

TỔNG HỢP OXIT NHÔM CAO CẤP THEO PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY NHIỆT MUỐI VÔ CƠ CỦA NHÔM

Đến tòa soạn 15-05-2024

La Thế Vinh*, Nguyễn Hoàng Tuấn, Nguyễn Quang Bắc, Vũ Thị Tàn

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: vinh.lathe1@hust.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF HIGH-PURITY ALUMINA BY THERMAL DECOMPOSITION OF INORGANIC ALUMINUM SALTS

The inorganic aluminum salts such as Ammonium aluminium carbonate hydroxide (AACH with chemical formula $NH_4AlCO_3(OH)_2$) and Ammonium aluminium sulfate (AAS with chemical formula $(NH_4)_2Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) have been known as the excellent precursors to synthesize high-purity alumina because the simultaneous removal of NH_3 , CO_2 , SO_2 and H_2O occurs during the thermal decomposition. Probably, this is the cause resulting in the formation of fine aluminium oxide. It is shown that the synthetic method used to prepare the precursors and the method to fabricate alumina from the precursors have a significant effect on the structure, porosity, and dispersion of the resulting aluminium oxide. This work focuses on synthesising of high-purity alumina by heat decomposition of AACH and AAS.

Keywords: ammonium aluminium carbonate hydroxide, Ammonium aluminium sulfate, high-purity alumina, synthesis

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Do có một số tính chất đặc biệt, oxit nhôm đã được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghệ hiện đại. Oxit nhôm dạng γ được sử dụng để sản xuất các chất xúc tác và chất mang xúc tác, chất hấp phụ, chất làm sạch môi trường không khí, chất làm khô sâu của khí. Oxit nhôm dạng $\alpha-Al_2O_3$ (corundum) có độ sạch và kích thước hạt nhỏ được sử dụng trong sản xuất các loại gốm cao nhôm (bao gồm gốm sứ trong suốt, áo giáp chống đạn và gốm sinh học), làm chất độn trong vật liệu chịu lửa, vòng đệm, bi nghiền, lót khuôn đúc, trong sản xuất vật liệu chịu mài mòn, các dụng cụ cắt gọt, và các bộ phận của

van đường ống. Bên cạnh đó nhôm oxit là một hợp chất có tính ổn định cao, chịu nhiệt và cách điện tốt, có khả năng chống ăn mòn cao trong môi trường muối, kiềm và axit vì vậy nó được sử dụng trong sản xuất các ống bảo vệ cặp nhiệt điện của lò nung, các ống dẫn trong nồi hơi, nồi nấu kim loại, vật liệu cách điện và vật liệu chống cháy. Với việc thay thế các bộ phận kim loại trong các máy móc, thiết bị bằng vật liệu sản xuất từ oxit nhôm sẽ tăng cường khả năng chống gỉ, mài mòn và biến dạng... Oxit nhôm chất lượng đặc biệt có thể được sử dụng để sản xuất đèn LED và đèn chiếu sáng, sản xuất các ống mờ cho đèn natri cao áp, sản xuất ngọc

bích, mặt kính đồng hồ, dụng cụ gồm có độ bền cao, sản xuất các chi tiết chịu mài mòn, băng từ... Ngoài ra oxit nhôm thuộc nhóm vật liệu cách điện tốt nhất nên thường được sử dụng để chế tạo các chi tiết cách điện, ví dụ như gốm cách điện, đế của chip vi mạch trong công nghiệp điện tử, bugi xe máy, lá cách trong pin ion Lithium... [1-6].

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Muối $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, độ tinh khiết $\geq 99\%$ (PA, TQ)

Muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, độ tinh khiết $\geq 99\%$ (PA, TQ)

NH_4HCO_3 , độ tinh khiết $\geq 99\%$ (PA, TQ)

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, độ tinh khiết $\geq 99\%$ (PA, TQ)

Cân phân tích 4 số

Bình ổn nhiệt

Máy khuấy cơ

Máy lọc hút chân không

Lò nung, tủ sấy

Máy sấy phun

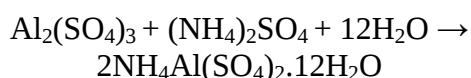
Cối nghiền bi và bi nghiền cao nhôm

Các dụng cụ thủy tinh: nhiệt kế, cốc thủy tinh chịu nhiệt, ống đong, ...

2.2. Phương pháp tổng hợp tiền chất

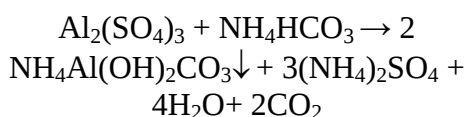
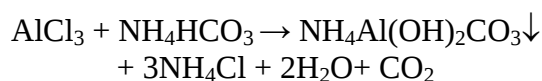
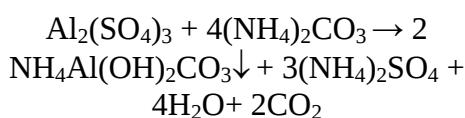
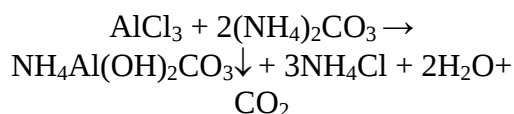
Các tiền chất đề cập trong nghiên cứu này là một số muối vô cơ dễ phân hủy nhiệt của nhôm như $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

- Tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ được chế tạo bằng cách cho dung dịch muối $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nồng độ 1,0M-1,2M phản ứng với dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ có nồng độ 1,5M-2,0M. Phản ứng xảy ra như sau:



Sau phản ứng tiến hành lọc rửa sạch bằng nước cất hoặc nước deion đến khi không còn sự có mặt của ion SO_4^{2-} . Kiểm tra bằng dung dịch BaCl_2 (0,1N).

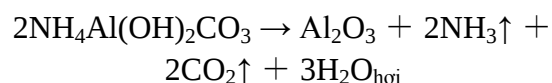
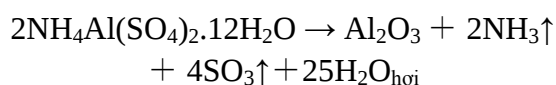
- Tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ được chế tạo bằng cách cho dung dịch muối AlCl_3 hoặc $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nồng độ 1,0M-1,2M phản ứng với dung dịch muối NH_4HCO_3 hoặc $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nồng độ 1,5M-2,0M. Các phản ứng xảy ra như sau:



Kết tủa tạo thành được tiến hành lọc rửa nhiều lần bằng nước cất hoặc nước deion đến khi không thấy sự có mặt của các ion $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Kiểm tra bằng dung dịch AgNO_3 (0,1N) và BaCl_2 (0,1N).

2.3. Tổng hợp oxit nhôm từ tiền chất

Các muối vô cơ dễ phân hủy nhiệt của nhôm khi nhiệt phân sẽ tạo thành oxit nhôm.

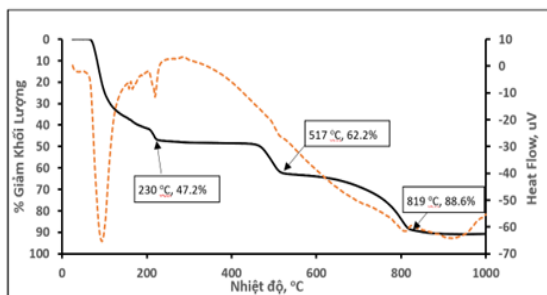


Do phản ứng nhiệt phân các tiền chất tạo thành oxit nhôm, các khí NH_3 , SO_3 , CO_2 và hơi nước do đó nếu tiền chất được tổng hợp từ hóa chất tinh khiết và nước cất hoặc nước đề ion thì oxit nhôm thu được sẽ có độ sạch cao, cấu trúc xốp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu phân hủy nhiệt tiền chất

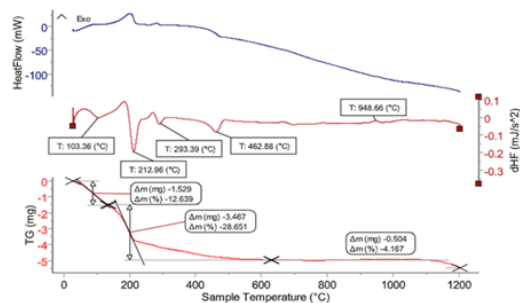
Để xác định nhiệt độ phân hủy của muối $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, nghiên cứu đã sử dụng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Giản đồ phân tích nhiệt TGA của hợp chất được ghi từ 25 – 1000°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, trên máy Thermo Plus VE02 của Rigaku. Kết quả được cho trên hình 1.



Hình 1. Giản đồ TGA tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Kết quả TGA trên hình 1 cho thấy, sự mất nước bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ > 80°C và kết thúc ở khoảng 230°C, tương ứng với % sự giảm khối lượng là 48.7% (lý thuyết: 47.69%). Muối kép khan $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ bắt đầu phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ 415°C đến 517°C. Trong khoảng nhiệt độ này sự phân hủy chỉ xảy ra với muối amoni, hợp chất thu được là muối nhôm sunfat khan với độ giảm khối lượng là 62.2% (lý thuyết là 62.26%). Và cuối cùng là sự phân hủy của muối nhôm sunfat khan, bắt đầu ở nhiệt độ trên 600°C, và cơ bản kết thúc ở 820°C, tạo thành sản phẩm Al_2O_3 , tương ứng với độ giảm khối lượng là 88.6% (lý thuyết 88.75 %).

Đồ thị dòng nhiệt (heat flow) cho thấy xuất hiện quá trình tỏa nhiệt xảy ra ở nhiệt độ trên 900°C. Điều này phù hợp với quá trình chuyển pha từ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sang $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [7].



Hình 2. Giản đồ TG/DTA tiền chất $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$

Hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Giản đồ hình 2 cho thấy các pic thu nhiệt ứng với giảm khối lượng, ở 103.36°C giảm 12.639%, ở 212.96°C giảm 28.651%. Từ nhiệt độ 620-1100°C khối lượng hầu như không giảm, điều này là do tiền chất đã mất nước hoàn toàn tạo ra Al_2O_3 . Ở nhiệt độ 948.6°C có pic thu nhiệt, điều này có thể do sự chuyển pha sang dạng $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Từ 1000-1200°C không thấy sự thay đổi nào nữa chứng tỏ oxit nhôm đã tồn tại ở dạng bền là $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

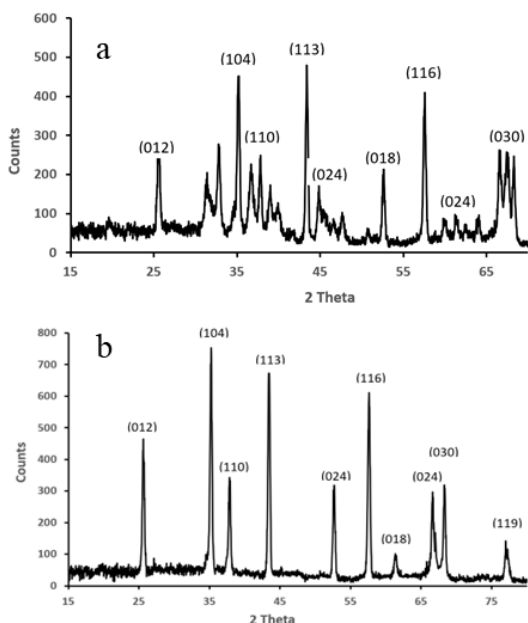
3.2. Tổng hợp Al_2O_3 bằng phân hủy nhiệt tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Kết quả nghiên cứu từ phân tích nhiệt trọng lượng muối kép $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cho thấy, oxit nhôm chỉ có thể tạo thành ở nhiệt độ khoảng 600°C trở lên. Vì vậy mẫu tiền chất sau khi sấy khô ở 115°C trong 2 giờ được cho vào lò nung, tốc độ gia nhiệt 15°C/phút từ nhiệt độ phòng đến 900°C, giữ ở nhiệt độ này 30 phút, sau đó nhiệt độ tiếp tục được nâng lên 1100°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Mẫu được giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ sau đó được làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng.

Hình 3a là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu được nung ở 1100°C trong không khí sau 2 giờ. Kết quả cho thấy $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ là một trong những pha chính, bên cạnh $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Các peaks tương ứng với chỉ số

Miller thuộc về pha α - Al_2O_3 , các peaks còn lại thuộc về pha γ - Al_2O_3 [8]. Như vậy, sau 2 giờ nung ở 1100°C , mẫu vẫn còn pha γ - Al_2O_3 .

Hình 3b đưa ra kết quả nhiễu xạ tia X mẫu thu được sau khi nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ở 1100°C trong không khí sau 6 giờ. Kết quả nhiễu xạ X cho thấy sản phẩm là đơn pha α - Al_2O_3 .



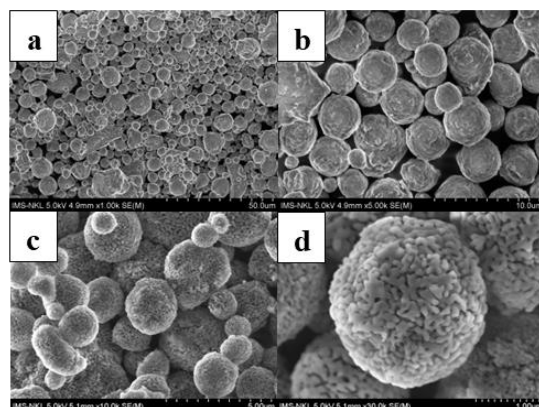
Hình 3. XRD mẫu Al_2O_3 tạo thành khi nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ở 1100°C trong 2 giờ (a) và 6 giờ (b)

3.3. Tổng hợp Al_2O_3 bằng phân hủy nhiệt tiền chất $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$

Kết quả phân tích nhiệt tiền chất $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ trên hình 2 cho thấy có 4 pic thu nhiệt ở 103.36°C , 212.96°C , 293.39°C và 462.88°C . Các pic thu nhiệt sẽ ứng với các giai đoạn phân hủy nhiệt của tiền chất. Nghiên cứu này cho thấy nhiệt độ phân hủy nhiệt của $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ thấp hơn nhiều so với tiền chất $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ do đó có thể sử dụng phương pháp sấy phun để điều chế bột Al_2O_3 . Ưu điểm của phương pháp sấy phun là tốc độ tạo thành Al_2O_3 nhanh, hạt mịn và rời nhau nên không tồn

năng lượng nghiền về sau. Nghiên cứu này đã sử dụng máy sấy phun HT-RY1500 của Trung Quốc. Để tiến hành sấy phun cần phân tán kết tủa $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ vào nước theo tỷ lệ 150-200 gam kết tủa/1000mL nước cất hoặc nước deion, khuấy trộn huyền phù trong 60 phút ở tốc độ 2000-3000 vòng/phút để phân tán đều các hạt kết tủa.

Kết quả phân tích hình thái học bề mặt hạt Al_2O_3 tạo thành sau khi tiến hành sấy phun dung dịch huyền phù $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ ở 300°C bằng ảnh SEM cho thấy các hạt Al_2O_3 tạo thành có dạng hình cầu khá đồng đều, kích thước trung bình khoảng 20-30nm (hình 4 a, b).



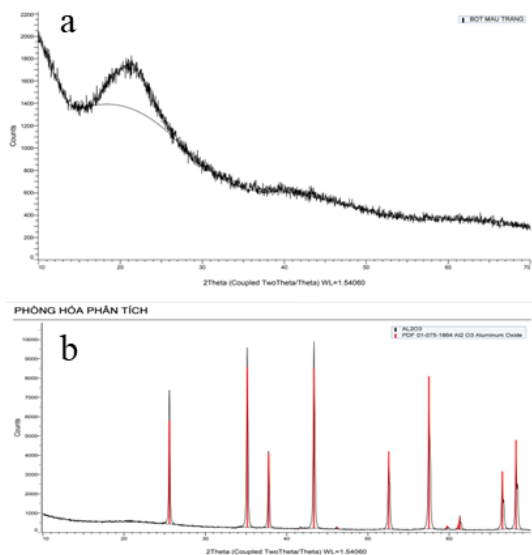
Hình 4. Ảnh SEM mẫu Al_2O_3 khi sấy phun $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ ở 300°C (a, b) và nung ở 1100°C trong 2 giờ (c, d)

Kết quả phân tích thành phần pha theo phương pháp XRD cho thấy bột Al_2O_3 thu được theo phương pháp sấy phun huyền phù $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ ở 300°C có dạng vô định hình (hình 5a).

Để tạo thành sản phẩm α - Al_2O_3 cần phải nung chuyển pha bột Al_2O_3 sau khi sấy phun. Nghiên cứu đã tiến hành nung mẫu Al_2O_3 trong không khí ở 1100°C trong 2 giờ. Kết quả cho thấy sản phẩm sau khi nung đã chuyển về dạng α - Al_2O_3 (hình 5b).

Phân tích hình thái học bề mặt mẫu bột α - Al_2O_3 cho thấy kích thước hạt trung bình vẫn nằm trong khoảng 20-30nm, điều đó có nghĩa không có sự kết dính các hạt oxit

nhôm trong quá trình nung. Tuy nhiên mẫu oxit nhôm sau khi nung có hiện tượng co bề mặt, điều đó chứng tỏ các hạt đã bị thiêu kết (hình 4c, d).



Hình 5. XRD mẫu Al_2O_3 tạo thành theo phương pháp sấy phun $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ ở 300°C (a) và sau khi nung ở 1100°C trong 2 giờ

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được 2 tiền chất dễ phân hủy nhiệt của nhôm là $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ và $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ từ các muối đơn AlCl_3 hoặc $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và NH_4HCO_3 hoặc $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- Đã tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng của các tiền chất để xác định nhiệt độ phân hủy tiền chất cũng như nhiệt độ chuyển pha của các dạng oxit nhôm.
- Đã tiến điều chế được oxit nhôm từ các tiền chất theo phương pháp nung đối với $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ và phương pháp sấy phun đối với $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$.
- Đã nghiên cứu quá trình chuyển pha của Al_2O_3 về dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo được thực hiện dưới sự tài trợ kinh phí từ đề tài Nghị định thư “Nghiên

cứu công nghệ sản xuất bột alumina tinh khiết từ nhôm hydroxit của Việt Nam dùng cho sản xuất hạt nghiền Hiper Al997”, mã số mã số NDT/DE/22/15 thuộc Chương trình ZIM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Andrey Zhuk, Mikhail Vlaskin, Evgeny Shkolnikov, Grayr Ambaryan, (2015). High-purity alumina production technology: Hydrothermal oxidation of aluminum and following thermal treatment. *Materials, Methods & Technologies*, **9**, 378-385.
- [2] Fujiwara, S., Tamura, Y., Maki, H., Azuma, N. & Takeuchi, Y., (2007). Development of New High-Purity Alumina. *Sumotomo Kagaku*, **2007-1**, 1-10.
- [3] Grinberg, E. E., Saradzhev, V. V., Levin, Y.I & Ryabenko, E. A., (2002). Preparation of Fine Alumina Powders by Hydrolysis of Aluminum Isopropylate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **75**, 245-247.
- [4] Mekasuwandumrong, O., Silveston, P. L., Praserttham, P., Inoue, M., Pavarajarn, V. & Tanakulrungsank, W., (2003). Synthesis of thermally stable micro spherical χ -alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in mineral oil. *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 930-934.
- [5] Pacewska, B. & Keshr, M., (2002). Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. *Thermochimica Acta*, **385**, 73-80.
- [6] S. Kato, T. Iga, S. Hatano, and Y. Isawa, (1976). Effects of Synthetic Conditions of $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ on Sinterability of Alumina Obtained by Thermal Decomposition. *Yogyo Kyokai Shi*, **84(6)**, 255-258.
- [7] P. Wong and M. Robinson, (1970). Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53(11)**, 617-621.
- [8] Mulpur P.; Lingam K.; Chunduri A.; Kamiseti V., (2014). Surface Plasmon Coupled Emission Studies on Engineered Thin Film Hybrids of Nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on Silver. *AIP Conference Proceedings*, **1576**, 22-24.