

## Взаимная ориентация кристаллитов в процессе формирования корунда в сверхкритическом водном флюиде

Д-р хим. наук Г.П. Панасюк<sup>1\*</sup>; Е.А. Семенов<sup>1</sup>; канд. хим. наук И.В. Козерожец<sup>1</sup>; канд. хим. наук М.Н. Данчевская<sup>2</sup>; канд. хим. наук И.Л. Ворошилов<sup>1</sup>; канд. хим. наук В.Н. Белан<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия

\*E-mail: panasyuk@igic.ras.ru

Работа посвящена рассмотрению структурных превращений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сверхкритическом водном флюиде. Выявлена решающая роль взаимной ориентации первичных кристаллитов бемита в процессе образования корунда с заданными свойствами.

**Ключевые слова:** корунд, бемит, сверхкритический водный флюид.

### Введение

Взаимная ориентация микросистем является широко распространенным явлением в природе и химической технологии. В частности, взаимная ориентация кристаллитов определяет получение наноразмерных материалов с заданными свойствами при трансформации исходных прекурсоров.

Исследование механизма взаимной ориентации кристаллитов посвящено большое число работ [1—4]. В работах [1—3] исследуется механизм кристаллизации из растворов в нанореакторах, которые представляют собой органические матрицы, ограничивающие рост и агрегацию наночастиц (теплоплатная кристаллизация). Сущность механизма теплоплатной кристаллизации заключается в концентрации вокруг нанореактора низкомолекулярных веществ за счет различных межмолекулярных взаимодействий.

В работе [4] проведено разделение темплатной кристаллизации на неконтролируемую самоорганизацию (агломерацию) наночастиц, когда рост частиц осуществляется с образованием бесформенного поликристаллического материала и на контролируемое ориентированное присоединение, при котором наночастицы организуются по определенному пути и формируется мезокристалл определенной формы.

Авторами работы [3] предложен механизм кристаллизации в обратных микроэмulsionях (рис. 1), заключающийся в образовании предзародышевых кластеров, с последующим зародышеобразованием и формированием ориентированных кристаллитов, с дальнейшим сращиванием их в кристалл.

В работах [5—7] рассматривается роль взаимно ориентированных кристаллов бемита ( $\text{AlOOH}$ ) в процессе образования монокристаллического корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) при гидротермальной и термической обработке гидратоглилита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Показано, что при гидротермальной обработке гидратоглилита в водном флюиде при температурах 390—450 °C происходит поэтапное изменение структуры гидратоглилита, заключающееся в образовании мелкокристаллического бемита со средним размером частиц порядка 300 нм, которое сопровождается разрушением изначальной структуры кристалла гидратоглилита со средним размером частиц 30 мкм. Затем частицы монокристаллического бемита ориентируются с образованием флокулл с одновременной их дегидратацией и переходом в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующим формированием ограненных кристаллов корунда. Частицы бемита, которые не вошли в состав флокулл, со строгой ориентацией переходят в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и поглощаются недостроенными гранями кристаллов корунда. При этом авторы [6] указывают, что размер монокристалла корунда зависит от степени ориентации частиц бемита во флокуле.

Математическое описание механизма взаимной ориентации представлено в работе [8], однако в настоящее время отсутствует единая модель, иллюстрирующая механизм взаимной ориентации, что

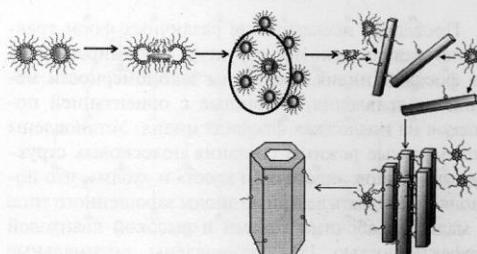


Рис. 1. Схема механизма кристаллизации в обратных микроэмulsionях

существенно усложняет математическое описание этого явления.

Целью данной работы является определение роли взаимной ориентации кристаллитов бемита в процессе образования монокристаллического порошка корунда с заданными свойствами при обработке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в водном флюиде и создание модели, позволяющей описать механизм взаимной ориентации кристаллитов в этом процессе.

### Экспериментальная часть

В работе использовался  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный путем прогрева при 500 °C в течение 40 ч гидрагиллита марки МДГА ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) производства ООО «Глинозем». Гидротермальная обработка проводилась в автоклаве объемом 15 см<sup>3</sup> при 400 °C, давлении 10 МПа в течение 20, 30, 40 и 50 ч. Затем образцы вынимались, охлаждались при комнатной температуре и исследовались методами: РФА на дифрактометре *Bruker D8 Advance* ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра 5°20'/мин и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе *SCAN-S2*.

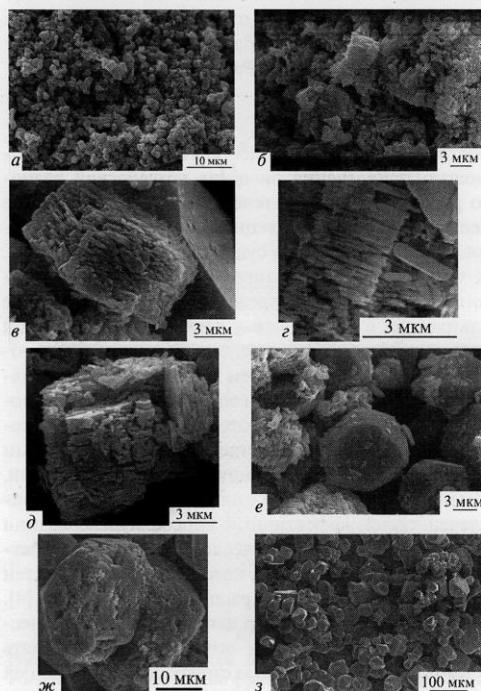


Рис. 2. СЭМ-изображения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) после термопаровой обработки в водном сверхкритическом флюиде в течение 20 (б), 30 (в–д), 40 (е, ж) и 50 ч (з)

### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА, прогрев гидрагиллита при 800 °C позволяет получить  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  без изменения формы и размера исходной частицы гидрагиллита, что подтверждается данными СЭМ (рис. 2, а). Средний размер частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляет порядка 15 мкм. При гидротермальной обработке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в водном флюиде при 400 °C в течение 20 ч на дифрактограмме фиксируются рефлексы бемита, который, согласно результатам СЭМ, состоит из однаково ориентированных кристаллитов со средним размером порядка 300 нм (рис. 2, б). При увеличении времени гидротермальной обработки до 30 ч СЭМ иллюстрирует, что частицы бемита формируются в пакеты (рис. 2, в–д), которые при последующей гидротермальной обработке в течение 40 ч частично преобразуются в кристаллы корунда со средним размером 20 мкм (рис. 2, е, ж). Полное превращение в мелкокристаллический корунд происходит за 50 ч обработки (рис. 2, з).

Следует отметить, что в отличие от превращения в сверхкритическом водном флюиде гидрагиллит–корунд, превращение  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –корунд не сопровождается флокуляцией частиц бемита. Размер и габитус конечного продукта – корунда, образующегося за 50 ч гидротермальной обработки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , определяется взаимной ориентацией кристаллитов бемита.

При рассмотрении процесса ориентации кристаллитов бемита, образующихся при гидротермальной обработке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 400 °C, давлении 10 МПа в сверхкритическом водном флюиде, кристаллиты бемита могут рассматриваться как гигантские макромолекулы, испытывающие электростатическое взаимодействие со стороны окружающих кристаллитов бемита. Взаимное положение кристаллитов бемита также может изменяться под влиянием различных факторов, в частности наличия примесей активаторов кристаллизации. В отсутствие внешнего электрического поля на определенный кристаллит бемита может действовать электрическое поле соседних кристаллитов, обладающих постоянным электрическим зарядом. Напряженность электрического поля, действующего на кристаллит бемита, отлична от нуля, если он обладает локально несимметричным полярным окружением. На практике это фиксируется в процессе ориентации кристаллитов бемита при гидротермальной обработке, что в дальнейшем приводит к их ориентированному слиянию с образованием кристаллов корунда.

### Заключение

Исследован процесс структурных превращений  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сверхкритическом водном флюиде при



400 °C. Выявлена решающая роль взаимной ориентации первичных кристаллитов бемита в процессе образования корунда с заданными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gong Q., Qian X.F., Ma X.D., Zhu Z.K. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMo<sub>4</sub> and SrMo<sub>4</sub> mesocrystals via a microemulsion-mediated route // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. N. 8. P. 1821–1825.
2. Mann S., Cölfen H. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 43. P. 2350–2365.
3. Zhang Z.P., Sun H.P., Shao X.Q., Li D.F., Yu H.D., Han M.Y. Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 42–47.
4. Бекетова Д.И. Физико-химические закономерности изотермической кристаллизации нитрата калия в смешанных мицрэмульсиях tergitol пр-4 +АОТ в н-декане. Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2014.
5. Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu. Phenomenology of Corundum Crystal Formation in Supercritical Water Fluid // Journal of Physics Condensed Matter. 2004. V. 16. N 14. P. 1215–1221.
6. Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L., Shabalin D.G. Role of orientation of nucleus of crystal during the process of synthesis of fine crystalline oxides at high temperatures and pressure // Physics: Conference Series. 2008. V. 121. 092001. 4 p.
7. Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Белан В.Н., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Ворощилов И.Л., Козерожец И.В., Першиков С.А. Получение порошков мелкористаллического корунда с заданными свойствами. Управление размером и формой кристаллов при автоклавном получении мелкористаллического корунда // Химическая технология. 2017. Т. 18. № 12. С. 534–539.
8. László Gránády, Tamás Pusztai, Tamás Börzsönyi. Phase Field Theory of Nucleation and Polycrystalline Pattern Formation. The final version appeared in Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology / Edited by Michael Rieth and Wolfram Schommers. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CAL, 2006. V. 9. P. 525–572.