



Краткое сообщение

УДК 544.015.4:536

DOI 10.17073/0368-0797-2022-3-188-189



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

М. С. Деревянко, А. В. Кондратьев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Новый подход к получению аморфных оксидов исследован как теоретически, так и экспериментально с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD) и электронно-зондового микроанализа (EPMA). В работе традиционный золь-гель метод модифицирован добавлением яблочной кислоты в качестве окислителя и успешно применен для получения двух оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 с аморфной структурой. Сравнение результатов, полученных модифицированным золь-гель методом, с результатами, полученными при термическом разложении соответствующих солей, показало преимущество усовершенствованной методики. Термическая стабильность аморфных оксидов исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Обнаружено, что аморфный Al_2O_3 стабилен до 790 – 810 °С, в то время как аморфный Fe_2O_3 рекристаллизуется примерно при 160 – 180 °С в зависимости от скорости нагрева.

Ключевые слова: золь-гель процесс, оксид алюминия (III), оксид железа (III), аморфная структура

Для цитирования: Деревянко М.С., Кондратьев А.В. Исследование фазовых превращений и термодинамических свойств оксидных систем // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 188–189. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-188-189>

Short report

PHASE TRANSFORMATIONS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF OXIDE SYSTEMS

M. S. Derevyanko, A. V. Kondrat'ev

National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

Abstract. A new approach to obtain amorphous oxides was investigated both theoretically and experimentally using X-ray diffraction (XRD) and electron probe microanalysis (EPMA) techniques. In this work, the conventional sol-gel method was modified by the addition of malic acid as an oxidizing agent and successfully applied to obtain two oxides Al_2O_3 & Fe_2O_3 with the amorphous structure. The results of the modified sol-gel method were compared to those obtained by thermal decomposition of corresponding salts, and the advantage of new technique was clearly demonstrated. Thermal stability of the obtained amorphous oxides was examined by the differential scanning calorimetry (DSC). It was found that amorphous Al_2O_3 is stable up to 790 – 810 °C, while amorphous Fe_2O_3 recrystallises at about 160 – 180 °C, depending on the heating rate.

Keywords: sol-gel process, aluminum oxide (III), iron oxide (III), amorphous structure

For citation: Derevyanko M.S., Kondrat'ev A.V. Phase transformations and thermodynamic properties of oxide systems. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 3, pp. 188–189. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-188-189>

Хорошо известно, что золь-гель метод используется во многих областях современной химии для получения материалов из растворов, важным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса [1]. Часто для получения соединений этим методом необходимо использовать относительно дорогие реагенты (например, алкоголяты металлов [2]). Однако существуют универсальные методы получения различных соединений с использованием более дешевых и доступных реагентов, которые дают ожидаемые результаты, но более простым и менее затратным способом.

В работе предложено усовершенствование золь-гель метода, заключающееся в добавлении яблочной кислоты для получения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 [3] аморфной структуры, которые далее исследуются методами калориметрии для получения температур фазовых переходов и измерения термодинамических свойств.

Высокотемпературный $\alpha-Al_2O_3$ или корунд [4] является единственной термодинамически стабильной формой Al_2O_3 . Оксид железа (III) имеет одну кристаллическую модификацию, имеющую температуру плавления

порядка 1600 °C¹, что упрощает работу с ним на оборадовании с различным температурным диапазоном. В настоящем исследовании получены рентгеноаморфные модификации оксидов алюминия и железа, которые практически не изучены.

Соответствующие оксиды получены как усовершенствованным золь-гель методом, так и термическим разложением нитратов алюминия и железа для сравнения и выявления различий, имеющих у продуктов этих двух реакций. Рентгенофазовый анализ показал, что данные соединения имеют действительно рентгеноаморфную структуру. Путем микрорентгеноструктурного анализа доказана чистота соединений и проверен их химический состав.

Фазовые превращения в исследуемых оксидах изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оксида алюминия получена температура перехода из аморфного состояния в кристаллическое (температура девитрификации) порядка 800 °C. Аналогичные исследования проведены и для оксида

железа, его температура фазового перехода сосредоточена в районе 170 °C. Также обнаружено, что при более высокой температуре синтеза можно получить γ-модификацию Al₂O₃, а рентгеноаморфная структура Fe₂O₃ может быть получена при низкотемпературном спекании порядка 80 °C.

Дальнейшие исследования будут связаны с изучением термодинамических свойств данных соединений, в частности, измерением теплоемкости рентгеноаморфных модификаций оксидов алюминия и железа (III) методом дифференциального термического анализа. Также будет исследована температура девитрификации перехода из аморфного в кристаллическое состояние в зависимости от скорости нагрева образца.

Выводы

Установлено, что аморфные структуры амфотерных оксидов Al₂O₃ и Fe₂O₃ могут быть синтезированы модифицированным золь-гель методом с использованием яблочной кислоты в качестве окислителя. Разработанный подход позволяет получать чистые продукты реакции при небольших количествах стадий, что также значительно сокращает время синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen W., Mofarah S., Hanaor D.A.H., Koshy P., Chen H.-K., Jiang Y., Sorrell C.C. Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and chemical homogeneity in TiO₂ nanoparticles through sol-gel versus Pechini syntheses // *Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 57. No. 12. P. 7279–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00926>
2. Turova N., Turevskaya E., Kessler V., Yanovskaya M. *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
3. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids // *Nature*. 1991. Vol. 354. No. 6353. P. 445–452. <https://doi.org/10.1038/354445a0>
4. Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M. *Corundum. Handbook of Mineralogy. III Halides, Hydroxides, Oxides*. US: Mineralogical Society of America, 1997.

REFERENCES

1. Chen W., Mofarah S., Hanaor D.A.H., Koshy P., Chen H.-K., Jiang Y., Sorrell C.C. Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and chemical homogeneity in TiO₂ nanoparticles through sol-gel versus Pechini syntheses. *Inorganic Chemistry*. 2018, vol. 57, no. 12, pp. 7279–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00926>
2. Turova N., Turevskaya E., Kessler V., Yanovskaya M. *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
3. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*. 1991, vol. 354, no. 6353, pp. 445–452. <https://doi.org/10.1038/354445a0>
4. Anthony J., Bideaux R., Bladh K., Nichols M. *Corundum. Handbook of Mineralogy. III Halides, Hydroxides, Oxides*. US: Mineralogical Society of America, 1997.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Максим Сергеевич Деревянко, аспирант кафедры физической химии, инженер научно-исследовательского центра «Термохимия материалов», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: maksim.derevyanko.96@mail.ru

Александр Владимирович Кондратьев, к.т.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского центра «Термохимия материалов», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: a_kondratiev@isis.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maksim S. Derevyanko, Postgraduate of the Chair “Physical Chemistry”, Engineer of the Scientific Research Center “Thermochemistry of Materials”, National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)

E-mail: maksim.derevyanko.96@mail.ru

Aleksandr V. Kondrat'ev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Scientific Research Center “Thermochemistry of Materials”, National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)

E-mail: a_kondratiev@isis.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021

После доработки 27.12.2021

Принята к публикации 28.12.2021

Received 24.12.2021

Revised 27.12.2021

Accepted 28.12.2021