частинок Al_2O_3 , одержаних за
різних умов газозфазного синтезу**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі досліджувались структурно-хімічні процеси при пірогенному синтезі високодисперсного Al_2O_3 у воднево-повітряному полум'ї. З'ясовано, що контактування пари $AlCl_3$ із компонентами високотемпературного полум'я приводить спочатку до утворення координаційно насиченого гідроксидного комплексу $[Al(OH)_6]^{3-}$, з якого внаслідок конденсації формуються частинки аморфного гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$. Подальше структурне впорядкування та послідовні фазові перетворення забезпечують утворення у порошковому матеріалі кристалічних фаз Al_2O_3 . В одержаному при температурі полум'я $1200^\circ C$ високодисперсному продукті реєструється присутність χ -, γ -, δ - і θ - Al_2O_3 . Домінуючими фазами у матеріалі, синтезованому при температурі $1320^\circ C$, є γ -, δ -, θ - та α - Al_2O_3 .

Пірогенний метод дає можливість отримувати аерогелевидний матеріал з питомою поверхнею $86\text{--}107\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром $15\text{--}45\text{ нм}$.

Ключові слова: оксид алюмінію, пірогенний синтез, гідроаквакомплексні прекурсори, кристалічні модифікації, аерогелевидний матеріал.

Стаття постуила до редакції 23.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Порошковий α - Al_2O_3 (корунд) та великорозмірні монокристали цієї ж кристалічної модифікації (сапфір, рубін) є важливими матеріалами для сучасної науки і промисловості. Внаслідок високої жаростійкості, оптичної прозорості і твердості α - Al_2O_3 використовують для одержання вогнетривкої кераміки, оптичних приладів – лазерів, світодіодів та абразивних порошоків. Інші кристалічні модифікації оксиду алюмінію знаходять застосування як носії або компоненти змішаних каталізаторів [1 - 4].

Сировиною при багатотонажному виробництві Al_2O_3 служать природні мінерали – боксити, нефелін та алуніт [2, 5].

За способом Байєра на основі дисперсії бокситу або нефеліну та $NaOH$ у автоклаві при температурі $220\text{--}250^\circ C$ і тиску $\sim 3\text{ МПа}$ отримують алюмінат натрію $NaAlO_2$. Окремо у реакторі внаслідок гідролізу $NaAlO_2$ та інтенсивного перемішування осаджують $Al(OH)_3$. Відділений від $NaOH$ осадок промивають, висушують і прожарюють в обертовій печі або в апараті “киплячого шару” при температурі $1300^\circ C$. Розчин $NaOH$ упарюють, вилучають Na_2CO_3 і направляють для вилуговування нової порції алюмінату алюмінію [5].

На початковому етапі гідролізу солей алюмінію утворюється рентгеноаморфний гідроксид алюмінію,

який потім кристалізується з утворенням кристалогідратних фаз.

Даний процес здійснюється у певній послідовності [6]:

аморфна фаза \rightarrow псевдобеміт ($AlOOH$) \rightarrow беміт (γ - $AlOOH$) \rightarrow баєрит [α - $Al(OH)_3$] \rightarrow гібсид [γ - $Al(OH)_3$].

Для одержання дисперсії псевдобеміту до розчину солей $Al(NO_3)_3$ вводять NH_4OH , досягаючи відношення $[OH] : [Al(III)]$, рівного 1,9. У середовищі із високою концентрацією алюмінійвмісного прекурсора у першу чергу осаджується найменш термодинамічна стійка аморфна фаза або фаза псевдобеміту, а в слабкоконцентрованих розчинах прекурсора – баєритна модифікація кристалічного оксиду алюмінію [7].

Хімічно чисті α - Al_2O_3 [3] та γ - $AlOOH$ [8] отримують гідролізом алкоксидів алюмінію $Al(OC_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$ у водному середовищі, підкисленому неорганічною кислотою при температурі $> 80^\circ C$. Важливим показником процесу, що визначає властивості золю, є параметр R , який вказує на відношення вмісту кислоти до вмісту алкоксиду алюмінію у реакційному середовищі. Даний параметр може змінюватися від 0,01 до 0,6. Агрегативно стійкий золь із концентрацією дисперсної фази від 0,3 до 5 мас. % утворюється при $R = 0,03 - 0,1$ і $pH = 3,8 - 4,2$ [8].

Як стабілізатор дисперсії використовували

азотну кислоту. В одержаній дисперсії анізодиметричні кристаліти розміром < 10 нм об'єднані в асоціати розміром ~ 100 нм.

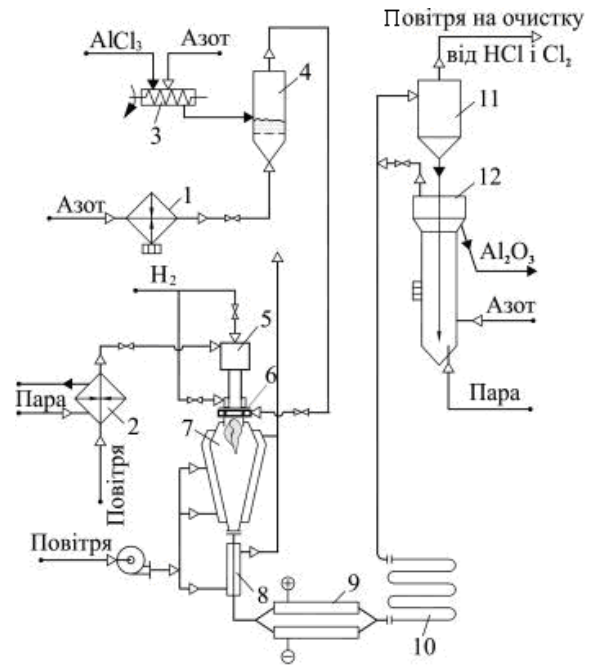
При висушуванні золю бемітових частинок одержують склоподібний ксерогель із середнім розміром пор ~ 2 нм. Загальна пористість матеріалу становить 60-79 %, а його питома поверхня складає 360 м²·г⁻¹ [1]. При нагріванні ксерогелю спочатку при температурі 100 - 150°C вилучається надстехіометрична вода, а при температурі 400 - 450°C здійснюється повна дегідратація беміту і перехід у γ-Al₂O₃. Подальше нагрівання γ-Al₂O₃ супроводжується утворенням δ-, а потім θ-фази, яка при температурі 1020 - 1050 °C перебудовується у стабільну модифікацію α-Al₂O₃.

Для одержання оксидів металів із низьким ступенем агрегованості частинок переважно використовують газофазний метод [9 - 11]. Використання прекурсора AlCl₃ при газо фазному методі одержання Al₂O₃ ускладнюється тим, що хлорид алюмінію при нагріванні, не досягаючи температури плавлення, сублимується при температурі 180 °C [12]. У твердому чи газоподібному стані хлорид алюмінію знаходиться у вигляді димеру Al₂Cl₆. Стабільної мономерної форми він набуває тільки при температурі 800 - 1000°C. Технічні проблеми, пов'язані із одержанням газоподібного AlCl₃, та нез'ясованість структурно-утворюючих процесів, ймовірно, є причиною незначної кількості публікацій щодо пірогенного методу одержання Al₂O₃.

У нашій роботі ставилась мета вивчити кристалічну будову та морфологію частинок оксиду алюмінію, які утворюються при спалюванні пари AlCl₃ у воднево-повітряному полум'ї за різних умов газофазного синтезу.

I. Одержання оксидного матеріалу та методи дослідження його властивостей

Газофазний синтез Al₂O₃ здійснювали на технологічному обладнанні Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України, яке призначене для одержання високодисперсного кремнезему шляхом спалювання пари SiCl₄ у воднево-повітряному полум'ї. Промислова лінія містить палинковий пристрій; полум'яний реактор; коагуляційний змішувик; циклони для відділення частинок оксидного матеріалу від повітря та газоподібних продуктів реакції; вертикальний десорбер, у "киплячому шарі" якого здійснювалось вилучення адсорбованих Cl₂ та HCl внаслідок нагрівання порошкового матеріалу при температурі 600 - 700°C у присутності пари води; бункер для накопичення оксидного матеріалу. Удосконалена технологічна лінія для одержання пірогенного Al₂O₃ наведена на рис. 1. Алюмінійвмісним прекурсором для синтезу оксидного матеріалу служив AlCl₃. Його з



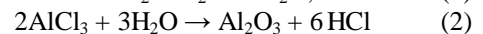
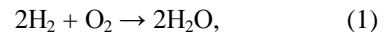
1, 2 – підігрівач газів; 3 – живильник шнековий; 4 – сублиматор; 5 – палик; 6 – тороїдний живильник; 7 – реактор гідролізу; 8 – теплообмінник типу "труба в трубі"; 9 – іонізатор; 10 – коагулятор; 11 – циклон; 12 – десорбер

Рис. 1. Технологічна схема установки для одержання пірогенного Al₂O₃.

допомогою шнекового дозатора 3 транспортували у сублиматор 4. Сублимовану при температурі 180 °C пару AlCl₃ гарячим (200 °C) азотом подавали безпосередньо у полум'я з допомогою кільцевого живильника 6. Конструктивно живильник виготовлений у вигляді пустотілого тороїда з отворами на лінії внутрішнього кільця.

Утворення частинок Al₂O₃ здійснюється безпосередньо у полум'ї при температурі 1200 - 1350 °C.

Зазначений процес передбачає гідроліз молекул AlCl₃ водою, що утворюється при згорянні кисню, та конденсацію мономерних або олігомерних продуктів гідролізу:



Витратні норми прекурсорів, що наведені у табл. 1, розраховані на одержання 10 кг пірогенного продукту в годину.

Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) дослідних зразків Al₂O₃ записували з допомогою спектрофотометра SPECORD M80. Для цього наважку порошкового матеріалу (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1 : 100 і подрібнювали у вібраційному млині 10 хв. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20 × 5 мм².

Морфологію частинок Al₂O₃ вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа

Таблиця 1

Умови одержання та фізико-хімічні характеристики пірогенного Al₂O₃

№ досліду	Витрати прекурсорів			Температура полум'я, °С	Питома поверхня, м ² ·г ⁻¹	Втрата маси при температурі 110°С, %	Втрата маси в температурному інтервалі 125-900°С, %
	AlCl ₃ , кг·год ⁻¹	Повітря, нм ³ ·год ⁻¹	H ₂ , нм ³ ·год ⁻¹				
1	6,2	68	30	1200	86	1,7	2,4
2	6,2	70	35	1230	89	1,5	2,4
3	6,2	70	40	1260	95	1,7	2,8
4	6,2	70	50	1320	107	1,6	4,6

– прилад JSM 2100 F. Прискорююча напруга при його роботі становила 200 кВ.

Рентгенофазовий аналіз досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Питому поверхню (S_n) синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К. Використовували для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка виміру не перевищувала 6 %.

Термічну дегідратацію дослідних зразків Al₂O₃ вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, фірма MOM, Угорщина) при швидкості нагрівання 10 град·хв⁻¹.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Визначальним фактором при пірогенному синтезі оксидів металів, зокрема кремнезему, є температура реакційного середовища. Зростання температури полум'я переважно призводить до зменшення питомої поверхні S_n і збільшення розміру частинок [13].

Приведені у табл. 1 характеристики синтезованого Al₂O₃ показують, що збільшення температури полум'я від 1200°С у досліді 1 до 1320°С у досліді 4 обумовлює зростання питомої поверхні оксидного матеріалу з 86 до 107 м²·г⁻¹.

Даний результат засвідчує, що хімічні процеси зародження та зростання частинок Al₂O₃ відрізняються від процесів формування частинок кремнезему при пірогенному синтезі.

Суттєве підвищення вмісту структурної води, що проявляється збільшенням втрат при прожарюванні зразків Al₂O₃, синтезованих у полум'ї із більш високою температурою, пов'язане з тим, що незначне зростання швидкості полум'я у досліді 1-4 внаслідок збільшення витрат водню зменшує час перебування частинок окремого матеріалу у високотемпературній зоні реакційного середовища і в такий спосіб обмежує повну конверсію Al(OH)₃ у Al₂O₃. Водночас зростання температури полум'я сприяє утворенню в порошковому матеріалі кристалітів α- Al₂O₃.

Для з'ясування закономірностей утворення

частинок Al₂O₃ у полум'ї та формування їх кристалічної будови доцільно розглянути структурно-хімічні процеси, які відбуваються при взаємодії Al₂O₃ з водою за нормальних умов.

Теоретично передбачено і експериментально доказано, що катіони Al³⁺ у кислому водному середовищі утворюють аквакомплекси [Al(OH₂)₆]³⁺ [14 - 16]. Зменшення концентрації катіонів H⁺ у реакційному середовищі обумовлює зростання ступеня гідроксильованості (0 ≤ n ≤ 6) прекурсора [Al(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽³⁻ⁿ⁾⁺. У середовищі з рН, рівному 3,3; 4,0; 5,2 і 7,2 відповідно домінують гідроаквакомплекси [Al(OH)(OH₂)₅]²⁺, [Al(OH)₂(OH₂)₄]⁺, [Al(OH)₃(OH₂)₃]⁰ та [Al(OH)₄(OH₂)₂]⁻ [15].

Вивчаючи утворення наночастинок TiO₂ внаслідок конденсації гідроаквакомплексів [Ti(OH)_n(OH₂)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ в залежності від ступеня їх гідроксильованості (0 ≤ n ≤ 6), ми виявили, що в кислому реакційному середовищі (рН = 0,5 - 2,5) домінує прекурсор [Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺, який забезпечує кристалізацію рутильної фази. У середовищі з рН ~ 3,0 - 4,8 конденсація [Ti(OH)₃(OH₂)₃]⁺ призводить до утворення двофазного матеріалу, який містить 53 % брукіту і 47 % анатазу. Слабокисле та слаболужне середовище (рН ~ 5,5 - 8,5) є сприятливим для формування з гідроаквакомплексів [Ti(OH)₅(OH₂)]⁻ нанокристалів анатазу [17].

Оскільки зростання ступеня гідроксильованості супроводжується зменшенням довжини зв'язку Ti – O в октаедрах TiO₆, то утворення певної кристалічної фази забезпечується при рівності середніх значень відстаней Ti – O в октаедрах прекурсора та в октаедрах відповідної поліморфної модифікації TiO₂.

Очевидно, що при рідкофазному синтезі Al₂O₃ за участю неорганічних алюмовмісних прекурсорів рН реакційного середовища також впливає на ступінь гідроксильованості катіону Al³⁺ і обумовлює формування відповідних фаз оксидного матеріалу.

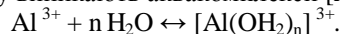
Так, після гідротермальної обробки у продукті, отриманому внаслідок змішування та нагрівання до температури 22 – 80 °С розчинів Al(NO₃)₃ або NaAlO₂ із NaOH при рН ~ 7 - 10, формується фаза беміту, а при рН = 11 – фаза баєриту [18, 19].

Співставляючи структурно-хімічні перетворення за умов рідкофазного та пірогенного синтезів оксидних матеріалів насамперед слід відзначити, що основним фактором, який визначає структуро-

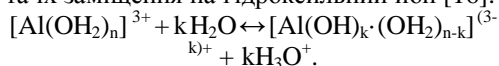
утворення, зростання та агрегацію первинних частинок більшості оксидів металів у розчині, є кислотність реакційного середовища [20, 21]. В умовах високотемпературного потоку реагентів і продуктів при полум'яному синтезі поняття кислотності втрачає зміст, а на передній план постають такі фактори як температура, швидкість потоку, співвідношення концентрацій реагентів [13].

Газофазний синтез оксидів металів забезпечується набагато ширшим спектром реакцій гомолітичної та гетеролітичної природи. Слід відзначити, що реакція горіння водню в повітрі, яка генерує гідролізуючий агент – воду, є розгалуженим ланцюговим процесом [22]. Утворюючи проміжні радикали OH^\cdot , H^\cdot , O^\cdot , HO_2^\cdot , концентрація яких у полум'ї набагато перевищує концентрацію металовмісного прекурсору, зазначені компоненти відіграють важливу роль в його хімічних перетвореннях.

При контактуванні AlCl_3 з водним середовищем у першу чергу виникають аквакомплекси $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



Наступне утворення гідроаквакомплексів здійснюється за механізмом ступінчатої протолітичної реакції гідролізу активного катіону алюмінію через дисоціацію координованих молекул води та їх заміщення на гідроксильний йон [16]:



Оскільки в полум'ї немає обмежень на перебіг протолітичних реакцій за участю OH -груп в момент контакту молекул AlCl_3 з високотемпературним середовищем, то йони Al^{3+} утворюють координаційно насичені від'ємно заряджені $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ гідрокомплекси.

За даними картотеки ASTM існує 11 кристалічних модифікацій Al_2O_3 , серед яких найбільш відомими є η -, δ -, χ -, γ -, θ - і α -форми Al_2O_3 (рис. 2, табл. 2). Усі модифікації, крім однієї, є метастабільними фазами і при нагріванні перетворюються в кінцеву – стабільну тригонально-ромбоедричну фазу α - Al_2O_3 . Ще в 60-х роках минулого століття була сформована гіпотеза, згідно якої метастабільний стан низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію, які утворюються внаслідок прожарювання гідроксиду алюмінію, забезпечується присутніми у матеріалі молекулами H_2O чи OH -групами [30].

Загальну форму метастабільних модифікацій оксиду алюмінію записують у вигляді $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, де $0 < n < 0,6$. Однак кристалізація γ - і δ -форм при охолодженні розплавленого оксиду алюмінію [31] викликає сумнів щодо стабілізуючої ролі води.

За даними [30], існує два види кристалічних структур Al_2O_3 , які сформовані на основі кубічної та гексагональної укладок йонів O^{2-} . Найбільш стабільними є кубічна або псевдокубічна γ -форма і гексагональна α -форма з розміщенням йонів Al^{3+} в октаедричних позиціях. Непостійність температури перетворення окремих метастабільних форм оксиду алюмінію засвідчує, що структурна перебудова

оксидного матеріалу здійснюється внаслідок реконструктивних змін дифузійного характеру.

Рентгенофазовий аналіз отриманих високодисперсних матеріалів показує, що всі синтезовані зразки є багатофазними (рис. 3). У дослідному зразку 1 реєструється присутність χ -, γ -, δ - та θ - Al_2O_3 фази. Домінуючими фазами порошкового матеріалу 2 і 3 є γ -, δ - та θ - Al_2O_3 . Зразок 4, крім фаз, які присутні у матеріалах 2 і 3, містить α - Al_2O_3 .

На дифрактограмі зразка 1 спостерігається перерозподіл інтенсивностей дифракційних ліній фази χ - Al_2O_3 , зокрема зростання інтенсивності рефлексу при $2\theta = 14,25^\circ$ та зменшення інтенсивності піку при $2\theta = 43,27^\circ$.

Ослаблення інтенсивності рефлексу при $2\theta = 36,55^\circ$ та зростання інтенсивності піку при $2\theta = 45,50^\circ$ характерне також для фази γ - Al_2O_3 у всіх пірогенних зразках. Дане явище ми пов'язуємо із напруженим станом їх кристалічних ґраток, оскільки внаслідок послідовних фазових перетворень залишки зазначених фаз капсулюються нанокристалітами δ -, θ - та α - Al_2O_3 .

Кількісний рентгенофазовий аналіз засвідчує, що об'ємна частка кожної із фаз γ -, δ -, θ - Al_2O_3 у

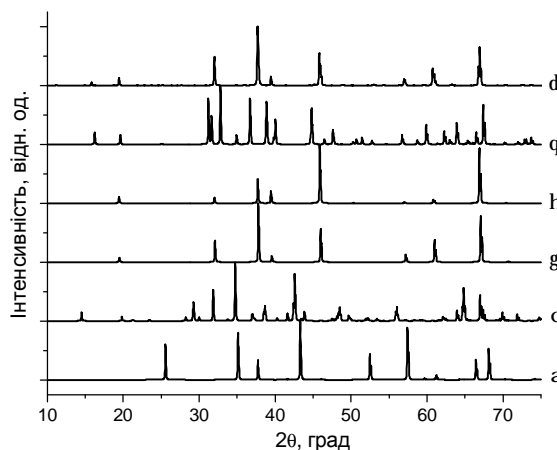


Рис. 2. Дифрактограми основних фаз Al_2O_3 .

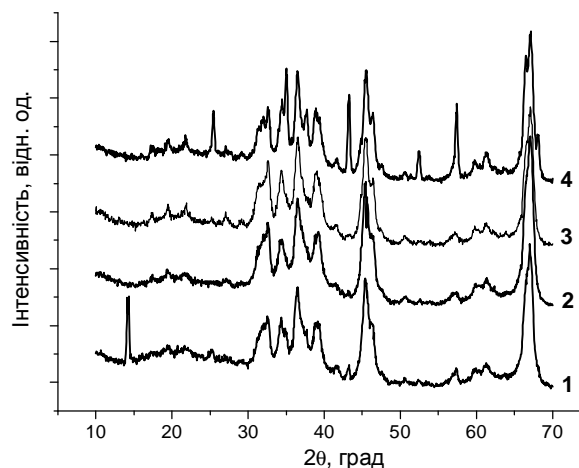


Рис. 3. Дифрактограми пірогенного Al_2O_3 : дослідні зразки 1(1) - 4(4).

Таблиця 2

Сполука	Структурні параметри			Густина, г·см ⁻³	Посилання
	Просторова група симетрії	Параметри ґратки	Кути		
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	R-3cH (167)	4,7640(1) 4,7640(1) 13,0091(3)	90,0 90,0 120,0	3,97	[23]
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	C12/m1 (12)	11,795(5) 2,91(1) 5,621(7)	90,0 103,79 90,0	3,61	[24]
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pna21 (33)	4,8437(2) 8,3300(3) 8,9547(4)	90,0 90,0 90,0	3,75	[25]
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fd-3mS (227)	7,906 7,906 7,906	90,0 90,0 90,0	3,65	[26]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fd-3mZ (227)	7,887 7,887 7,887	90,0 90,0 90,0	3,68	[27]
$\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fd-3mS (227)	7,948(2) 7,948(2) 7,948(2)	90,0 90,0 90,0	3,60	[28]
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	P-4m2	5,599(10) 5,599(10) 23,657(50)	90,0 90,0 90,0	3,65	[29]

дослідних зразках 1-3 та γ -, δ -, θ - і α - Al_2O_3 у матеріалі 4 є приблизно однаковою та їх сумарний вміст становить ~ 90 %. Решта об'єму в матеріалі займає $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Отримані результати однозначно вказують на те, що на етапі конденсації гідрокомплексів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ у полум'ї спочатку утворюються частинки аморфного гідроксиду алюмінію, які, втрачаючи воду, швидко трансформуються в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, а основними факторами, які визначають ступінь конверсії фаз, є температура і час перебування матеріалу в нагрітому стані.

Розглядаючи на рис. 4 зображення частинок пірогенного Al_2O_3 , отриманих з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа, можна зауважити, що первинні частинки порошкового матеріалу об'єднані між собою в агрегати. В агрегатах вони утворюють розгалужені ланцюгові групування, з яких формується трьохмірне мереживо

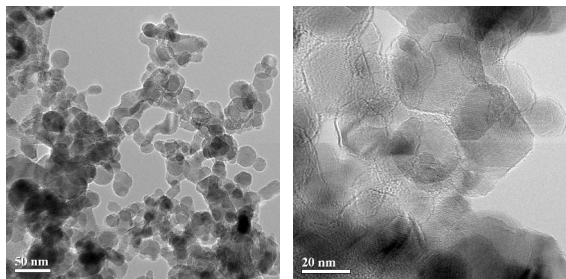


Рис. 4. Зображення частинок пірогенного оксиду алюмінію (зразок 4).

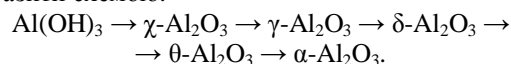
аерогелевидного матеріалу.

Зображення з масштабом у 20 нм дозволяє розрізнити в окремих частинках атомні ряди. Вони показують, що більшість частинок аерогелевидного матеріалу є монокристалічними. Невпорядковану структуру мають частинки в місцях їх контактування одна з одною, а також ті частинки, що знаходяться в щільному оточенні інших. Форма монокристалічних частинок близька до сферичної, а їх розмір становить 15 - 45 нм.

Оскільки кристалічні модифікації Al_2O_3 є жаростійкими, а їх частинки при температурі воднево-повітряного полум'я не спікаються, то формування аерогелевидної структури матеріалу здійснюється на етапі конденсації молекул прекурсору і утворення аморфної фази гідроксиду алюмінію. Зазначений етап в часовому вимірі є дуже коротким, оскільки тривалість перебування частинки у полум'ї складає всього 0,01 - 0,03 с.

У зв'язку з тим, що кристалізація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ здійснюється при температурі $> 1200^\circ\text{C}$, то для одержання порошкового продукту із великим вмістом даної фази доцільно утворені частинки утримувати в полум'ї більш тривалий час – хоча б 2 - 3 с. Для реалізації цього способу слід використовувати високотемпературний реактор типу “киплячого шару”.

Послідовність структурних перетворень у частинках Al_2O_3 , які сформовані у полум'ї, можна зобразити схемою:



За даними [32] в ІЧ-спектрах α - Al_2O_3 у короткохвильовій області реєструються смуги поглинання 638, 589 і 447 см^{-1} , які належать коливанням атомів, об'єднаних зв'язком $\text{Al}-\text{O}$.

У цій спектральній області іншої кристалічної модифікації θ - Al_2O_3 присутні смуги 820 і 545 см^{-1} [33]. Для гідроксидних фаз баєриту α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ та гібситу γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ смуги з максимумами 1024-1021, 975-958 і 916 см^{-1} пов'язані з коливаннями OH -груп, а смуги 802 і 750 см^{-1} – з коливаннями атомів зв'язку $\text{Al}-\text{O}$ [21].

В ІЧ-спектрах пірогенного Al_2O_3 широкі розмиті смуги в інтервалі 1000 - 400 см^{-1} є наслідком накладання ряду смуг, які належать відповідним кристалічним модифікаціям Al_2O_3 , що входять до складу оксидного матеріалу (рис. 5).

Фаза α - Al_2O_3 у спектрі дослідного зразка 4 проявляється смугами з максимумами при 632, 584 і 456 см^{-1} . Низькотемпературним кристалічним модифікаціям у спектрі пірогенного матеріалу відповідають смуги 875, 824, 735, 708 і 573 см^{-1} . Смуга при 916 см^{-1} вказує на наявність у складі дослідних зразків гідроксидної фази $\text{Al}(\text{OH})_3$. Домішки кремнезему виявляють себе слабкою за інтенсивністю смугою при 1088 см^{-1} , яка належить

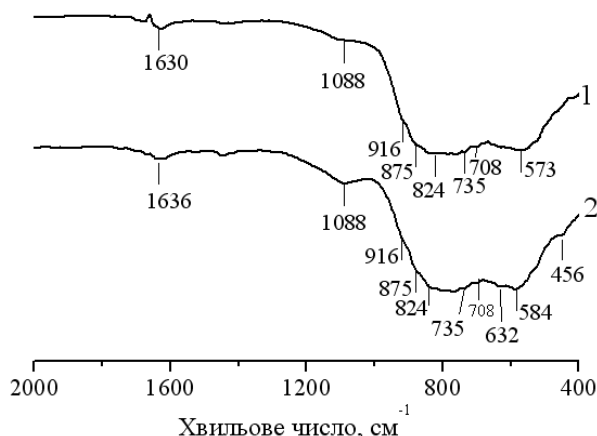


Рис. 5. ІЧ-спектри пірогенного Al_2O_3 : дослідні зразки 1 (1) та 4 (2).

асиметричним коливанням атомів у тетрадрах SiO_4 , а низькоінтенсивна смуга $1636 - 1630\text{ см}^{-1}$ обумовлена деформаційними коливаннями адсорбованих молекул води.

За даними термогравіметричних досліджень вміст адсорбованої води, що вилучається при нагріванні до 110°C , у всіх дослідних зразках пірогенного Al_2O_3 становить 1,5 - 1,7 % (табл. 1). Цікавою особливістю зразка 4, який містить у своєму складі фазу α - Al_2O_3 є те, що в порівнянні з іншими високодисперсними зразками він є найбільш гідратованим.

У дослідному зразку 1, що не містить фазу α - Al_2O_3 , в зазначених температурних інтервалах вилучається відповідно 1,0 та 1,2 % води.

Екзотермічний ефект в температурному інтервалі 400 - 1000°C , що реєструється на диференціально-

термічних залежностях (крива 3) всіх дослідних зразків Al_2O_3 , має максимуми при температурі $200 - 330^\circ\text{C}$ (рис. 6). Зазначений ефект пов'язаний із зменшенням вільної енергії частинок внаслідок їх структурної перебудови.

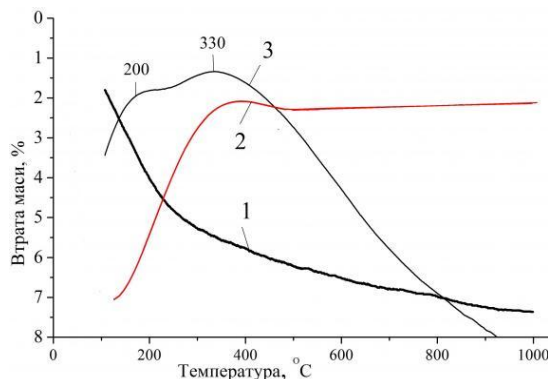


Рис. 6. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) і диференціалотермічна (3) залежності, одержані при нагріванні дослідного зразка 4.

Висновки

1. Пірогенний метод одержання високодисперсного Al_2O_3 , який включає спалювання пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї, вилучення з газового потоку зкоагульованих частинок та їх очистку від адсорбованих молекул HCl і Cl_2 , забезпечує утворення аерогелевидного продукту з питомою поверхнею $86 - 107\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром $15 - 45\text{ нм}$.

2. При контактуванні пари AlCl_3 з компонентами високотемпературного середовища виникають спочатку координаційно насичені гідрокомплекси $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. При їх конденсації утворюється аморфний гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. У свою чергу з гідроксиду алюмінію внаслідок структурного впорядкування та послідовних поліморфних перетворень формуються кристалічні фази Al_2O_3 .

3. При температурі полум'я 1200°C утворюється порошок продукт, в якому реєструється присутність χ -, γ -, δ - та θ - Al_2O_3 . Домінуючими фазами у матеріалі, синтезованому при температурі 1320°C , є γ -, δ -, θ - та α - Al_2O_3 .

Миرونюк І.Ф. – доктор хімічних наук, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії;

Гуменяк В.В. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Безрука Н.А. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] Б.К. Липпенс, Й.Й. Стеггерда. *Активная окись алюминия* // В кн. "Строение и свойства адсорбентов и катализаторов" / Под. ред. Б. Г. Линсена. Мир, М. сс. 190-232 (1973).
- [2] А.И. Лайнер, Н.И. Еремін, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. *Производство глинозема*. Металлургия, М. 344 с. (1978).
- [3] F. Mirjalili, L. Chuan, H. Mohamad. Effect of stirring time on synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 powder by a simple sol-gel method // *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**(6), pp. 738-741 (2011).
- [4] K.C. Patil, M.S. Hegd, T. Rattan, S.T. Aruna. *Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and application*. – Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 345 p. (2008).
- [5] Б.И. Арлюк, Ю.А. Лайнер, А.И. Пивнев. *Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья*. Металлургия, М. 384 с. (1994).
- [6] Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. *Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие*. ИКЦ "Академкнига", М. 309 с. (2007).
- [7] М. А. Федотов, О.П. Криворучко, Р.А. Буянов. Зависимость состава продуктов полимеризации аква-ионов $\text{Al}(\text{III})$ от консистенции оксидных растворов // *Известия АН СССР. Серия химическая*, **10**, сс. 2183-2186 (1977).
- [8] О.Б. Павлова-Вереvкина, Ю.Е. Рочинская, Получение и свойства стабильных золь гидроксидов алюминия. Изучение процесса пептизации высокодисперсного гидроксида алюминия // *Коллоидный журнал*, **55**(3), сс. 133-137 (1993).
- [9] Патент РФ 2404119 С01В13/14, С23С18/12, С09С3/06. *Способ получения частиц легированных оксидов металлов*. К. Шумахер, Р. Гольхерт, Х. Рот, Х. Альф, А.-М. Рохниа. Публ. 27.12.2009.
- [10] Европатент 89114081.6, С01F7/02, С01F7/30, С09К3/14. *Альфа-оксид алюминия, а також спосіб одержання альфа-оксиду алюминия*. Заявник А. Т. Дегусса. Публ. 28.02.90. Патентний лист 90/09.
- [11] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, O.I. Oranska, E.V. Goncharuk, Y.M. Nychiporuk, E.M. Pakhlow, G.R. Yurchenko, R. Lebeda, J. Skubizewska-Zieba, V.D. Osovskii, A.G. Dorzhypolskyi, D.A. Mekencosky, J.P. Blitz. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica and titania in powder and aqueous suspensions // *Powder Technology*, **195**, сс. 245-258 (2009).
- [12] А.А. Фурман. *Неорганические хлориды (химия и технология)*. – М.: Химия, 418 с. (1980).
- [13] І.Ф. Миронюк, Б.М. Яремчук, Т.В. Гергель, В.І. Мандзюк. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 731-740 (2006).
- [14] C.W. Bock, G.D. Markham, A.K. Katz, J.P. Glusker. The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size // *Theoretical Chemistry Accounts*, **115**, pp. 100-112 (2006).
- [15] M. Uudsemaa, T. Tamm. Calculation of hydration enthalpies of aqueous transition metal cations using two coordination shells and central ion substitution // *Chemical Physics Letters*, **400**(1-3), pp. 54-58 (2004).
- [16] К.В. Иконников. *Влияние структурных параметров оксида алюминия различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности*. Дисс. канд. хим. наук, Кемерово, 125 с. (2007).
- [17] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом TiCl_4 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**(2), сс. 416-427 (2011).
- [18] В.В. Назаров, О.Б. Павлова-Вереvкина. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита // *Коллоидный журнал*, **60** (6), сс. 797-807 (1998).
- [19] K. Okada, T. Nogashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite // *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, pp. 308-314 (2002).
- [20] В. П. Чалый. *Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства)*. Наукова думка, К. 158с. (1972).
- [21] Патент РФ 2383638, С22С1/05, С04В35/10, В82В1/00. *Нанокристаллические спеченные тела на основе альфа-оксида алюминия, способ их изготовления, а также применения*. М. Пауль. Публ. 10.03.2010 (56).
- [22] І.Ф. Миронюк. Хімічні аспекти пірогенного синтезу кремнезему // *Хімія, фізика і технологія поверхності*, **3**, сс. 15-20 (2001).
- [23] D.E. Cox, A.R. Moodenbaugh, A.W. Sleight, H.-Y. Chen. Structural refinement of neutron and X-ray data by the rietveld method: application to Al_2O_3 and BiVO_4 // *National Bureau of Standards (U.S.), Special Publication*, **567**, pp. 189-201 (1980).
- [24] E. Husson, Y. Repelin. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina // *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, **33**, pp. 1223-1231 (1996).
- [25] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Ferey. Crystal structure of kappa-alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study // *Journal of Materials Chemistry*, **7**(6), pp. 1049-1056 (1997).
- [26] K. Shirasuka, H. Yanagida, G. Yamaguchi. The preparation of eta alumina and its structure // *Journal of the Ceramic Association of Japan*, **84**, pp. 610-613 (1976).
- [27] G. Gutierrez, A. Taga, B. Johansson. Theoretical structure determination of gamma- (Al_2O_3) // *Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter*, **65**, pp. 0121011-0121014 (2001).

- [28] W. Guse, H. Saalfeld. X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase (σ - Al_2O_3) with spinel-type structure // *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte*, **5**, pp. 217-226 (1990).
- [29] Y. Repelin, E. Husson. Etudes structurales d'alumines de transition. I - Alumines gamma et delta *Materials // Research Bulletin*, **25**, pp. 611-621 (1990).
- [30] А.С. Бережной. *Многокомпонентные системы окислов*. Наукова думка, К. 544 с. (1970).
- [31] H.P. Rooksby. *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. – London, Mineral. Soc., (1961).
- [32] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, Thomas C. K. Yang, C.-M. Chang, Y. Chen, C.-Y. Huang, F.-Su Yen. Silica coating on ultrafine α -alumina particles // *Materials Science and Engineering*, **A 395**, pp. 148-152 (2005).
- [33] L.-T. Cheng, M.-Y. Tsai, W.J. Tseng, H.-J. Hsiang, F.-S. Yen. Boehmite coating on θ - Al_2O_3 particles via a sol-gel route // *Ceramics International*, **34**, pp. 337-343 (2008).

I.F. Myronyuk, V.V. Gumenyak, V.I. Mandzyuk, N.A. Bezruka

The Structure and Morphology of Al_2O_3 Particles Obtained at Different Conditions of Gas-Phase Synthesis

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The structural-chemical processes at the fumed synthesis of high-dispersed Al_2O_3 in hydrogen-air flame are explored in the work. It is found out, that the contact of AlCl_3 steam with the components of high temperature flame results at first in formation of co-ordinating saturated hydrocomplex $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$, from which the particles of amorphous aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ are formed as a result of condensation. The subsequent structural ordering and serial phase transformations provide formation of crystalline phases Al_2O_3 in powder material. The presence of χ -, γ -, δ -, and θ - Al_2O_3 is registered in got high-dispersed product at the flame temperature of 1200°C. γ -, δ -, θ -, and α - Al_2O_3 are the dominant phases in material synthesized at temperature of 1320°C.

The fumed method enables to get aerogel-like material with a specific surface $86\text{-}107\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, in which the fractal lace of aerogel are formed from particles with size of 15-45 nm.

Key words: alumina, fumed synthesis, hydroaquaocomplex precursors, crystal modifications, aerogel-like material.