Юров В.М.¹, Гончаренко В.И.², Олешко В.С.², Гученко С.А.¹

Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхности оксидов и гидроксидов алюминия

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
(Россия, Москва)

doi: 10.18411/trnio-09-2021-18

Аннотация

В настоящей статье изучена модель определения толщины поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии гидроксидов и оксидов алюминия. В качестве объектов исследования выбраны минералы байерита, нордстрандита, гиббсита, диаспора, бемита и корунда, имеющие кристаллическую структуру тригональную и ромбическую. Для всех соединений рассчитана толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия атомарно-гладких кристаллов в направлениях a , b , c . Для большинства минералов наблюдается значительная анизотропия их физических свойств, окончательным итогом которых оказываются процессы их кристаллизации и структура минералов.

Ключевые слова: толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия, гидроксид алюминия, оксид алюминия, минерал.

Abstract

In this article, a model for determining the thickness of the surface layer and the anisotropy of the surface energy of aluminum hydroxides and oxides are studied. Minerals of bayerite, nordstrandite, gibbsite, diaspora, boehmite and corundum, which have a trigonal and rhombic crystal structure, were selected as objects of research. For all compounds, the thickness of the surface layer and the surface energy of atomically smooth crystals were calculated in the directions a , b , c . For most minerals, a significant anisotropy of their physical properties is observed, the final result of which is the processes of their crystallization and the structure of minerals.

Keywords: thickness of the surface layer, surface energy, aluminum hydroxide, aluminum oxide, mineral.

Введение

Оксиды и гидроксиды алюминия распространены в природе и широко используются в практических приложениях. В таблице 1 показаны известные соединения оксидов алюминия и их пространственные группы.

Таблица 1

Названия и пространственные группы некоторых оксидов и гидроксидов алюминия [1]

Оксиды и гидроксиды алюминия		Оксиды и гидроксиды алюминия	
Название	Пространственная группа	Название	Пространственная группа
байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	$P2_1/n$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Fd3(-)m$
нордстрандит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	$P1(-)$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Fd3(-)m$
гиббит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	$P2_1/n$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$P4(-)m2$
диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$	$Pbnm$	$k\text{-Al}_2\text{O}_3$	$Pna2_1$
бемит $\gamma\text{-AlOOH}$	$Cmcm$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$C2/m$
-	-	корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R3(-)c$

На сегодняшний день обнаружено три модификации гидроксидов алюминия, из которых байерит – это $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$; нордстрандит – это $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$; гиббсит – это $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Разница этих модификаций состоит в отличии способа расположения пакетов (рисунок 1). Слои связаны друг с другом посредством водородных связей. Наиболее известны две модификации гидроксида алюминия – это диаспор ($\alpha\text{-AlOOH}$) и бемит ($\gamma\text{-AlOOH}$). В катионной решетке бемита присутствуют два слоя, которые заполняют все октаэдрические позиции (рисунок 2).

Рисунок 1. Структура пакета $\text{Al}(\text{OH})_3$ в октаэдрах Полинга (а) и их наложение в гиббсите (б) и байерите (в) [3]

Рисунок 2. Структура бемита в октаэдрах Полинга [3]

Диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$ подобен гексагональной плотнейшей упаковке из атомов кислорода, в октаэдрических плоскостях которой находятся атомы алюминия [4]. За исключением диаспора, все гидроксиды алюминия превращаются в корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (900-1200 °С) через низкотемпературные фазы (γ -, ϵ -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) при $T = 500\text{-}700$ °С и высокотемпературные фазы (δ -, κ -, $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$) при $T = 700\text{-}900$ °С (рисунок 3).

Рисунок 3. Схема фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия [5]

В настоящей статье продемонстрирована наша модель, изложенная в работе [6], толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии гидроксидов и оксидов алюминия.

Описание эмпирической модели

Нами, в работе [6], предложено схематическое изображение поверхностного слоя атомарно-гладкого соединения (рисунок 4).

Слой де Бройля $R_0 = \lambda_{дБ} = \hbar/p$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты. Размерные эффекты в слое $R(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах. Слой $R(II)$ простирается примерно до размера $R(II) \approx 9R = R_\infty$, где начинается объемная фаза. С этого размера начинаются размерные свойства.

R_0 - слой де Бройля; R_1 - слой $R(I)$; R_2 - слой $R(II)$; R_∞ - слой массивного образца

Рисунок 4. Схематическое изображение поверхностного слоя [6]

В работе [6] нами показано, что толщина $R(I)_M$ поверхностного слоя атомарно-гладкого кристалла может быть оценена по формуле:

$$R(I)_i = 0.24 \cdot 10^{-9} \cdot v(\hat{n}), \quad (1)$$

где молярный (атомный) объем кристалла $v = M/\rho$, M – молярная (атомная) масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³) кристалла. Эти величины даны в периодической системе и во многих справочниках.

По эмпирической модели [6] для поверхностной энергии σ грани кристалла нами получено:

$$\sigma(hkl) = 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (2)$$

где T_m – температура плавления кристалла, а $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями (3):

$$\begin{aligned} \text{Im}3m, Z = 2; l_{100} &= a; l_{110} = a\sqrt{2}; l_{111} = a/\sqrt{3}, \\ \text{Fd}3m, Z = 4; l_{100} &= a; l_{110} = a/\sqrt{2}; l_{111} = 2a/\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (3)$$

Чтобы учесть анизотропии кристаллов, нужно уравнения (1) и (2) расписать, учитывая направления граней кристалла. Выпишем их окончательно:

$$R(I)_{x=a} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot x(a)^3,$$

$$R(I)_{y=b} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot y(b)^3,$$

$$R(I)_{z=c} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot z(c)^3.$$

$$\sigma_a = 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_a(I) / R(I)$$

$$\sigma_b = 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_b(I) / R(I)$$

$$\sigma_c = 10^{-3} \cdot T_m \cdot R_c(I) / R(I).$$

Результаты расчета и их обсуждение.

Используя формулы (1) – (5), просчитаем указанные в таблице 2 величины. Обсудим теперь толщину поверхностного слоя и анизотропию поверхностной энергии минералов гидроксидов и оксидов алюминия. Начнем с минералов байерита, нордстрандита и гиббсита (рисунок 5).

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия гидроксидов и оксидов алюминия

Соединение	Структура	T_m, K	$R(I)_a, \text{нм}$	$R(I)_b, \text{нм}$	$R(I)_c, \text{нм}$	$\sigma_a, \text{Дж/м}^2$	$\sigma_b, \text{Дж/м}^2$	$\sigma_c, \text{Дж/м}^2$
байерит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$	$P2_1/m$	373	7.1 (14)	35.6 (41)	44.9 (47)	0.379	1.794	2.263
нордстрандит $\beta\text{-Al(OH)}_3$	$P1(-)$	783	7.1 (14)	7.2 (14)	8.7 (13)	0.751	0.762	0.921
гиббит $\gamma\text{-Al(OH)}_3$	$P2_1/n$	573	35.6 (41)	7.2 (14)	49.3 (50)	2.510	0.536	3.669
диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$	$Pbnm$	723	4.6 (10)	44.9 (48)	1.2 (4)	0.811	7.918	0.212
бемит $\gamma\text{-AlOOH}$	$Cmcm$	773	2.7 (7)	98.1 (80)	1.3 (5)	0.444	16.13	0.214
корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R3(-)c$	2323	5.8 (12)	-	115.9 (90)	2.246	-	44.87

байерит

нордстрандит

гиббит

Рисунок 5. Минералы байерита, нордстрандита и гиббсита

Байерит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 7.4$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония моноклинная и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 7.1$ (14) нм, $R(I)_b = 35.6$ (41) нм, $R(I)_c = 44.9$ (47) нм. Здесь в скобках обозначены число слоев решетки, равное $n = R(I)_{a,b,c}/a,b,c$, где a, b, c – постоянная решетки. В слое $R(I)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности. Например, для золота постоянная решетки равна $R(I) = 0.41$ нм и поверхность перестраивается на расстоянии $R(I)_{Au} = 1.2/0.41 \approx 3$ трех атомных монослоев. Из таблицы 2 следует, что толщина байерита $R(II) \approx 9 R(I) = 404$ нм, что больше 100 нм по Глейтеру [7]. В целом при толщине $R(I)$ на всех расстояниях наблюдается наноструктура. У

байерита наблюдается анизотропия поверхностной энергии – $\sigma_a = 0.379$ Дж/м², $\sigma_b = 1.794$ Дж/м², $\sigma_c = 2.263$ Дж/м².

Байерит обладает слоистой кристаллической структурой (рисунок 1в) и расположение пакетов можно описать следующими последовательностями АВ АВ ...АВ АВ, что характерно для направления *a*. Из-за малой поверхностной энергии в направлении *a* байерит обладает совершенной спайностью по плоскости (001) и кристаллы имеют игольчатую, клиновидную форму с размером кристаллов в диапазоне 1 - 20 мкм. Каждый кристалл байерита состоит из отдельных слабо упакованных слоев $\text{Al}(\text{OH})_3$ толщиной не менее 7 нм (см., таблицу 2).

Нордстрандит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 7.6$ нм (формула 1). Однако, в отличие от байерита кристаллическая решетка у него – сингония триклинная и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 7.1$ (14) нм, $R(I)_b = 7.2$ (14) нм, $R(I)_c = 8.7$ (13) нм. Эти толщины и для $R(II)$ не выходят за размер 100 нм. Анизотропия как по толщине поверхностного слоя, как и для поверхностной энергии для разных плоскостей сильно не отличается (табл. 2). Взаимное расположение пакетов для нордстрандита можно описать следующими последовательностями (здесь реализуется промежуточный случай) АВ ВА...ВА АВ.

Гиббсит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 7.7$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония моноклинная и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 35.6$ (41) нм, $R(I)_b = 7.2$ (14) нм, $R(I)_c = 49.3$ (50) нм. Из таблицы 2 следует, что толщина слоя байерита при $R(I)_a \approx R(I)_b$ у гиббсита, а $R(I)_b \approx R(I)_a$ у гиббсита и $R(I)_c \approx R(I)_c$. Взаимное расположение пакетов можно описать следующими последовательностями для гиббсита (рис. 1в) АВ ВА...АВ ВА. В результате симметрия гиббсита не тригональная, как можно было бы ожидать исходя из симметрии слоя, а моноклинная. Слои связаны друг с другом посредством слабых водородных связей. Из особенностей кристаллической структуры гиббсита вытекает пластинчатый и таблитчатый облик кристаллов и весьма совершенная спайность по (001). Эта особенность вытекает из анизотропии поверхностной энергии - $\sigma_a = 2.510$ Дж/м², $\sigma_b = 0.536$ Дж/м², $\sigma_c = 3.669$ Дж/м².

Рассмотрим теперь минералы диаспор, бемит и корунд (рисунок 6).

Диаспор в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 4.1$ нм (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония ромбическая и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 4.6$ (10) нм, $R(I)_b = 44.9$ (48) нм, $R(I)_c = 1.2$ (4) нм. Толщина поверхностного слоя в направлениях *a* и *c* не превышает 10 и 4 монослоев, а вот в направлении *b* она равна почти $R(I)_b \approx 50$ монослоев, что больше $R(II)_b > 100$ нм по Глейтеру [7].

диаспор

бёмит

корунд

Рисунок 6. Минералы диаспор, бёмит и корунд

В структуре диаспора атомы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку [8], в которой три иона O^{2-} размещены вокруг одного иона Al^{3+} . Ионы водорода расположены симметрично между парой ионов O^{2-} , то есть являются самостоятельными катионами. Связь О-Н-О является сильной водородной связью [8]. Для синтетического диаспора обычно

характерны игольчатые кристаллы, что обусловлено низкой поверхностной энергией в направлении c . Анизотропия поверхностной энергии диаспора довольно значительна - $\sigma_a = 0.811 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_b = 7.918 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_c = 0.212 \text{ Дж/м}^2$.

Бёмит в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 6.0 \text{ нм}$ (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония ромбическая и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 2.7 (7)$, $R(I)_b = 98.1 (80)$, $R(I)_c = 1.3 (5)$. По толщине слоя и поверхностной энергии два минерала бёмит и диаспор не сильно отличаются друг от друга.

Корунд в таблице 2 имеет среднюю толщину поверхностного слоя $R(I)_M = M/\rho = 6.0 \text{ нм}$ (формула 1). Кристаллическая решетка у него – сингония тригональная и по формуле 4 имеем $R(I)_a = 5.8 (12) \text{ нм}$, $R(I)_c = 115.9 (90) \text{ нм}$. В направлении c корунд имеет очень большую толщину поверхностного слоя и большую величину поверхностной энергии (табл. 2), которая приводит к очень высокой твердости в этом направлении. Твердость корунда по минералогической шкале Мооса равна 9 и твердость по Виккерсу – 21 ГПа. При изучении структуры корунда рентгенодифракционным методом [9] было обнаружено, что морфологическая элементарная ячейка по оси c в два раза меньше структурной.

Заключение.

Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия гидроксидов и оксидов алюминия сильно анизотропная, за исключением минерала нордстрандита, где наблюдается почти изотропное распределение физических свойств.

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0780.

1. Витязь П.А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. - Минск: Белорусская наука, 2010. - 184 с.
2. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses. - Weinheim, Germany: Wiley, 2003. - 703 p.
3. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. - 288 с.
4. Липпенс Б.К. СTEGERDA Й.Й. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. - М.: Мир, 1973. - 232 с.
5. Ptastek P. Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications. - Rijeka: In Tech, 2014. – 350 p.
6. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Анизотропия поверхностной энергии и поверхностного слоя некоторых халькогенидов металлов // Тенденции развития науки и образования, 2021, № 70, Часть 1. – С. 151-161.
7. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater., 2000, V.48. - P. 1-29.
8. Семенов Е.А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита). - Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, 2019. – 194 с.
9. Клишин А.П. Формирование кристаллических фаз в оксидах алюминия и циркония в постоянном магнитном поле при спекании компактированных порошков. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ. - мат. наук, Томск, 2019. – 173 с.