**Сударикова Екатерина Юрьевна. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.01 / Сударикова Екатерина Юрьевна; [Место защиты: Гос. науч.-исслед. ин-т хим. реактивов и особо чистых хим. веществ].- Москва, 2009.- 177 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/224**

**Федеральное Государственное унитарное предприятие  
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-  
исследовательский институт химических реактивов и особо чистых  
химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»)**

042009^2669

**Сударикова Екатерина Юрьевна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ И СИНТЕЗ ИЗ НИХ ПОРОШКОВ  
ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИД А АЛЮМИНИЯ**

1. - технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**доктор химических наук,  
профессор Гринберг Е.Е.**

Научный руководитель:

**Москва 2009**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. [**ВВЕДЕНИЕ 5**](#bookmark0)
2. [**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 8**](#bookmark1)
   1. **КЛАССИФИКАЦИЯ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

[**АЖОГОЛЯТОВ 8**](#bookmark3)

* 1. **НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

[**АЖОГОЛЯТОВ И**](#bookmark7)

* 1. [**ПРИМЕНЕНИЕ АЖОГОЛЯТОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССАХ 12**](#bookmark8)
  2. [**МЕТОДЫ СИНТЗА АЖОГОЛЯТОВ 17**](#bookmark11)
     1. [**РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ СО СПИРТАМИ 17**](#bookmark12)
     2. [**АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ 19**](#bookmark13)
     3. [**РЕАКЦИИ ОКИСЛОВ ИЛИ ГИДРООКИСЕЙ СО СПИРТАМИ 21**](#bookmark14)
     4. [**РЕАКЦИИ АЖОГОЛИЗА МХп 22**](#bookmark16)
     5. **ОБМЕННАЯ РЕАКЦИЯ ХЛОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ СО**

[**СПИРТАМИ 23**](#bookmark18)

* + 1. **ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ СО**

**ЩЕЛОЧНЫМИ АЛКОГОЛЯТАМИ ИЛИ АММИАКОМ (АММИАЧНЫЙ МЕТОД) 24**

* + 1. **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЖОГОЛЯТОВ С ДРУГИМИ СПИРТАМИ**

**ИЛИ СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ (РЕАКЦИИ СПИРТОВОГО ОБМЕНА ИЛИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ) 25**

* + 1. **ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ**

**СОЕДИНЕНИЙ 26**

* 1. [**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АЖОГОЛЯТОВ 28**](#bookmark25)
     1. [**АЖОГОЛЯТЫ АЛЮМИНИЯ 28**](#bookmark26)
     2. [**АЖОГОЛЯТЫ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ 36**](#bookmark27)
     3. [**АЖОГОЛЯТЫ ГЕРМАНИЯ 38**](#bookmark28)
     4. [**АЖОГОЛЯТЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА 38**](#bookmark29)
     5. [**АЖОГОЛЯТЫ МЫШЬЖА 40**](#bookmark30)
  2. [**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ 41**](#bookmark31)
  3. [**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТА АЛЮМИНИЯ 43**](#bookmark32)
  4. [**РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ 45**](#bookmark33)
  5. **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ**

**ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 48**

1. [**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 60**](#bookmark35)
   1. [**ИСПОЛЬЗУЕМОЕ СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ 60**](#bookmark36)
   2. [**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ 60**](#bookmark37)
      1. [**СИНТЕЗ АЦЕТАТА АЛЮМИНИЯ 60**](#bookmark38)
      2. [**СИНТЕЗ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ 62**](#bookmark39)
      3. [**СИНТЕЗ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ 64**](#bookmark40)
   3. [**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ 67**](#bookmark41)
      1. [**АНАЛИЗ НА СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА 67**](#bookmark42)
      2. [**АНАЛИЗ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ 70**](#bookmark43)
      3. [**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ 75**](#bookmark44)
      4. [**ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 76**](#bookmark45)
      5. [**ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ 78**](#bookmark46)
      6. [**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 80**](#bookmark47)
   4. [**ОЧИСТКА СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ 81**](#bookmark48)
      1. [**ОЧИСТКА ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ 81**](#bookmark49)
         1. [**ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ИПА 81**](#bookmark50)
         2. **ФИЛЬТРАЦИОННАЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ОЧИСТКА**

**ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ 82**

* + 1. **КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ОЧИСТКА НИТРАТА АЛЮМИНИЯ .. .87**
  1. **ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ И ВТОРБУТИЛАТА**

[**АЛЮМИНИЯ 89**](#bookmark55)

* 1. **ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ГИДРОЛИЗОМ**

**ИПА 94**

* + 1. **ГИДРОЛИЗ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ ВОДЯНЫМ**

[**ПАРОМ 94**](#bookmark57)

* + 1. **ЖИДКОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ ИЗОПРОПИЛАТА**

[**АЛЮМИНИЯ 98**](#bookmark58)

* 1. [**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ 102**](#bookmark61)
     1. **ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ АЛКОГОЛЯТОВ**

[**АЛЮМИНИЯ 102**](#bookmark66)

* + - 1. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ**

**ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ 102**

* + - 1. **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ АЖОГОЛЯТОВ**

**АЛЮМИНИЯ 110**

* + 1. **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОСОБО**

**ЧИСТОГО НИТРАТА АЛЮМИНИЯ 130**

* + 1. [**ПИРОЛИЗ АЦЕТАТА АЛЮМИНИЯ 137**](#bookmark78)

1. **ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО**

[**РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ 138**](#bookmark80)

* 1. **СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ,**

[**ПОЛУЧЕННОМ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ 138**](#bookmark83)

* 1. **УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,**

**ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ 139**

* 1. **ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ**

**ОТ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА И МЕТОДА СИНТЕЗА 140**

1. [**ВЫВОДЫ 145**](#bookmark85)
2. [**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 146**](#bookmark86)
3. **ПРИЛОЖЕНИЕ 163**
4. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в современной химической технологии очень четко определилось направление, связанное с получением особо чистых неорганических веществ, без которых немыслимо развитие современной полупроводниковой и атомной техники, квантовой электроники, нанотехнологических систем, промышленности оптических материалов и многих других отраслей техники.

Применение веществ высокой чистоты позволяет стабилизировать качество получаемой продукции, получать вещества с заданными свойствами, что является чрезвычайно важным в условиях международной стандартизации и унификации технических требований [1-12].

В настоящее время решение таких фундаментальных научных и практических задач, как прямое превращение тепловой и солнечной энергии в электрическую, концентрация электрической и магнитной высокочастотной энергии, создание сверхпроводящих материалов и высокоэффективных генераторов микроволн и светового излучения, создание материалов, устойчивых к разнообразным формам воздействия, широкое и безопасное использование атомной энергии, находится в прямой зависимости от решения проблемы получения особо чистых веществ. Такая постановка задачи требует глубоких научных и прикладных исследований.

Одним из интенсивно развивающихся направлений получения таких материалов является использование в тонком неорганическом синтезе элементоорганических соединений, обладающих рядом принципиальных преимуществ по сравнению с применением традиционных неорганических веществ. Перспективными представителями данного класса соединений являются алкоксиды (алкоголяты) элементов общей формулы El(OR)n, где R - угеводородный радикал. Эти соединения в силу специфики их химических свойств могут являться основой для использования в различных процессах — пиролитических, плазмохимических, золь-гель, жидкостном и парофазном гидролизе и др. Использование данных соединений дает заметные технологические и экологические преимущества по сравнению, например, с применением галогенсодержащих реагентов.

Применение алкоголятов элементов позволяет интенсифицировать процессы, получать материалы высокой степени чистоты, в частности, оксиды, оксинитриды и композиции различного химического состава [13-22].

В настоящее время в России выпуск высокочистого тонкодисперсного оксида алюминия практически отсутствует. Существующий метод Байера не обеспечивает получение продукта требуемой чистоты, в частности, по примесям щелочных металлов[22,64]. На основании этого является целесообразным создание технологии, обеспеченной доступным отечественным сырьем, которая может быть использована для организации опытно-промышленных и промышленных производств.

В последнее время алкоксиды элементов привлекают все более пристальное внимание из-за эффективности их использования в нанотехнологии, для получения наноструктурированных простых и композитных материалов.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации или даже принципиального изменения свойств известных материалов, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Наночастицы и наноструктурированные слои широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств - достаточно изучены слоисто-неоднородные наноструктуры — сверх-решетки, в которых чередуются сверхтонкие слои (толщиной 1-50 нм) различных веществ. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров.

Во многих областях (энергетика, транспорт) условием широкого внедрения нанотехнологий может стать только снижение стоимости продукции. Таким образом, перспективными являются разработка и внедрение новых методов и технологий массового производства высокочистых материалов, в частности, оксидов, синтезируемых из алкоголятов элементов, используемых для получения наноматериалов различных форм и различного назначения.

Основными задачами данной работы являлись:

1. Получение и анализ различных прекурсоров для синтеза порошков высокочистого оксида алюминия
2. Исследование реакций взаимодействия металлического алюминия с некоторыми кислотами и спиртами с целью выбора эффективных методов получения прекурсоров для синтеза высокочистого оксида алюминия.
3. Получение оксида алюминия высокой чистоты, пригодного для выращивания лейкосапфиров и синтеза высококачественных шихт алюмо-иттриевых гранатов. Сравнение качества продукта, полученного различными методами синтеза.
4. Сравнение методов (парофазный гидролиз, высокотемпературное разложение) получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия из различных исходных соединений.
5. Разработка принципиальной технологической схемы опытно­промышленной установки получения изопропилата алюминия и тонкодисперсного порошка оксида алюминия на его основе.
6. ВЫВОДЫ
7. Сформулированы требования по составу примесей, лимитирующих качество шихты, используемой для получения лейкосапфира, прозрачного в области ультрафиолетового излучения.
8. Разработаны методы каталитического синтеза алкоголятов и ацетата алюминия - прекурсоров получения оксида алюминия пиролитическим, парофазным и жидкофазным золь-гель методами.
9. Разработан метод получения 9-водного нитрата алюминия - прекурсора получения оксида алюминия методом термического разложения, изучены условия его очистки от примесей металлов, а также термическое разложение до оксида алюминия.
10. Определены физико-химические константы алкоголятов и бинарных систем на их основе, необходимые для выбора методов очистки и расчета их оптимальных режимов.
11. Исследованы методы глубокой очистки прекурсоров - кристаллизация, фильтрация, дистилляция. Показана возможность применения этих методов по отношению к каждому из полученных прекурсоров.
12. Изучены методы получения порошков оксида алюминия паровым и жидкофазным гидролизом изопропилата алюминия, термическим разложением алкоголятов и ацетата алюминия и нитрата алюминия. Показано, что наилучшим прекурсором, обеспечивающим получение тонкодисперсного высокочистого оксида алюминия, является изопропилат алюминия.
13. Разработана техологическая схема получения тонкодисперсного порошка оксида алюминия высокой чистоты методом жидкофазного гидролиза ИПА и проведен расчет материального баланса установки.
14. Разработанная в рамках данной работы технология использована для получения высококачественной шихты для выращивания монокристаллических алюмо-иттриевых гранатов.