

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук**

На правах рукописи

Семенов Евгений Алексеевич

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДА
АЛЮМИНИЯ (БЕМИТА)**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Панасюк Георгий Павлович

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Особенности строения, нахождение в природе и фазовые переходы при термической обработке гидроксидов и оксидов алюминия	13
1.2. Методы получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита)	28
1.2.1. Методы получения наноразмерных порошков алюминия и оксидов алюминия	28
1.2.2. Методы получения наноразмерных порошков гидроксида алюминия (бемита)	35
1.3. Энтальпия испарения воды из микросуспензий (нанофлюидов) и наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов	44
1.4. Термодинамика и кинетика превращений оксидов и гидроксидов алюминия	52
1.4.1. Фазовые равновесия в системе $Al_2O_3 - H_2O$ в гидротермальных условиях	52
1.4.2. Термодинамика дегидратации оксидов и гидроксидов алюминия	53
1.4.3. Кинетика превращений оксидов и гидроксидов алюминия	70
1.5. Методы получения мелкокристаллического оксида алюминия (корунда) и оксидов алюминия высокой степени чистоты, соответствующих требованиям к сырью для лейкосапфира	76
1.5.1. Методы получения мелкокристаллического корунда с заданными свойствами	76
1.5.2. Методы получения оксидов алюминия высокой степени чистоты, соответствующих требованиям к сырью для лейкосапфира	79
1.6. Методы получения компактов для синтеза лейкосапфира	84

1.7.	Методы выращивания монокристаллов лейкосапфира	87
	Глава 2. Экспериментальная часть	90
2.1.	Методика эксперимента	90
2.2.	Физико-химические методы исследования полученных материалов	93
	Глава 3. Результаты и их обсуждение	96
	Раздел 1. Разработка физико-химических основ получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96
3.1.1.	Исследование образования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Характеристика полученного материала	97
3.1.2.	Выводы к разделу 1	106
	Раздел 2. Разработка физико-химических основ получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре	107
3.2.1.	Методика получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH)	108
3.2.2.	Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C	109
3.2.3.	Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C	117
3.2.4.	Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C	122
3.2.5.	Характеристика наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре	129

3.2.6.	Выводы к разделу 2	131
	Раздел 3. Кинетика образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ-Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl	132
3.3.1.	Выводы к разделу 3	137
	Раздел 4. Зависимость температуры и ΔH превращения $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при исследовании методом ДСК бемита, полученного при гидротермальной обработке в течение разного времени наноразмерного порошка γ-Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl	138
3.4.1.	Выводы к разделу 4	145
	Раздел 5. Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке оксидов, тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH)	146
3.5.1.	Выводы к разделу 5	153
	Раздел 6. Разработка способа получения наноразмерного порошка α – Al₂O₃	154
3.6.1.	Выводы к разделу 6	162
	Раздел 7. Разработка способа получения керамического компакта для выращивания лейкосапфира	163
3.7.1.	Использование микродобавок синтезированного наноразмерного порошка γ -Al ₂ O ₃ при гидротермальной обработке коммерческого гидраргиллита	164
3.7.2.	Термическая обработка компакта бемита при температурах до 1700°C	169
3.7.3.	Выводы к разделу 7	172
	Выводы	173
	Список использованных источников	176

Введение

Соединения алюминия, такие как оксиды и гидроксиды, являются наиболее широко распространенными соединениями в природе. Оксиды и гидроксиды алюминия исторически широко используются в промышленности, являясь основой различных областей техники. В современных работах уделяется большое внимание разработке новых методов получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия с заданными характеристиками, что позволяет расширять существующие и открывать новые области применения данных материалов. Так, наноразмерный порошок бемита (AlOOH) широко применяется в медицине: заживляющие повязки, антисептик, сорбент для поглощения вирусов и бактерий; в химической и нефтехимической промышленности: сорбент для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий, в качестве присадки к маслам, в производстве бетона, антипиренов и др. Наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ широко применяется в производстве катализаторов, в качестве пластификатора, в качестве основного компонента для получения кристаллов YAG-лазеров, при выращивании искусственных драгоценных камней и др. Наноразмерный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ применяется для создания высокоплотной нанокерамики с низкой температурой спекания, прозрачной керамики, при создании подложек микросхем и др.

Развитие современной науки и техники в направлении исследования свойств наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия позволяет открывать новые области применения данных материалов. Так, устойчивые суспензии наноразмерных порошков оксидов алюминия в различных жидкостях, называемые нанофлюидами, проявляют некоторые отличия в свойствах по сравнению с табличными значениями чистых жидкостей (например, теплопроводности, вязкости). В настоящее время рост интереса к исследованию теплоты испарения воды обусловлен экономической составляющей производств. Электронные приборы генерируют огромное количество тепла в окружающую

среду, которое приводит к снижению производительности и срока службы оборудования, поэтому эффективное охлаждение тепловых потоков является актуальной задачей современности. Обычные теплоносители, такие как вода, масла, гликоли и фторуглероды за счет своей низкой теплопроводности обладают ограниченной теплопередачей. Тогда как для нанофлюидов с различными наночастицами, в том числе и с наночастицами оксидов и гидроксидов алюминия, характерно изменение тепловых свойств и может наблюдаться уменьшение температуры и теплоты испарения воды. Однако в настоящее время данный параметр для нанофлюидов подбирается экспериментально вследствие отсутствия единой физико-химической модели, позволяющей описать механизм снижения значения теплоты испарения воды из нанофлюидов.

Изменение значения термодинамических функций, таких как уменьшение значения теплоты испарения воды и уменьшение значения теплового эффекта фазовых превращений, характерно не только для нанофлюидов, но и для твердых веществ в наноразмерном состоянии. В частности, это явление проявляется при фазовых превращениях при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита). Физико-химические основы процессов, определяющих получение наноразмерных материалов, представляют важнейшую научную проблему, решению которой в настоящее время посвящено большое число работ. Несмотря на большие успехи в данной области, к настоящему времени проблема не может считаться решенной и диссертационная работа предлагает новый подход к ее решению.

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ процессов получения наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) при гидротермальной и термической обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Цель работы

Разработка физико-химических основ процессов получения наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) при гидротермальной и термической обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование взаимных превращений наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной и термической обработке и разработка на их основе оптимальных параметров процесса, позволяющего получать наноразмерные порошки оксидов и оксигидроксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH (бемит)) с размером частиц в диапазоне 10-40 нм.
2. Исследование термодинамики фазовых превращений наноразмерного порошка AlOOH (бемита) в наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на разных этапах гидротермальной обработки исходного прекурсора методом ДСК. Выявление роли воды с низкой теплотой испарения в процессе гидротермальной обработки. Определение энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 450-600°C.
3. Исследование кинетики превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C, 170°C и 200°C. Определение энергии активации процесса.
4. Исследование механизма превращений наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке.
5. Физико – химическое исследование синтезированных наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH (бемит). Определение областей применения полученных материалов.
6. Разработка нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и определение его структурных и технологических свойств.

Научная новизна работы

В работе впервые:

1. Предложен механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) и выявляющий роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при температуре гидротермальной обработки 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени.

3. Определено значение энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ДСК в диапазоне температур $450\text{-}600^\circ\text{C}$. Показано, что понижение значения теплового эффекта превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от табличного составляет 7 кДж/моль AlOOH , что объясняется несовершенством структуры и размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).

4. Определено значение энтальпии испарения воды методом ДСК в диапазоне температур $60\text{-}120^\circ\text{C}$ из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, которое в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 8 кДж/моль H_2O , 16 кДж/моль H_2O , 22 кДж/моль H_2O , что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. Исследована кинетика превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C , 170°C и 200°C и определена энергия активации процесса, составляющая 84 кДж/моль.

6. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, заключающиеся в смешении кипящего насыщенного раствора глюкозы с оксихлоридом алюминия и последующим прогревом продукта при температурах 350°C и 800°C до формирования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7. Обоснована возможность использования автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$ для синтеза лейкосапфира.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) и роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Результаты исследования процесса превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при гидротермальной обработке в среде с различным значением pH среды.

3. Результаты исследования процесса превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при температуре гидротермальной обработки 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени. Определение значения энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке в диапазоне температур $450\text{-}600^\circ\text{C}$ и значения энтальпии испарения воды в диапазоне температур $60\text{-}120^\circ\text{C}$ из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ методом ДСК.

4. Результаты исследования кинетики превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C , 170°C и 200°C . Определение энергии активации процесса.

5. Разработка физико-химических основ нового метода получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH) с заданными свойствами: размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость.

6. Разработка областей применения синтезированных наноразмерных порошков оксидов алюминия и бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH).

Практическая ценность:

1. Разработан механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и

оксигидроксида алюминия (бемита) и выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что имеет важное практическое значение при создании новых алюмооксидных материалов.

2. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который может быть использован для создания теплоизолирующих строительных панелей, новых огнеупорных материалов, тепло и огнезащитной одежды, для теплоизоляции трубопроводов, в качестве прекурсора для получения наноразмерных порошков AlOOH (бемита) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Получен патент РФ «Способ получения наполнителей для строительных материалов» номер RU 2625388.

3. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка AlOOH (бемита), который может быть использован в решении важнейших современных задач: водоочистка (создание фильтров для очистки питьевой и технической воды, удаление тяжелых металлов из бытовых и промышленных стоков); медицина (удаление, выделение и концентрация вирусов, создание заживляющих повязок); химическая промышленность (в производстве бетона, антипиренов, лакокрасочных и декоративных материалов, как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах, в качестве катализаторов и носителей) и др.

4. Обоснована возможность использования автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$ для синтеза лейкосапфира. Получен патент РФ «Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира» номер RU 2622133.

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении эксперимента, подготовке, изучении характеристик и свойств образцов, обработке полученных результатов, их интерпретации, написании статей и диссертации.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на следующих российских конференциях: XVI International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering–2016» with elements of school of young scientists (Москва, 10-15 октября 2016 г.); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 27 июня-3 июля 2016 г.); 3rd international symposium «NANOMATERIALS AND THE ENVIRONMENT» (Moscow, 8-10 June 2016); VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 10–13 апреля 2018 г.); XVI Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (Черноголовка, 10-12 октября 2018); V Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель 12–14 ноября 2018 г.); КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ 2018 (Суздаль 1 – 6 июля 2018 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 9 научных статей в российских рецензируемых журналах, рекомендованных к публикации согласно перечню ВАК, из них 6 индексируемы в международной научной базе web of science; получено 2 патента РФ, и опубликовано 10 тезисов докладов на международных российских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 194 страницах машинописного текста и включает 24 таблицы, 112 рисунков и 157 наименований цитируемой литературы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части

(глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3.), выводов и списка использованных источников.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, главному научному сотруднику лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов д.х.н. Панасюку Г.П. за общее руководство работой, а также к.х.н. Козерожец И.В. за помощь в обсуждении и проверке полученных результатов, к.х.н. Ворошилову И.Л. за чуткое руководство и помощь в контроле процессов гидротермального синтеза образцов, к.х.н. Белану В.Н. и к.х.н. Азаровой Л.А. за постоянное внимание, проявленное к работе. А также искреннюю признательность всем сотрудникам лаборатории «Энергоемких веществ и материалов» за помощь в проведении термогравиметрических исследований.

Глава 1. Литературный обзор

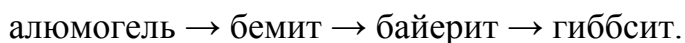
1.1. Особенности строения, нахождения в природе и фазовые переходы при термической обработке гидроксидов и оксидов алюминия

Алюминий занимает первое место по распространенности в земной коре среди металлов, его содержание составляет 8,8 масс. % и 4 место по распространенности среди элементов (после O, H и Si). В природе в свободном виде не встречается, присутствует только в виде природных минералов.

Благодаря большой распространенности кремния и алюминия, около $\frac{3}{4}$ всех породообразующих минералов представляют собой алюмосиликаты. Концентрация алюминия в отдельных горных породах может сильно отличаться от среднего содержания алюминия в литосфере за счет выветривания и переосаждения. Оксид алюминия очень мало растворим в природных условиях, так его содержание в речной и морской воде всего 10^{-5} масс. %. Оксид кремния может растворяться в омывающих породу почвенных водах при условии низкой концентрации в них ионов водорода и присутствии избытка растворителя, который быстро обновляется притоком свежей воды. За счет потери более легко растворимой составляющей SiO_2 возможно обогащение породы оксидом алюминия.

Бокситы являются основными алюминиевыми рудами, в которых алюминий находится преимущественно в виде 5 модификаций гидроксидов алюминия: байерита, бемита, нордстрандита, гиббсита и диаспора. Оксид алюминия в природе представлен в виде одной модификации – корунда. Остальные оксиды алюминия являются лабораторными продуктами, полученными искусственным путем.

Согласно работе [1], процесс образования природных гидроксидов алюминия в процессе минералообразования зависит от температуры и щелочности среды и представлен на схеме:



В таблице 1. приведены основные характеристики некоторых гидроксидов и оксидов алюминия [2].

Таблица 1 – Основные характеристики некоторых гидроксидов и оксидов алюминия [2]

	Плотность г/см ³	Твердость по Моосу	Сингония	Элементарная ячейка
гиббсит (гидраргиллит)	2,420	2,5-3,5	моноклинная	6Al(OH) ₃
байерит	2,487-2,529	2,5	моноклинная	4Al(OH) ₃
бемит	3,010-3,060	3,5-4	ромбическая	4AlO(OH)
диаспор	3,300-3,500	6,5-7	ромбическая	4AlO(OH)
корунд	3,950-4,020	9,0	тригональная	2Al ₂ O ₃

Гиббсит (гидраргиллит) γ -Al(OH)₃

Гиббсит (гидраргиллит) один из основных алюминий содержащих минералов бокситов, имеющий широкое применение в промышленности [3-7]. В немецких и французских работах тригидроксид алюминия называют гидраргиллитом, а в английских и американских работах гиббситом. Гидраргиллит является самым устойчивым соединением алюминия в природе [7]. По расчетному химическому составу гидраргиллит на 65,4 масс. % состоит из Al₂O₃ и на 34,6 масс.% из H₂O, возможно присутствие изоморфных примесей до 2 масс. % Fe₂O₃. Пространственная решетка: $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки: $a_0=8.68\text{\AA}$, $b_0=5.08\text{\AA}$, $c_0=9.7\text{\AA}$, $\beta=94.54^\circ$. Точечная группа: $2/m$.

Кристаллическая структура гидраргиллита была установлена Мегу [1]. Кристаллическая структура гидраргиллита слоистая, построенная из алюмогидроксильных слоев (пакетов), которые составлены из двойных слоев гидроксильных групп с расположенным между ними слоем ионов Al^{3+} . Каждый катион Al^{3+} имеет координационное число равное 6 и находится в окружении шести гидроксидов, образующих октаэдр, причем катионы Al^{3+} занимают лишь две трети октаэдрических вакансий. Каждый октаэдр имеет с другим октаэдром три общих ребра, за счет этого образуется гексагональная решетка. Размер пустых октаэдров больше, чем заполненных. Вследствие чередования свободных и заполненных ионами Al^{3+} октаэдрических позиций решетка оказывается деформированной (рис. 1). Взаимное расположение пакетов можно описать следующими последовательностями для гидраргиллита АВ ВА...АВ ВА. В результате симметрия гидраргиллита не тригональная, как можно было бы ожидать исходя из симметрии слоя, а моноклинная. Кристаллы часто имеют псевдогексагональное сечение. Слои связаны друг с другом посредством слабых водородных связей. Из особенностей кристаллической структуры гидраргиллита вытекает пластинчатый и таблитчатый облик кристаллов и весьма совершенная спайность по (001).

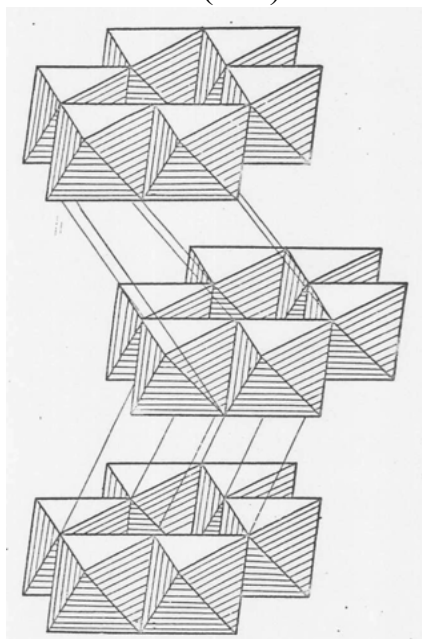


Рисунок 1 – Строение кристалла гиббсита (гидраргиллита) в октаэдрах Полинга и их расположение в структуре [8]

На ИК – спектрах поглощения гидраргиллита присутствуют полосы при 3617 см^{-1} – 3622 см^{-1} и 3520 см^{-1} – 3529 см^{-1} , соответствующие колебаниям

межслоевых OH^- групп, которые образованы более слабыми межслоевыми водородными связями. Полосы OH^- группы с короткими и сильными внутрислоевыми водородными связями присутствуют при значениях 3413 см^{-1} - 3463 см^{-1} ; 3380 см^{-1} – 3395 см^{-1} ; 3351 см^{-1} – 3376 см^{-1} [9].

На кривых ДТА и ТГ гидраргиллита в зависимости от происхождения присутствуют 2 или 3 эндотермических эффекта [10]. Удаление молекул воды сопровождается перестройкой кристаллической решетки. В интервале 200°C - 250°C удаляется 0,5 молекул H_2O и частично образуется бемит, что подтверждается данными дифрактограмм; в интервале 250°C - 350°C удаляется 1,5 молекул H_2O с образованием χ – фазы оксида алюминия и 1 молекулы H_2O при 500°C с появлением слабого пика, соответствующего дегидратации бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, переход кристалла гидраргиллита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется двумя путями: непосредственный переход гидраргиллита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и переход в оксид алюминия через промежуточное соединение – бемит [11].

Гидраргиллит обладает амфотерными свойствами, взаимодействует как с растворами кислот, образуя соответствующие этим кислотам соли, так и с растворами щелочей, образуя алюминаты.

Байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$

Данный минерал назван в честь К.И.Байера. В бокситах встречается крайне редко, преимущественно его получают искусственным путем. Подобно гидраргиллиту, байерит обладает слоистой кристаллической структурой. Однако, в отличие от гидраргиллита в байерите гидроксилы соседних слоев расположены регулярно и образуется псевдотригональная искаженная плотнейшая упаковка (рис. 2.). Взаимное расположение пакетов можно описать следующими последовательностями для байерита АВ АВ ...АВ АВ. За счет меньшего расстояния между слоями плотность байерита выше, чем плотность гидраргиллита. Класс сингонии байерита до настоящего времени вызывает споры [7], но большинство работ указывает на моноклинную сингонию. Байерит обладает совершенной спайностью по плоскости (001). Кристаллы байерита

имеют игольчатую, клиновидную форму с размером кристаллов в диапазоне 1 – 20 мкм [12]. Невозможность образования крупных кристаллов связана со слабыми связями между отдельными слоями октаэдров, которые являются электронейтральными. Каждый кристалл байерита состоит из отдельных слабо упакованных слоев $\text{Al}(\text{OH})_3$ толщиной не менее 10 нм [1,7,13].

Кривые ДТА и ТГ аналогичны кривым ДТА и ТГ гидраргиллита.

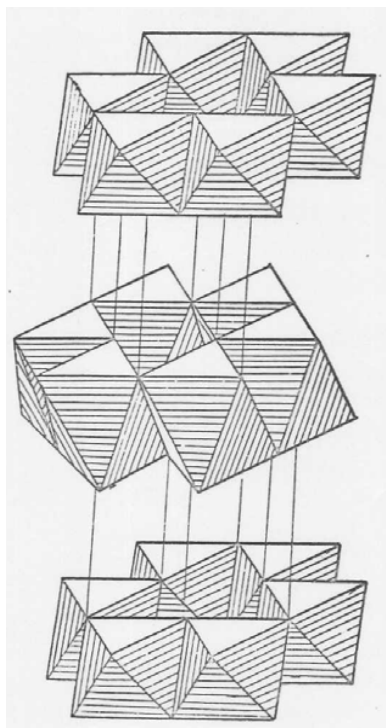


Рисунок 2 – Строение кристалла байерита в октаэдрах Полинга и их расположение в структуре [8]

Байерит можно получить при карбонизации или при быстром разложении алюминатного раствора. Данное соединение не устойчиво и в щелочном растворе переходит в гиббсит, особенно при температуре выше 100°C .

Нордстрандит

Нордстрандит это одна из разновидностей гидроксида алюминия. Кристаллизуется в триклинной системе, твердость по Моосу — 4, плотность — $2,4 \text{ г/см}^3$. Взаимное расположение пакетов для нордстрандита можно описать следующими последовательностями (здесь реализуется промежуточный случай) АВ ВА...ВА АВ или по другим данным АВ АВ...ВА ВА [1,7,14]. Нордстрандит получают лабораторно при осаждении гидроксида алюминия из аммиачного раствора хлористого алюминия при высоком рН и длительном старении полученного осадка.

На кривых ДТА и ТГ также присутствуют 3 эндотермических эффекта, однако, тепловой эффект при 500°C отличается большей интенсивностью.

Алюмогель

Алюмогель представляет собой свежееосажденный гидроксид алюминия, не обладающий кристаллической структурой. Очень неустойчивое соединение, при длительном хранении переходит в гидраргиллит. Алюмогель, высушенный при 300°C, обладает высоким значением удельной поверхности и высокой адсорбционной способностью [15].

Бемит γ -AlOОН

γ -AlOОН один из основных минералов бокситов, в основном дисперсен и находится в слабокристаллическом состоянии. Бемит принято подразделять на кристаллический бемит и гелеобразный бемит. Химическую формулу кристаллического бемита принято записывать как AlOОН·nH₂O, где n=0,0-0,2. При увеличении количества воды в структуре бемита образуется псевдобемит, химическая формула которого AlOОН·nH₂O, где n=0,3-1,0. Согласно данным ЯМР спектроскопии в структуре псевдобемита присутствуют и адсорбированные молекулы воды и ОН⁻ группы, расположенные и на поверхности и в объеме вещества. Наличие таких ОН⁻ групп не характерно для бемита. Дифрактограммы кристаллического бемита и псевдобемита практически совпадают, однако для псевдобемита характерно некоторое смещение отражений, отвечающих межплоскостным расстояниям для плоскостей (002) и (003), а сами пики уширены [1,2,11,16].

Пространственная решетка бемита: *Bbmm*. Элементарная ячейка имеет состав 4AlO(OH) и ее параметры: $a_0=12,23\text{\AA}$, $b_0=3,70\text{\AA}$, $c_0=2,87\text{\AA}$. Точечная группа: *mmm*. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллическая структура считается подобной структуре гидроксида железа - лепидокрокита FeOОН. Каждый ион Al³⁺ окружен шестью ионами кислорода, которые расположены по вершинам искаженного октаэдра. Октаэдры соединены между собой, образуя двойные слои перпендикулярно направлению плоскости (010). Атомы кислорода расположены в центре слоя, ОН⁻ группы расположены снаружи элементарной

ячейки, по ним алюмоокислородные слои связываются друг с другом (рис. 3, рис. 4.). Атомы водорода, связанные с атомами кислорода образуют зигзагообразную сеть [8,16].

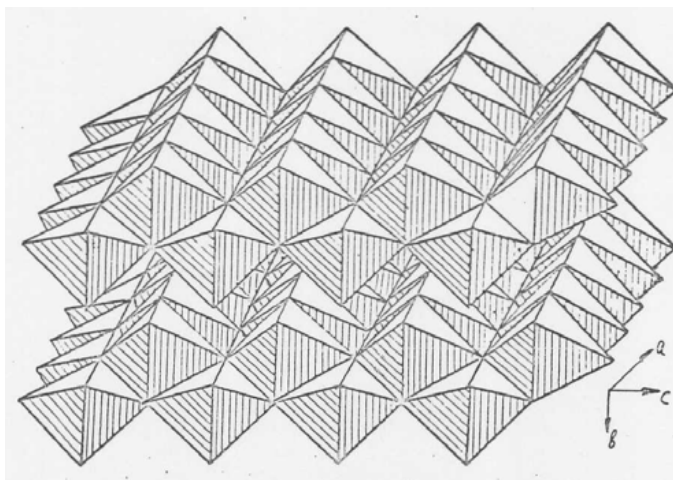


Рисунок 3 – Строение кристалла бемита в октаэдрах Полинга и их расположение в структуре [8]

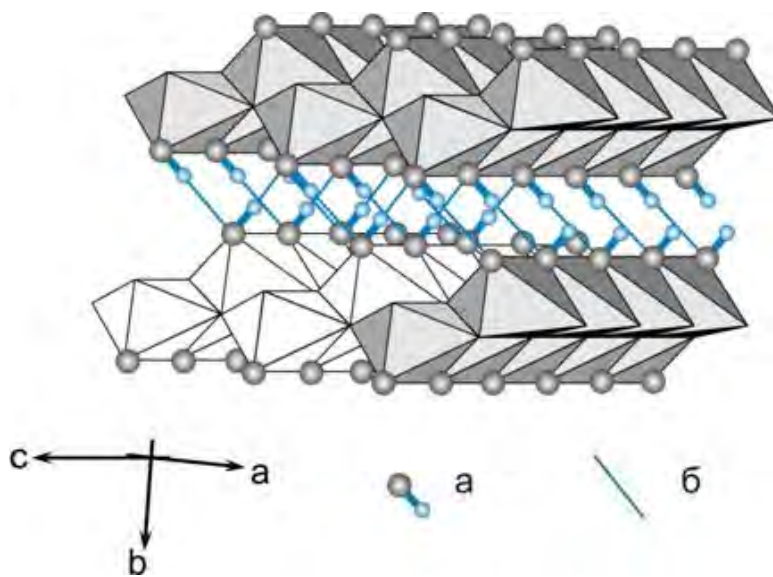


Рисунок 4 – Структура бемита: а – OH, б – водородная связь [8]

На ИК – спектрах поглощения бемита присутствуют полосы при 3090 см^{-1} – 3097 см^{-1} и 3275 см^{-1} – 3297 см^{-1} соответствующие симметричной и антисимметричной моде валентных колебаний зигзагообразной цепи атомов водорода. Полосы поглощения в области 1066 см^{-1} – 1081 см^{-1} и 1135 см^{-1} – 1162 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям цепи атомов водорода. Полоса поглощения при 734 см^{-1} – 755 см^{-1} соответствует торсиальной моде колебаний цепи атомов водорода [17-19].

На кривых ДТА и ТГ бемита присутствует один эндотермический эффект в диапазоне $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$, соответствующий дегидратации бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работах [20-22] показано, что при температурах прогрева бемита от 195°C до 257°C происходит увеличение всех параметров кристаллической решетки. Выше 257°C начинается сближение ионов, что позволяет утверждать, что температура в 257°C является температурой начала образования фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термическом разложении бемита.

По расчетному химическому составу бемит на 85 масс. % состоит из Al_2O_3 и на 15 масс. % из H_2O , однако в бокситах в структуре бемита возможно присутствие примесей от 3 масс. % до 12 масс. %, наиболее распространенными среди которых являются Fe_2O_3 и TiO_2 .

К лабораторным способам получения бемита можно отнести: обжиг гидраргиллита при температуре выше 300°C ; гидротермальная обработка гидраргиллита в воде или в различных средах при температуре выше 170°C ; при старении аморфного гидроксида алюминия, разложении солей [21-23].

Диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$

Диаспор является порообразующим минералом бокситов палеозойского, реже мезозойского возраста. По происхождению выделяется две разновидности диаспора: первичный диаспор, являющийся продуктом старения алюмогеля через промежуточное соединение – бемит и вторичный диаспор образовавшийся при выпадении из истинных растворов, что приближает его к диаспору гидротермального происхождения. Диаспор в переводе греч. означает «рассеивание», что связывают со способностью к растрескиванию этого минерала при нагревании. Пространственная решетка: $Pbnm$. Элементарная ячейка имеет состав $4\text{AlO}(\text{OH})$ и параметры: $a_0=4,40\text{\AA}$, $b_0=9,43\text{\AA}$, $c_0=2,85\text{\AA}$. Точечная группа: mmm [24].

В структуре диаспора атомы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку (рис. 5.), 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 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ является сильной

водородной связью. Это позволяет объяснить явление, что состав бемита и диаспора одинаков, однако диаспор более твердый минерал.

Природный диаспор имеет кристаллы в виде тонких пластинок, чешуйчатых отростков, для синтетического диаспора обычно характерны игольчатые кристаллы.

По теоретическому химическому составу диаспор на 85 масс. % состоит из Al_2O_3 и на 15 масс. % из H_2O , так же как и бемит. Однако для него характерно замещение иона Al^{3+} в структуре на ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} до 4 – 6 масс. %.

На кривых ДТА и ТГ диаспора присутствует один эндотермический эффект при $400^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$, соответствующий дегидратации диаспора, разрушению его решетки с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25]. Полученный таким способом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается несовершенством структуры, за счет чего хорошо растворяется в щелочных растворах.

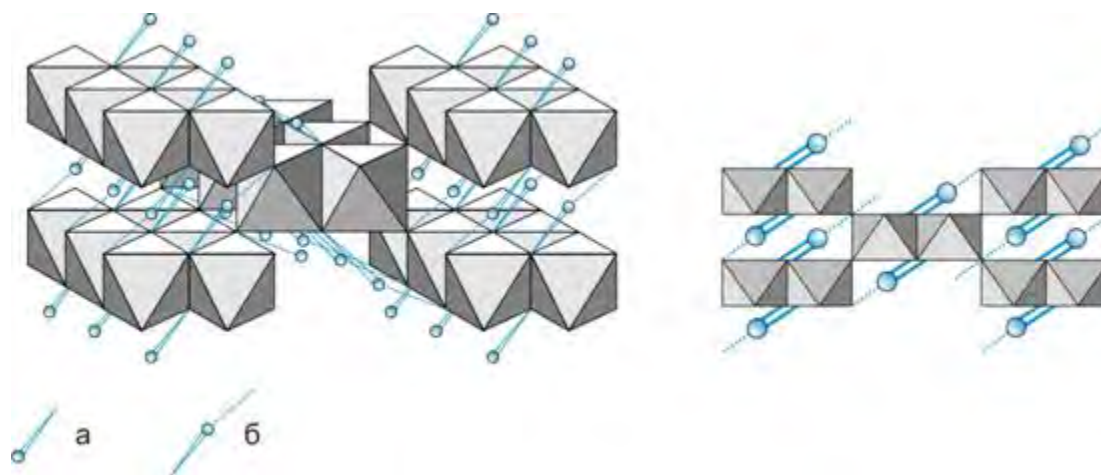


Рисунок 5 – Структура диаспора: а – связь $\text{O} - \text{H}$; б – связь $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ [8]

Существует несколько десятков полиморфных модификаций оксида алюминия. Все они являются стабильными при комнатной температуре и фазовые превращения при понижении температур не происходят. Все полиморфные модификации оксида алюминия являются «замершими формами» на пути к переходу в термодинамически устойчивую модификацию во всем интервале температур – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду). Данные РФА переходных модификаций оксида алюминия указывают на наличие размытых рефлексов, что соответствует

разупорядоченности структуры. Строение полиморфных модификаций оксида алюминия представлено в табл. 2. [26].

Гамма – оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в свободном виде в природе не встречается. Его можно получить путем термической обработки гидроксидов алюминия и некоторых солей при температуре до 900°C . Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную решетку, которую принято рассматривать, как дефектную решетку шпинели за счет дефицита катионов [16,26,27]. Кристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный при низких температурах прогрева гидроксидов алюминия, отличается высокой дисперсностью и гигроскопичностью, на этом основывается применение его в промышленности в качестве адсорбента в процессах очистки газовой среды и воды от загрязняющих веществ в технологических процессах различных производств, для регенерации отработанных минеральных масел. Порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется в качестве очистителя газов, для проточных фильтров электроразрядных химических лазеров, для выращивания искусственных драгоценных камней, в аналитических реагентах, в производстве катализаторов, в качестве пластификатора и армирующего агента в керамике и резинотехнических изделиях. В зависимости от температурных условий получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ варьируются его некоторые физические характеристики. Так при температуре прогрева при $450^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ показатель преломления и плотность соответствуют значению 1,63 и $3,22 \text{ г/см}^3$, а при температуре прогрева при $950^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$ значению 1,69 и $3,77 \text{ г/см}^3$ [28]. При дальнейшем повышении температуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в термодинамически устойчивую модификацию оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Температура перехода зависит от природы прекурсора, из которого был получен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Большое влияние на структуру и температурный интервал перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывают примеси [29]. Температурный интервал превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без примесей находится в диапазоне $850^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$, в присутствии Li_2O – при температуре выше 1500°C .

Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является термодинамически устойчивой модификацией оксида алюминия во всем интервале температур, обладает полностью упорядоченной структурой с плотнейшей гексагональной упаковкой. Атомы алюминия распределены симметрично в октаэдрических пустотах, расстояние Al – O практически одинаково во всем объеме структуры и составляет 1,85 Å (рис. 6.). Плотность корунда 3,95-4,02 г/см³, температура плавления - 2050°C, температура кипения 3400°C – 3700°C [30].

В природе представлен как простыми разновидностями, так и драгоценными минералами (лейкосапфир). Искусственные рубины в настоящее время широко применимы в лазерной технике и других областях, их получают плавлением корунда в присутствии Cr_2O_3 . Синие сапфиры получают плавлением корунда в присутствии TiO_2 и Fe_2O_3 .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ твердое, прочное соединение, устойчивое к действию кислот и щелочей даже при высокой температуре.

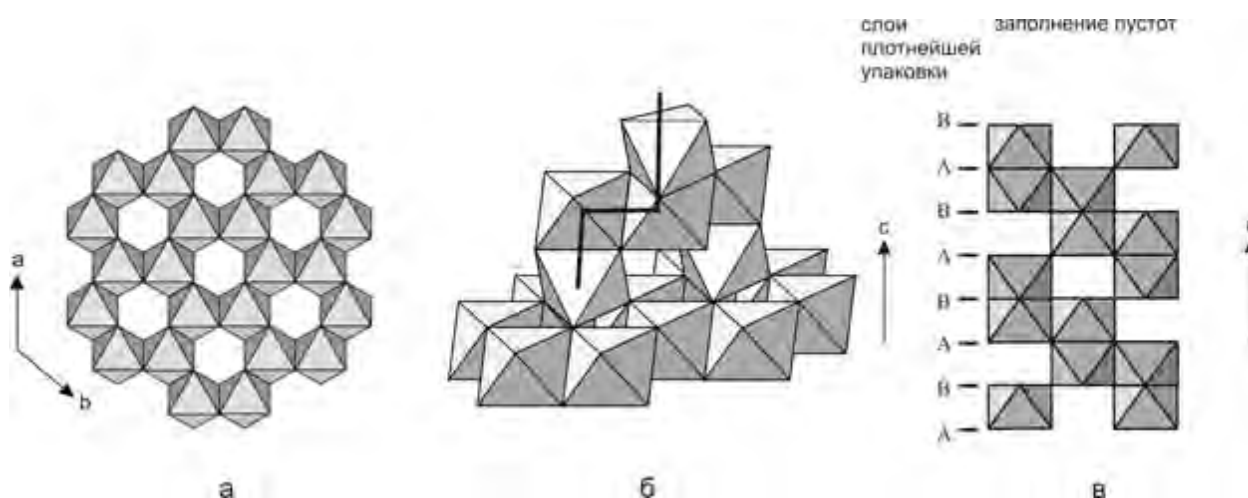


Рисунок 6 – Структура корунда. а – строение слоя заполненных октаэдрических пустот, параллельных плоскости (0001), б – зигзагообразные колонки вдоль оси c , составленные из заполненных октаэдров соседних слоев, в – характер заполнения октаэдрических пустот [8]

На рис. 7. представлена обобщенная схема фазовых переходов оксидов и гидроксидов алюминия при термической обработке [31]. Температурные области

переходов показаны приблизительно, так как они зависят от структуры исходных гидроксидов, содержания в них примесей и параметров термической обработки.

На рис. 8 представлены температурные области устойчивости оксидов и гидроксидов алюминия при термической обработке [2].

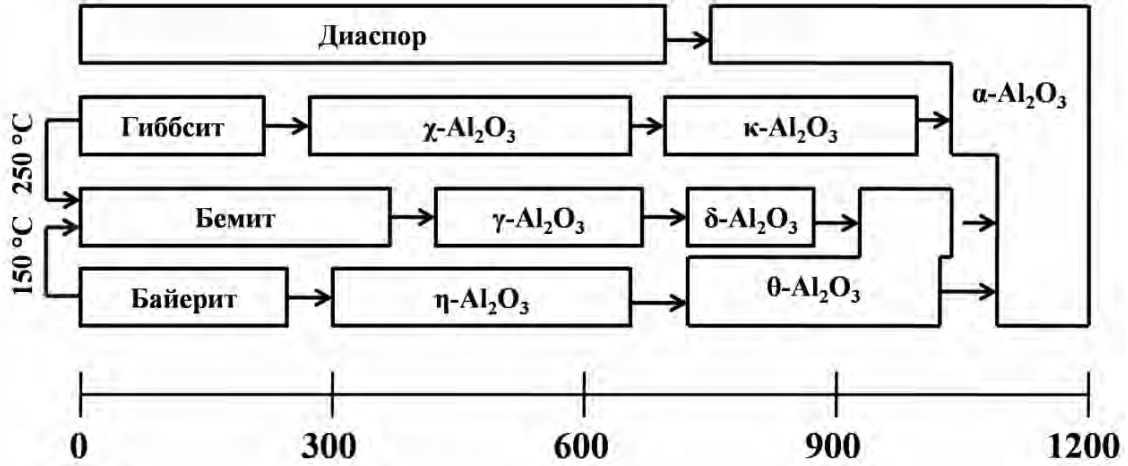


Рисунок 7 – Обобщенная схема фазовых переходов оксидов и гидроксидов алюминия при термической обработке [31]

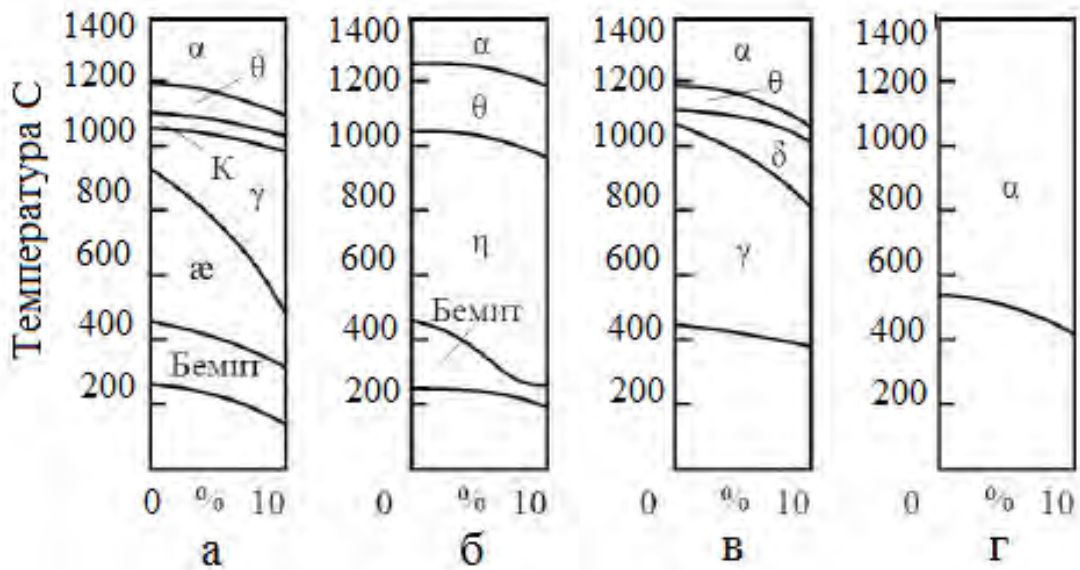


Рисунок 8 – Температурные области устойчивости переходных форм гидроксидов и оксидов алюминия: а – гидраргиллит; б – байерит; в – бемит; г – диаспор [2]

Таблица 2 – Строение полиморфных модификаций оксида алюминия [32]

Строение анионной подрешетки	Полиморфная модификация	Тип структуры/особенности строения/катионное окружение
Гексагональная плотнейшая упаковка	α -Al ₂ O ₃	Корунд/ионы алюминия занимают октаэдрические положения
	χ -Al ₂ O ₃	Слоистая структура, производная от гиббсита/гексагональные слои сильно разупорядочены по направлению оси с/ионы алюминия занимают октаэдрические позиции в гексагонально упакованном слое ионов кислорода
	κ -Al ₂ O ₃	Гексагональная плотнейшая упаковка кислорода разупорядочена/ионы алюминия занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции
	κ' -Al ₂ O ₃	Гексагональная плотнейшая упаковка кислорода значительно разупорядочена/случайное распределение ионов алюминия между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями
	i -Al ₂ O ₃ (m-Al ₂ O ₃)	Гексагональная плотнейшая упаковка кислорода имеет некоторую степень разупорядоченности/алюминий занимает тетраэдрические и октаэдрические положения
Кубическая плотнейшая упаковка	γ -Al ₂ O ₃	шпинель
	η -Al ₂ O ₃	шпинель
	δ -Al ₂ O ₃	Сверхструктура шпинели, подобна γ -Al ₂ O ₃
	δ' -Al ₂ O ₃	Сверхструктура шпинели, подобна γ -Al ₂ O ₃
	$\theta, \theta', \theta''$ - Al ₂ O ₃	Структурно подобен β -Ga ₂ O ₃ . Алюминий занимает тетраэдрические и октаэдрические положения

Согласно результатам работы [33] для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) характерно превращение в диаспор ($\alpha\text{-AlOOH}$) при гидротермальной обработке при температурах выше 400°C и давлениях свыше 1000 МПа.

В работе [34] представлена схема взаимных переходов гидроксидов и оксидов алюминия при гидротермальной и термической обработке (рис. 10.). Согласно представленной схеме, гидротермальная обработка гидраргиллита, алюмогеля, рентгеноаморфного оксида алюминия, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получать бемит. Последующая термическая обработка бемита приводит к формированию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без изменения размера и габитуса частиц. Общая схема превращения гидраргиллита в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке представлена на рис. 11 [35].

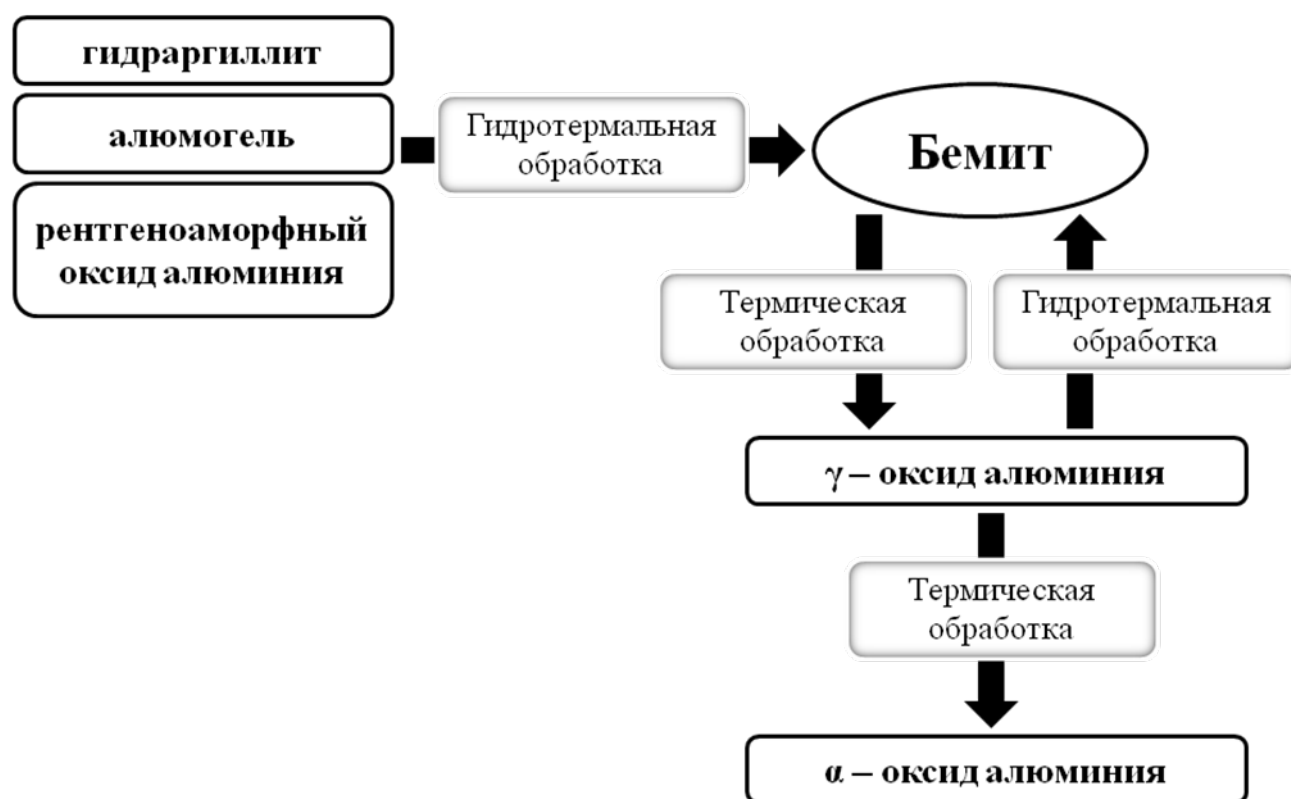


Рисунок 10 – Схема взаимных переходов гидроксидов и оксидов алюминия при гидротермальной и термической обработке [34]

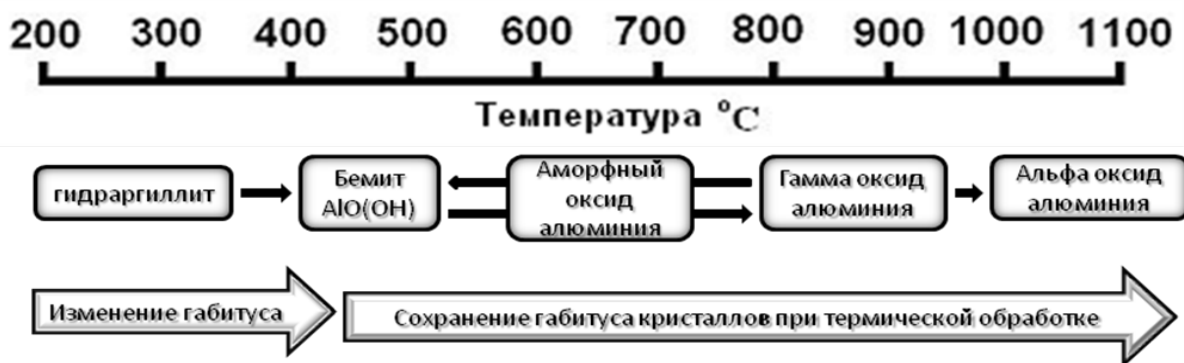


Рисунок 11 – Схема превращения гидраргиллита в α - Al_2O_3 при термической обработке [35]

Выводы к разделу 1.1:

1. При термической обработке гидраргиллита, байерита и бемита переход к термодинамически устойчивой модификации оксида алюминия α - Al_2O_3 осуществляется через ряд оксидных модификаций, имеющих разное кристаллическое строение.

2. Гидротермальная обработка оксидов (за исключением гидротермальной обработки α - Al_2O_3 в том числе при температурах выше 400°C и давлениях свыше 1000 МПа) и гидроксидов алюминия позволяет получить бемит, который при термической обработке до 1100°C переходит в α - Al_2O_3 с сохранением размера и габитуса частиц бемита.

1.2. Методы получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита)

1.2.1. Методы получения наноразмерных порошков алюминия и оксидов алюминия

Возможность контроля морфологии, размера, примесного и фазового состава частиц алюминия и оксида алюминия имеет большое значение для различных областей науки и техники. В настоящее время, при реализации большинства методов получения наночастиц металлов или оксидов металлов в конечном продукте присутствует смесь различных фаз, форм и размеров частиц. Производство наночастиц определенной морфологии и фазового состава зачастую дорого и труднодостижимо [36].

В работе [37] описан метод получения сферических полых наночастиц алюминия с высоким содержанием инкапсулированного водорода. Сущность методики заключается в воздействии на пластину алюминия в жидкости (95% этанола совместно с чистой водой или с водой, насыщенной водородом), 70 наносекундного неодимового лазера. При этом происходит удаление в окружающую среду некоторой части материала вещества (абляция). Наночастицы алюминия, полученные таким методом имеют сферическую форму с полостью внутри. Данные ПЭМ указывает, что средний размер сферических наночастиц алюминия равен 100 нм. Согласно предположения автора работы [37], формирование полости, наполненной атомарным водородом, внутри металлической наночастицы определяется знаком энтальпии растворимости атомов водорода в конкретном металле. Атомы водорода имеют тенденцию собираться в пузыри внутри решетки алюминия даже при низкой температуре и низком внешнем давлении водорода. Молекулярный водород, который был захвачен в виде атомов расплавленным алюминием остается внутри полости сферической частицы под высоким давлением (около 1 ГПа). Низкая

проницаемость твердого алюминия для молекул водорода способствует его удержанию внутри частицы.

В работе [38] исследовались нанопорошки оксида алюминия, полученные электрическим взрывом металлической проволоки в контролируемой кислородно-аргоновой атмосфере. Показано, что для данного метода характерно довольно сильное колебание синтезированных партий как по значениям удельной поверхности (от 20 м²/г до 71 м²/г), так и по фазовому составу (присутствует γ -Al₂O₃ и δ -Al₂O₃ в разном масс. % содержании). Как показано на рис. 12. согласно ПЭМ частицы нанопорошка Al₂O₃ имеют правильную сферическую форму со средним диаметром 21,8 нм, и стандартным отклонением в 18,5 нм. Согласно результатам метода динамического рассеяния света суспензий в воде нанопорошка Al₂O₃ характерно бимодальное распределение с максимумами при 70 и 270 нм, что указывает на существование в суспензии как отдельных частиц Al₂O₃ так и агрегатов. При этом значение рН водных суспензий равно 5,3, что вероятно объясняется наличием на поверхности нанопорошка следов нитратов алюминия, которые образовались из остаточных количеств азота, находящегося в кислородно-аргоновой атмосфере.

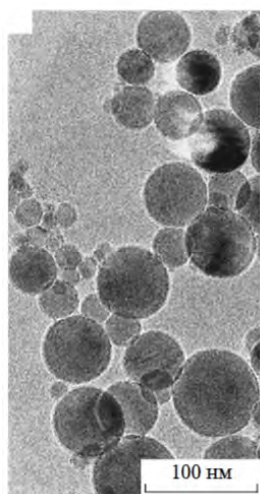


Рисунок 12 – ПЭМ изображение наночастиц оксида алюминия [38]

В работе [39] рассмотрены форма и размеры частиц оксида алюминия, синтезированных при окислении нанопорошка алюминия (полученного электрическим взрывом металлической проволоки) в воде при 60°C и постоянном перемешивании. Исходные частицы нанопорошка алюминия имели сферическую форму со средним размером частиц 78 нм (рис. 13.). Полное окисление частиц

нанопорошка алюминия в воде при 60°C и постоянном перемешивании происходит за 60 мин с образованием бемита AlOOH , согласно данным РФА. При этом бемит (рис. 14.) представляет собой полые сферы с удельной поверхностью $285 \text{ м}^2/\text{г}$.

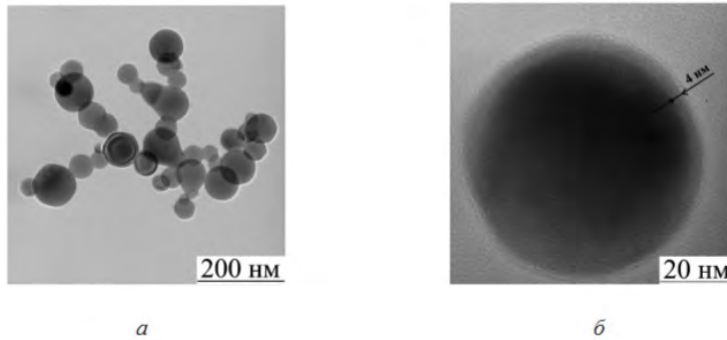


Рисунок 13 – ПЭМ – изображение нанопорошка оксида алюминия (а) и наночастицы оксида алюминия, покрытой оксидной пленкой, толщиной порядка 4 нм. (б) [39]

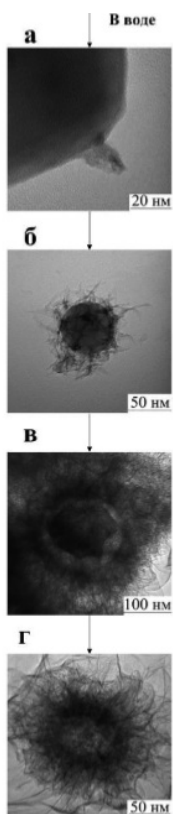


Рисунок 14 – ПЭМ – изображение промежуточных продуктов окисления в воде наночастицы оксида алюминия: а – 15 мин, б- 30 мин, в – 40 мин, г – 60 мин [39]

Согласно работе [11,34,40] гидротермальная обработка исходных реагентов: гидраргиллита, алюмогеля и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 200°C , $P=1,6 \text{ МПа}$ в 1,5 масс. % растворе HCl приводит к образованию игольчатых частиц бемита AlOOH с размером в диапазоне от 10 до 100 нм (рис. 15, рис. 16, рис. 17.). Время гидротермальной

обработки гидрагиллита в 1,5 масс. % растворе HCl до формирования первых рефлексов бемита на дифрактограмме составляет 2,5 часа. Согласно данным РФА этот образец характеризуется смесью фаз гидрагиллита и бемита и обладает поверхностью 150 м²/г. При дальнейшей гидротермальной обработке доля бемита в образце растет, поверхность образцов падает до достижения постоянного значения равного 5 м²/г, соответствующего фазе бемита.

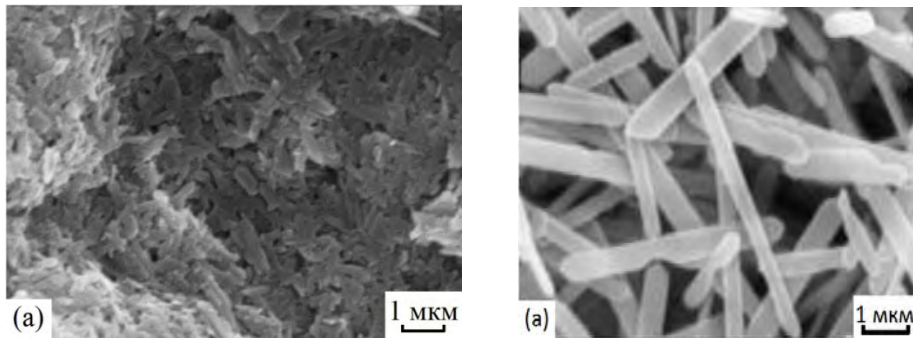


Рисунок 15 – СЭМ – изображение бемита, полученного при гидротермальной обработке гидрагиллита в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 24 ч. [11]

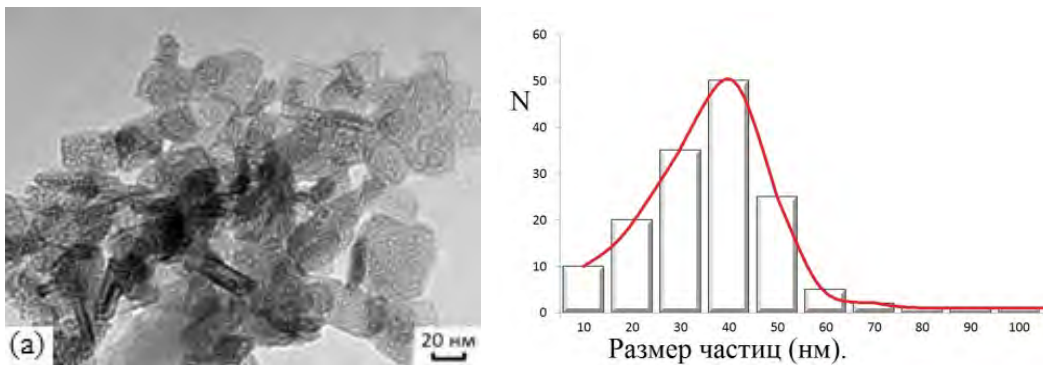


Рисунок 16 – ПЭМ – изображение (a) и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % раствора HCl в течение 24 ч. [11]

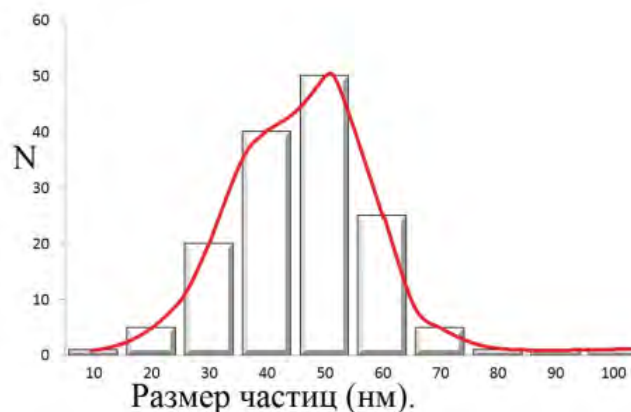
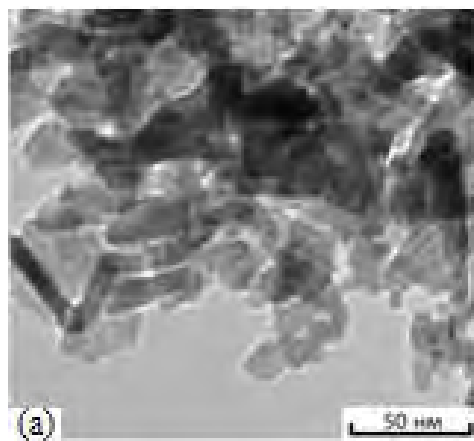


Рисунок 17 – ПЭМ – изображения (а) и кривая распределения бемита, полученного после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства корпорации Hainan Branch в автоклаве $\tau=24$ ч. при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl [11]

При последующем прогреве бемита получены различные кристаллические модификации оксида алюминия с контролируемым размером, морфологией и примесным составом. При прогреве до 1000°C не происходит изменения размера и формы исходной частицы, при температуре выше 1200°C наблюдается процесс спекания (рис. 18.) [9].

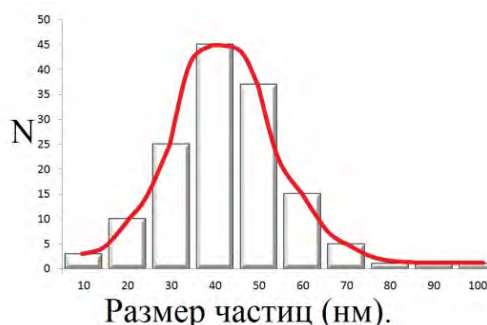
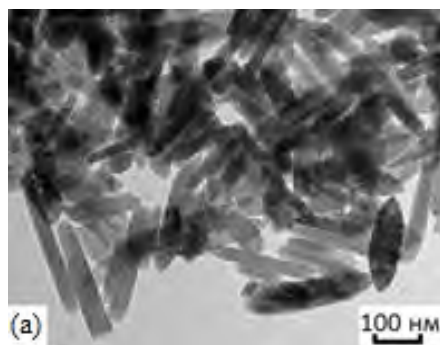


Рисунок 18 – ПЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного при гидротермальной обработке смеси гидраргиллита с целлюлозой при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl $\tau=24$ ч. с последующим прогревом при 850°C [9]

Согласно работе [41] перспективным методом для получения слабо агломерирующих сферических наночастиц оксида алюминия с узкой кривой распределения частиц по размерам является метод лазерного испарения и конденсации. Этим методом были получены наночастицы Al_2O_3 с удельной

поверхностью $90,5 \text{ м}^2/\text{г}$, размером частиц согласно ПЭМ $13,6 \text{ нм}$ (рис. 19.). Согласно результатам РФА нанопорошок Al_2O_3 , полученный методом лазерного испарения, представляет собой γ – фазу.

В работе [42] были получены сферические частицы нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером частиц порядка $40\text{-}50 \text{ нм}$. (рис. 20.) путем сгорания в присутствии мочевины раствора нитрата алюминия. Наличие мочевины позволяет контролировать форму и размеры частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

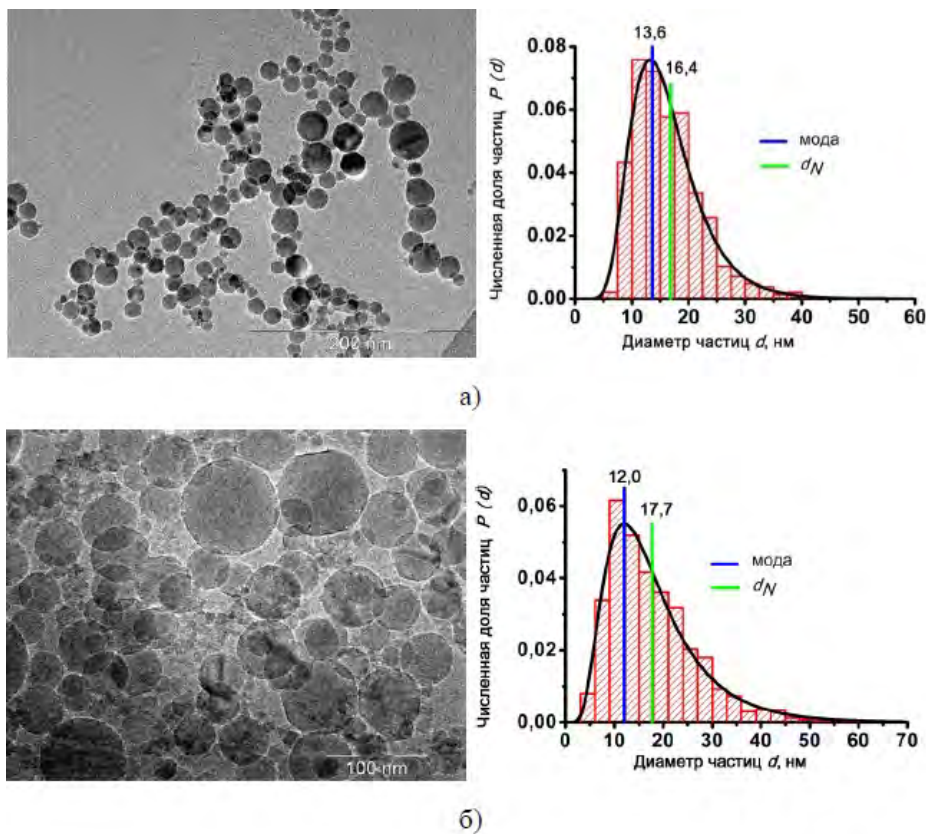


Рисунок 19 – Типичные ПЭМ изображения Al_2O_3 и гистограммы распределения частиц по размерам, аппроксимированные логарифмически-нормальными функциями, для коллоидных растворов, полученных из сухих порошков: а) методом лазерного испарения б) методом электрического взрыва металлической проволоки [41]

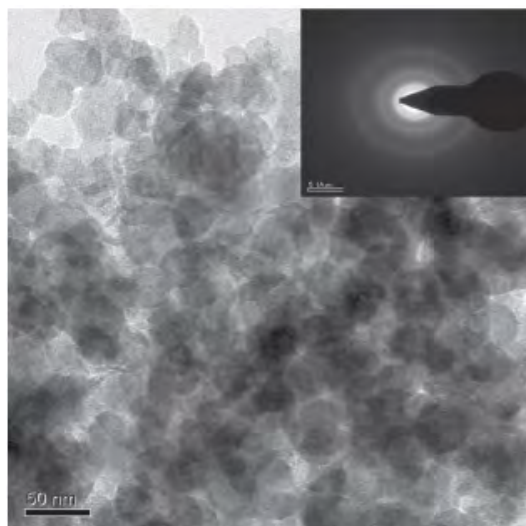


Рисунок 20 – Наночастицы порошка γ - Al_2O_3 , полученного путем сгорания в присутствии мочевины раствора нитрата алюминия [42]

Согласно работе [43] были получены наностержни Al_2O_3 со средним размером кристаллов 13 нм по золь – гель технологии. Данная технология позволяет получать особо чистые порошки (рис. 21.).

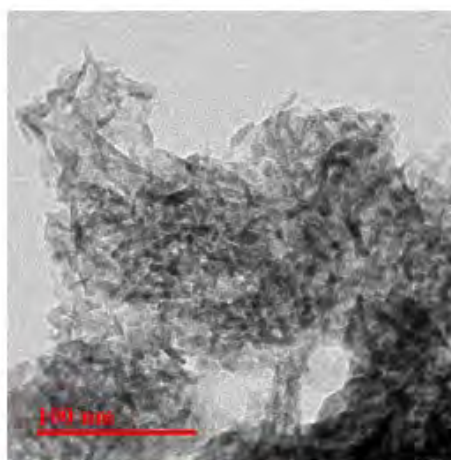


Fig. 4: TEM image of alumina nano rods (c).

Рисунок 21 – Наностержни Al_2O_3 со средним размером частиц 13 нм, полученные по золь – гель технологии [43]

1.2.2. Методы получения наноразмерных порошков гидроксидов алюминия (бемита)

В работе [44] описан метод получения нановолокон бемита (γ -AlOOH) путем прямой гидратации алюминия без использования поверхностно-активного вещества. Этот метод основан на активации частиц алюминия путем механического разрушения оксидного слоя вокруг них, который является основным барьером против взаимодействия между алюминием и водой. Одновременно, алюминиевые частицы переходят в более мелкие частицы.

Наиболее значительным преимуществом этого метода является то, что поверхность алюминия защищена от повторного окисления в воздухе с помощью соли, входящей в состав смеси с алюминием. Дробление осуществляется в планетарной мельнице в атмосфере аргона. Полученный после дробления порошок переходит в бемит при помещении в дистиллированную воду при 92°C .

На ПЭМ микрофотографии (рис. 22.) видно, что частицы бемита имеют морфологию волокон со средним диаметром менее 10 нм и средней длиной около 150 нм. Удельная поверхность полученного порошка составила $283,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

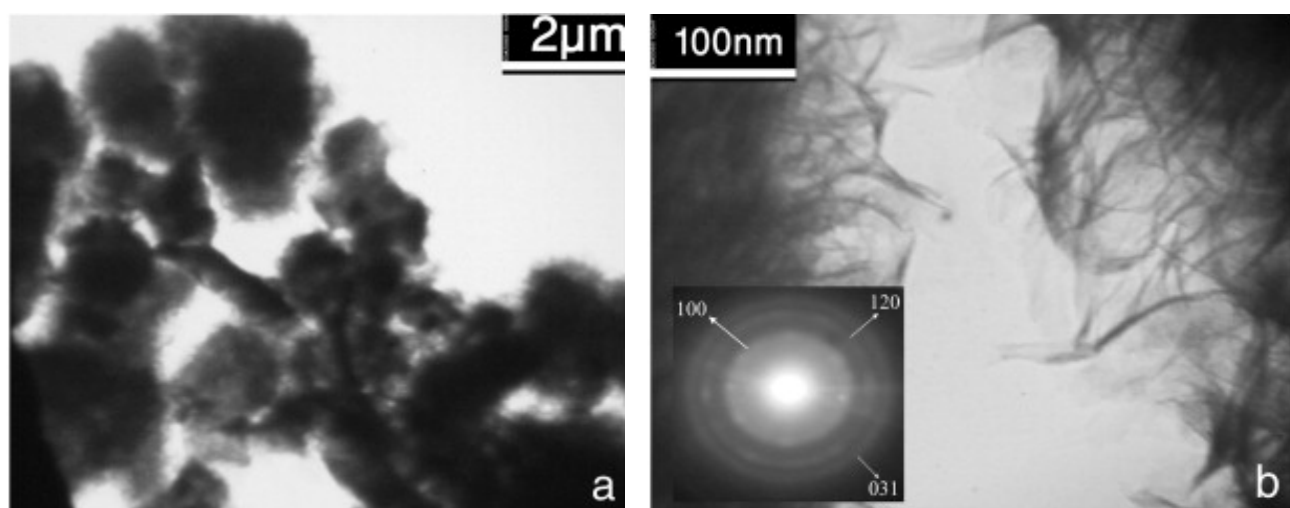


Рисунок 22 – ПЭМ изображение синтезированного бемита [44]

На рисунке 23 представлена дифрактограмма белого осадка, образованного менее чем за 40 секунд после погружения измельченного алюминиевого порошка в дистиллированную воду при температуре 95°C , которая соответствует структуре

бемита. Рефлекс, соответствующий алюминию, отсутствует, что указывает на полный переход алюминия в бемит. Согласно дифрактограмме бемит имеет орторомбическую кристаллическую структуру со средним размером кристаллита 4,3 нм.

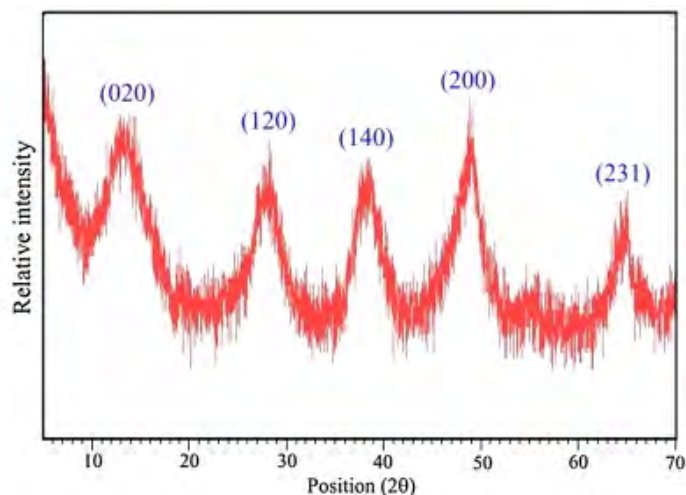


Рисунок 23 – Дифрактограмма синтезированного бемита [44]

В работах [44-48] описан способ получения нановолокон оксигидроксида алюминия методом обработки алюминия в воде импульсными электрическими разрядами (ИЭР).

Принцип данного метода заключается в воздействии импульсным электрическим разрядом на металлическую загрузку, погруженную в дистиллированную воду. Вследствие чего происходит эрозия металла, очистка поверхности металла от оксидной пленки и взаимодействие алюминия с водой с образованием различных металл – оксидно – гидроксидных фаз.

Наиболее простой и воспроизводимый способ получения оксигидроксида алюминия (бемита) – его синтез при взаимодействии нанопорошков алюминия, полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП), с дистиллированной водой при определенных температурах. Электрическим взрывом проводника называется явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой плотности [39]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 24.

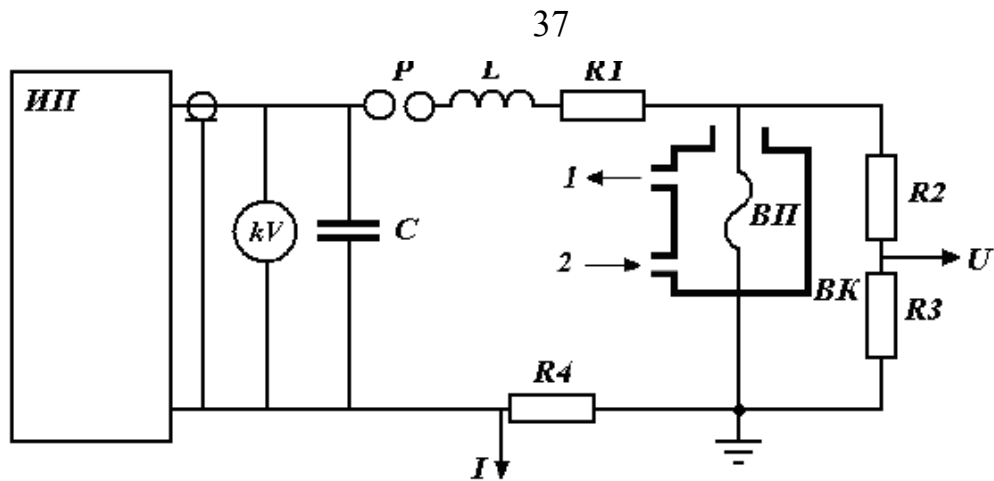


Рисунок 24 – Принципиальная схема установки для получения нанопорошков

ИП – источник высокого напряжения, kV – киловольтметр, C – батарея конденсаторов, P – разрядник, L – собственная индуктивность контура, $R1$ – собственное омическое сопротивление контура, $R2$ и $R3$ – делитель напряжения, $R4$ – токовый шунт, BK – реактор, $ВП$ – взрывающийся проводник, 1 – выход из реактора, 2 – подача газа. Источник высокого напряжения ИП заряжает емкость C до требуемого напряжения, величина которого контролируется киловольтметром kV . Батарея конденсаторов с помощью разрядника P разряжается на взрывающийся проводник $ВП$, расположенный в реакторе BK . Предварительно реактор вакуумируется и заполняется рабочим газом. Проводник взрывается, импульсы тока и напряжения регистрируются при помощи омического токового шунта и делителя напряжения. Продукты взрыва (нанопорошок) удаляются в фильтр через окна 1 и 2 потоком рабочего газа. Требуемая газовая атмосфера в реакторе создавалась напуском газов из баллонов, давление контролировалось с помощью манометра.

В работе [48] рассмотрено получение наноразмерного бемита путем гидротермальной обработки $Al(OH)_3$, полученного путем гидролиза трибутоксисилана соляной кислотой. Обработка проводилась двумя способами:

1. Полученный осадок непосредственно помещался во вкладыш автоклава без добавления воды и выдерживался при температуре $200^{\circ}C$ в течение 4 дней под собственным давлением.

2. Осадок был смешан с дистиллированной водой (в отношении 1:1), после чего был помещен в автоклав и выдерживался при 200°C в течение 3, 7, и 15 дней.

После гидротермальной обработки образцы были высушены при 100°C и затем прогреты на воздухе при 400°C (в течение 4 ч.), при 700°C (в течение 4 ч.) для получения γ -Al₂O₃. Непосредственно после осаждения полученный осадок имел структуру бемита. Степень кристалличности зависела от времени последующей гидротермальной обработки. Кристаллизация геля зависела от минерализации, используемой для гидротермальной обработки. Когда свежий гель без дополнительной воды помещали в автоклав и прогревали при 200°C в течение 4 суток, образцы имели почти такую же кристалличность, как и образцы без гидротермальной обработки (рис. 25). Степень кристалличности, однако, увеличилась, когда вода была добавлена к гелю перед его помещением в автоклав.

В работе [49] нановолокна бемита были получены при гидротермальной обработке гидроксида алюминия, синтезированного из алюмината натрия и уксусной кислоты в присутствии ПАВ. Были проведены опыты при температуре 130°C и 180°C. Время выдержки в автоклаве составляло 12 ч., 24 ч., 48 ч. и 72 ч. Были получены волокна бемита приблизительно с длиной 100 нм и толщиной 8 нм (рис. 26, рис. 27).

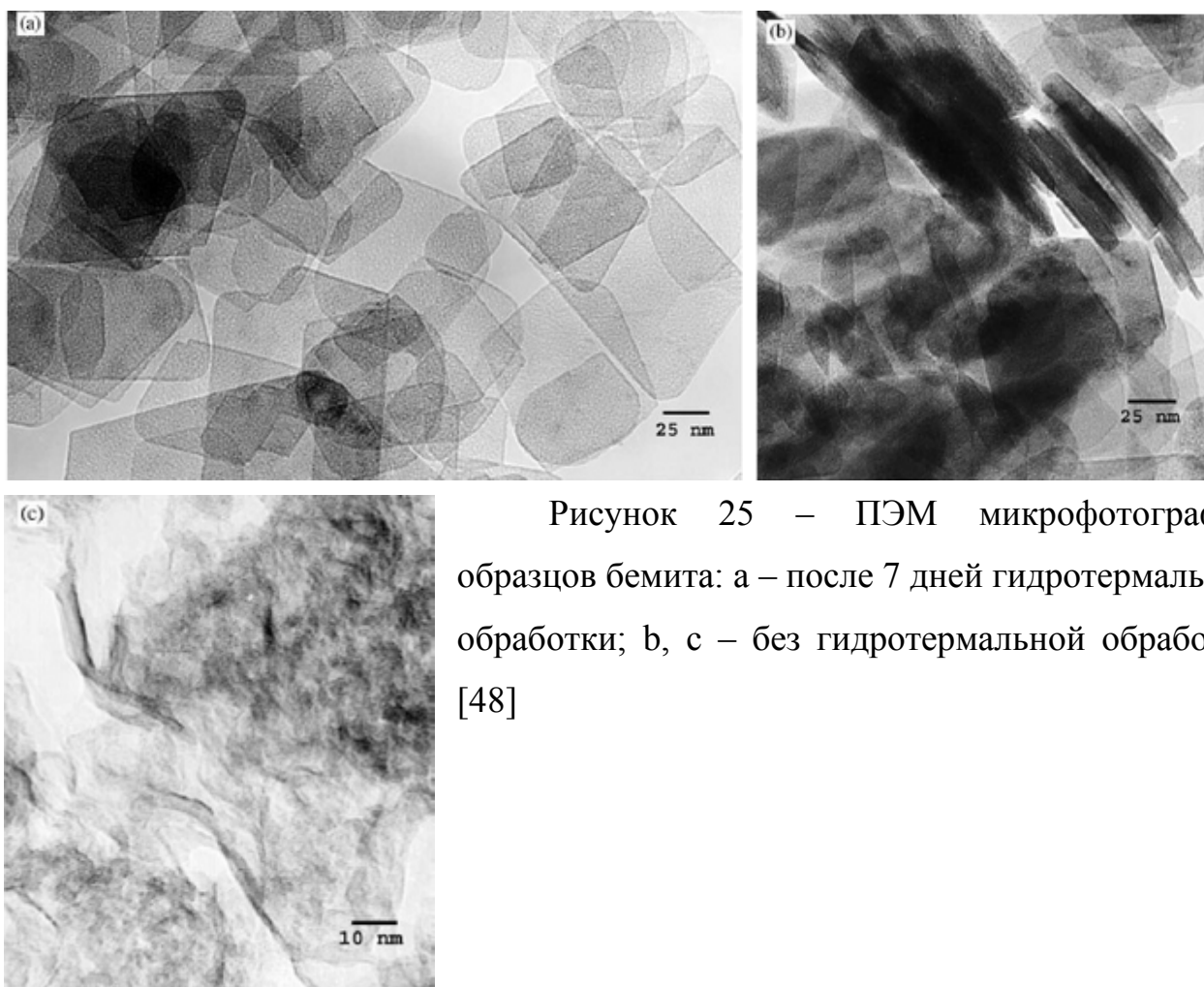


Рисунок 25 – ПЭМ микрофотографии образцов бемита: а – после 7 дней гидротермальной обработки; б, с – без гидротермальной обработки [48]

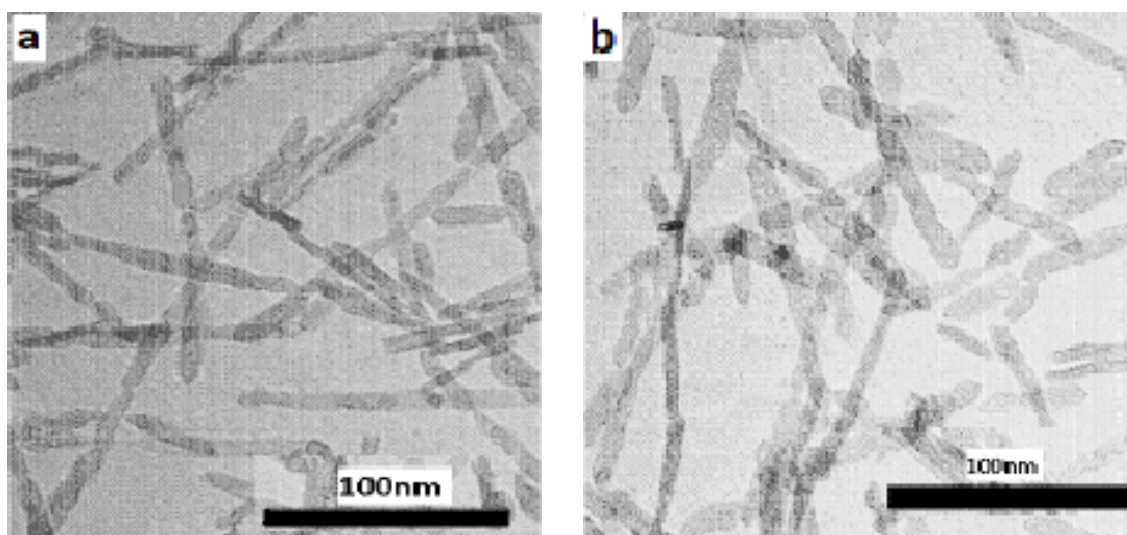


Рисунок 26 – ПЭМ микрофотографии волокон бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидроксида алюминия при 130°C (а) и при 180°C (б) [49]

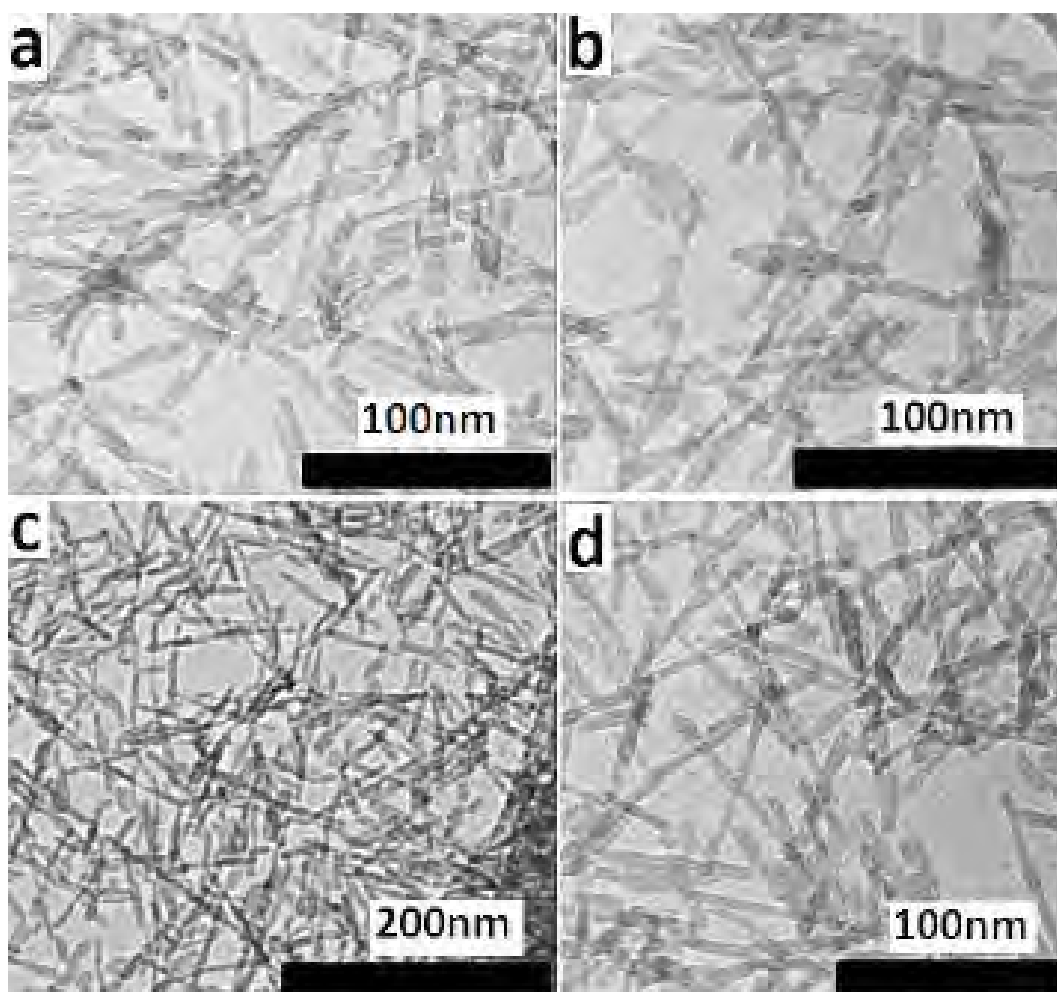


Рисунок 27 – ПЭМ микрофотографии нановолокон бемита для различного времени гидротермальной обработки при 130°C: 12 ч. (a); 24 ч. (b); 48 ч. (c); 72 ч. (d) [49]

Микрофотографии, иллюстрирующие зависимость структуры нановолокон бемита от времени гидротермальной обработки, представлены на рисунке 27. Видно, что полученные нановолокна практически не агрегированы, однако авторы считают, что агрегация уменьшается с увеличением времени обработки. Удельная поверхность нановолокон, полученных при 130°C в течение 12 ч. составляет 147 м²/г при 72 ч. 125 м²/г.

Полученные нановолокна бемита переводились в γ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃, наносились на диск размером 300 мм из прессованного гидроксида алюминия и использовались в качестве фильтров для поглощения органических соединений из водных растворов.

В работе [50] нанокристаллы бемита получали методом гидротермального синтеза. В качестве исходных веществ для гидротермальной обработки был использован гидроксид алюминия, полученный методом осаждения из 1М раствора хлорида алюминия раствором гидроксида аммония. Параметры гидротермальной обработки: температура 335°C, давление 12,5 МПа, продолжительность процесса при указанных параметрах 3 ч. Значение удельной площади поверхности для нанопорошка бемита составило $21,9 \pm 0,2$ м²/г. Размеры кристаллов полученного порошка бемита определялись различными методами. При определении методом динамического рассеяния света эквивалентный диаметр частиц (устойчивых агломератов частиц) бемита составлял 259 ± 73 нм. Возможна оценка количества наночастиц в устойчивом агломерате (в допущении корректности всех проведенных измерений и корректности приближения модели эквивалентной сферы). В случае если устойчивый агломерат состоит из 16 наночастиц бемита, радиус его эквивалентной сферы равен 127 ± 30 нм, что ближе всего к измеренному методом динамического светорассеяния значению радиуса эквивалентной сферы. Но эта оценка работает только в случае наиболее плотной упаковки наночастиц.

Однако, стоит отметить, что определение диаметра частиц методом динамического рассеяния света позволяет оценить только гидродинамический радиус частицы. Точное определение размера частиц возможно при использовании электронной микроскопии.

Радиус эквивалентной сферы для единичной пластинки бемита, исходя из длины ребер, определенных методом сканирующей электронной микроскопии и толщины, определенной методом рентгеновской дифрактометрии, рассчитанной по формуле составлял 50 ± 12 нм, что в $R_{eq} = 0,61 \cdot \sqrt[3]{V_{particle}}$, несколько раз меньше измеренного радиуса полученного методом динамического рассеяния света [50,51].

Согласно данным рентгенофазового анализа исследуемый образец представлял собой нанопорошок оксигидроксида алюминия со структурой бемита (γ -AlO(OH)).

Характерный размер ОКР (областей когерентного рассеяния) для некоторых дифракционных пиков бемита представлен в таблице 3 [50].

ТАБЛИЦА 3—Характерный размер ОКР бемита

2θ, град.	h k l	d, нм	
		формула Шеррера	метод Уоррена—Авербаха
14,45	0 2 0	39	28
28,16	1 2 0	41	31
38,31	0 3 1	35	21
45,75	1 3 1	41	32
51,62	2 2 0	49	38
55,21	1 5 1	37	23
60,55	0 8 0	43	35

Среднее значение ОКР, определенное по формуле Шеррера, составило 41 ± 5 нм, в то время как оценка среднего значения ОКР, исходя из обработки профиля дифракционных линий по методу Уоррена—Авербаха, составляет 30 ± 6 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии исследованные порошки бемита состояли из нанопластинок.

Формула Дебая—Шеррера широко используется в кристаллографии и позволяет связывать размеры малых частиц (кристаллитов) с шириной дифракционных пиков [52].

Формула Дебая—Шеррера может быть записана в виде:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где:

d — средний размер кристаллов;

K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

λ — длина волны рентгеновского излучения;

β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ);

θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Коэффициент K в зависимости от формы частиц может принимать различные значения.

Выводы к разделу 1.2.:

Представленные в литературе методы получения наноразмерных частиц оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) являются энергозатратными и требуют дорогостоящего оборудования. Также для большинства методов получения наноразмерных порошков проявляется строгая специфичность, заключающаяся в получении определенной фазы или смеси фаз оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита).

Метод гидротермальной обработки является не только простым, не требующим дорогостоящего оборудования методом, но также позволяет последовательно осуществлять получение оксигидроксида алюминия (бемита) и оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в зависимости от условий обработки исходного прекурсора, что позволяет говорить о методе гидротермальной обработки, как о наиболее перспективном методе для промышленного производства наноразмерных частиц оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита).

1.3. Энтальпия испарения воды из микросуспензий (нанофлюидов) и наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов.

Устойчивые суспензии наноразмерных порошков оксидов металлов и металлов в различных жидкостях называются nanoфлюиды, в отечественной литературе называются nanoжидкости. Nanoфлюиды, как описано в работах [53-56], проявляют некоторые отличия теплофизических свойств, таких как теплопроводность, вязкость, смачиваемость, поверхностное натяжение, энтальпия испарения основного компонента, давление насыщенных паров, скорость испарения и др., по сравнению с табличными значениями чистых жидкостей [53,57-58].

В работе [59-64] описана зависимость теплопроводности и вязкости nanoфлюидов от концентрации наночастиц. Показано, что с увеличением концентрации наночастиц теплопроводность и вязкость nanoфлюидов увеличивается. Изменение теплопроводности и вязкости nanoфлюидов по сравнению с чистыми жидкостями позволяют рекомендовать добавки наночастиц к чистым жидкостям для увеличения КПД теплоэнергетики.

Также большое число работ посвящено вопросу исследования скорости испарения жидкости из nanoфлюидов. В работе [65-66] исследовано влияние наночастиц Al_2O_3 на поверхностное натяжение. Экспериментальные результаты данной работы показали, что добавление наночастиц Al_2O_3 к воде увеличило поверхностное натяжение, что привело к снижению скорости испарения воды.

В работе [53] проведено исследование зависимости энтальпии испарения воды из nanoфлюидов, содержащих наночастицы Al_2O_3 и TiO_2 с размером 13 нм, 20 нм и 80 нм и с концентрацией 0,01 – 1 масс. % методом ТГА. Результаты, представленные в таблице 4, показали, что, чем выше температура, чем выше объемная концентрация nanoфлюида и чем больше размер наночастиц (Al_2O_3), тем меньше значение энтальпии испарения воды. Так, для nanoфлюидов, содержащих 0,01 масс. % Al_2O_3 энтальпия испарения при температуре от 40°C до 100°C в среднем на 10% выше, чем у чистой воды. Для nanoфлюида, содержащего

частицы Al_2O_3 не зависимо от их размера, при температуре ниже 55°C значение энтальпии испарения воды немного выше, чем у чистой воды. Также характерны изменения энтальпии испарения воды для нанофлюидов, содержащих частицы TiO_2 (табл. 4.). Согласно предположениям авторов увеличение энтальпии испарения воды из нанофлюидов возможно за счет формирования нового взаимодействия, возникающего между наночастицами и молекулами воды. Когда в воде присутствуют наночастицы, водородные связи в воде разрушаются для того, чтобы освободить место для расположения наночастицы, в результате образуются новые водородные связи вокруг наночастиц. [67]. Новые водородные связи и дополнительные взаимодействия между наночастицами и молекулами воды могут вызвать увеличение энтальпии испарения воды по сравнению с табличными значениями [68-69]. И наоборот, уменьшение теплоты испарения воды возможно за счет предотвращения взаимодействия молекул воды и наночастиц, что вероятно связано с более высокими массовыми долями наночастиц в воде и с более крупным размером наночастиц.

Таблица 4 – Результаты изменения энтальпии испарения воды из нанофлюидов при различных температурах [53] [единица измерения: kJ/kg^{-1}]

	Temp.	40 °C	55 °C	70 °C	85 °C	100 °C
Water	Stand.	2406.0	2369.8	2333.0	2295.3	2256.4
	Exp.	2410.9 ± 23.9	2365.5 ± 44.4	2334.1 ± 7.1	2309.7 ± 30.3	2259.6 ± 15.2
Al_2O_3 13 nm	0.01%	2684.5 ± 75.5	2651.7 ± 44.3	2593.1 ± 34.2	2497.2 ± 87.7	2461.8 ± 40.4
	0.05%	2507.5 ± 89.7	2452.6 ± 70.5	2390.0 ± 7.6	2319.5 ± 29.2	2366.7 ± 46.2
	0.1%	2490.8 ± 55.1	2461.8 ± 42.5	2370.8 ± 33.2	2268.2 ± 48.4	2215.6 ± 46.2
	0.5%	2478.9 ± 22.9	2459.4 ± 46.9	2275.7 ± 39.5	2189.6 ± 40.2	2211.3 ± 45.4
	1%	2326.4 ± 21.3	2368.7 ± 41.7	2238.6 ± 64.5	2135.8 ± 43.3	2117.8 ± 60.2
Al_2O_3 20 nm	0.01%	2512.0 ± 33.4	2433.0 ± 26.2	2320.3 ± 32.8	2227.0 ± 29.2	2246.3 ± 38.9
	0.05%	2446.8 ± 62.4	2412.1 ± 33.4	2282.8 ± 35.5	2186.9 ± 52.2	2143.1 ± 10.2
	0.1%	2362.6 ± 16.7	2380.5 ± 24.1	2200.9 ± 55.8	2111.0 ± 76.4	2131.8 ± 42.1
	0.5%	2346.4 ± 86.6	2306.4 ± 57.9	2210.6 ± 70.8	2133.7 ± 50.9	2029.8 ± 34.0
	1%	2206.8 ± 52.2	2198.8 ± 39.0	2150.0 ± 60.5	2094.9 ± 4.8	2007.7 ± 48.5
Al_2O_3 80 nm	0.01%	2522.9 ± 51.3	2425.1 ± 60.8	2268.4 ± 78.3	2168.7 ± 33.6	2159.5 ± 11.3
	0.05%	2489.1 ± 70.6	2401.6 ± 49.1	2237.6 ± 53.0	2148.2 ± 36.9	2189.2 ± 55.9
	0.1%	2345.7 ± 57.5	2331.3 ± 23.8	2219.5 ± 87.6	2118.0 ± 76.1	2137.7 ± 64.4
	0.5%	2311.3 ± 78.7	2290.8 ± 126.9	2110.0 ± 64.2	2053.0 ± 60.7	2040.0 ± 67.6
	1%	2302.0 ± 46.1	2263.7 ± 67.2	2132.7 ± 50.1	2051.2 ± 45.7	2031.7 ± 62.9
TiO_2 21 nm	0.01%	2874.3 ± 66.7	2746.7 ± 5.7	2236.6 ± 54.0	2131.9 ± 49.8	2159.6 ± 18.7
	0.05%	2332.6 ± 48.0	2302.4 ± 24.5	2115.2 ± 56.5	2020.1 ± 8.7	2030.5 ± 54.0
	0.1%	2316.2 ± 11.3	2322.1 ± 6.7	2101.6 ± 32.5	2033.2 ± 28.5	2051.4 ± 28.9
	0.5%	2278.9 ± 30.0	2262.3 ± 36.6	2074.9 ± 43.5	2024.9 ± 14.8	2000.9 ± 69.7
	1%	2206.6 ± 53.4	2180.1 ± 25.9	2082.6 ± 71.5	2013.0 ± 74.5	1967.5 ± 25.7

Также, в данной работе [53] описывается изменение давления насыщенного пара для нанофлюидов по сравнению с табличными значениями для чистой воды (табл. 5.). Согласно приведенной таблице 5 давление насыщенного пара

нанофлюида Al_2O_3 независимо от размера наночастиц меньше чем у чистой воды, при этом, чем больше размер наночастиц, тем меньше давление насыщенного пара. Вероятно, причина данного явления заключается в изменении скорости испарения воды из нанофлюида Al_2O_3 . Однако, при рассмотрении изменения давления насыщенного пара для нанофлюида TiO_2 с концентрацией 0,01 масс. % и при температуре 25°C значение давления насыщенного пара на 7,5 % выше, чем у чистой воды, что, по-видимому, указывает на разное взаимодействие наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 с молекулами воды.

Таблица 5 – Результаты изменения давления насыщенного пара воды из нанофлюидов при различных температурах [53] [единица измерения: Па]

	Temp.	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Water	Stand.	3169.8	4246.9	7385.1	12352.0	19947.0
	Exp.	3208.0	4338.1	7469.4	12405.4	20090.3
Al_2O_3 13 nm	0.01%	3176.6	4294.8	7493.3	12430.3	19994.0
	0.1%	3135.8	4222.7	7458.9	12410.6	19912.9
	0.5%	3114.1	4197.7	7364.2	12162.9	19566.0
	1%	3072.4	4174.0	7272.4	12061.0	19372.7
	2%	3069.8	4124.7	7239.0	12032.0	19257.0
Al_2O_3 20 nm	0.01%	3169.0	4251.8	7412.8	12426.5	19899.9
	0.1%	3173.7	4217.3	7420.2	12424.1	19831.7
	0.5%	3105.1	4171.5	7333.3	12163.4	19362.0
	1%	3085.6	4150.9	7315.9	11912.0	19299.7
	2%	3063.9	4116.0	7220.8	11948.5	19222.8
Al_2O_3 80 nm	0.01%	3138.5	4220.8	7395.6	12398.3	19862.2
	0.1%	3092.9	4200.1	7376.1	12352.6	19813.4
	0.5%	3057.9	4137.7	7259.3	12107.2	19316.0
	1%	3021.4	4053.1	7179.4	11998.4	19277.2
	2%	3007.7	4024.0	7108.5	11849.1	19126.4
TiO_2 21 nm	0.01%	3407.6	4563.3	7842.8	13096.3	20881.9
	0.1%	3280.3	4422.9	7670.7	12680.6	20312.3
	0.5%	3210.9	4287.4	7468.3	12483.9	19964.7
	1%	3153.5	4232.0	7384.1	12341.7	19874.4
	2%	3120.3	4154.9	7299.3	12234.7	19644.9

В настоящее время интерес к исследованию теплоты испарения воды обусловлен экономической составляющей производств, связанный с разработкой эффективного охлаждения для различного оборудования. Для нанофлюидов с разными наночастицами может быть характерно как увеличение теплоты испарения воды, так и ее уменьшение [70-77]. Поэтому данный параметр для нанофлюидов подбирается экспериментально. В работе [78] было измерено значение теплоты испарения воды из нанофлюидов методом калориметрии. Для проведения эксперимента использовали DSC 4000, Perkin Elmer в токе азота со скоростью подачи газа 20 мл в мин. Рис. 28 и 29 иллюстрируют эндотермические кривые испарения воды из непосредственно дистиллированной воды (рис. 28.) и

воды с содержанием 0,05 об. % Al_2O_3 со средним размером частиц 13 нм (рис. 29.). ΔH представляет собой теплоту испарения воды, которая была получена из расчета площади пика эндотермических кривых.

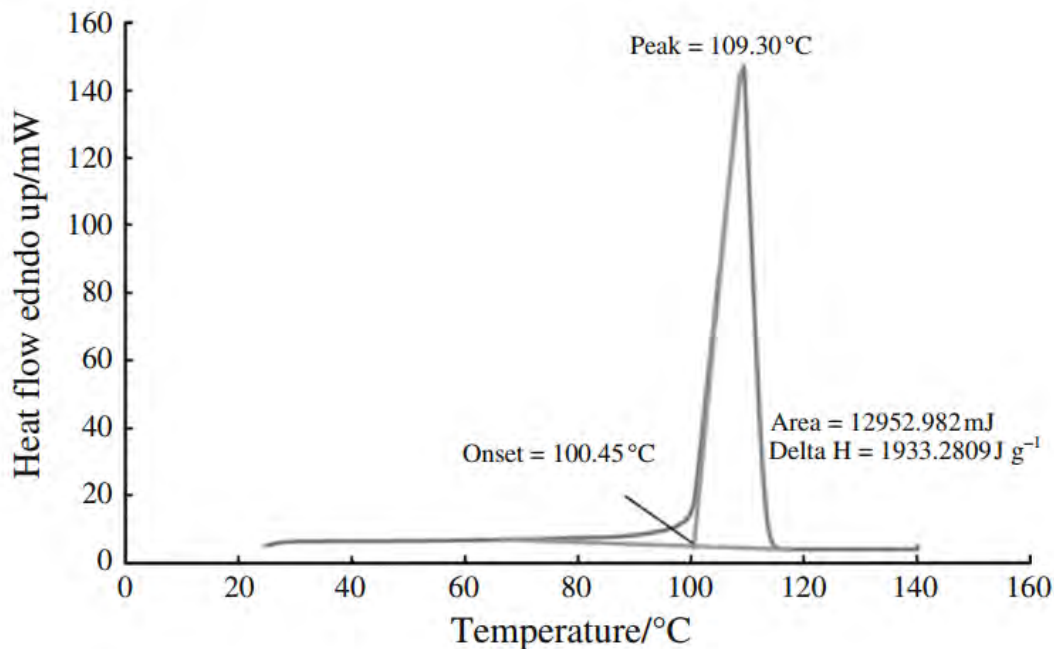


Рисунок 28 – Измерение теплоты испарения воды для дистиллированной воды методом ДСК [78]

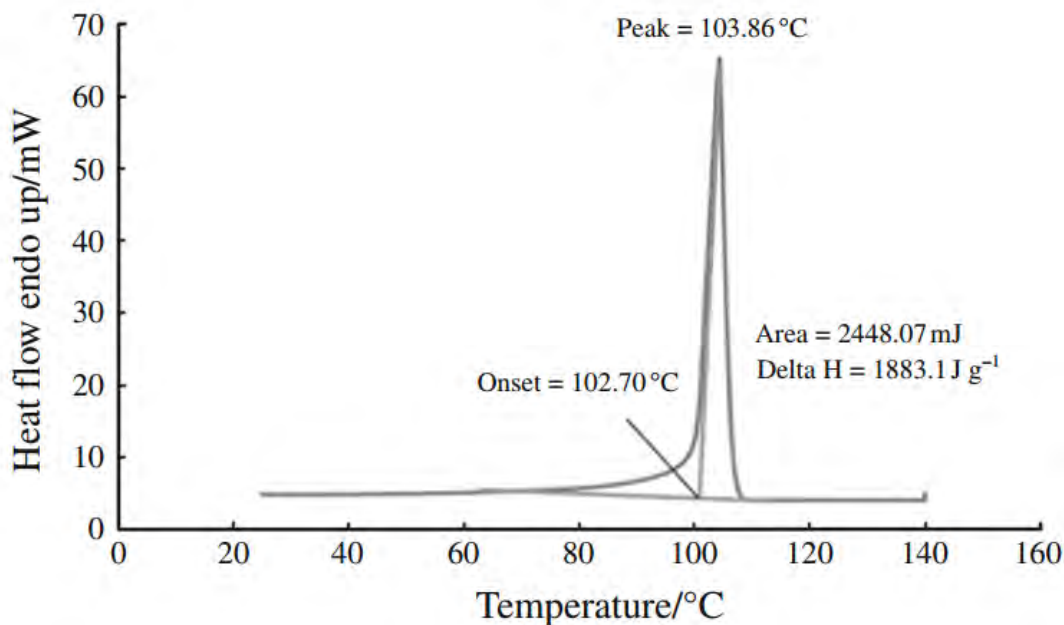


Рисунок 29 – Измерение теплоты испарения воды для нанофлюида содержащего 0,05 об. % Al_2O_3 со средним размером частиц 13 нм в воде методом ДСК [78]

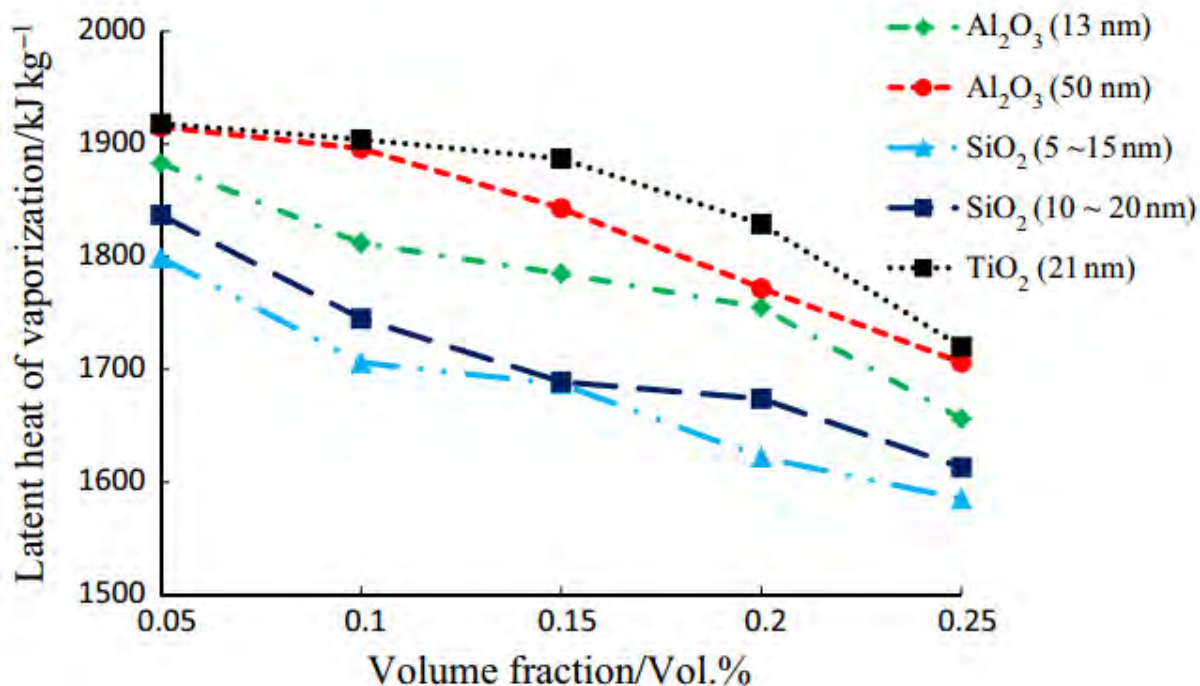


Рисунок 30 – Зависимость значения теплоты испарения воды от объемной концентрации наночастиц в нанофлюиде [78]

Зависимость теплоты испарения воды для различных нанофлюидов с разной объемной концентрацией наночастиц представлена на рис. 30. Из представленного рисунка видно, что теплота испарения воды из нанофлюида уменьшается с увеличением объемной доли наночастиц. Так, для наночастиц Al_2O_3 (со средним размером 13 нм) теплота испарения воды уменьшается с 1883 кДж/кг до 1656 кДж/кг* при изменении объемной доли наночастиц от 0,05 до 0,25 об. %. Схожие зависимости наблюдаются и для нанофлюидов с другими средними размерами наночастиц: Al_2O_3 (50 нм); SiO_2 (5-15 нм); SiO_2 (10-20 нм); TiO_2 (21 нм). Полученные выводы согласуются с экспериментальными результатами Zhu et al. [79]. Так же в работе [78] указано, что на значение теплоты испарения влияет не только объемная доля частиц в нанофлюиде, но также и их размер. На рис. 31. представлена зависимость теплоты испарения от среднего размера наночастиц Al_2O_3 в водном нанофлюиде.

* При пересчете: $1656 \text{ кДж/кг} = 1.656 \text{ кДж/г} = 29.808 \text{ кДж/моль} = 7.119 \text{ ккал/моль}$

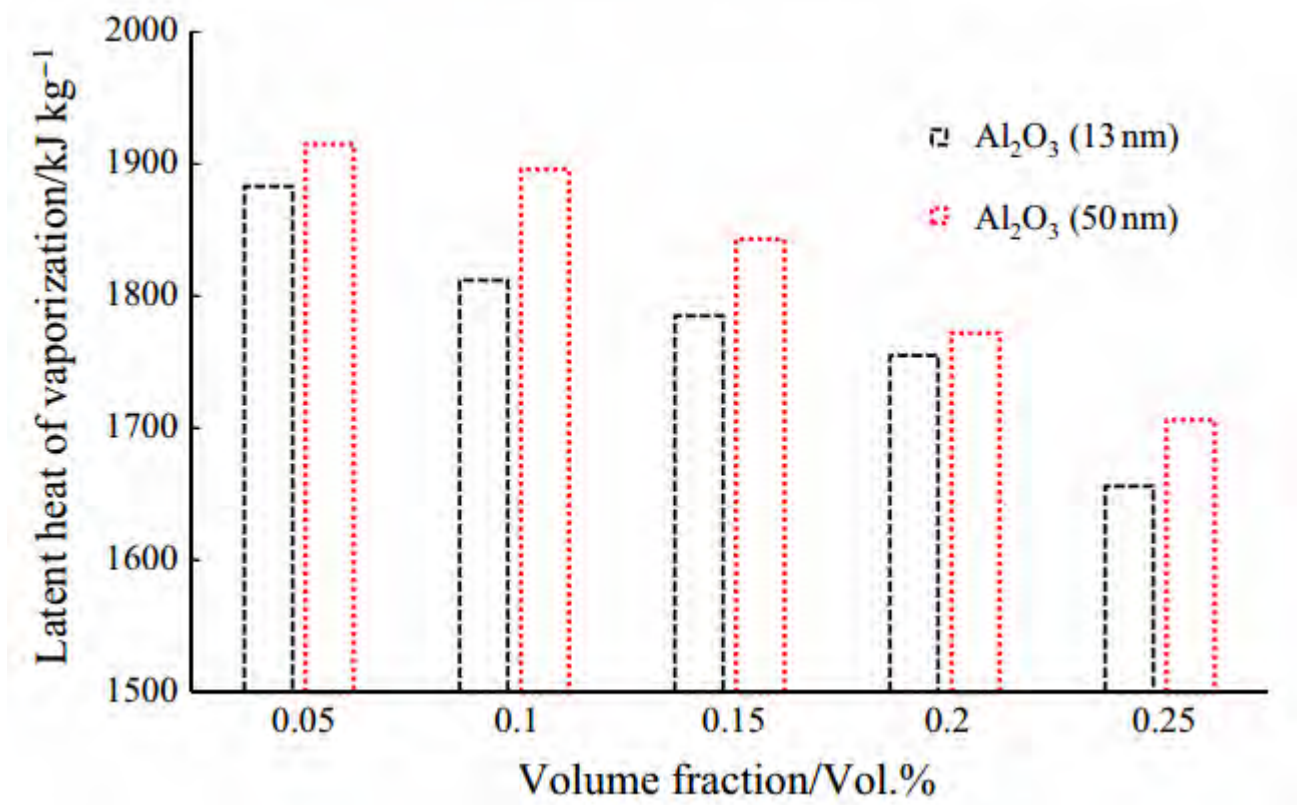


Рисунок 31 – Зависимость теплоты испарения от среднего размера наночастиц Al_2O_3 в водном нанофлюиде [78].

В работе [80] предложена модель, позволяющая описать процесс адсорбции молекул воды на поверхности пленки Al_2O_3 , а также позволяющая описать слои воды, образующиеся на поверхности пленки Al_2O_3 . В работе [80] описана методика высокоточных измерений влияния малых концентраций паров воды на изменение частот кварцевых резонаторов. Адсорбционные слои воды на поверхности пленки Al_2O_3 исследовались методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Согласно квантово-механическим расчетам, в рамках метода Хюккеля, при плазмохимическом распылении Al_2O_3 формируется пленка Al_2O_3 на поверхности которой адсорбируется вода, представляющая из себя 3 слоя с размытыми границами. Для каждого слоя воды характерна своя энергия связи $E_1 = 122.35 \text{ kJ/mol}$, $E_2 = 79.61 \text{ kJ/mol}$, $E_3 = 28.91 \text{ kJ/mol}$. Энергия E_1 , E_2 , E_3 составляет для каждого слоя соответственно 1.26, 0.83 и 0.3 eV. Согласно предположениям авторов, первый слой образуется в результате хемосорбции молекул воды; третий слой имеет энергию десорбции, отвечающую ван-дер-ваальсову

межмолекулярному взаимодействию; а второй слой должен иметь гибридную электронную структуру. Последовательность заполнения слоев определяется их энергией связи с предыдущим слоем. Наиболее вероятным механизмом адсорбции на поверхности пленки Al_2O_3 является островковый с образованием центров адсорбции вблизи неоднородностей пленки. В рамках модели Хюккеля для молекул воды на поверхности SiO_2 вычисленные значения энергии связи, согласно квантово-механическим расчетам, имеют величины порядка 12.5 кДж/моль.

Низкое значение теплоты испарения воды характерно не только для нанофлюидов, но и для оксидных систем, что было рассмотрено в ряде работ [81-82].

В работе [81] определена теплота испарения воды из двухфазной системы ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{AlOOH}$), которая равна соответственно 6,5 и 27,5 кДж/моль H_2O , что объясняется присутствием молекул воды в структуре образующегося бемита в виде одиночных молекул, димеров и тримеров.

В работе [82] рассмотрена методами термогравиметрии структура гидроксированного кремнезема, содержащего большое количество молекул воды, различные формы которой существенно отличаются энергетическими характеристиками. Вода в структуре кремнезема локализована как на поверхности, так и в объеме кремний-кислородной структуры. Значение теплоты испарения воды (энтальпии дегидратации) находится в пределах 7 – 9 ккал/моль H_2O , что указывает, что данная форма воды представляет собой полимолекулярный водный слой, находящийся в открытых порах силикагеля. Несколько заниженные значения теплоты испарения воды (энтальпии дегидратации) по сравнению с теплотой испарения жидкой воды обусловлены понижением теплоты испарения за счет малого размера капель воды, находящихся в порах силикагеля. Расчет по формуле Гиббса - Томсона показывает, что при радиусе капли порядка 50 Å теплота испарения воды понижается на 1,5 ккал/моль H_2O . С уменьшением радиуса пор увеличивается доля молекул воды, связанных водородной связью с поверхностными

гидроксильными группами, что приводит к тому, что для сильно гидроксильной поверхности силикагеля значение теплоты испарения воды может несколько превышать табличное значение теплоты испарения воды, равное 10 ккал/моль. Так, для силикагелей марки «для хроматографии», имеющих средний радиус пор 16 Å и 11 Å, значения теплоты испарения воды составляют 12 и 11,4 ккал/моль соответственно.

Выводы к разделу 1.3:

Явление изменения энтальпии испарения воды из наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов металлов, в том числе оксидов и гидроксидов алюминия, хорошо изучено и характерно как для микросуспензий (нанофлюидов), так и для твердых веществ в наноразмерном состоянии. Однако, в литературе отсутствует механизм, позволяющий описать и предсказать явление изменения энтальпии испарения воды. Разработка и понимание механизма изменения энтальпии испарения воды позволит создать новые материалы для улучшения экономической составляющей производств за счет более эффективного отвода тепловых потоков генерируемых электронными приборами.

1.4. Термодинамика и кинетика превращений оксидов и гидроксидов алюминия в гидротермальных условиях

1.4.1. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях

Исследованию фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ посвящено большое число работ [11, 26, 83-86]. В данных работах приводятся диаграммы состояния в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур и давлений, однако, полученные в этих работах результаты имеют некоторые противоречия, что позволяет утверждать, что устойчивость веществ зависит от способа получения или от их природы.

Наиболее полное обобщение вопросов посвященных фазовым равновесиям в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлено в работе [26] (рис. 32.). При описании процессов происходящих в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях часто используют диаграмму, описанную в работе [86], однако стоит отметить, что в основу ее построения положены результаты исследований превращений кристаллов микронного размера. Так, согласно данной диаграмме, в работе [11], проведены обобщения: гиббсит и байерит в гидротермальных условиях при температурах выше 155°C являются нестабильными, причем байерит менее устойчив, чем гиббсит; бемит устойчив в диапазоне $155 - 280^\circ\text{C}$; диаспор устойчив при температурах $280 - 450^\circ\text{C}$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является неустойчивой формой до 500°C ; корунд является устойчивой формой при температуре выше 450°C .

В настоящее время в литературе отсутствует систематизация данных о температурах и давлениях, в которых осуществляются фазовые превращения в системе наноразмерных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1.4.2. Термодинамика дегидратации оксидов и гидроксидов алюминия

Термогравиметрия – один из наиболее простых, широко применяемых и в то же время весьма информативных методов исследования термодинамики дегидратации оксидов и гидроксидов алюминия.

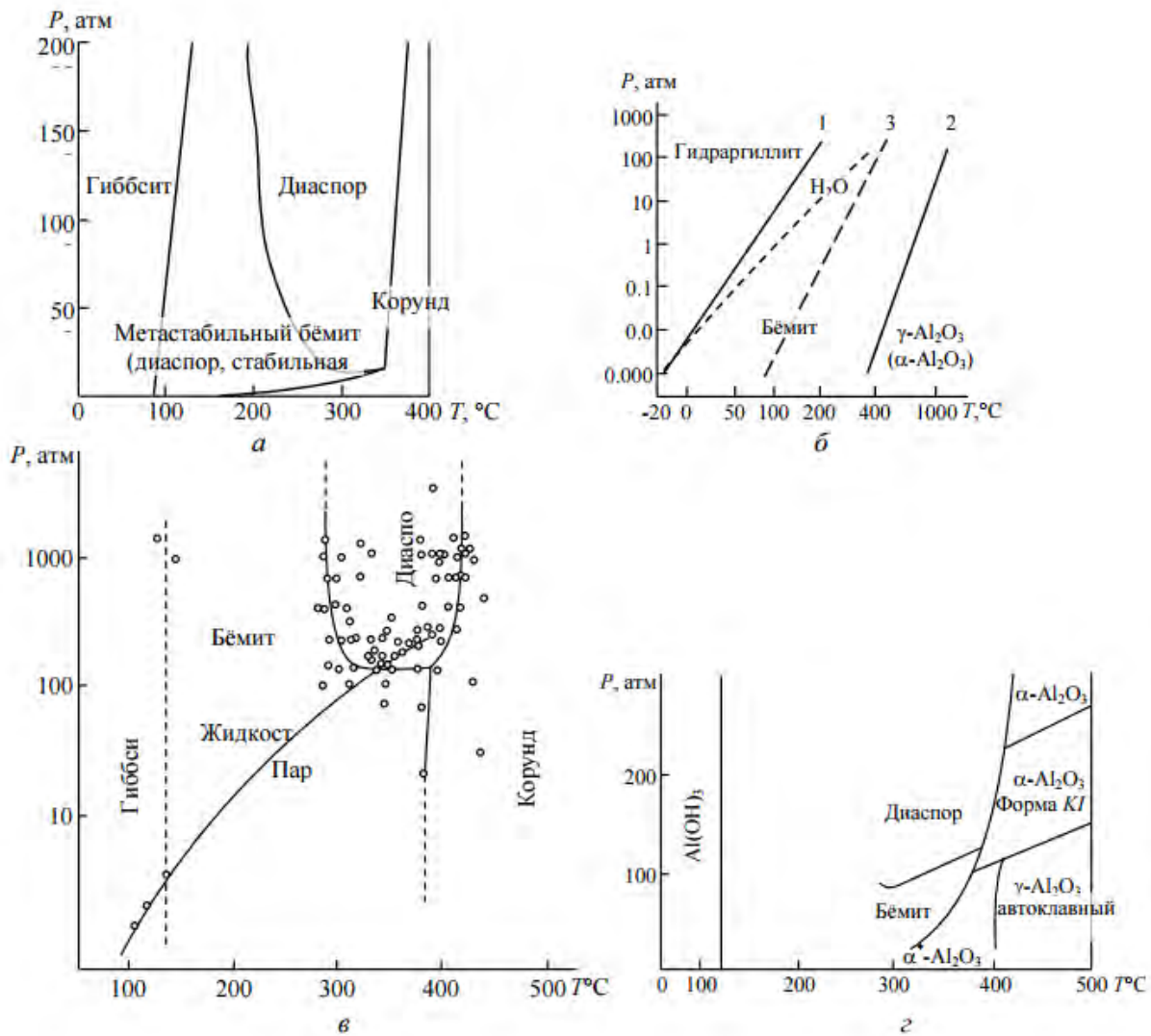


Рисунок 32 – Обобщенная P - T диаграмма химических и структурных превращений в системе Al_2O_3 – H_2O [26]: a – представлена в работе [83]; $б$ – в работе [84]; $в$ – в работе [85]; $г$ – в работе [86]

В работе [11] исследован гидраргиллит (гиббсит) марки МДГА со средним размером частиц около 3 мкм методами ДТА и ТГ (рис. 33.). Согласно приведенным результатам при нагреве гидраргиллита (гиббсита) на кривых ДТА

и ТГ фиксируются 3 эндотермических эффекта: при 235°C, соответствующий образованию бемита, с тепловым эффектом $\Delta H=26,9$ кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$; при 289°C - разложение гидраргиллита с образованием χ -фазы глинозема и слабый пик с тепловым эффектом $\Delta H=9,1$ кДж/моль AlOOH при 500°C соответствующий дегидратации бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оба тепловых эффекта при 289°C и при 500°C значительно меньше табличных, расчетных значений (55,2 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 26,1 кДж/моль AlOOH соответственно). Тепловые эффекты, фиксирующие удаление поверхностно-связанной, адсорбированной или другой воды на кривых ДТА и ТГ гидраргиллита (гиббсита) отсутствуют (рис. 33.).

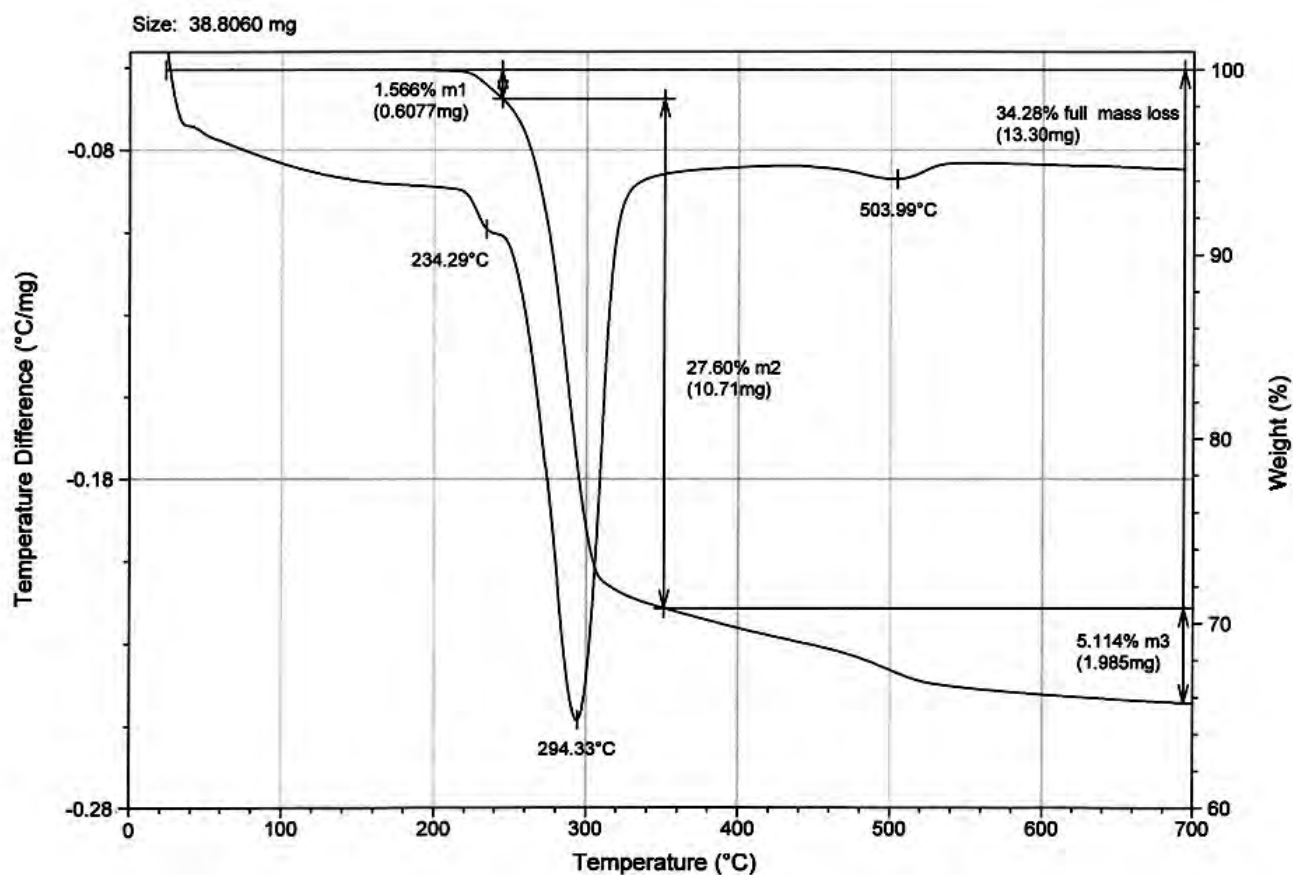


Рисунок 33 – Кривая ДТА и ТГ гидраргиллита (гиббсита) марки МДГА [11]

В работах [11,34] на кривых ДТА и ТГ для гидраргиллита МДГА со средним размером частиц около 3 мкм предварительно прогретого при 250°C в течение 22 ч. фиксируются эндотермические эффекты (рис. 34.): при 73°C – испарение поверхностной и связанной воды; при 299°C - разложение

гидраргиллита с образованием χ -фазы глинозема; при 521°C – дегидратация бемита, тепловой эффект $\Delta H=12,7$ кДж/моль AlOOH , значение которого также меньше табличного. Автор работы [11] интерпретирует данное явление, как указание на несовершенство структуры бемита, что подтверждается высоким значением удельной поверхности образца (297 м²/г). Величины тепловых эффектов дегидратации бемита также изменяются при гидротермальной обработке гидраргиллита микронного размера в различных средах в течение разного промежутка времени, что нашло отражение в табл. 6 и 7. Величины тепловых эффектов дегидратации бемита составляют от $10,2$ кДж/моль AlOOH (гидраргиллит МДГА, обработанный при 200°C в воде в течение 1 ч., $P=1,6$ МПа); $13,5$ кДж/моль AlOOH ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=5$ ч.); $21,4$ кДж/моль AlOOH ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=1$ ч.) [11] (табл. 6, 7.). После завершения гидротермальной обработки исходного прекурсора микронного размера смеси гидраргиллит/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет значение теплового эффекта дегидратации становится близким к табличному ($26,1$ кДж/моль AlOOH), что указывает на совершенство структуры синтезированного бемита (рис.35).

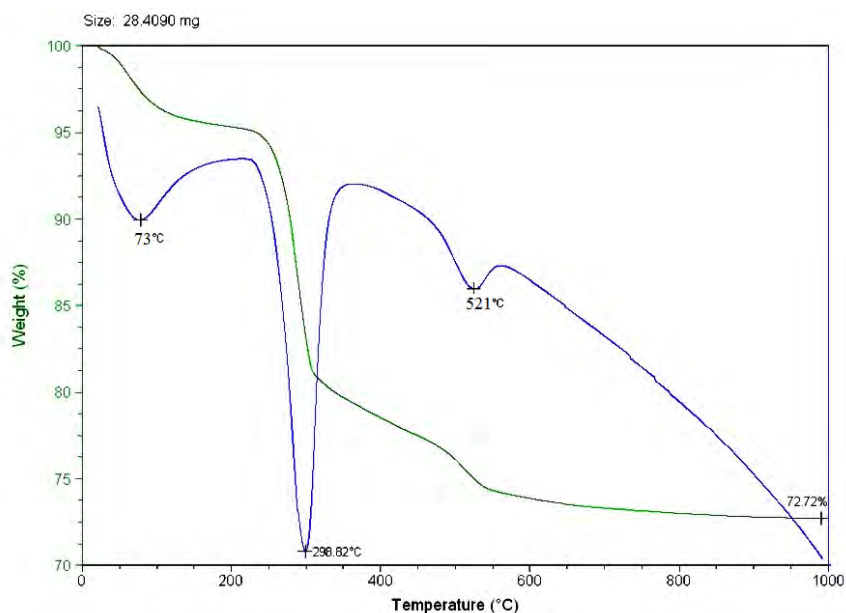


Рисунок 34 – Кривая ДТА и ТГ гидраргиллита марки МДГА со средним размером частиц около 3 мкм предварительно прогретого при 250°C в течение 22 ч [11]

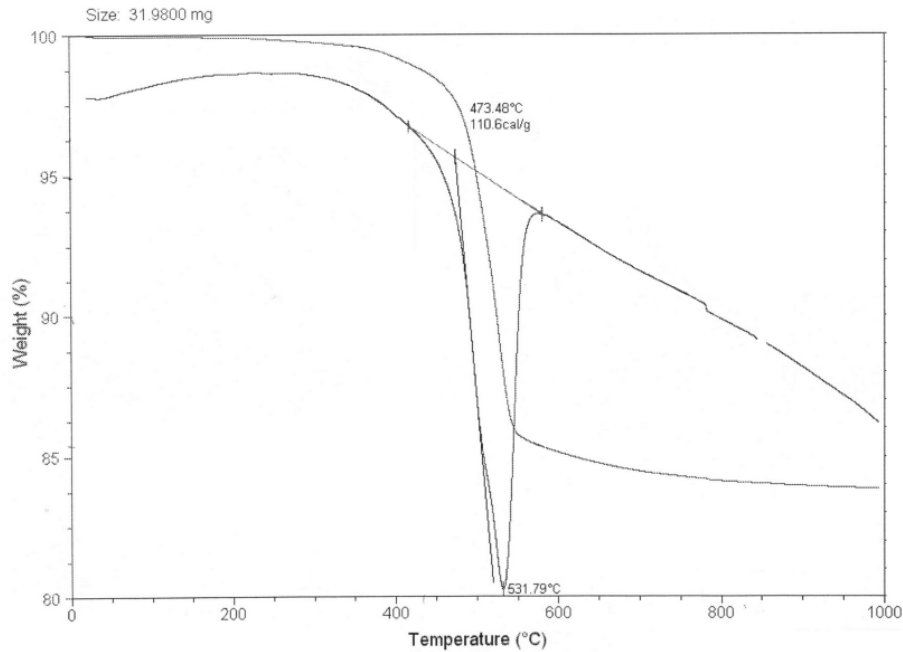


Рисунок 35 – Кривая ДТА и ТГ бемита со средним размером частиц около 300 нм, полученного при гидротермальной обработке γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=15$ ч [11]

Также следует отметить, что согласно работе [11], поверхностно связанная вода присутствует в образцах, состоящих из 2 или более фаз, в которых активно осуществляется химическая реакция, участие в которой и принимает поверхностно связанная вода. Табличное значение теплоты испарения воды равно 41,8 кДж/моль H_2O , однако, для двух и более фазных образцов, представленных в работе [6], данное значение равно 27,5 кДж/моль H_2O (γ - Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=1$ ч.); 6,5 кДж/моль H_2O (γ - Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=5$ ч.), что, по – видимому, определяется локализацией воды в структуре обрабатываемого материала.

Таблица 6 – Результаты ДТА и ТГА исходного, активированного и подвергнутого гидротермальной обработке МДГА со средним размером частиц около 3 мкм в воде при 200°С [11]

Температурный интервал пика °С	Температура максимума пика °С	Потеря веса %	Тепловой эффект	Характеристика теплового эффекта	Фазовый состав образца
Исходный гидрагиллит МДГА					
175 - 251	235	1,95	26,9 КДж/моль Al(OH) ₃	Образование бемита	гидрагиллит
251 - 320	289	29,5	71,0 КДж/моль Al(OH) ₃	Разложение гидрагиллита	
460 -520	500	1,94	9,1 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	
Гидрагиллит МДГА прогрет при 250°С 22 ч.					
27-181	73	4,4	15,0 КДж/моль Al(OH) ₃	Испарение поверхностной и связанной воды	Смесь гидрагиллита и бемита
227-367	299	16,1	70,3 КДж/моль Al(OH) ₃	Разложение гидрагиллита	
475-567	521	3,5	12,7 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	
Гидрагиллит МДГА обработан в воде при 200°С P=1,6 МПа,τ=1 ч.					
224-247	241	1,6	28,7 КДж/моль Al(OH) ₃	Образование бемита	Смесь гидрагиллита и бемита
247-350	283	27,3	73 КДж/моль Al(OH) ₃	Разложение гидрагиллита	
	291				
450-541	499	2,5	10,2 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	
Гидрагиллит МДГА обработан в воде при 200°С P=1,6 МПа,τ=4 ч.					
447-572	529	12,7	26,4 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	Бемит

Таблица 7 – Результаты ДТА и ТГА аморфного γ – Al_2O_3 со средним размером частиц около 3 мкм, подвергнутого гидротермальной обработке в 1,5% растворе NaOH и в 1,5% растворе HCl при 200°C [11]

Температурный интервал пика °С	Температура максимума пика °С	Потеря веса %	Тепловой эффект КДж/моль	Характеристика теплового эффекта	Фазовый состав образца
Гидраргиллит МДГА прогрет при 800°C 4 ч. обработан в 1,5% растворе NaOH при 200°C P=1,6 МПа, $\tau=1$ ч.					
39-83	60	1,9	41,08 КДж/моль H ₂ O	Испарение воды	Смесь аморфного оксида алюминия и бемита
231-280	251	1	27,5 КДж/моль H ₂ O	Образование бемита	
475-549	509	2,9	21,4 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	
Гидраргиллит МДГА прогрет при 800°C 4 ч. обработан в 1,5% растворе NaOH при 200°C P=1,6 МПа, $\tau=7$ ч.					
476-595	528	13,7	26,9 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	Бемит
Гидраргиллит МДГА прогрет при 800°C 4 ч. обработан в 1,5% растворе HCl при 200°C P=1,6 МПа, $\tau=7$ ч.					
28-182	72	3,5	28,2 КДж/моль H ₂ O	Испарение воды	Смесь аморфного оксида алюминия и бемита
203-312	244	2,1	6,5 КДж/моль H ₂ O	Образование бемита	
431-546	471	2,6	13,5 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	
Гидраргиллит МДГА прогрет при 800°C 4 ч. обработан в 1,5% растворе HCl при 200°C P=1,6 МПа, $\tau=15$ ч.					
473-591	531	13	27,2 КДж/моль AlOOH	Дегидратация бемита	Бемит

Работа [87] посвящена вопросу улучшения химической активности промышленного гиббсита (гидраргиллита) с использованием метода центробежной термоактивации (ЦТА). Полученные образцы исследовались различными методами, в том числе ДТА и ТГ. Согласно представленным результатам для образца 1, состоящего из кристаллических фаз неразложившегося гиббсита и бёмита при нагревании на ДТА фиксируются 4 эндотермических эффекта (рис. 36.): при 43°C, 165°C, 310°C и 525°C. По утверждению авторов и изложенным результатам работы [88] эффект при 165°C связан с удалением хемосорбированной воды, при 310°C – разложение гиббсита, при 525°C – разложение бёмита. Также на кривой ДТА для этого образца фиксируется слабовыраженный экзотермический эффект при 760°C, относящийся к кристаллизации аморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для образца 2, состоящего из высокодисперсных фаз χ - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно наличие 1 эндотермического эффекта при 45°C. (рис.36.)

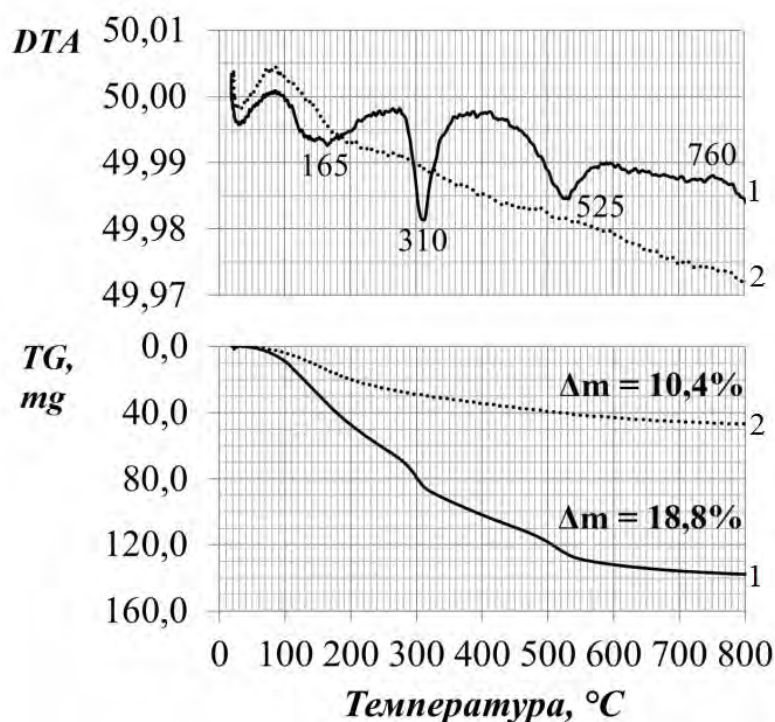


Рисунок 36 – Кривые ДТА и ТГ образца 1, состоящего из кристаллических фаз неразложившегося гиббсита и бёмита и образца 2, состоящего из высокодисперсных фаз χ - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [87]

Также в работе [87] приведены термограммы образцов состоящих из 2 и более фаз, для которых на кривых ДТА характерен эндотермический эффект потери химически связанной воды, который сопровождается перегибом на кривой ТГ. (рис.37, 38.)

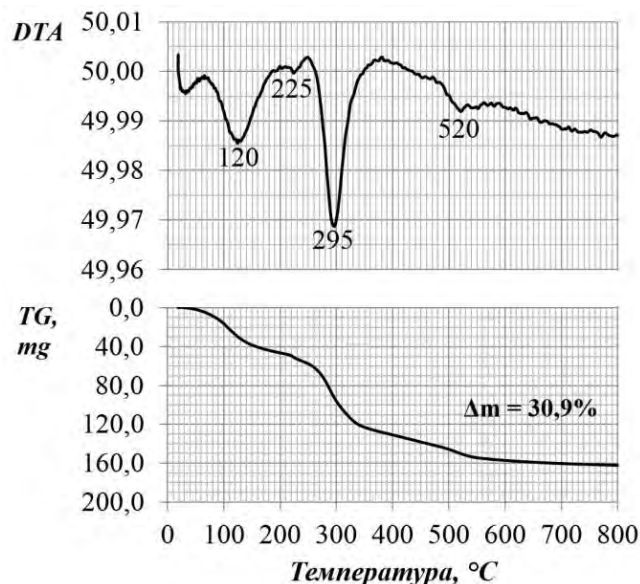


Рисунок 37 – Кривые ДТА и ТГ образца, состоявшего из гиббсита (8 масс.%); бемита (14,5 масс.%); аморфной фазы (21,5 масс.%); χ - Al_2O_3 (56 масс.%), подвергнутого щелочной регидратации в растворе NH_4OH (pH=10-11) [87]

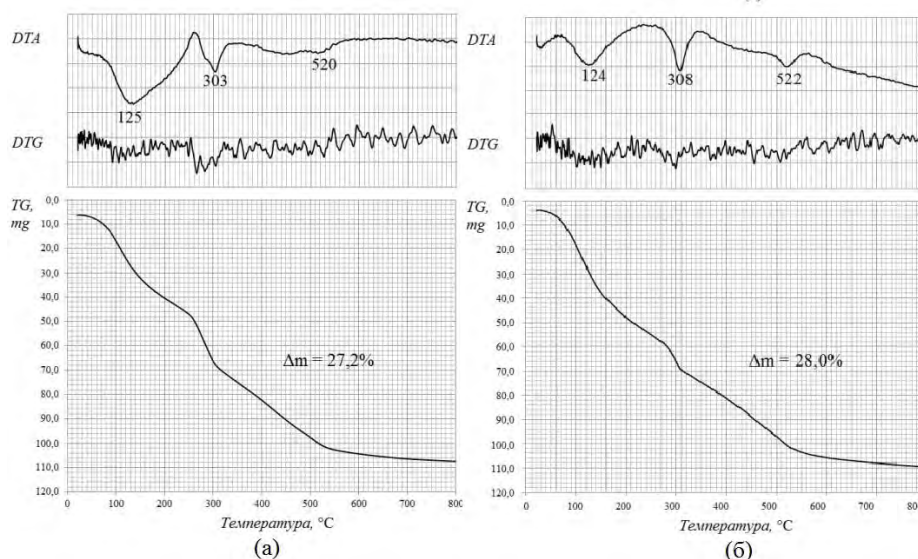


Рисунок 38 – Кривые ДТА и ТГ образца, состоявшего из гиббсита (8 масс.%); бемита (14,5 масс.%); аморфной фазы (21,5 масс.%); χ - Al_2O_3 (56 масс.%), подвергнутого кислотной регидратации: а - в растворе HNO_3 (pH=5-5.5); б - в растворе CH_3COOH (pH=5-5.5) [87]

В работе [89] приведены кривые ДТА и ТГ образца, полученного после суспензирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\text{pH}=11$ в течение 168 часов (рис. 39.). На кривых ДТА и ТГ фиксируется 3 эндотермических эффекта: первый эндотермический эффект соответствует удалению поверхностно связанной воды, при 250°C – согласно литературным данным [90, 91], соответствует дегидратации байерита и при 550°C – согласно литературным данным [91], соответствует дегидратации бемита, образовавшегося при дегидратации байерита.

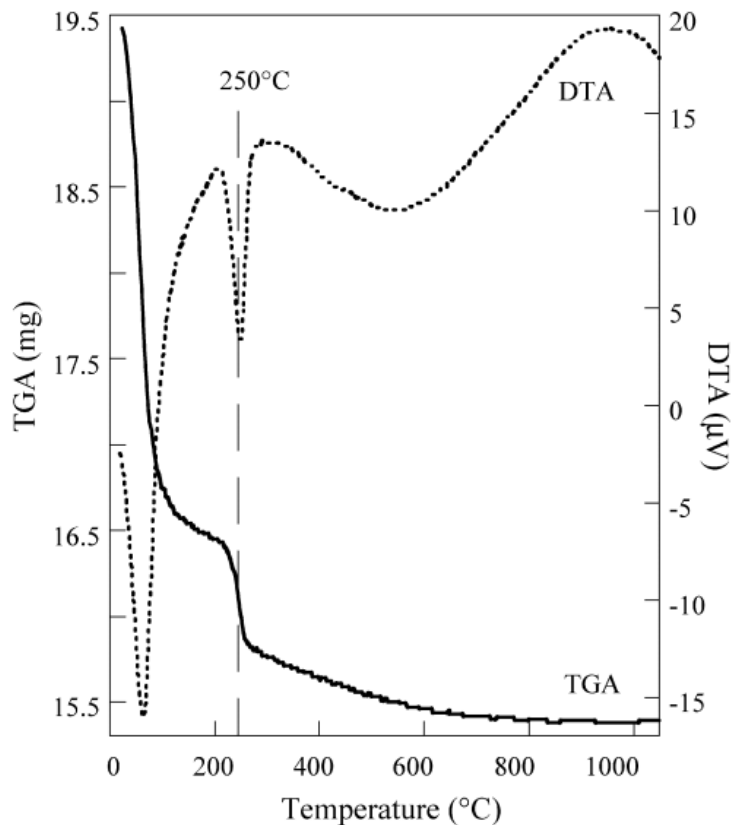


Рисунок 39 – Кривые ДТА и ТГ образца, полученного после суспендирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\text{pH}=11$ в течение 168 часов [89]

Превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в байерит в течение различного времени гидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ рассмотрены при помощи ДТА и ТГ в работе [92] (рис. 40.). Для чистого байерита на кривой ДТА присутствует один эндотермический эффект в диапазоне $280 - 330^\circ\text{C}$ с максимумом при 290°C , что коррелирует с потерей массы на ТГ. Эндотермический эффект при 290°C соответствует дегидратации байерита. На кривых ДТА и ТГ гидратированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют 2 эндотермических эффекта: при 100°C и при 260°C . На кривой ДТА для исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

наблюдается только один эндотермический эффект при 100°C, соответствующий испарению поверхностно связанной воды. На кривой ДТА γ -Al₂O₃, подвергнутого гидратации в течение 2 дней присутствует также только эффект удаления поверхностно связанной воды, однако его площадь в 3 раза выше, что указывает на активную роль воды в превращении γ -Al₂O₃ в байерит. После 8 дней гидратации γ -Al₂O₃ появляется эффект дегидратации байерита и его интенсивность увеличивается с увеличением времени гидратации. Смещение максимума интенсивности пика ДТА для синтезированного из γ -Al₂O₃ байерита от литературных значений 290°C до практических 260°C связано с различием в размере частиц [93, 94].

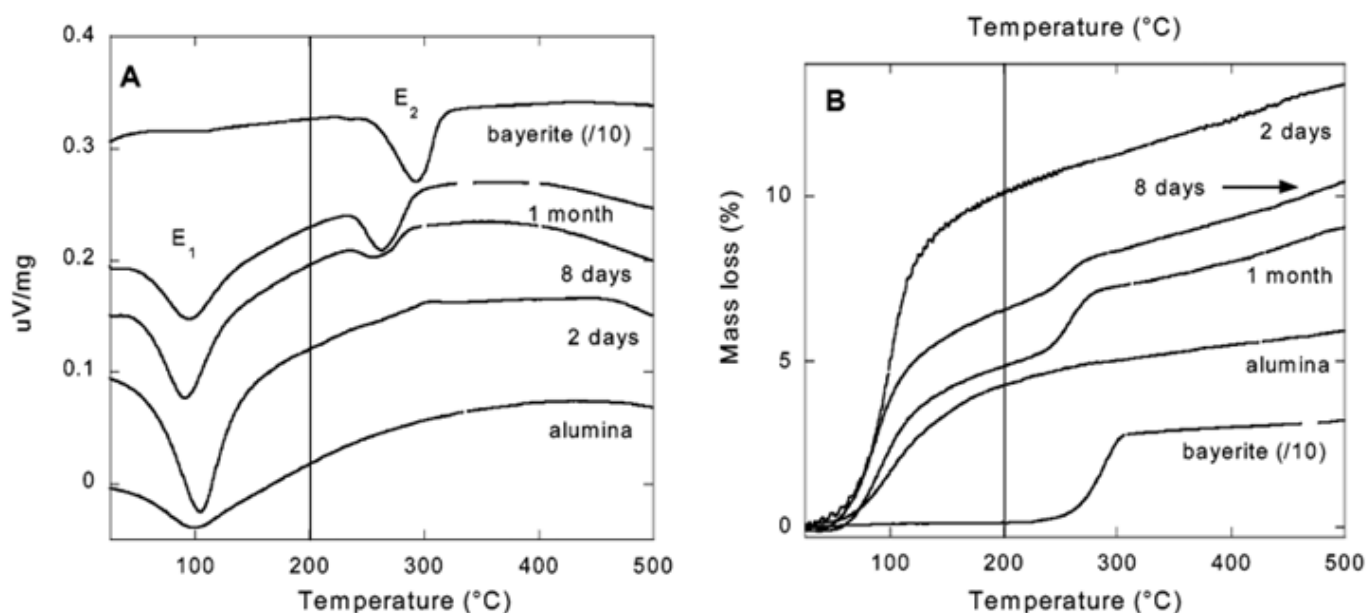


Рисунок 40 – Кривые ДТА и ТГ, иллюстрирующие превращения γ -Al₂O₃ в байерит в течение различного времени гидратации γ -Al₂O₃ [92]

Работа Waldemar Ruda и др. [95] посвящена исследованию превращения наноразмерного бемита, с узкой кривой распределения, при прокаливании до 1200°C. В данной работе [95] приводятся кривые ДТА и ТГ, иллюстрирующие, согласно результатам РФА, состояние смеси аморфной фазы и бемита, полученного путем прогрева осадка гидроксида алюминия в течение 1 часа. На кривой ДТА присутствуют 2 эндотермических эффекта в диапазоне температур 50-150°C с максимумом при 107°C, который связан с десорбцией физически

адсорбированной воды; и в диапазоне температур 400-550°C с максимумом при 466°C, который соответствует процессу дегидроксилирования, конденсации Al-OH групп и образованию γ -Al₂O₃ [96, 97, 98]. Также на кривой ДСК можно наблюдать слабый экзотермический эффект при температуре около 950°C и сильный при температуре 1185°C, оба эффекта можно отнести к кристаллизации θ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ соответственно (рис. 41.).

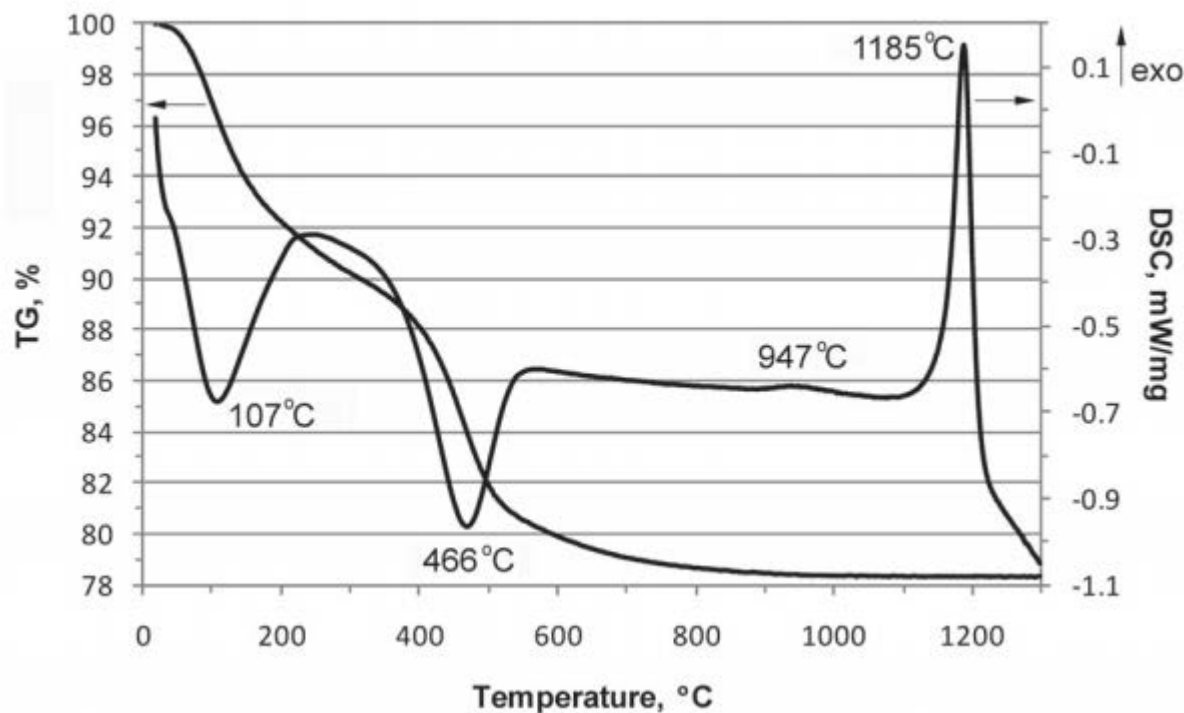


Рисунок 41 – Кривые ДТА и ТГ смеси аморфной фазы и бемита, полученного путем прогрева осадка гидроксида алюминия в течение 1 часа [95]

В работе [99] рассмотрено влияние гидротермальной обработки γ -Al₂O₃ на свойства бемита. При гидротермальной обработке байерита марки Rural ВТ при T = 150°C, pH = 7.3, в течение 30 мин на кривой ДТА фиксируются интенсивные эндотермические эффекты при 100°C и при 471°C. При этом автор не приводит интерпретации для эффекта при 100°C, а эффект при 471°C относит к разложению бемита до γ -Al₂O₃ (рис. 42.).

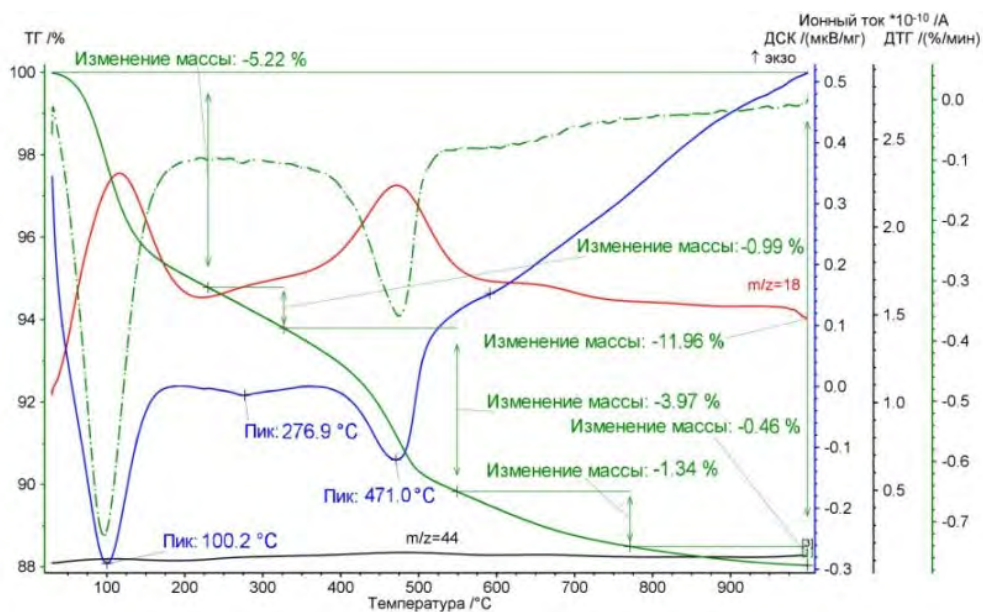


Рисунок 42 – Кривые ДТА и ТГ байерита марки Pural BT при $T = 150^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7.3$, в течение 30 мин [99]

Таким образом, исходя из литературных данных [11, 26, 83-99] для всех процессов обработки оксидов и гидроксидов алюминия характерно наличие на кривых ДТА полученных продуктов хорошо выраженного эндотермического эффекта испарения поверхностной воды. В ряде работ данную воду принято называть поверхностно связанной водой, присутствующей в структуре бемита в виде димеров, тримеров [11, 34], физически адсорбированной водой [95], хемосорбированной водой [87]. Роль данной воды в осуществлении превращений оксиды \leftrightarrow гидроксиды алюминия является не выясненной, что указывает на высокую актуальность исследований, проводимых в данной области.

Авторы работы [100] рассматривают изменение содержания воды в бемите в индукционном периоде при его превращении в корунд. Показано, что для бемита, синтезированного при гидротермальной обработке при 415°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6$ МПа, $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,25$ мас.% в начале индукционного периода ($t = 0$ ч) характерно содержание воды в количестве, значительно превышающем стехиометрическое соотношение (рис. 43.). После выдерживания бемита в течение 4 ч при 415°C и давлении водного флюида $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6$ МПа содержание воды, выходящей в интервале $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$, уменьшилось более чем в два раза, а общее содержание

воды снижается от 15,31 до 14,54%, т.е. до значения, ниже стехиометрического (15,0157 %). При дальнейшей выдержке в среде СКВФ начинается перестройка структуры бемита в структуру корунда.

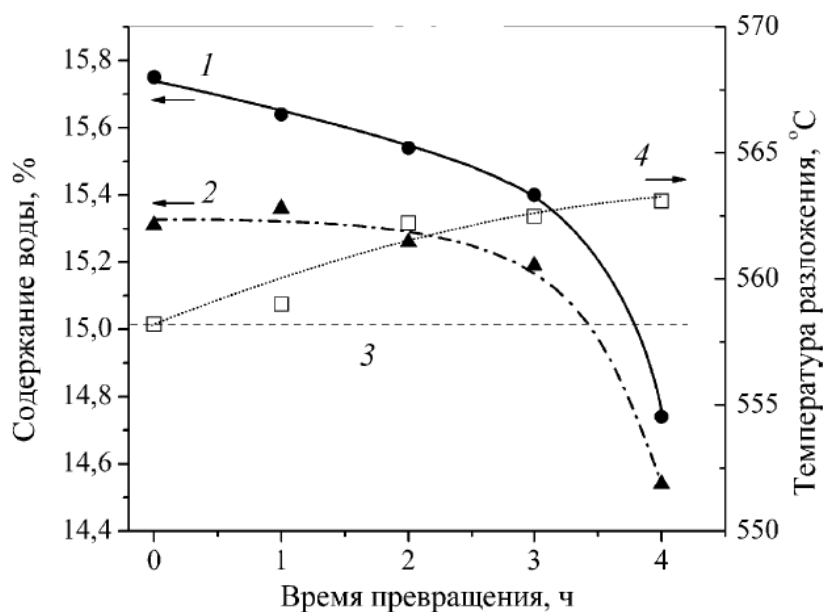
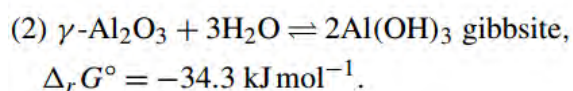
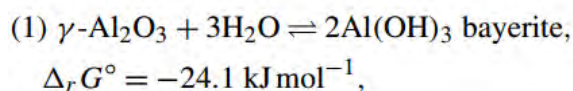


Рисунок 43 – Изменение содержания воды в бемите в индукционном периоде при его превращении в корунд: 1 – суммарное содержание, 2 – содержание структурной воды, 3 – стехиометрическое содержание воды в бемите, 4 – рост температуры разложения бемита при нагреве в процессе термогравиметрического анализа. Условия синтеза: $T_{\text{синт}} = 415^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6 \text{ МПа}$, $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,25 \text{ масс. \%}$, время синтеза 0–4 ч.

Согласно работам [99, 101-102], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не является термодинамически стабильным в водных суспензиях. В работе [89] также приведены расчеты термодинамики процессов превращений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$ бейерит/гиббсит.



Однако, как указывают авторы расчетов [89], экспериментальные результаты и термодинамические расчеты расходятся по двум положениям: не обнаружено образование $\text{Al}(\text{OH})_3$ при гидратации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\text{pH} < 5$, однако, γ -

Al_2O_3 должен быть термодинамически нестабильным во всем диапазоне pH; при $\text{pH} > 5$ байерит является преобладающей полиморфной модификацией.

Работа [103] посвящена исследованию особенностей дегидратации бемита в зависимости от размера его частиц методом ДСК. В ряде исследований [104-106] высказывались предположения, что бемит и псевдобемит представляют собой разные структуры, отличающиеся тем, что псевдобемит имеет в своей структуре интеркалированную (включенную) воду. Авторский коллектив работы [103] высказывает аргументированное предположение, что бемит и псевдобемит представляют собой одну и ту же кристаллическую фазу, отличающуюся только размером частиц. Данное утверждение находит также подтверждение в работах [107-108]. В работе [103] были исследованы порошки бемита, полученными при гидротермальной обработке прекурсора при разной температуре, с размерами частиц, представленными в табл. 8. Размер частиц определен по данным РФА по методу Ритвельда. Однако, стоит отметить, что согласно последним работам псевдобемит и бемит представляет собой разные кристаллические фазы [11, 26].

Таблица 8 – Характеристика размера частиц бемита, представленная в работе [103]

$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(002)}$ (nm)	$d_{\text{Al-OH}}$ (nm)
1.13(1)	3.21(8)	0.1810(1)
1.56(2)	3.53(8)	0.1825(1)
2.04(4)	4.0(1)	0.1805(1)
2.42(4)	5.4(1)	0.1823(1)
6.90(8)	16.6(4)	0.1892(1)
14.2(2)	43(2)	0.1901(1)
26.3(5)	49(1)	0.1904(1)

Как видно из представленной таблицы 8, средняя толщина частиц $d(020)$ бемита варьируется от значения, характерного для элементарной ячейки, равного 1,13 (1) нм до 26,3 (5) нм. Вдоль частицы среднее измерение, которое представлено как $d(002)$, выросло с 3,21 (8) нм до 49 (1) нм. Наименьший размер вдоль частицы был равен 3,21 (8) нм, что почти в 10 раз больше параметра элементарной ячейки (a и c) вдоль частицы, что указывает на то, что частицы бемит растут предпочтительно вдоль и имеют игольчатую форму.

Согласно представленному в работе [103] рисунку 44 для всех образцов бемита, этапы получения которого при разных температурах рассмотрены в работе [103], на кривых ТГ присутствует значительная потеря массы до 200°C, связанная с десорбцией молекул воды. При этом количество десорбированных молекул воды относительно количества единиц поверхности AlOOH в частице уменьшается с увеличением среднего размера частицы, данная зависимость находит отражение в табл. 9. Это явление можно интерпретировать, если рассмотреть структуру бемита. Частицы бемита состоят из двойных слоев октаэдров с атомами алюминия в центре и 2-х гидроксидов (-OH) и 4-х атомов O в своих вершинах (рис. 45.) [108]. Октаэдры в двойных слоях сильно взаимодействуют друг с другом, но взаимодействие между двойными слоями слабое, т.к. оно осуществляется с помощью водородных связей. Таким образом, в кристаллической структуре частиц бемита создаются поверхности, содержащие большое количество гидроксидов (-OH). При уменьшении размера частиц бемита, площадь поверхности увеличивается, что приводит к росту числа гидроксидов (-OH), по которым прикрепляются молекулы воды. Такая трактовка позволяет объяснить разное соотношение H₂O/AlOOH и H₂O/Al₂O₃.

Таблица 9 – Зависимость соотношения молекул H₂O в AlOOH и Al₂O₃ от среднего размера частиц [103]

$d_{(020)}$ (nm)	H ₂ O/AlOOH	H ₂ O/Al ₂ O ₃
1.13(1)	0.577	1.428
1.56(2)	0.409	1.538
2.04(4)	0.408	1.492
2.42(4)	0.395	1.425
6.90(8)	0.154	1.161
14.2(2)	0.057	1.073
26.3(5)	0.036	1.045

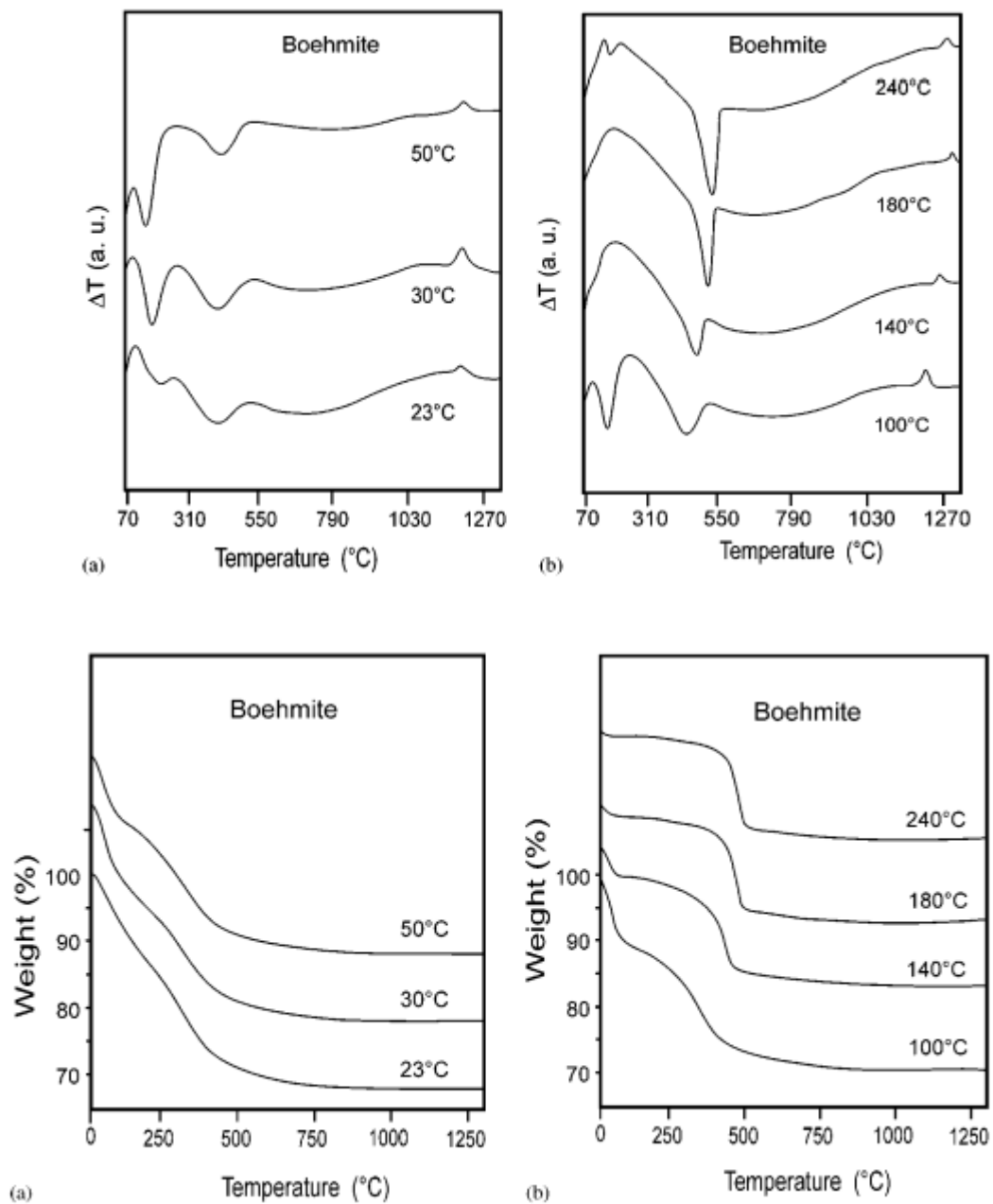


Рисунок 44 – Кривые ДТА и ТГ этапов получения бемита при разных температурах [103]

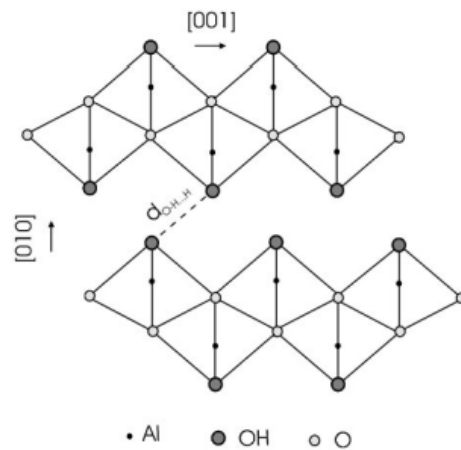


Рисунок 45 – Проекция кристаллической структуры берита на плоскость перпендикулярную в направлении $[100]$ $[108]$

Также в работе [103], рассмотрены экспериментально полученные данные смещения максимума эндотермического эффекта дегидратации берита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 10.) в область меньших температур. Величина смещения зависит от среднего размера частиц берита. Также, авторами указано, что значение теплового эффекта дегидратации наноразмерных порошков берита может отличаться от литературных значений в 4 раза.

Таблица 10 – Зависимость максимума эндотермического эффекта дегидратации берита с переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от размера частиц берита [103]

$d_{(020)}$	T ($^{\circ}\text{C}$)	$d_{\text{O-H}\dots\text{O}}$ (nm)
1.13(1)	380	0.2765(1)
1.56(2)	403	0.2788(1)
2.04(4)	413	0.2818(1)
2.42(4)	428	0.2803(1)
6.90(8)	471	0.2691(1)
14.2(2)	508	0.2685(1)
26.3(5)	528	0.2681(1)

1.4.3. Кинетика превращений оксидов и гидроксидов алюминия

Для анализа процессов структурных процессов твёрдофазных превращений наиболее часто используется уравнение Иохансона — Меля — Авраами — Ерофеева — Колмогорова (в отечественной литературе его называют уравнением Авраами — Колмогорова или Авраами — Ерофеева) [109]:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n)$$

которое так же можно записать в виде:

$$-\ln(1 - \alpha) = Kt^n$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln K + n \ln t$$

где α — доля прореагировавшего вещества;

K — постоянная, связанная с константой скорости;

t — время разложения;

n — кинетический параметр.

Константа скорости реакции k (размерность $[t^{-1}]$) в уравнении Иохансона — Меля — Авраами — Ерофеева — Колмогорова может быть вычислена по формуле Саковича:

$$k = nK^{1/n}$$

$$\lg K = \lg n + \frac{\lg k}{n}$$

Значение показателя степени n позволяет судить об условиях образования и роста зародышей и механизме реакции:

Скорость непрореагировавшего вещества пропорциональна массе	$n = 1$
Реакция находится в кинетической области	$n > 1$
Скорость реакции мало зависит от скорости зародышеобразования и определяется ростом существующих ядер	$n \gg 1$
Реакция лимитируется диффузией. Чем больше отклонения n от единицы, тем значительнее влияние диффузионных процессов	$n < 1$

Если температурная зависимость константы скорости реакции удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp[-E / RT]$$

То можно определить энергию активации процесса, как тангенс угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки, $= E_{\text{акт}}/R$.

Энергия активации ($E_{\text{акт}}$) представляет собой то минимальное количество энергии, которое необходимо сообщить системе, чтобы химическая реакция произошла.

В ряде работ уделяется внимание расчету значения $E_{\text{акт}}$ для превращений оксидов и гидроксидов алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [110-115]. Так в работе [113] рассмотрена кинетика образования нелегированного корунда при гидротермальной обработке гидраргиллита в сверхкритическом водном флюиде при температурах обработки 402 – 443°C. Температурная зависимость констант скорости зародышеобразования корунда при различных температурах обработки

представлена и соответствует $E_{\text{акт}} 208 \pm 8$ кДж/моль, что коррелирует с литературными значениями для данного процесса, равными 185 ± 19 кДж/моль и 201 ± 4 кДж/моль.

В работе [114] рассмотрена кинетика процесса образования корунда (α - Al_2O_3) из гидраргиллита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), легированного кобальтом, в водном флюиде при температурах – 400°C , 410°C и 420°C . Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в интервале 400 - 420°C позволяет авторам оценить эффективную энергию активации структурного превращения $E_{\text{эф}}$, значение которой для данной реакции составило 193 ± 20 кДж/моль. Погрешность определяли методом наименьших квадратов. Кажущаяся энергия активации для чистого корунда [114]: 185 ± 19 кДж/моль. С точностью ошибки эти величины одинаковые. Поэтому, авторами был сделан вывод, что присутствие в реакционной среде ионов кобальта и участие их в формировании кристаллов корунда, не изменяет энергетического барьера превращения. Влияние ионов кобальта проявляется в сокращении времени преобразования бемита в корунд, облегчая превращение за счет образования дополнительных дефектов и увеличения подвижности структуры.

В работе [115] приведены исследования определения значения $E_{\text{акт}}$ для процессов превращения $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOОН}$ в зависимости от условий измельчения и размера частиц (мкм) (табл.11.). $E_{\text{акт}}$ рассчитана по уравнению Аррениуса. Как видно из представленного рисунка наименьшим значением энергии активации получено при сухом измельчении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в течении 30 ч., со средним размером частиц 20-30 мкм и равно $97,5$ кДж/моль.

Таблица 11 – Определение значения $E_{\text{акт}}$ для процессов превращения $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ в зависимости от условий измельчения и размера частиц (мкм) [115]

Sample features	Act. energy/ kJ mol^{-1}	Preexp. factor/ h^{-1}	Correlation factor
Dry 6h 20–30	382.0	5.3E+41	0.930
Dry 30h 20–30	97.5	2.6E+09	0.537
Dry 6h <10	191.6	1.5E+20	0.692
Dry 30h <10	99.9	5.3E+09	0.471
Wet 6h 20–30	354.4	4.7E+38	0.939
Wet 30h 20–30	377.5	2.0E+41	0.973
Wet 6h <10	286.0	7.4E+30	0.912
Wet 30h <10	277.4	7.4E+29	0.911

Также в работе [115] приведен расчет по уравнению Аррениуса $E_{\text{акт}}$ для разных реакций, при которых исходное вещество измельчали сухим или мокрым способом (табл. 12.).

Таблица 12 – Расчет по уравнению Аррениуса $E_{\text{акт}}$ для разных реакций, при которых исходное вещество измельчали сухим или мокрым способом [115]

Gibbsite \rightarrow boehmite			
Number of samples	Mean/ kJ mol^{-1}	Lowest/ kJ mol^{-1}	Highest/ kJ mol^{-1}
Dry 30h 20–30	98.7	97.5	99.9
Wet 30h 20–30	311.5	191.6	382.0

Boehmite \rightarrow γ - Al_2O_3			
Number of samples	Mean/ kJ mol^{-1}	Lowest/ kJ mol^{-1}	Highest/ kJ mol^{-1}
Dry 30h 20–30	197.6	196.2	199.0
Wet 30h 20–30	389.0	328.8	477.1

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Boehmite			
Number of samples	Mean/ kJ mol^{-1}	Lowest/ kJ mol^{-1}	Highest/ kJ mol^{-1}
Wet 30h <10	62.3	44.0	99.8

Gibbsite \rightarrow χ - Al_2O_3			
Number of samples	Mean/ kJ mol^{-1}	Lowest/ kJ mol^{-1}	Highest/ kJ mol^{-1}
Wet 30h <10	433.9	417.4	457.8

А также приведены значения $E_{\text{акт}}$ и стандартные отклонения, рассчитанные по разным уравнениям для превращения $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ в гидротермальных условиях (Табл. 13., 14.).

Таблица 13 – Список использованных уравнений [115]

Abbreviation of the model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P1 power law ($m = 1/2$)	α^{1-m}	$1/m \alpha^m$
E1 exponential law	α	$\ln \alpha$
B1 Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha/(1-\alpha))$
F1 first order	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
R3 contracting volume	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
R2 contracting area	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
FIX constant rate	1	α
A033 Avrami-Erofeev ($n = 1/3$)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3/2[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A2 Avrami-Erofeev ($n = 1/2$)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A060 Avrami-Erofeev ($n = 3/5$)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/5}$	$5/2[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$
A3 Avrami-Erofeev ($n = 2/3$)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4 Avrami-Erofeev ($n = 3/4$)	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$4[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1 one-dimensional diff.	$1/\alpha$	$1/2 \alpha^2$
D2 two-dimensional diff.	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3 three-dimensional diff.	$(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 Ginstiling-Brounshtein	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$3/2[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}]$

Таблица 14 – Значения $E_{\text{акт}}$ и стандартные отклонения, рассчитанные по разным уравнениям для превращения $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ в гидротермальных условиях [115]

Model	30 h dry grinding	
	mean/ kJ mol^{-1}	st. dev./ kJ mol^{-1}
P1	119.1	2.3
E1	183.3	2.4
B1	113.4	27.9
F1	61.1	26.4
R3	80.4	5.7
R2	86.2	1.5
FIX	98.7	1.7
A033	74.7	17.7
A2	84.6	15.1
A060	92.6	14.1
A3	99.1	13.4
A4	108.9	12.8
D1	91.5	0.8
D2	85.0	5.3
D3	89.1	0.4
D4	93.6	7.9

Выводы к разделу 1.4:

Для процессов термической и гидротермальной обработки оксидов и гидроксидов алюминия характерно наличие в полученных образцах на кривых ДТА хорошо выраженного эндотермического эффекта испарения поверхностной воды. В ряде работ данную воду принято называть поверхностносвязанной водой, присутствующей в структуре в виде диммеров, тримеров; а также физически адсорбированной водой или хемосорбированной водой. Роль поверхностной воды в механизме превращений оксиды \leftrightarrow гидроксиды алюминия является не выясненной, что определяет актуальность проводимых исследований по термодинамике и кинетике.

Значение $E_{\text{акт}}$ для термической обработки оксидов и гидроксидов алюминия в зависимости от вводимых затрат колеблется в пределах 400 – 600 кДж/моль, в то время как для процессов осуществляемых в гидротермальных условиях оно снижается до 80 – 200 кДж/моль, что свидетельствует об облегчении протекания процессов благодаря влиянию водной среды на механизм превращения.

1.5. Методы получения мелкокристаллического корунда и оксидов алюминия высокой степени чистоты, соответствующих требованиям к сырью для лейкосапфира

1.5.1. Методы получения мелкокристаллического корунда с заданными свойствами

Мелкокристаллическим корундом принято считать неагрегированные кристаллы корунда различной формы с размерами в диапазоне от 100 нм до 300 мкм. Корунд с размером кристаллов в диапазоне 100 – 300 микрон является универсальным абразивом, а после глубокой очистки и компактирования может быть использован для получения лейкосапфира тигельными методами. Корунд, с размером кристаллов менее 1 мкм, является абразивом для прецизионной полировки металлов, стекла и керамики, а после глубокой очистки может быть непосредственно использован для получения лейкосапфира методом Вернейля. Такой корунд может служить также для создания керамических заготовок из высокоплотной особо чистой керамики, используемой как для специальных целей, так и для получения сапфира методом Киропулоса без применения метода холодного тигля.

Для получения достаточно чистого корундового порошка сейчас существует два метода: метод высоко температурной обработки гидроксидов или оксидов алюминия в атмосфере, содержащей галогенид (хлор, бром или иод) или соответствующий галогеноводород [116, 117], патентуемый компанией Sumitomo и термopаровой метод, заключающийся в обработке гидроксидов или оксидов алюминия в водном сверхкритическом флюиде при температуре 390 °С – 410°С [118, 119].

В работе [118, 120] описаны различные способы получения мелкокристаллического корунда с заданным размером кристаллов при использовании термopарового метода обработки исходного сырья. Так обработка гидраргиллита в автоклаве в водном сверхкритическом флюиде при постоянной

температуре в диапазоне 390°C –450°C позволяет получать порошки корунда в диапазоне размеров кристаллов от 20 до 500 мкм. На рис. 46 показан порошок мелкокристаллического корунда со средним размером кристаллов 24 мкм.

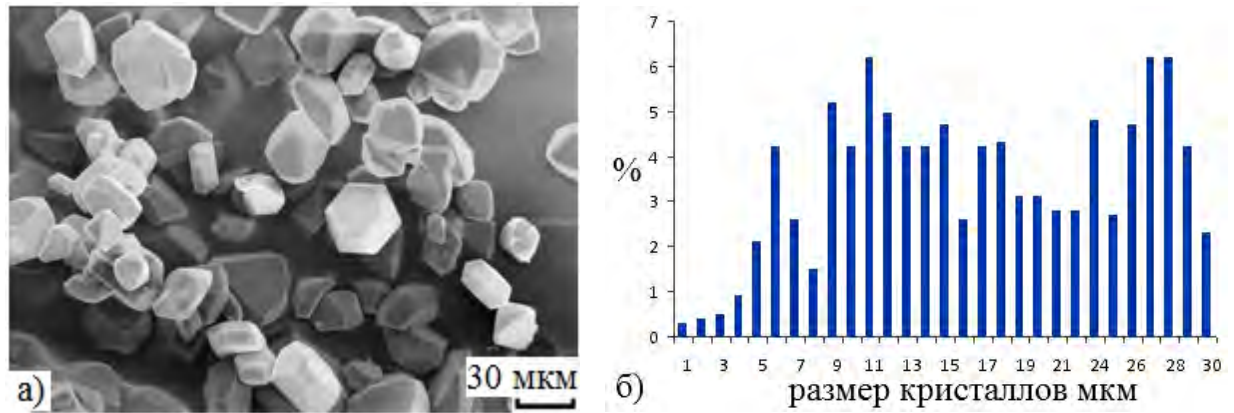


Рисунок 46 – СЭМ-изображение и распределение по размерам частиц корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА при 410°C и $P=27,5$ МПа в течение 24 ч. [118]

Использование различных активаторов позволяет варьировать размеры кристаллов корунда. Так предварительное вымачивание гидраргиллита в аммиачной соли карбоновой кислоты или в соли лантана позволяет увеличить средний размер кристаллов до 100 мкм (рис. 47., рис. 48.) [118, 121].

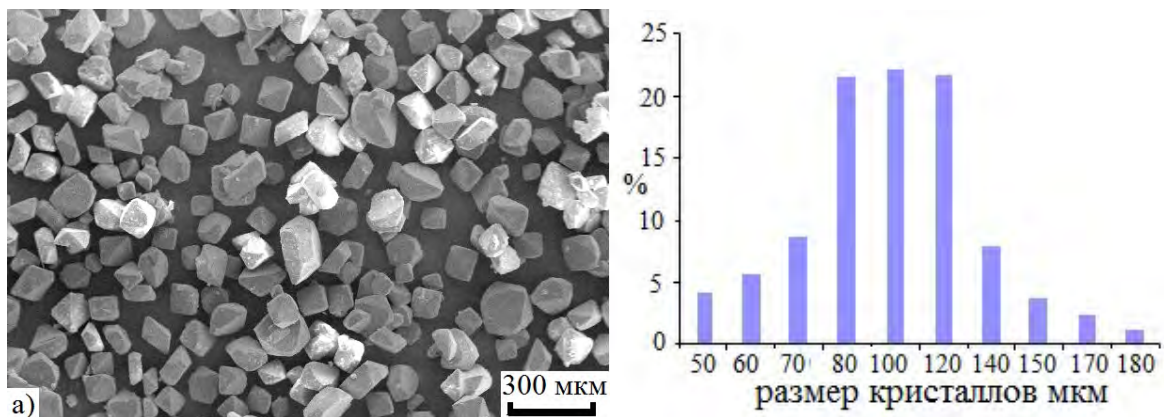


Рисунок 47 – СЭМ-изображение и распределение по размерам кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита с активатором – аммиачной солью карбоновой кислоты при 410°C и $P=27,5$ МПа в течение 24 ч [118]

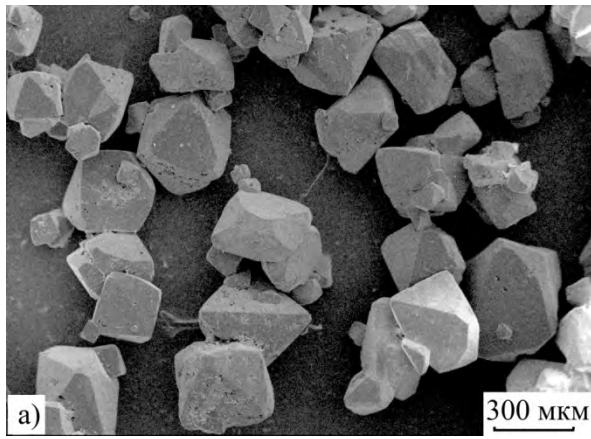


Рисунок 48 – СЭМ-изображение и распределение по размерам кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА с активатором – солью лантана при 410°C и $P=27,5$ МПа в течение 24 ч [118]

При использовании в качестве активатора превращения гидраргиллита соли хрома были получены кристаллы корунда со средним размером 300 мкм [118] (рис. 49).

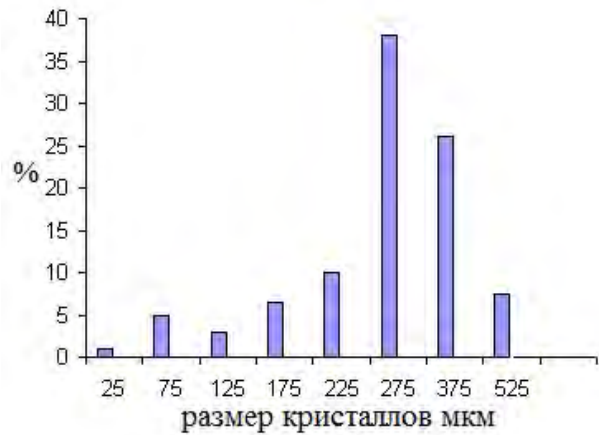
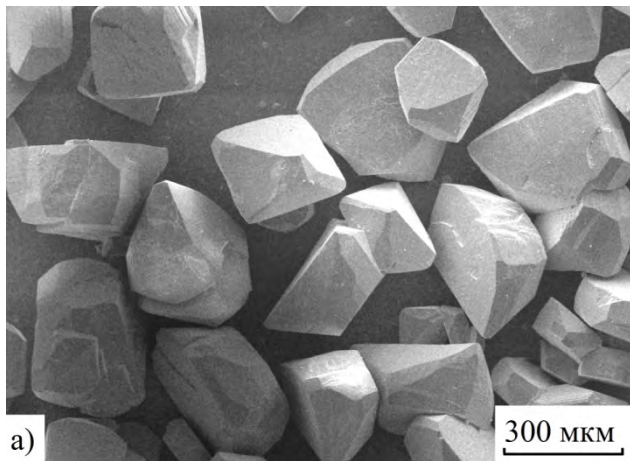


Рисунок 49 – СЭМ-изображение и распределение по размерам кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА с активатором – солью хрома при 410°C и $P=27,5$ МПа в течение 24 ч. [118]

1.5.2. Методы получения оксидов алюминия высокой степени чистоты, соответствующих требованиям к сырью для лейкосапфира

В настоящее время в России отсутствует выпуск высокочистого тонкодисперсного оксида алюминия. Существующий метод Байера не позволяет получать из бокситов гидроксид удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к особо чистым материалам.

В работе [122 – 124] описан способ получения корунда высокой чистоты, заключающийся в обработке в реакторе высокого давления при температуре 200-400°C водной суспензии алюминия. При этом формируется пароводородная смесь, которую отделяли от бемита. Бемит сушили в диапазоне температур от 50 до 200°C в течение 1-5 ч, затем прогревали до 1200°C и до 1900°C. Содержание основного вещества в корунде не менее 99,99 масс. %.

Согласно работе [125] о.с.ч. оксид алюминия может быть получен электрохимическим методом, включающим получение гидроксида алюминия на аноде в процессе электролиза при 25°C - 90°C с использованием в качестве электродов пластин металлического алюминия чистотой 99,996 масс. %, а в качестве электролита – раствор хлорида аммония. Этот метод позволяет получать гидроксид алюминия в виде гидраргиллита с максимальным размером частиц 8-9 мкм, который затем прокаливают при 1000°C. Полученный в результате прокаливания α -Al₂O₃ содержит основное вещество в пределах 99,995-99,997 масс. %.

В работе [126] алюминий окисляли в воде электроискровым методом. Затем из образовавшейся суспензии выделяли гидроксид алюминия, который сушили и кальцинировали.

Недостатком всех изложенных методов получения оксидов алюминия высокой степени чистоты [122, 125 – 126] является прямая зависимость чистоты получаемого оксида алюминия от чистоты исходного соединения алюминия, поскольку при синтезе продуктов дополнительная очистка не предусматривается.

Одним из наиболее широко распространенных методов получения высокочистых оксидов металлов, в частности оксида алюминия, является термическая обработка алколюатов металлов – алкоксотехнология [127 – 128].

Алкоксиды алюминия – продукты замещения атома водорода в молекуле спирта на алюминий. Это твердые или жидкие очень гигроскопичные вещества. Для получения о.с.ч. оксида алюминия применяют соединения алюминия в основном с изопропиловым, втор-бутиловым спиртами и некоторыми другими спиртами.

Недостатками методов получения особо чистых оксидов алюминия на основе алкоксидов алюминия является сложность технологии, выделение в процессе синтеза алкоксидов летучих веществ, незначительный выход конечного продукта, высокая энергоемкость процесса, невозможность контроля размера и формы получаемых частиц оксидов алюминия, что не позволяет использовать данный метод в промышленном масштабе [127 – 128].

Согласно работе [124], алкокксиды алюминия с чистотой 99,999 масс. % могут быть получены путем перегонки при пониженном давлении металлического алюминия со спиртами в присутствии катализаторов. Очищенный конденсат гидролизуют и кальцинируют при температуре до 800°C с образованием γ -Al₂O₃, который является агрегированным и состоящим из отдельных частиц 20-50 нм, имеет насыпной вес 0,1-0,7 г/см³, удельную поверхность 200-400 м²/г.

В Российской Федерации по алколюатной технологии производят особо чистый оксид алюминия на предприятии ООО «НаноКорунд». В зависимости от температуры термообработки получают γ -Al₂O₃ или α -Al₂O₃. По утверждению изготовителя содержание основного вещества составляет 99,99972 масс. % по 18 элементам [129].

Традиционным методом получения высокочистых оксидов алюминия для выращивания монокристаллов лейкосапфира является перекристаллизация и разложение алюмоаммиачных квасцов - (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O.

Образующийся при разложении алюмоаммонийных квасцов оксид алюминия представляет смесь переходных модификаций оксида алюминия, которые при дальнейшем прогреве переходят в α - Al_2O_3 . Согласно работе [130, 131], термическая обработка алюмоаммиачных квасцов до 1200°C позволяет получать преимущественно частицы α - Al_2O_3 неправильной формы с насыпной плотностью $0,15 \text{ г/см}^3$. Среди промышленно производимого из алюмоаммонийных квасцов оксида алюминия присутствуют марки порошков с увеличенной до $0,7 \text{ г/см}^3$ насыпной плотностью.

В работе [132] предложен метод, основанный на разложении гексагидрата хлорида алюминия. Очистка гексагидрата хлорида алюминия осуществляется путем перекристаллизации. При 220°C $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается, образуя γ - Al_2O_3 , хлороводород и воду. Метод позволяет получить оксид алюминия с низким содержанием примесей и насыпной плотностью $0,8 \text{ г/см}^3$.

Для увеличения насыпной плотности α - Al_2O_3 до значений не менее $1,5 \text{ г/см}^3$ и очистки α - Al_2O_3 используют прокаливание полученного в байеровском процессе гранулированного гидроксида алюминия или производимых из него переходных фаз глинозема в галогенсодержащей атмосфере, состоящей на $0,1$ - $1,0$ об. % из галогенида водорода, галогена или его смеси с водяным паром [133].

Для получения кристаллов корунда с средним размером меньше 1 мкм перспективным является использование в качестве прекурсора бемита (AlOOH). (рис. 50, рис. 51.) [118].

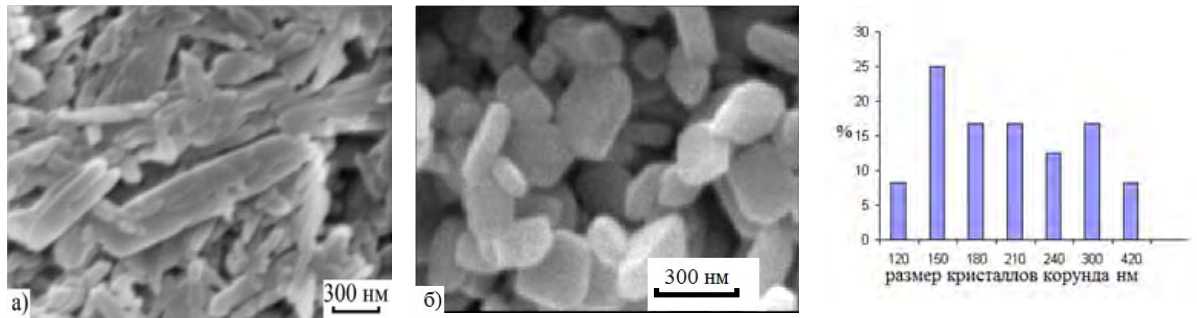


Рисунок 50 – СЭМ-изображения: бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в растворе 1,5 масс. % HCl при 200°C и $P=1,6$ МПа в течение 3 сут. (а); корунда полученного при термопаровой обработке этого бемита (б); кривая распределения размеров кристаллов этого корунда (в) [118]

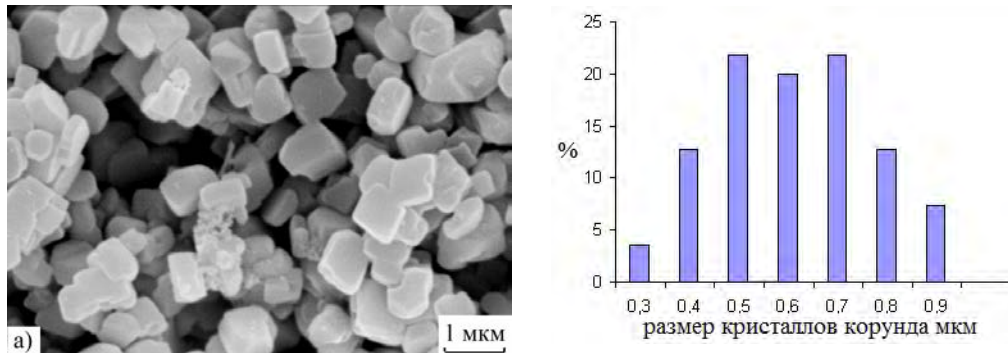


Рисунок 51 – СЭМ-изображение и распределение по размерам кристаллов корунда, полученного при гидротермальной обработке при 410°C и $P=27,5$ МПа в течение 24 ч. бемита, синтезированного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА в воде при 200°C и $P=1,6$ МПа в течение 72 ч. и затем обработанного 1 масс. % раствором HNO₃ в течение 10 мин [118].

Мелкокристаллический корунд, выпускаемый компаниями «Sumitomo» и «Sawyer Technical Materials» представлены на следующих рисунках 52, 53.

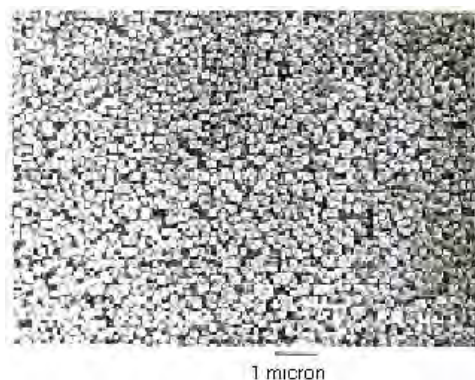


Рисунок 52 – СЭМ-изображение корунда, выпускаемого компанией «Sumitomo»

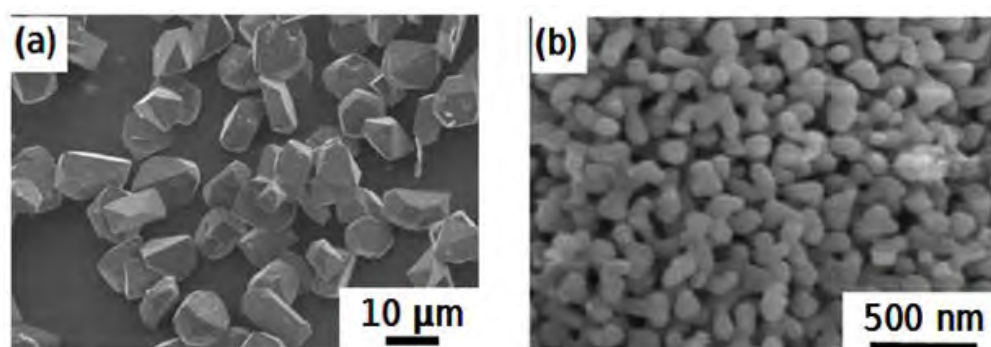


Рисунок 53 – СЭМ-изображение корунда, выпускаемого компанией «Sawyer Technical Materials».

Выводы к разделу 1.5:

Среди рассмотренных в литературе методов получения особо чистого мелкокристаллического корунда с заданными свойствами метод термопаровой (гидротермальной) обработки является наиболее эффективным и позволяет получать мелкокристаллический корунд в широком диапазоне размера кристаллов от 50 нм до 500 мкм.

1.6. Методы получения компактов для синтеза лейкосапфира

Основными требованиями к сырью для выращивания монокристаллов лейкосапфира является высокое содержание основного вещества оксида алюминия, не менее 99,997 масс. % и насыпная плотность для оксидов алюминия не менее 2 г/см^3 [134 – 136].

Существующие промышленные методы синтеза порошков особо чистого оксида алюминия позволяют получать оксид алюминия с насыпной плотностью в интервале $0,2\text{-}0,8 \text{ г/см}^3$. Таким образом, важнейшей стадией производства сырья для лейкосапфира является компактирование порошка исходного сырья [137].

Наиболее распространенным методом компактирования, который сейчас используется при производстве лейкосапфира является газопламенный метод получения монокристаллических преформ [138, 139] (метод Вернейля) с их последующим дроблением. Полученные по методу Вернейля цилиндрические заготовки монокристаллических преформ помещают в ростовой тигель метода Киропулоса. Часть монокристаллических преформ дробят для получения «боя Вернейля», который используют для заполнения промежутков между цилиндрическими заготовками в ростовом тигле метода Киропулоса. Недостатком данного метода является высокая стоимость процесса.

Для увеличения насыпной плотности порошков оксидов алюминия используется метод распыления порошка в плазме с образованием оплавленных микросфер, который промышленно реализован французской компанией фирмы RSA LE RUBIS [140, 141]. Сущность данного метода заключается в обработке в плазме или в водородно – кислородном пламени горелки Вернейля порошков оксидов алюминия. В результате частицы порошка в потоке раскаленных газов плавятся и приобретают сферическую форму с размером $25 - 80 \text{ мкм}$. Насыпная плотность порошка увеличивается до $\sim 2,3 - 2,4 \text{ г/см}^3$. Элементный состав примесей в продукции Alumina Microbeads фирмы RSA Le Rubis, Франция представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Элементный состав примесей в продукции Alumina Microbeads фирмы RSA Le Rubis, Франция [141]

Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
Li	0,05		
Be	0,01	K	< 0,5
F	< 0,5	Ca	< 0,5
Na	< 7	Sc	< 0.0
Mg	< 2	Ti	< 1
Si	< 8	Fe	< 5
S	< 0,3	Cl	< 5

Для компактирования предложены также методы, используемые для консолидации керамических порошков: шликерное литье из суспензий; прессование в сапфировой прессформе; изостатическое прессование в гидро- и газостатах, в которых порошок помещается в герметичный полимерный контейнер. Применяют также другие виды прессования – коллекторное, квазистатическое, горячее, искровое плазменное, с применением ультразвука, искровое плазменное спекание [124, 142].

При промышленном получении лейкосапфира основным методом компактирования шихты является метод высокочастотного плавления в холодном тигле (гарнисажный метод) [124, 143]. В России созданы промышленные установки для производства поликристаллических корундовых блоков методом плавления в холодном тигле, например, установка «Кристалл 407». На установке получают блоки длиной 420 мм и диаметром 280 мм. Производительность 30 кг/ч. Потребляемая мощность не более 180 кВт. Недостатком гарнисажного метода высокочастотного плавления в холодном тигле является возможное загрязнение оксида металлическим алюминием, и, как следствие, повышенная концентрация анионных вакансий в получаемом сапфире, ухудшающая его свойства [144, 145].

В работе [146] представлен метод компактирования в псевдосжиженном слое. Из предварительно активированных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером около 1 мкм

готовили водную суспензию, которую затем распыляли в псевдосжиженный слой при температуре до 350°C. Полученные сферические частицы сушили на воздухе при температурах 300°C – 600°C, а затем прокаливали при температурах 1200 °C – 1600°C. Полученные сферические гранулы α -Al₂O₃ имели диаметр в пределах 0,8 – 1,2 мм.

Выводы к разделу 1.6:

Разработка эффективного метода получения компактов для синтеза лейкосапфира является актуальной для промышленности задачей, решение которой позволит увеличить сырьевую базу производства лейкосапфира за счет отечественных исходных материалов (гидраргиллита байеровского процесса). Все рассмотренные в литературе методы получения сырья для синтеза лейкосапфира требуют дорогостоящего оборудования и больших энергетических затрат.

1.7. Методы выращивания монокристаллов лейкосапфира

Лейкосапфир, представляет собой монокристалл оксида алюминия, который благодаря уникальным свойствам (высокая механическая прочность, твердость, низкое значение коэффициента трения, химическая инертность, оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн, радиационная стойкость) [134] находит применение в различных областях современной техники: атомная энергетика, лазерная техника, оптика, светотехника, химия и металлургия активных веществ, бронезащита, электротехника и термометрия, износостойкие механические элементы оборудования, нефте- и газодобыча, часовая промышленность, машино- и приборостроение. Мировое производство лейкосапфира составило в 2016 году 12 тыс. тон. Мировой рынок синтетического лейкосапфира обеспечивают в основном следующие компании: Монокристалл (Россия); Kyocera Corporation и Namiki Precision Jewel Co. (Япония); Rubicon Technology, Inc. и *Crystal Systems, Inc.* (США); Sapphire Technology Co, Ltd (Южная Корея), Korth Kristalle GmbH и Minhorst GmbH & Co. (Германия), RSA Le Rubis SA (Франция). Российская компания «Монокристалл» занимает 27% мирового рынка [135, 136].

Для выращивания монокристаллов лейкосапфира применяют метод Вернейля и тигельные методы (Киропулоса, Чохральского, Степанова, Багдасарова) [147].

Сущность **метода Вернейля** заключается в том, что рост кристаллов осуществляется при подаче порошка сверху в зону горения кислородно-водородной горелки на затравку, которая опускается с определенной скоростью, пленка расплава кристаллизуется и осуществляется рост кристалла (рис. 54.). Получаемые кристаллы имеют форму неправильного цилиндра диаметром 20-25 мм и высотой могут быть до 400 мм. Размеры и качество выращенных по методу Вернейля кристаллов позволяют

использовать их в качестве сырья для нужд ювелирной промышленности или выращивания больших кристаллов лейкосапфира тигельными методами.

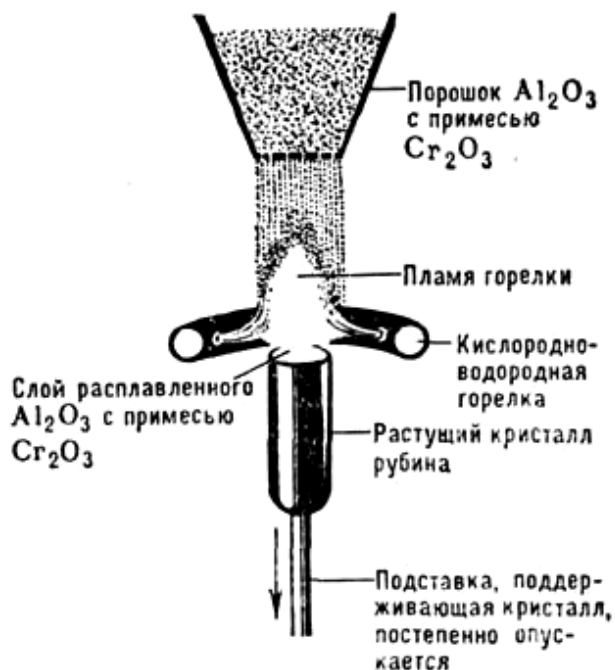


Рисунок 54 – Схематическое изображение установки для выращивания монокристаллов лейкосапфира по методу Вернейля

По методу **Киропулоса** выращивают основное количество товарного лейкосапфира. Шихту загружают в большой тигель и расплавляют с помощью встроенной индукционной печи. Сверху опускается стержень с закрепленным кристаллом-затравкой (рис. 55.). Кристаллы выращивают путем плавного и медленного снижения температуры расплава и изменения теплоотвода от растущего кристалла с помощью охлаждаемого штока. Выращенные по методу Киропулоса кристаллы достигают массы 500 кг. Размеры и качество кристаллов позволяют вырезать из них заготовки, востребованные промышленностью для последующей обработки.

Профилированные кристаллы лейкосапфира (ленты, трубки и т.п.) выращивают по методу **Степанова**. На тигель с расплавленной шихтой ставят рамку с кондуктором и вытягивают кристалл через прорези в нем.

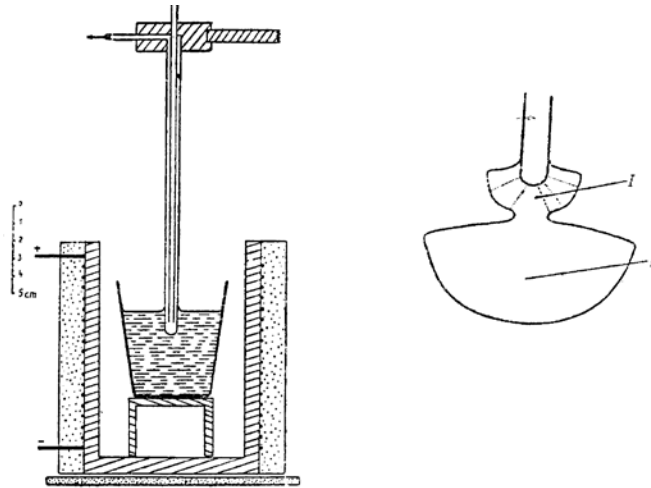


Рисунок 55 – Схематическое изображение установки для выращивания монокристаллов лейкосапфира по методу Киропулоса (I – затравочный и II – основной блоки кристаллов)

Заготовки для оптических окон выращивают **методом Багдасарова** или ГНК - «горизонтальной направленной кристаллизации». Шихту и затравку закладывают в лодочку и помещают в камеру горизонтальной вакуумной печи. Лодочку перемещают со скоростью примерно 10 мм/ч в горизонтальном направлении через узкую зону с высокой температурой, достаточной для расплавления шихты. При выходе из зоны, расплав охлаждается и происходит рост плоского кристалла. При нагреве и плавлении шихты присутствующие в ней примеси испаряются.

Выводы к разделу 1.7:

Для выращивания монокристаллов лейкосапфира применяют различные методы. Для всех методов выращивания кристаллов лейкосапфира разработаны ростовые машины, оснащенные автоматизированными системами контроля и управления.

Общим требованием не зависимо от метода выращивания лейкосапфира является требование к сырью: содержание основного вещества должно быть не менее 99,995 масс. %.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Методика эксперимента

В работе использовали: оксихлорид алюминия производства ООО "Метахим" (химическая формула $Al_2(OH)_nCl_{16-n}$); сахарозу марки «о.с.ч.» и наноразмерный порошок $\gamma-Al_2O_3$, синтезированный путем предварительного кипячения в водном растворе сахарозы оксихлорида алюминия с последующей термической обработкой на воздухе при $800^\circ C$ в течении 4 ч.

1 этап экспериментальной работы – синтез наноразмерного порошка $\gamma-Al_2O_3$

При постоянном перемешивании кипящего насыщенного раствора сахарозы добавляли порционно оксихлорид алюминия до его полного растворения и образования насыщенного смешанного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы. В ходе реакции при постоянном перемешивании реакционная смесь изменяла цвет от бледно-желтого до буро-коричневого с вспениванием и увеличением в объеме реакционной смеси. Полученное буро-коричневое вязкое вещество помещали в сушильный шкаф СНОЛ и прогревали при температуре $350^\circ C$ в течении 8 часов. При этом происходило вспучивание с образованием дисперсной переходной формы с высоким содержанием углерода. Для удаления углерода и получения наноразмерного порошка $\gamma-Al_2O_3$ переходную форму прогревали на воздухе при $800^\circ C$ в течении 4 часов. Синтезированный наноразмерный порошок $\gamma-Al_2O_3$ исследовали различными методами.

2 этап экспериментальной работы – синтез наноразмерного порошка $AlOOH$ (бемита)

Гидротермальная обработка наноразмерного порошка $\gamma-Al_2O_3$ проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см^3 в кислой среде.

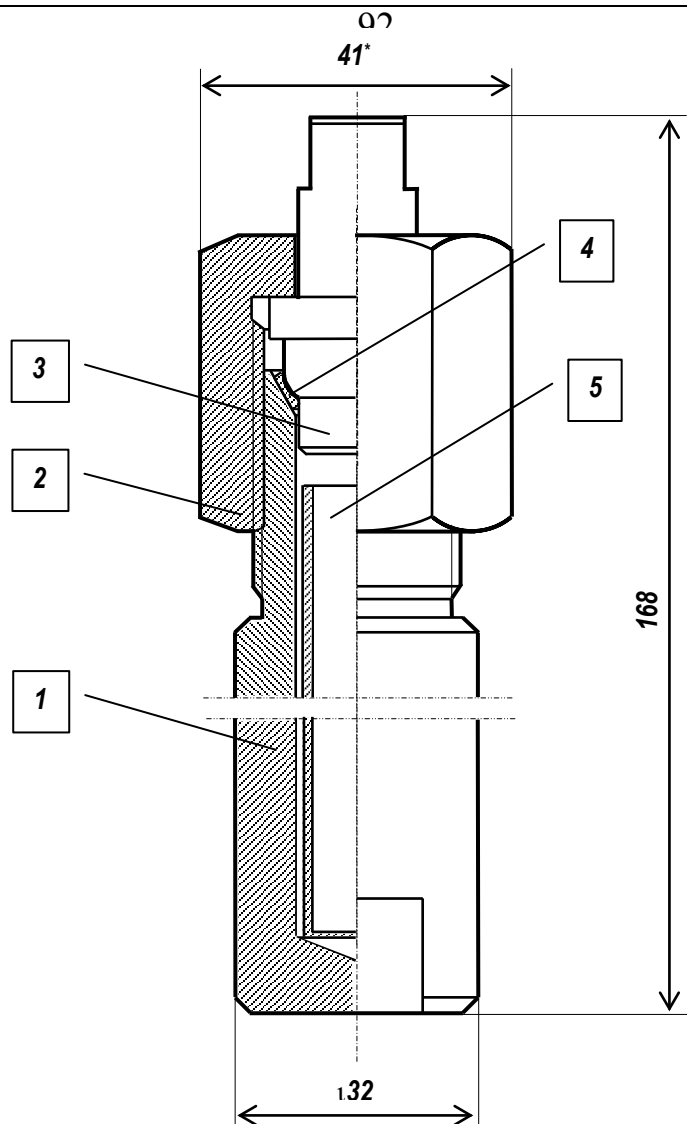
Исходный материал помещали в тефлоновый контейнер, который располагался в автоклаве. Во вкладыш заливали 1,5 масс. % раствором HCl. Для создания давления в автоклав заливали расчетное количество воды. Герметизированные автоклавы помещали в разогретую электрическую печь СНОЛ – М2У42 и выдерживали при постоянной температуре 200°C; 170°C и 150°C в течение разного промежутка времени. Время обработки отсчитывали от достижения автоклавом заданной температуры. После выдержки в течение необходимого промежутка времени автоклавы извлекали и охлаждали холодной водой. Затем автоклавы разгерметизировали, образцы извлекали из контейнеров, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C. Полученные образцы исследовали различными методами.

Схема автоклава объемом 20 мл показана на рис. 58. Автоклав представляет собой корпус, из нержавеющей стали, закручивающийся гайкой. Внутри автоклава размещается тефлоновый вкладыш.

Давление в автоклаве соответствовало давлению насыщенного пара воды, помещенного между корпусом автоклава и вкладышем.

3 этап экспериментальной работы – синтез наноразмерного порошка α -Al₂O₃

Термическая обработка наноразмерного порошка бемита, полученного в ходе гидротермальной обработки, и смеси наноразмерного порошка бемита и гидраргиллита марки МДГА проводилась на воздухе при температурах до 1200°C в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/9 ИЗ и в вакууме в электропечи СШВ-8.12/1 при температурах до 1700°C. Термообработка проводилась в алундовых тиглях, давление в процессе изотермического отжига составило $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., во время нагрева давление в печи не превышало 10^{-3} мм.рт.ст. Охлаждение происходило в режиме остывающей печи. Перед вакуумным отжигом все образцы предварительно прогревались на воздухе при температуре 800°C для удаления структурной и поверхностной воды.



Корпус автоклава, поз. 1	Нерж.сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 2590
Гайка поз. 2	13Х11Н2В2МФ (1Х12Н2ВМФ) ГОСТ 5949
Обтюратор, поз. 3	Нерж.сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 2590
Прокладка, поз. 4	Медь М3 ГОСТ 859
Вкладыш, поз. 5	Нерж.сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 2590; тефлон.

Автоклав лабораторный (V≈20 см ³)	Масса	Масштаб
	~853 г	1:1

Рисунок 58 – Схема конструкции лабораторного автоклава [11]

2.2. Физико-химические методы исследования полученных материалов.

Методы исследования синтезированных образцов:

Рентгенофазовый анализ твердофазных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра $5^\circ 2\theta/\text{мин}$. Съемка проводилась в кюветах из оргстекла. Перед съемкой образцы измельчались в агатовой ступке. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сопоставления величин межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограммах исследуемых образцов со справочными данными и с теоретическими рентгенограммами, рассчитанными по данным [148].

ИК – спектроскопия проводилась на ИК – Фурье спектрометре Nexus «Nicolett» в диапазоне волновых чисел λ 400 – 4000 см^{-1} . Спектры снимались в таблетках, спрессованных с KBr.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на совмещенном **ТГА/ДТА/ДСК** термоанализаторе SDT Q600 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 20 – 1000°C . В качестве эталона использовался Al_2O_3 .

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) осуществлялась на приборе SCAN – S2, ускоряющее напряжение 20 кВ, фокусное расстояние 11 мм, съемка проводилась в режиме вторичных электронов. Оцифровка изображений происходила с помощью платы АЦП, LCard, под управлением программы «Microcapture», ООО СМА. Минимальное разрешение 300 нм. Для исследования крупнокристаллических образцов, их наносили на алюминиевый держатель путем приклеивания специальным клеем. Мелкокристаллические образцы наносились на алюминиевый держатель в капле суспензии, которая затем высушивалась. Перед съемкой проводилось

ионное напыление золота или сплава золота с палладием на алюминиевый держатель с образцом.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась на приборе Jem – 1001, ускоряющее напряжение 80 кВ, материал наносился на медные сетки путем распыления в ультразвуке.

Распределение по размерам частиц строилось путем измерения размеров частиц, видимых на микрофотографии. Шаг измерения δ был выбран таким образом, чтобы максимальный размер частиц составлял около 10δ . Затем подсчитывалось число частиц, размер которых укладывался в каждый из диапазонов $0 - \delta$, $1\delta - 2\delta$, и т.д. Для измерения использовались микрофотографии или участки микрофотографий, содержащие 200 – 600 частиц. Средний размер частиц рассчитывался по формуле:

$$d_{\text{ср}} = \sum_i n_i \cdot \delta(i - 1/2) \text{ где } n_i - \text{число частиц с размером от } (i - 1) \cdot \delta \text{ до } i \cdot \delta.$$

Определение величины удельной площади поверхности, а также построение полных изотерм адсорбции/десорбции азота осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели БЭТ по 5 точкам в интервале парциальных давлений 0.05–0.25. Расчет распределения пор по размерам проводили по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВН) с использованием адсорбционных ветвей изотерм в интервале парциальных давлений 0.4–0.97 МПа. Для определения объема и удельной площади поверхности микропор использовали сравнительный t -метод. В качестве стандартной использовали изотерму адсорбции, предложенную Грэггом и Сингом, уточненную в лабораториях В.Б. Фенелона (Институт катализа СО РАН, Россия) и М. Яроника (Университет штата Кент, США). Перед

измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при 150°C в течение 35 мин.

Химический состав определяли *атомно-эмиссионным методом* с возбуждением спектра в дуге постоянного тока на дифракционном спектрографе ДСФ – 8.

Насыпная плотность измерялась пикнометрическим способом. Погрешность измерения 10 масс. %.

Теплопроводность измерялась на приборе ИТП-МГ4 «Зонд» СКБ

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Раздел 1.

Разработка физико-химических основ получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Способ получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является оригинальным и защищенным патентом [149]. Схема разработанного способа получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по углеводной технологии представлена на рис. 59.

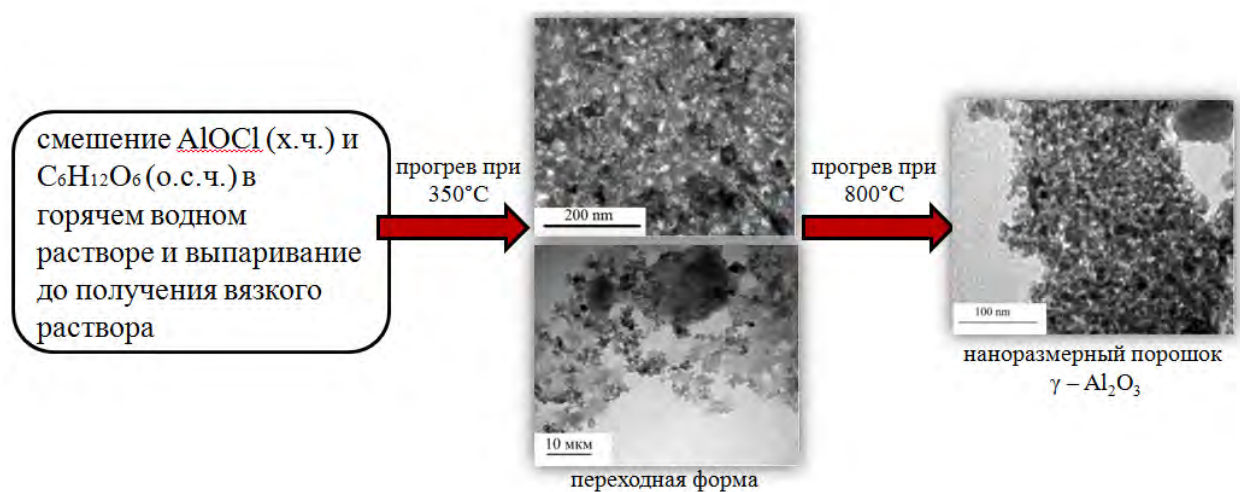


Рисунок 59 – Схема разработанного способа получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по углеводной технологии

Сущность предложенного способа получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в том, что при постоянном перемешивании кипящего насыщенного раствора глюкозы добавляли порционно оксихлорид алюминия до его полного растворения и образования насыщенного смешанного раствора оксихлорида алюминия и глюкозы. В ходе реакции при постоянном перемешивании реакционная смесь меняла цвет от бледно-желтого до буро-коричневого с вспениванием и увеличением в объеме реакционной смеси. Полученное буро-коричневое вязкое вещество помещали в сушильный шкаф СНОЛ и прогревали при температуре 350°C в течение 8 часов. При этом происходило вспучивание массы с образованием дисперсной переходной

формы с высоким содержанием углерода. Для удаления углерода и получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходную форму прогревали на воздухе при 800°C в течение 4 часов. Синтезированный наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали различными методами.

Пример реализации разработанной технологии получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

145 г оксихлорида алюминия растворили в 1 литре кипящего водного 40 масс. % раствора глюкозы при равномерном перемешивании. Затем водный раствор упарили до образования 125 мл коричневого раствора вязкой консистенции, который в керамическом тигле поместили в электропечь СНОЛ 1,6.2,5.1/9 ИЗ и прогрели при 350°C в течение 6 ч.

Результаты исследований переходной формы представлены в табл. 16.

При этом произошло вспучивание прогреваемой массы с образованием 20 литров дисперсной переходной формы, которую затем прогревали при температуре 800°C в течение 4 часов до образования белого наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученный порошок исследовали физико-химическими методами. Результаты исследования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 17. СЭМ и ПЭМ изображения синтезированного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 66.

3.1.1. Исследование образования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Характеристика полученного материала

При прогреве в муфельной печи на воздухе при температуре 350°C в течение 6 часов коричневой массы вязкой консистенции, полученной из оксихлорида алюминия в кипящем водном растворе глюкозы, формируется переходная форма в виде частиц оксида алюминия, покрытых продуктами деструкции глюкозы. СЭМ и ПЭМ– микрофотографии переходной формы показаны на рис. 60. Как видно из рисунков, переходная форма представляет собой крупные блоки с размером порядка 15 – 20 мкм, которые состоят из мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм. Характеристика переходной формы представлена в табл. 16.

Таблица 16 – Характеристика переходной формы

Диапазон размера частиц	10-40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.04 Вт/(м·К)
Насыпная плотность	0.03 г/см ³
Площадь удельной поверхности	менее 1 м ² /г

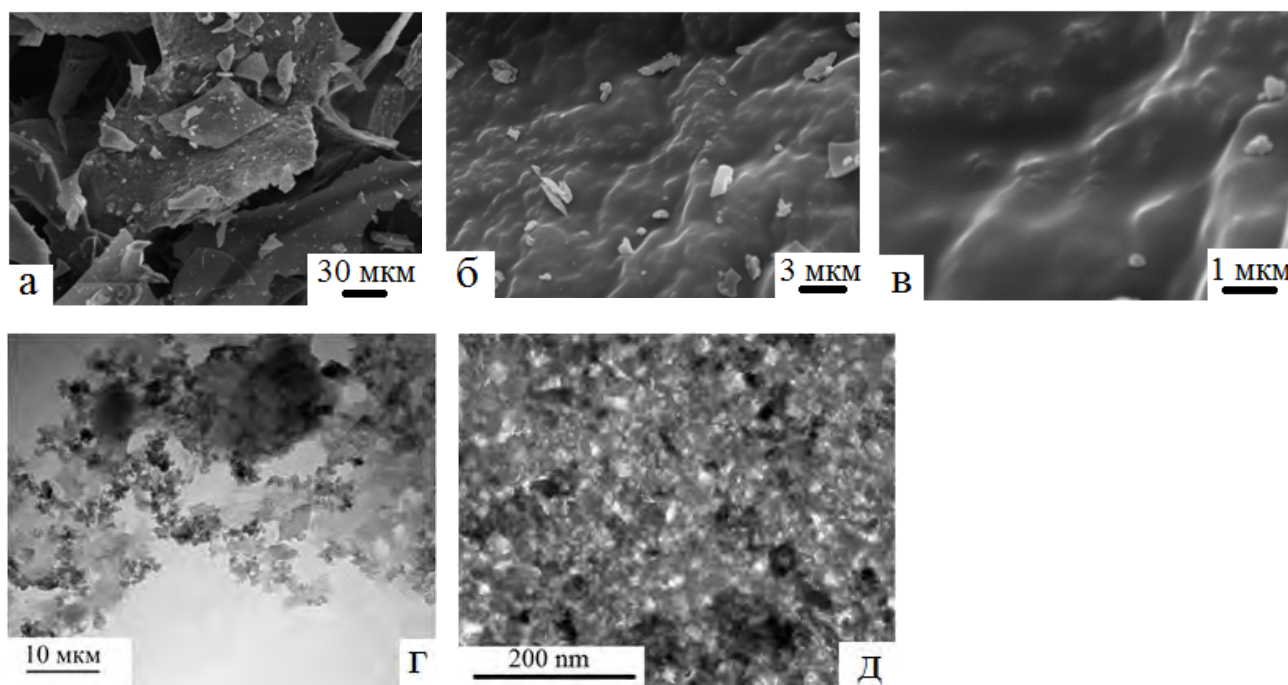


Рисунок 60 – СЭМ (а, б, в) и ПЭМ (г, д) – микрофотографии переходной формы, полученной из кипящего раствора оксихлорида алюминия с глюкозой и затем прогретой в муфельной печи на воздухе при температуре 350°C в течение 6 ч

Результаты термогравиметрического исследования переходной формы представлены на рис. 61. На кривых ДТА и ТГ отмечаются два тепловых эффекта: эндотермический при 100°C , соответствующий удалению поверхностных молекул воды и экзотермический при 488°C , соответствующий сгоранию органических соединений, входящих в состав переходной формы. Согласно литературным данным [150], при температуре выше области плавления глюкозы ($170^{\circ}\text{C} - 188^{\circ}\text{C}$), происходит поликонденсация фрагментов углеводных молекул с образованием большого числа олигомеров и полимеров. Добавки неорганических веществ катализируют как реакцию поликонденсации, так и реакцию последующего разложения. Продукты поликонденсации являются основным источником выделяющихся при деструкции летучих веществ. При 300°C глюкоза разлагается, образуя минимум 56 различных соединений, основным из которых является 1,4:1,3-диангидроглюкопираноза. При удалении поверхностных молекул воды потеря массы составляет 12,19 масс. %. Потеря массы, соответствующая экзотермическому эффекту при 488°C составляет 61 масс. %.

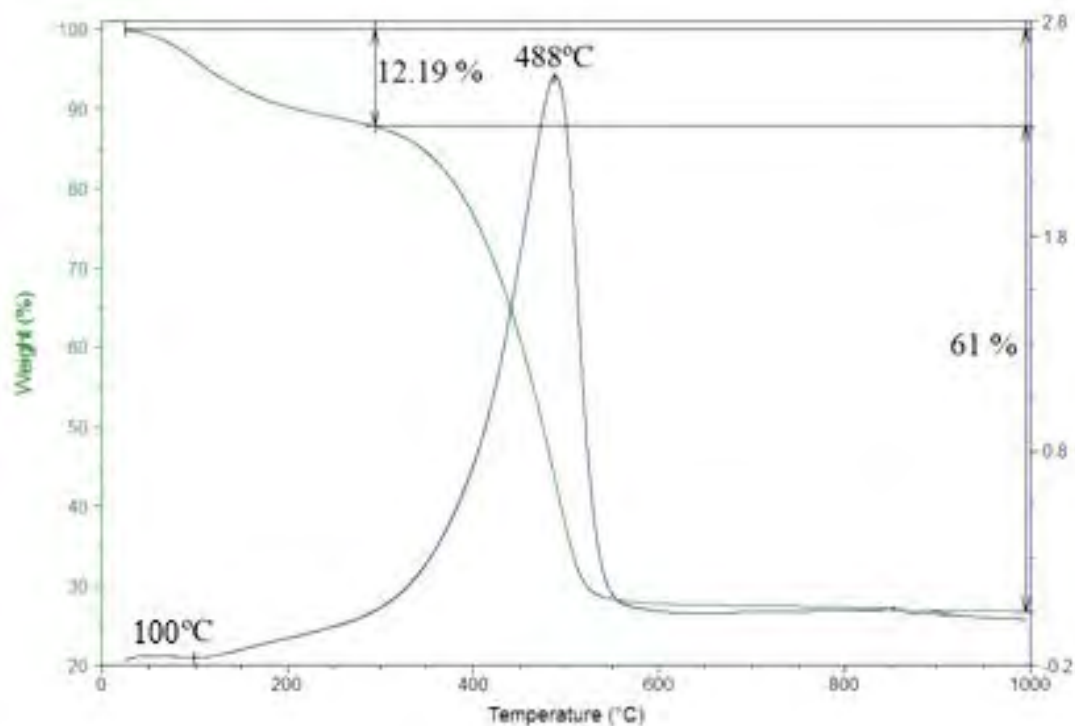


Рисунок 61 – Кривые ДТА и ТГ переходной формы

На дифрактограмме переходной формы фиксируется гало, что указывает на рентгеноаморфность образца (Рис. 62-1). На дифрактограмме наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 , полученного путем прогрева при 800°C переходной формы фиксируются широкие рефлексы, положение которых согласно литературным данным соответствует кристаллической структуре γ - Al_2O_3 (рис. 62-2).

В ИК – спектре переходной формы (рис. 63-1.) присутствуют полосы: 845 см^{-1} и 625 см^{-1} , соответствующие колебаниям С – Н связей органической составляющей переходной формы. Интенсивная полоса 1635 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$, полоса 3420 см^{-1} – валентным колебаниям молекул воды. В ИК-спектре наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 (рис. 63-2), полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч, фиксируется полоса при 917 см^{-1} , характерная для γ - Al_2O_3 , соответствующая колебаниям группы Al-O [9, 11, 18]. Интенсивность полосы валентных колебаний молекул воды при 3466 см^{-1} низкая.

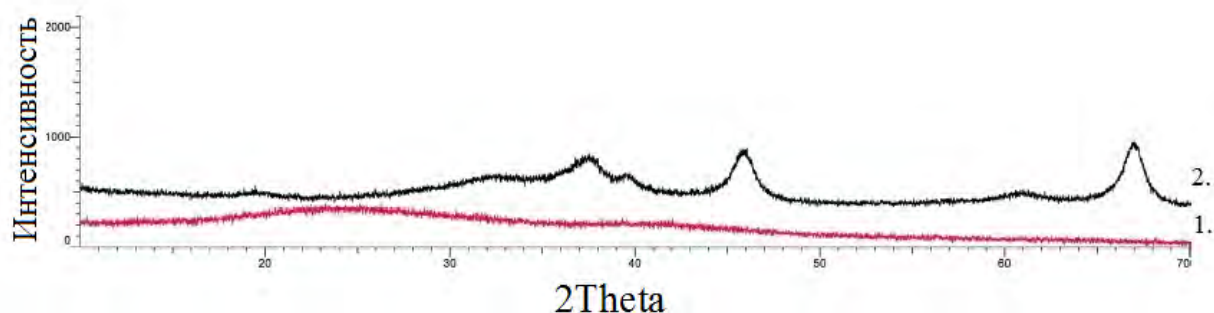


Рисунок 62 – Дифрактограммы переходной формы (1) и наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 (2), полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

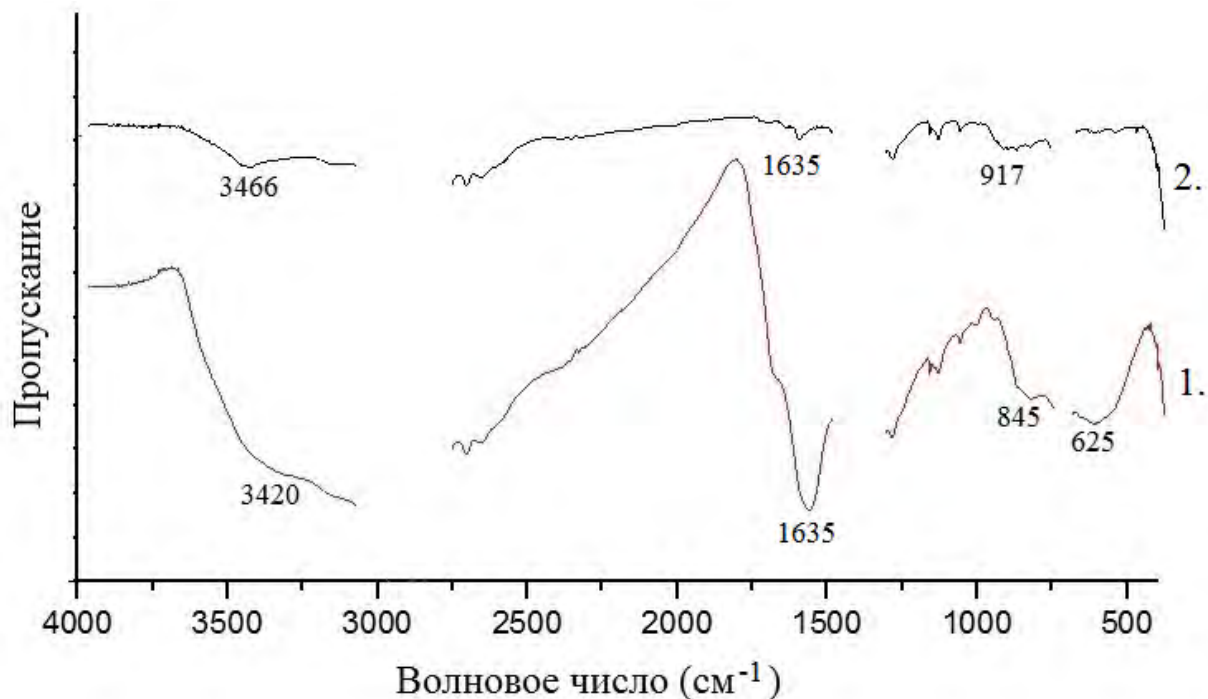


Рисунок 63 – ИК – спектр поглощения переходной формы (1) и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

На рис. 64. представлено ПЭМ – изображение участка частицы наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч. Как видно из рисунка, на разных участках вещества одной частицы присутствуют как минимум две области различной ориентации, что согласно литературным данным [8, 11, 30], определяет разупорядоченность структуры и соответственно ширину рефлексов на дифрактограмме (рис. 62-2).

На кривых ДТА и ТГ (рис. 65) наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч, отсутствуют какие либо эффекты на протяжении всей температуры прогрева до 1000°C , при этом потеря массы составляет 5,47 масс. %, что соответствует удалению органических составляющих.

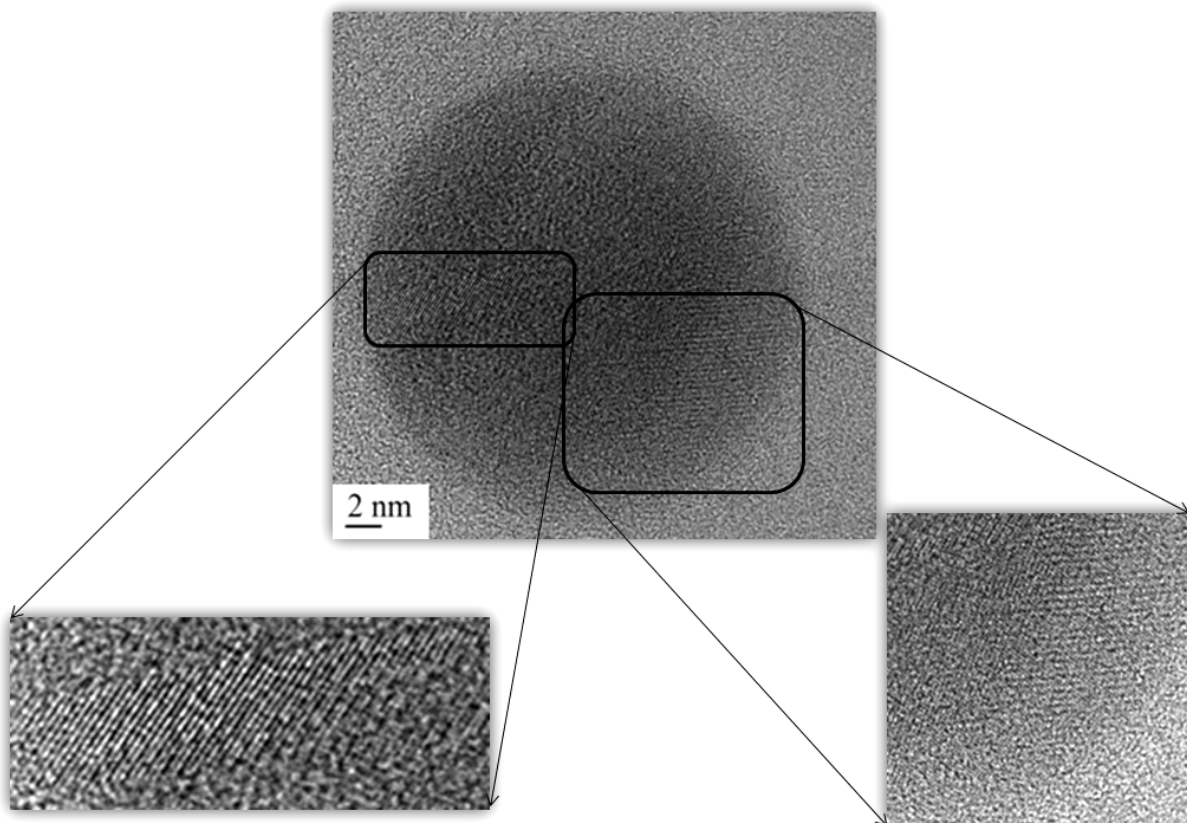


Рисунок 64 – ПЭМ – микрофотография частицы наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

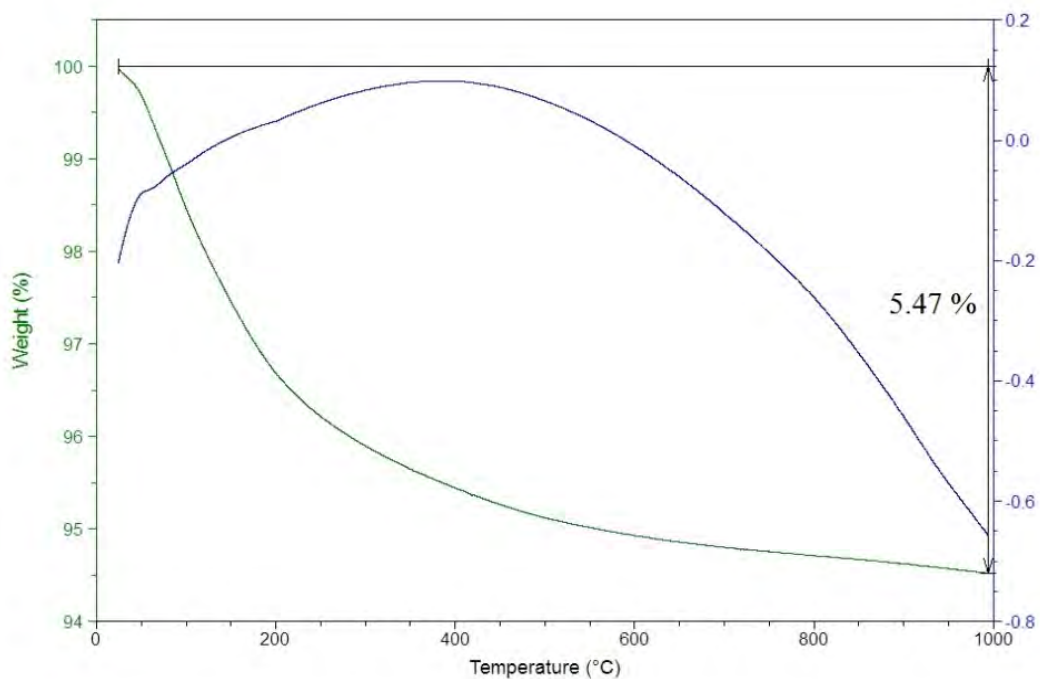


Рисунок 65 – Кривые ДТА и ТГ наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

Согласно результатам СЭМ и ПЭМ синтезированный наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняет исходный вид переходной формы и представляет собой агломераты с размером порядка 15 – 20 мкм. Размер блоков не изменился. Согласно кривой распределения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит из более мелких частиц по отношению к переходной форме с размером в диапазоне 10 – 40 нм, при этом средний размер частиц 15 нм (рис. 66.). Характеристика наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена в табл. 17.

Таблица 17 – Характеристика наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Диапазон размера частиц	10-40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.02 Вт/(м·К)
Удельная площадь поверхности	200 м ² /г
Удельный объем пор	0.089 см ³ /г
Насыпная плотность	0.015 г/см ³
Размер пор	1.87 нм

Как видно из представленных таблиц 17 и 18, уплотнение образца приводит к увеличению насыпной плотности до значения 0,1 г/см³, при этом значение коэффициента теплопроводности не изменяется. Следовательно, теплопроводность материала определяется именно структурой частиц и не зависит от насыпной плотности.

Полученный наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может иметь широкое техническое применение, в частности, при создании теплоизолирующих строительных панелей и красок, как компонент порошкового огнетушителя, в криогенной технике, как добавки в керамическое сырье, что позволит снизить температуру спекания керамики, как добавки в расплав металла, что

позволит улучшить такие свойства металла, как прочность и твердость, и в других областях современной техники.

Особый интерес разработки способа получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в возможности получения на его основе наноразмерного порошка бемита (AlOOH), который имеет как широкое самостоятельное применение, так и является промежуточным продуктом для получения различных фаз оксида алюминия.

Таблица 18 – Характеристика наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после уплотнения

Диапазон размера частиц	10-40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.02 Вт/(м·К)
Удельная площадь поверхности	200 м ² /г
Удельный объем пор	0.089 см ³ /г
Насыпная плотность	0.1 г/см ³
Размер пор	1.87 нм

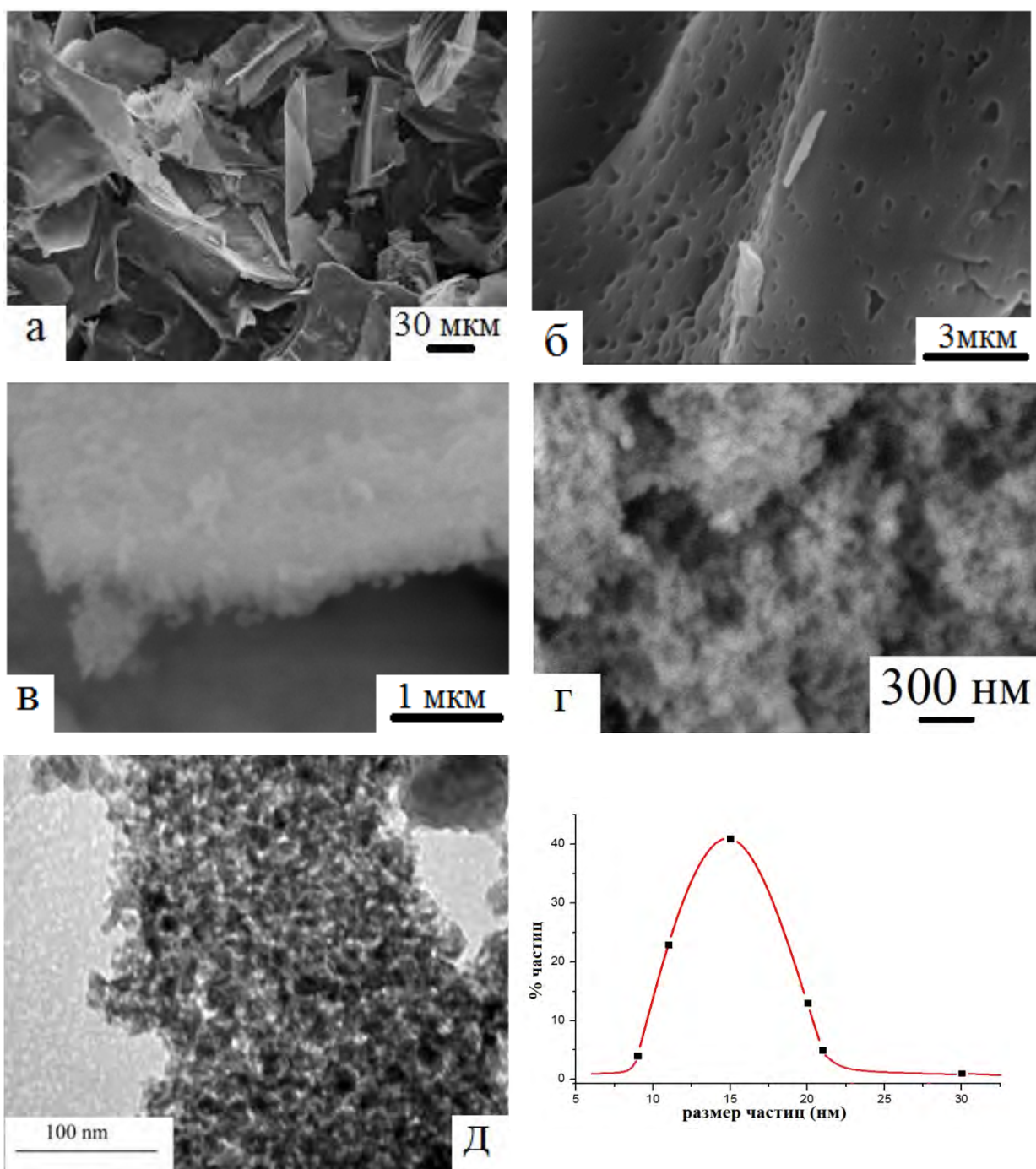


Рисунок 66 – СЭМ (а, б, в, г) и ПЭМ (д) – микрофотографии и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного путем прогрева переходной формы при 800°C в течение 4 ч

3.1.2. Выводы к разделу 1:

1. Разработан оригинальный и защищенный патентом способ получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц в диапазоне 10-40 нм, с низким значением коэффициента теплопроводности, высокой площадью удельной поверхности и низкой насыпной плотностью.
2. Рассмотрен процесс перехода насыщенного водного раствора глюкозы и оксихлорида алюминия в наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при быстром нагреве на воздухе. Выявлена роль глюкозы при образовании переходной формы, полученной при температуре 350°C. Определена оптимальная температура превращения переходной формы в наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Раздел 2.**Разработка физико-химических основ получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при разной температуре гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl**

Наноразмерный порошок бемита (AlOOH) является промежуточным продуктом при получении различных фаз оксида алюминия [35]. А также имеет самостоятельное применение, в качестве наполнителя в пластмассы, бумагу, композиционные материалы; в производстве катализаторов, сорбентов для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий; в производстве абразивных и шлифовальных паст; в производстве антипиренов, лакокрасочных и декоративных материалов; для очистки воды от примесей металлов и фтора [123]. Особая актуальность проблемы получения наноразмерного порошка бемита связана с получением особо чистой корундовой керамики с содержанием оксида алюминия не менее 99,997 масс. %, которая имеет как самостоятельное применение, так и может служить основой для производства светодиодов, люминофоров и синтеза монокристаллов лейкосапфира [11]. В настоящее время получение наноразмерного порошка бемита имеет первостепенное значение для медицины, так как современные разработки указывают на возможность использования наноразмерного порошка бемита в качестве сорбента для извлечения вирусов и бактерий [123].

Несмотря на большой интерес, проявляемый к проблемам получения наноразмерных порошков, в частности наноразмерных порошков соединений алюминия, к настоящему времени не создано способа, позволяющего получать наноразмерные порошки бемита и оксидов алюминия с узкой кривой распределения частиц в диапазоне от 10 до 40 нм, с низким значением коэффициента теплопроводности, с низким содержанием примесей, высокой удельной площадью поверхности и низкой насыпной плотностью. Одним из перспективных методов для получения

наноразмерных порошков бемита, а при последующем прогреве и наноразмерных порошков оксидов алюминия является метод гидротермальной обработки гидроксидов и оксидов алюминия.

3.2.1. Методика получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH)

Для получения наноразмерного порошка бемита использовался наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированный по углеводной технологии. Свойства использованного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 6. Согласно результатам РФА, СЭМ – и ПЭМ – исследований порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не содержит каких либо фиксируемых фазовых включений (рис. 62-2.) и представляет собой блоки с размером порядка 15 – 20 мкм (рис. 66.), которые состоят из агрегатов мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм и средним размер частиц порядка 15 нм. Кривая распределения по размерам частиц показана на рис. 66. Удельная площадь поверхности и удельный объем пор равны $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.089 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно, средний размер пор 2 нм.

В ИК – спектре порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 63-2.), фиксируются полосы, которые согласно литературным данным, характерны для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также полоса деформационных колебаний молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1635 см^{-1} [9, 11, 18].

Гидротермальная обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см^3 с тефлоновым вкладышем в 1,5 масс. % растворе HCl при температурах 200°C , 170°C и 150°C . Герметизированные автоклавы помещали в разогретую электрическую печь СНОЛ – М2У42 и выдерживали при заданной постоянной температуре в течение разного промежутка времени. Время обработки отсчитывали от момента достижения автоклавом заданной температуры. После выдержки в течение необходимого времени автоклавы извлекали и охлаждали холодной водой. Затем автоклавы разгерметизировали, образцы извлекали из тефлоновых контейнеров, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C .

Проведение гидротермальной обработки в кислой среде обусловлено тем, что примеси из исходного материала переходят в маточный раствор, тем самым достигается очистка. Использование тефлонового вкладыша позволяет избежать загрязнения продукта за счет коррозии стенок контейнера.

3.2.2. Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C

Гидротермальная обработка наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась в лабораторных автоклавах в тефлоновом вкладыше объемом 18 см^3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара P равного 1,6 МПа в течение 0,5 ч., 1 ч., 1,5 ч., 2 ч., 2,5 ч., 8 ч., 12 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч. и 24 ч.

Дифрактограммы образцов, полученных при разном времени гидротермальной обработки представлены на рис. 67. Согласно результатам РФА (рис. 67.) переход наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита при 200°C совершается полностью за 2,5 часа. При этом первый рефлекс бемита с главным дифракционным максимумом, соответствующему межплоскостному расстоянию $d_{020}=6,13\text{ \AA}$ появляется уже после 0,5 часа обработки. Высокая скорость перехода обусловлена наноразмерностью и поверхностной активностью частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, согласно литературным данным [11], превращение гидраргиллит (с размером кристалла порядка 3 мкм) – бемит (с размером частицы порядка 100 нм) в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и $P=1,6\text{ МПа}$ происходит за 7 часов.

СЭМ и ПЭМ – изображения и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 2,5 ч, представлены на рис. 68. Как видно из рисунков, образовавшийся порошок бемита представляет собой крупные агломераты с размером порядка 10 мкм,

которые состоят из мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм и средним размером частиц порядка 35 нм. Среднее значение размера частиц бемита, определенное по формуле Дебая-Шеррера, составило 37 ± 5 нм, что соответствует данным ПЭМ. Параметры кристаллической решетки бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C в течение 2,5 ч, представлены на рис. 69.

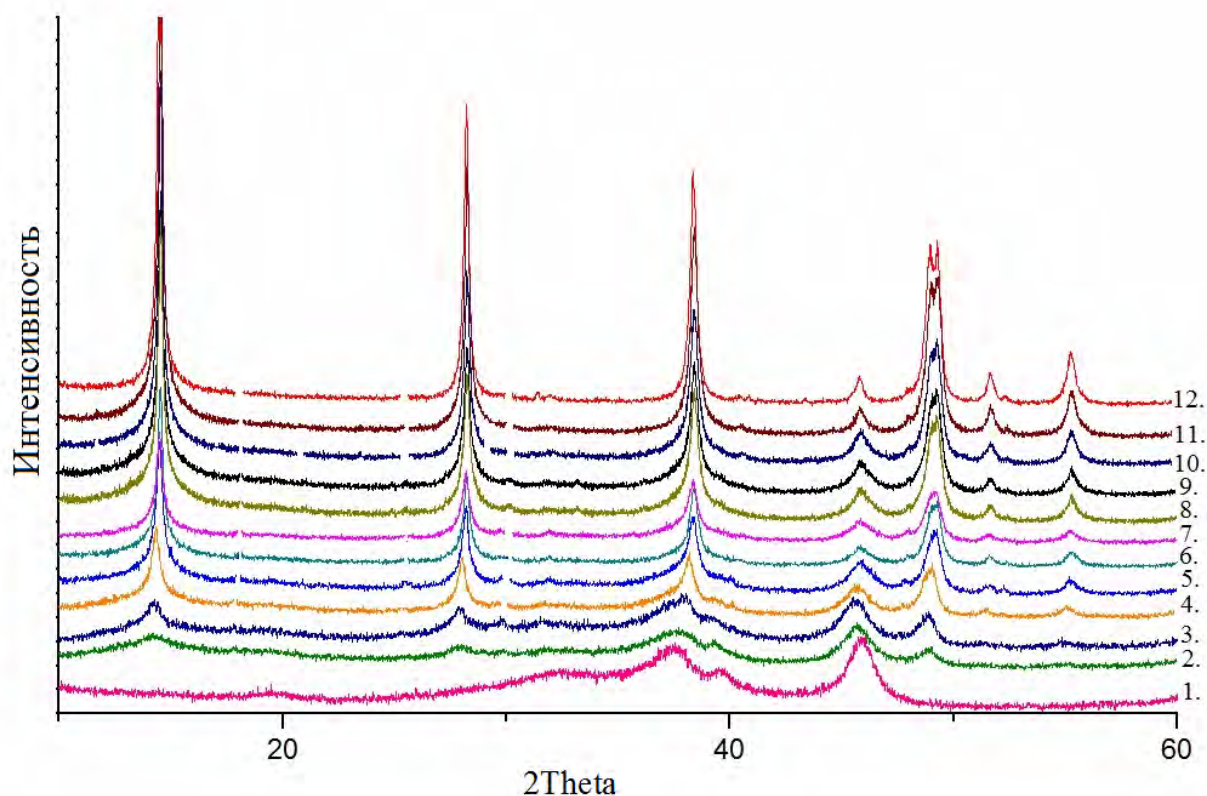


Рисунок 67 – Дифрактограммы наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 (1) и образцов, полученных после его обработки при 200°C в 1,5% растворе HCl в течение 0,5 ч (2) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 1 ч (3) / гамма-оксид алюминия и бемит /; 1,5 ч (4) / гамма-оксид алюминия и бемит /; 2 ч (5) / гамма-оксид алюминия и бемит /; **2,5 ч (6) /бемит/**; 8ч (7) /бемит/; 12 ч (8) /бемит/; 16 ч (9) /бемит/; 18 ч (10) /бемит/; 20 ч (11) /бемит/; 24 ч (12) /бемит/

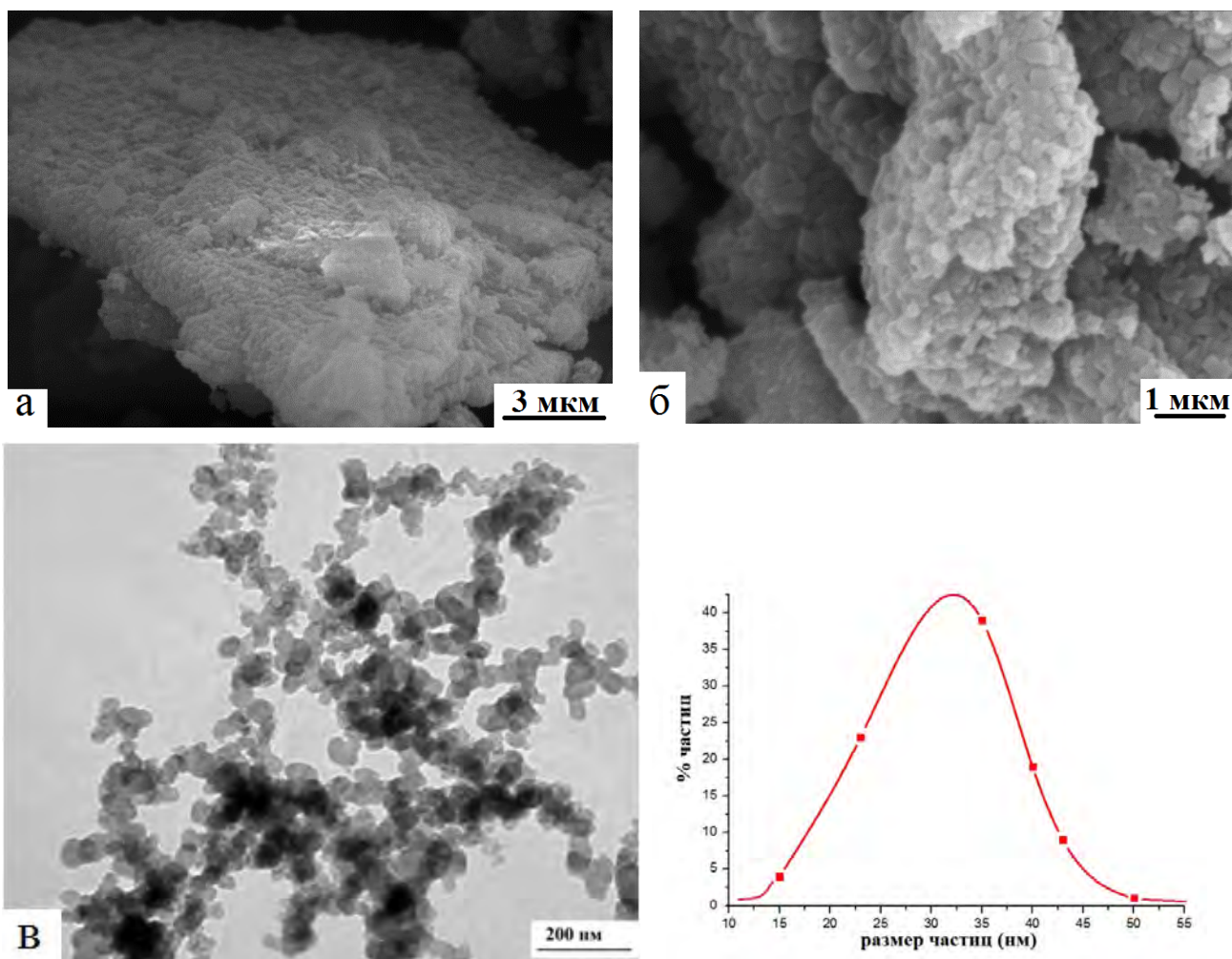
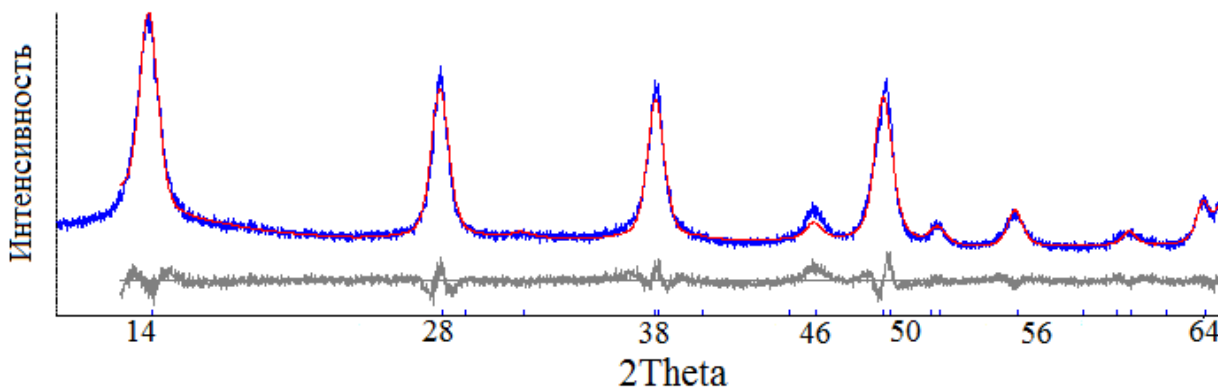


Рисунок 68 – СЭМ (а, б), ПЭМ (в) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 2,5 ч



Фаза: Boehmite 100.000 %

Размер частиц:

Cry size Lorentzian (nm) 37.22(67)

Параметры кристаллической решетки:

a (Å) 2.87117(42)

b (Å) 12.2212(25)

c (Å) 3.70012(48)

Рисунок 69 – Дифрактограмма и результат расчета размера частиц и параметров кристаллической решетки по методу Дебая-Шеррера для бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 2,5 ч

Данные ИК – спектроскопии подтверждают данные РФА анализа. В ИК-спектре образца, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C. в течение 0,5 ч, появляются полосы, присущие бемиту: 3300 cm^{-1} и 3083 cm^{-1} , что характерно для межслоевых и внутрислоевых колебаний (ОН)-групп бемита соответственно. Полоса деформационных колебаний молекулярной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (при 1635 cm^{-1}) выражена более интенсивно по сравнению с исходным наноразмерным порошком γ - Al_2O_3 . Также появляются полосы при 1146 cm^{-1} и 1074 cm^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связи $\delta_{\text{as}} \text{Al-OH}$ и $\delta_{\text{s}} \text{Al-OH}$ [9, 11, 18]. Полосы поглощения 726 cm^{-1} и 624 cm^{-1} , соответствуют

симметричным (ν_s Al–O) и асимметричным (ν_{as} Al–O) деформационным колебаниям связи алюминий-кислород (Al–O). Полоса поглощения при 480 см^{-1} выражена слабо и представляет собой плечо. Плечо при 3461 см^{-1} указывает на наличие в образце фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

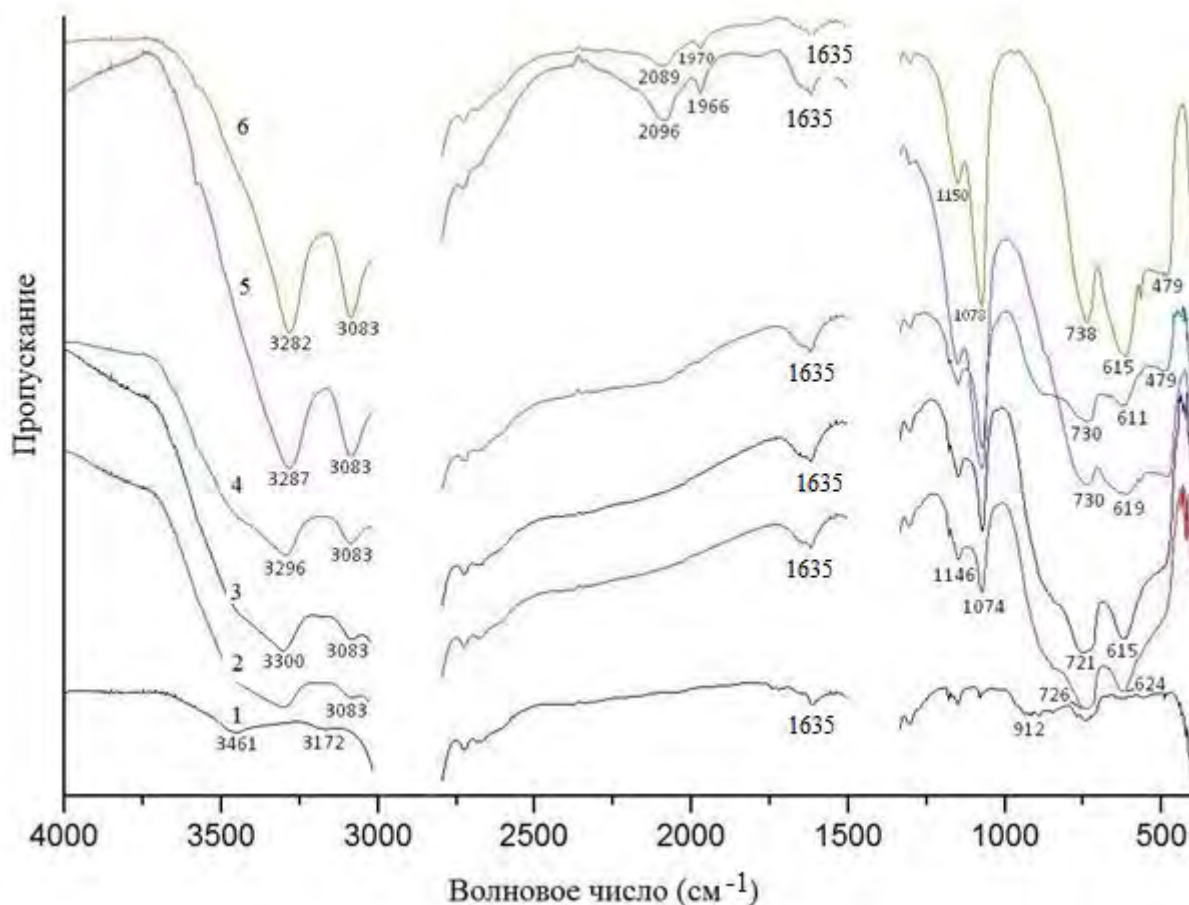


Рисунок 70 – ИК – спектры поглощения исходного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и подвергнутого гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 0,5 ч. (2) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 1 ч. (3) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 1,5 ч. (4) /гамма-оксид алюминия и бемит/; **2,5 ч. (5) / бемит/**; 24 ч. (6) / бемит/

При увеличении времени гидротермальной обработки порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах образцов остаются только рефлексы фазы бемита (Рис.67 – 7-12), при этом ширина рефлексов уменьшается, что указывает на лучшую упорядоченность структуры частиц бемита. Данные дифрактограмм

подтверждаются результатами ИК-спектроскопии (Рис.70 - 6). Для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке в течение 6 ч и 24 ч, характерно появление пиков при 2096 см^{-1} и 1966 см^{-1} , которые принадлежат составным колебаниям, включающим изменения длин валентных связей и углов между ними. Так же для этих образцов полоса при 479 см^{-1} , которая соответствует валентным ($\delta_{\text{as Al-O}}$) колебаниям связи алюминий-кислород, ярко выражена (Рис.70-5,6).

Изменение значения удельной поверхности в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C показано на рис. 71. Согласно приведенному графику значение удельной поверхности образцов в зависимости от времени обработки уменьшается до достижения постоянного значения равного $65\text{ м}^2/\text{г}$. Стоит отметить, что согласно литературным данным [11], удельная поверхность бемита при превращении гидраргиллит (с размером кристалла порядка 3 мкм) – бемит (с размером частицы порядка 100 нм) в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и $P=1,6\text{ МПа}$ имеет величину менее $5\text{ м}^2/\text{г}$.

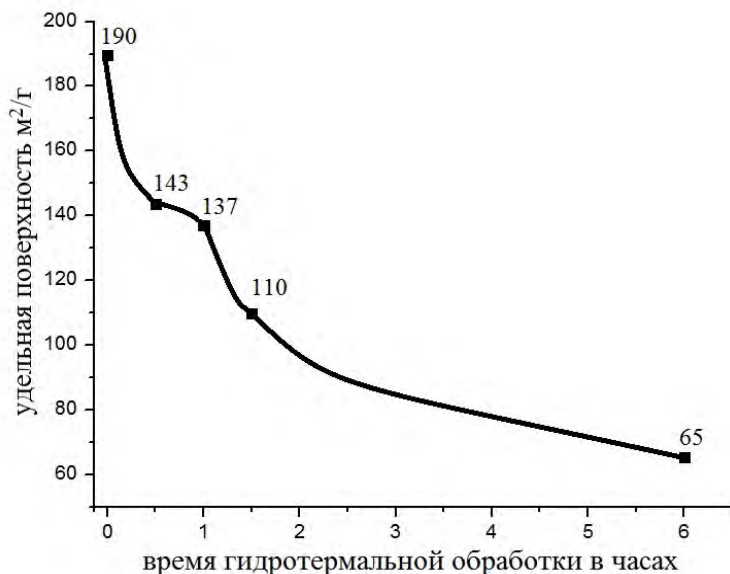


Рисунок 71 – Изменение удельной поверхности в зависимости от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C

Удельный объем пор так же уменьшается в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C (рис. 72.) и достигает постоянного значения равного $0,031\text{ см}^3/\text{г}$.

Средний размер пор от времени гидротермальной обработки в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C не зависит, равен 1,87 нм и колеблется в пределах погрешности измерительного оборудования (рис. 73.).

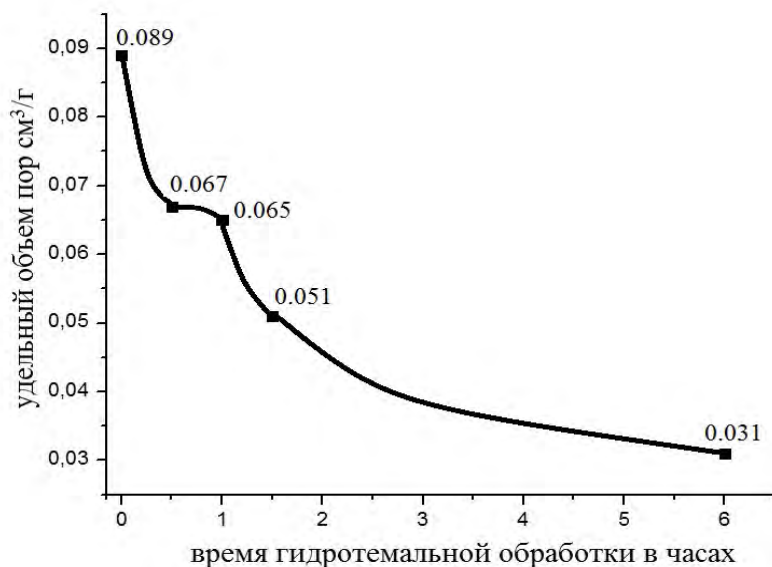


Рисунок 72 – Изменение удельного объема пор в зависимости от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C

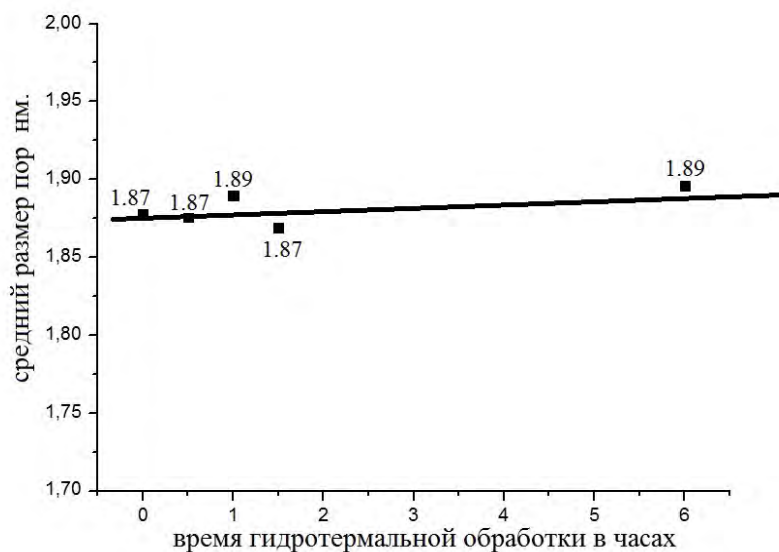


Рисунок 73 – Изменение среднего размера пор в зависимости от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C

На кривых ДТА и ТГ (рис. 74.) бемита, полученного при гидротермальной обработке γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и $P=1,6$ МПа в течение 24 ч. фиксируется один эндотермический эффект при 507°C, с потерей массы 13,53 масс. %, соответствующий дегидратации бемита с образованием γ -Al₂O₃.

Согласно литературным данным [9, 11, 81], для образцов бемита с размером частиц более 100 нм на кривых ДТА и ТГ фиксируется 1

эндотермический эффект: при 529°C (гидраргиллит МДГА, обработанный в воде при 200°C, $P=1,6$ МПа, $\tau=4$ ч.); при 528°C (гидраргиллит МДГА, обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C, $P=1,6$ МПа, $\tau=7$ ч.); при 531°C (гидраргиллит МДГА, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C, $P=1,6$ МПа, $\tau=15$ ч.).

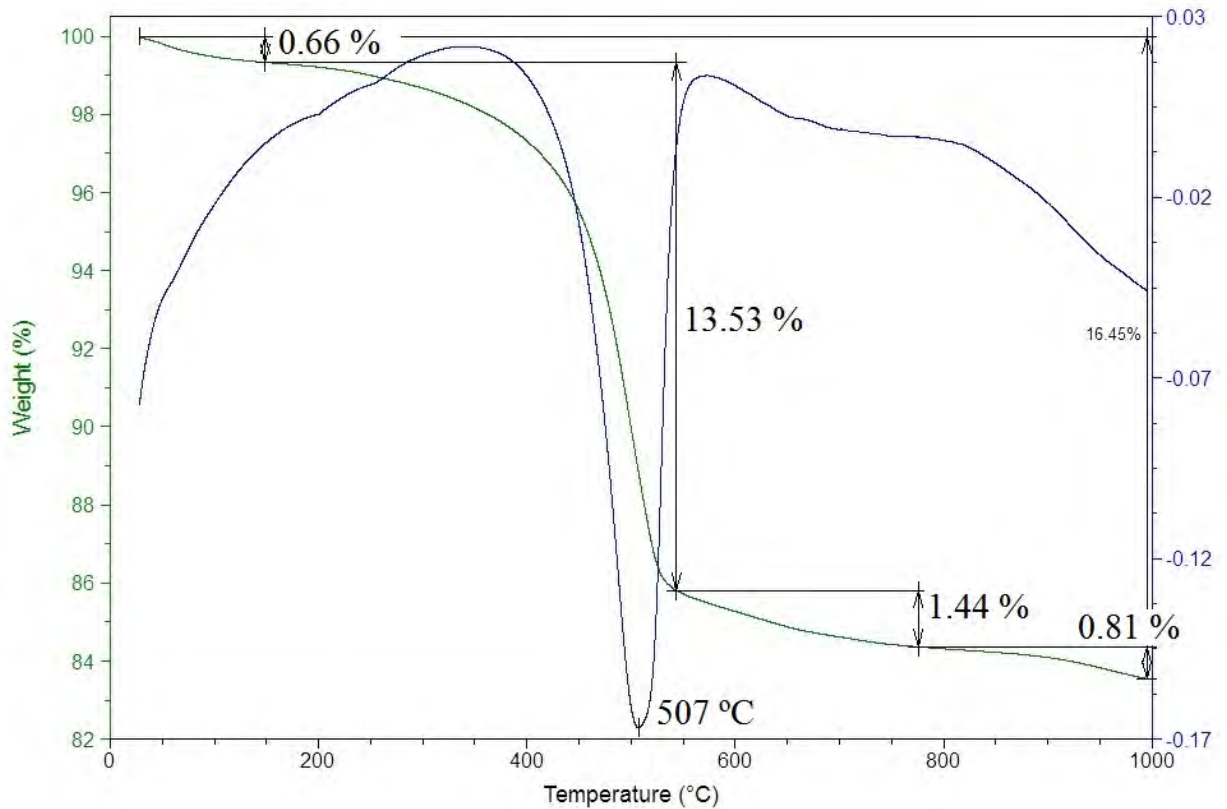


Рисунок 74 – Кривые ДТА и ТГ бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и давлении насыщенного пара воды равного 1,6 МПа в течение 24 ч

Характеристика бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C и $P=1,6$ МПа в течение 2,5 ч. представлена в табл. 19.

3.2.3. Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C

Гидротермальная обработка наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась в лабораторных автоклавах в тефлоновом вкладыше объемом 18 см^3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара P равного 0,8 МПа в течение 1 ч., 2 ч., 3 ч., 4 ч., 6 ч., 8 ч., 9 ч., 10 ч., 12 ч., 14 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч. и 24 ч.

Переход наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита при 170°C осуществляется полностью за 12 часов, согласно результатам РФА (рис. 77.). Впервые фаза бемита появляется за 4 часа обработки и характеризуется главным дифракционным максимумом с межплоскостным расстоянием $d_{020}=6,13\text{ \AA}$.

СЭМ и ПЭМ– изображения и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,8 МПа. в течение 12 ч. представлены на рис. 78. Так же как и при гидротермальной обработке при 200°C , наноразмерный порошок бемита, полученный при гидротермальной обработке при 170°C , согласно сканирующей электронной микроскопии представляет собой крупные агломераты с размером порядка 10 мкм, которые состоят из скопления мелких частиц с размером, согласно кривой распределения в диапазоне от 7 до 20 нм, при этом средний размер частиц порядка 10 нм (рис. 78.). Среднее значение размера частиц бемита, определенное по формуле Дебая-Шеррера, составило 43 ± 5 нм, что подтверждает данные ПЭМ. Параметры кристаллической решетки бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C в течение 12 ч. представлены на рис. 79.

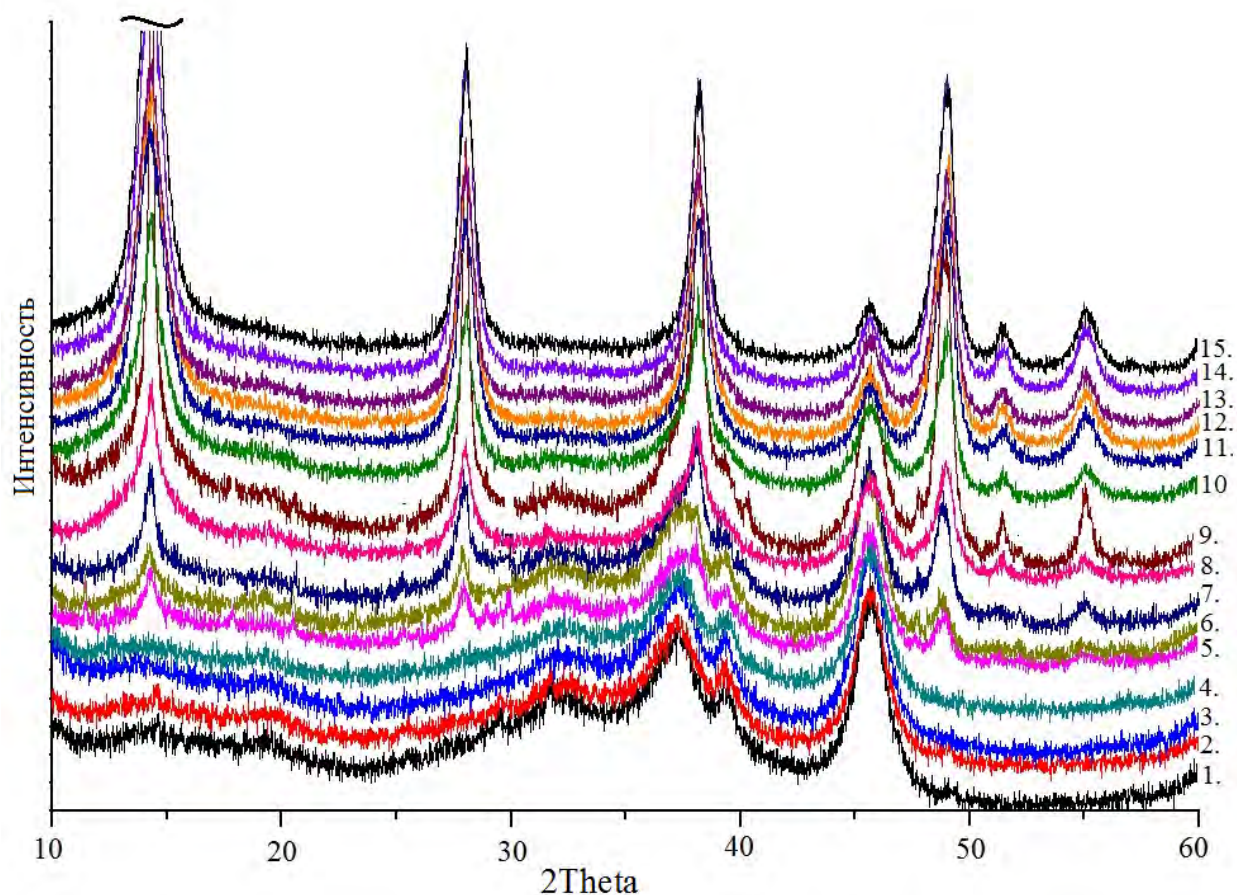


Рисунок 77 – Дифрактограммы наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ (1) и образцов, полученных при обработке при 170°C в 1,5% растворе HCl в течение 1 ч. (2) /гамма-оксид алюминия/; 2 ч. (3) /гамма-оксид алюминия/; 3 ч. (4) /гамма-оксид алюминия/; 4 ч. (5) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 6 ч. (6) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 8ч. (7) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 9 ч. (8) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 10 ч (9) /гамма-оксид алюминия и бемит/; **12 ч (10) /бемит/**; 14 ч (11) /бемит/; 16 ч (12) /бемит/; 18 ч (13) /бемит/; 20 ч (14) /бемит/; 24 ч (15) /бемит/

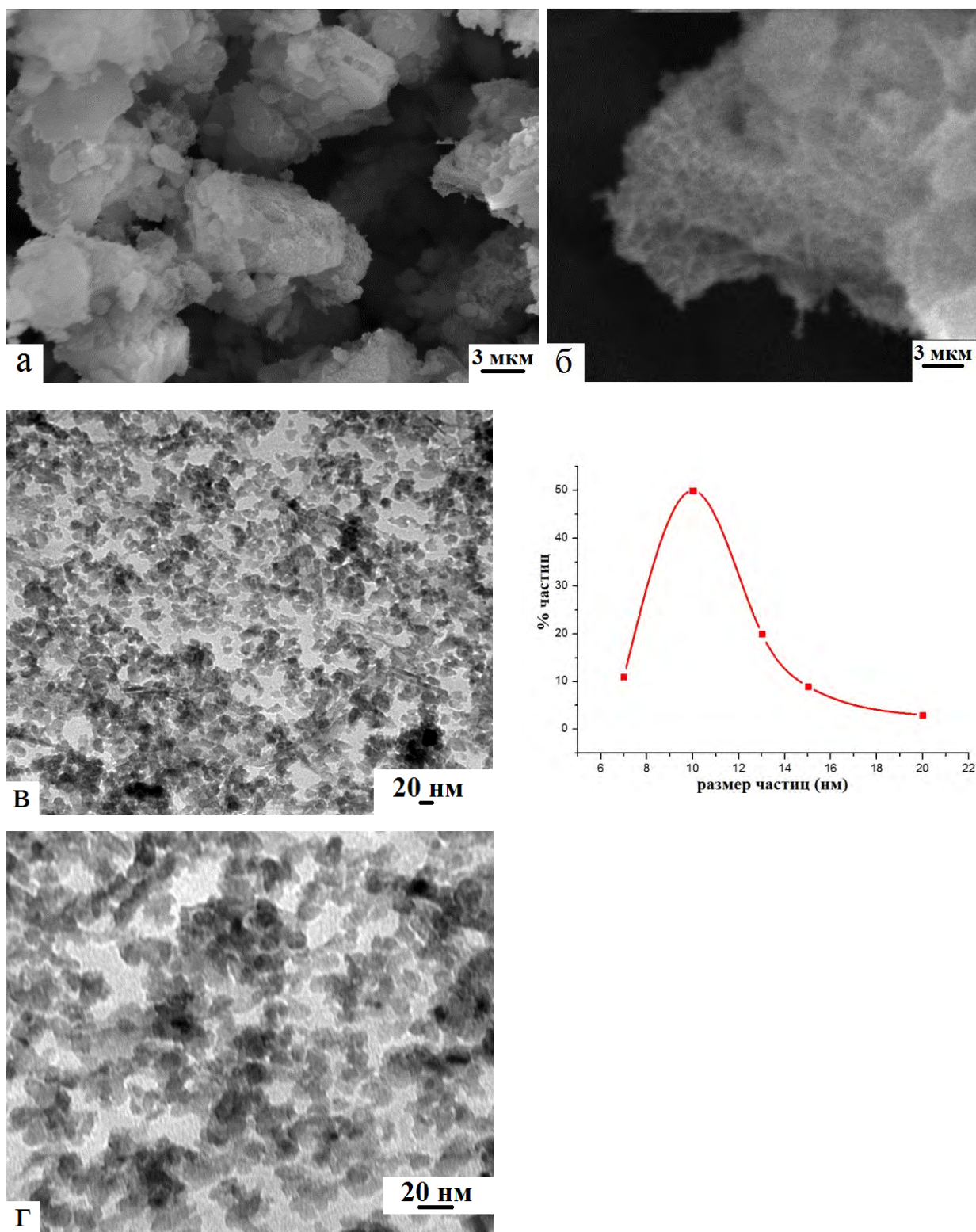
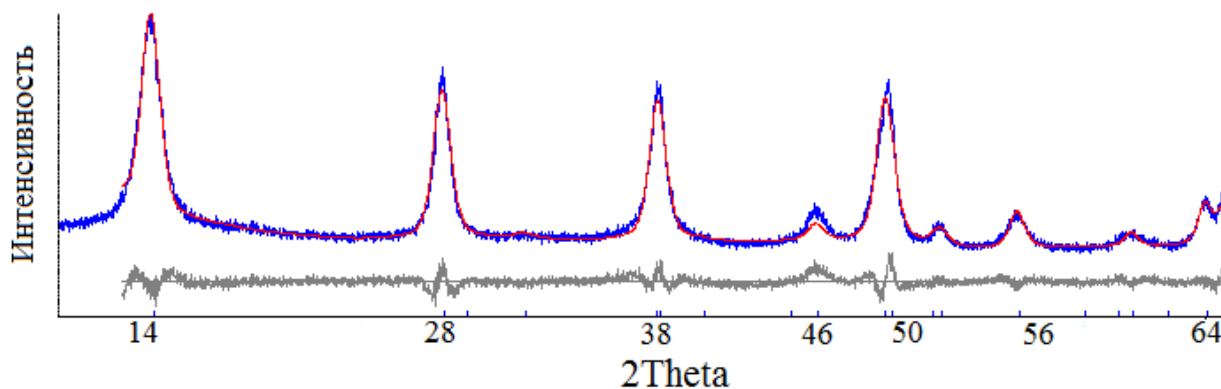


Рисунок 78 – СЭМ (а, б), ПЭМ(в, г) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,8 МПа в течение 12 ч



Фаза: Boehmite	100.000 %
Размер частиц:	
Cry size Lorentzian (nm)	43.7(80)
Параметры кристаллической решетки:	
a (Å)	2.87124(45)
b (Å)	12.2164(29)
c (Å)	3.69942(51)

Рисунок 79 – Дифрактограмма и результат расчета размера частиц и параметров кристаллической решетки по методу Дебая-Шеррера для бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,8 МПа в течение 12 ч

Данные ИК – спектроскопии подтверждают данные РФА анализа. В ИК-спектре образца, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C в течение 1 ч. (рис. 80-2) фиксируются полосы при 3445 см^{-1} и 3180 см^{-1} , которые соответствуют составным колебаниям [11], а так же полосы при 839 см^{-1} и 558 см^{-1} , являющимися валентными ($\delta_{\text{as}}\text{Al-O}$) колебаниями связи алюминий-кислород. При гидротермальной обработке γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C . в течение 4 ч. (рис. 80-3) на дифрактограммах фиксируются первые рефлексы бемита, а на ИК – спектре проявляются широкие полосы при 3297 см^{-1} и 3172 см^{-1} что характерно для межслоевых и внутрислоевых колебаний (ОН)-групп бемита соответственно. ИК –спектр,

характерный для бемита, согласно литературным данным, фиксируется при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C в течение 12 ч. (рис. 80-7).

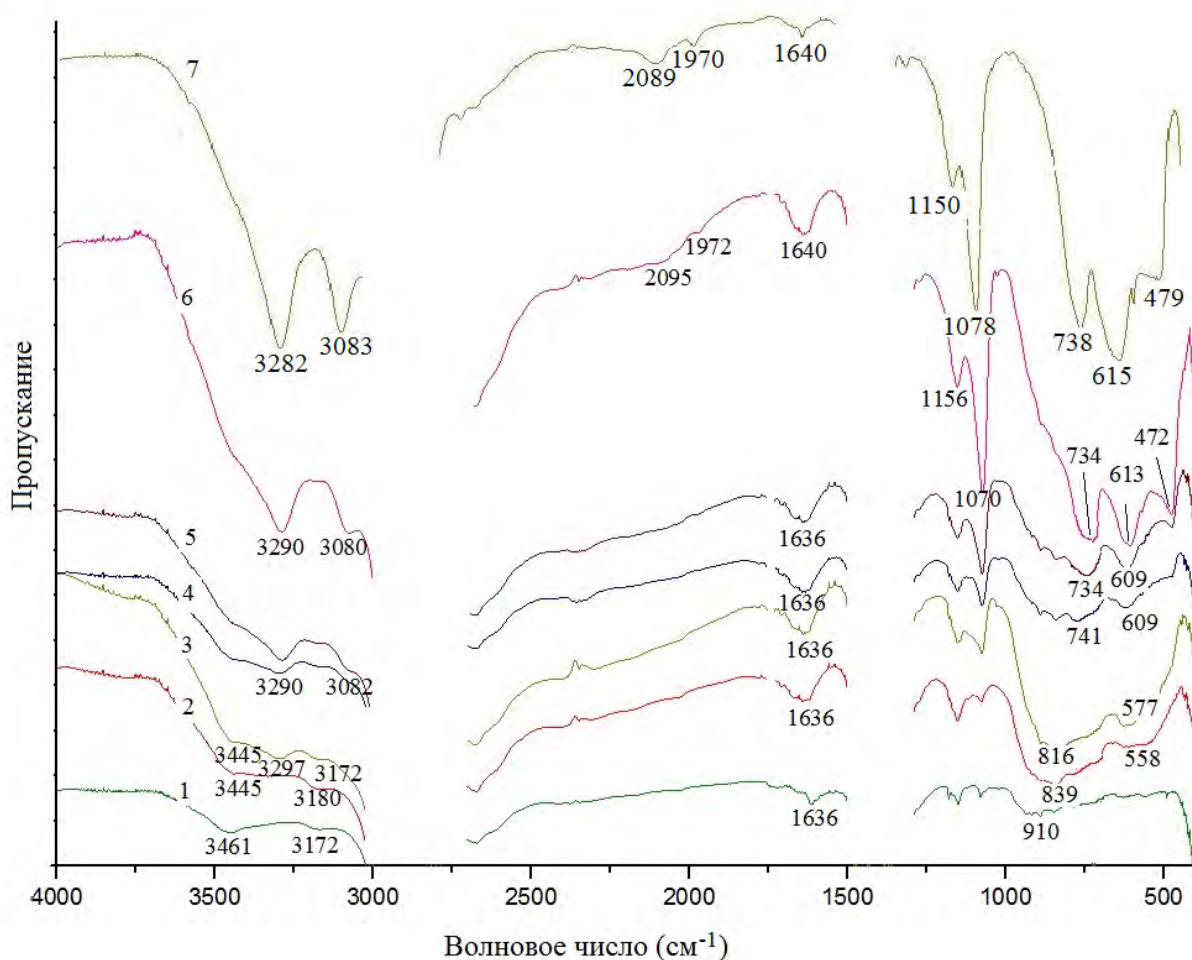


Рисунок 80 – ИК – спектры поглощения исходного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и подвергнутого гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и давлении насыщенного пара воды равного 15,9 атм. в течение 1 ч. (2) /гамма-оксид алюминия/; 4 ч. (3) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 5 ч. (4) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 6 ч. (5) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 8 ч. (6) /гамма-оксид алюминия и бемит/; **12 ч. (7) /бемит/**

Характеристика бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 170°C и $P=0,8$ МПа в течение 12 ч. представлена в табл. 19.

3.2.4. Образование бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C

Гидротермальная обработка наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась в лабораторных автоклавах в тефлоновом вкладыше объемом 18 см^3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара P равного 0,5 МПа в течение 8 ч., 12 ч., 16 ч., 18 ч., 20 ч., 24 ч., 36 ч. и 96 ч.

Переход наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита при 150°C осуществляется полностью за 36 часов, согласно результатам РФА (рис. 81.). Впервые фаза бемита появляется после 8 часов обработки и характеризуется главным дифракционным максимумом с межплоскостным расстоянием $d_{020}=6,13\text{ \AA}$. На дифрактограмме присутствуют также рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При увеличении времени гидротермальной обработки дифрактограмма соответствует бемиту, рефлексы становятся уже, что указывает на упорядоченность структуры бемита. Данные ИК – спектроскопии подтверждают данные РФА анализа (рис. 82.).

СЭМ и ПЭМ– изображения и кривая распределения по размерам частиц наноразмерного порошка бемита полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,5 МПа в течение 36 ч. представлены на рис. 83. Как видно из рисунков, исследуемый порошок бемита, также как и при гидротермальной обработке при 200°C и 170°C , представляет собой крупные агломераты с размером порядка 10-15 мкм, которые состоят из мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм, со средним размером частиц порядка 20 нм (рис. 83.). Среднее значение размера частиц бемита, определенное по формуле Дебая-Шеррера, составило 15 ± 5 нм, что подтверждает данные ПЭМ. Параметры кристаллической решетки бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 36 ч. представлены на рис. 84.

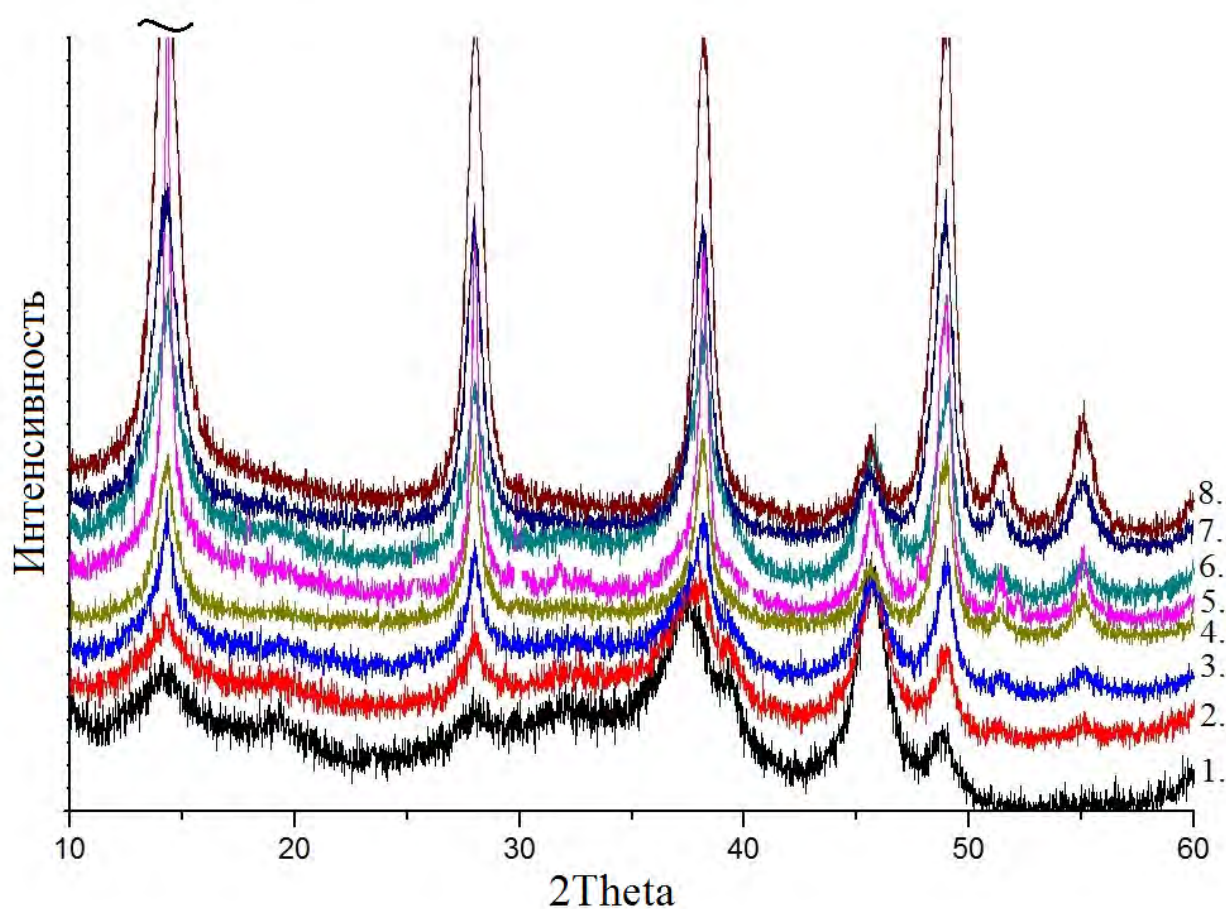


Рисунок 81 – Дифрактограммы образцов, полученных при температуре обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 150°C в 1,5% растворе HCl в течение 8 ч. (1) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 12 ч. (2) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 16 ч. (3) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 20 ч. (4) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 24 ч. (5) /гамма-оксид алюминия и бемит/; **36 ч. (6) /бемит/**; 60 ч. (7) /бемит/; 96 ч (8) /бемит/

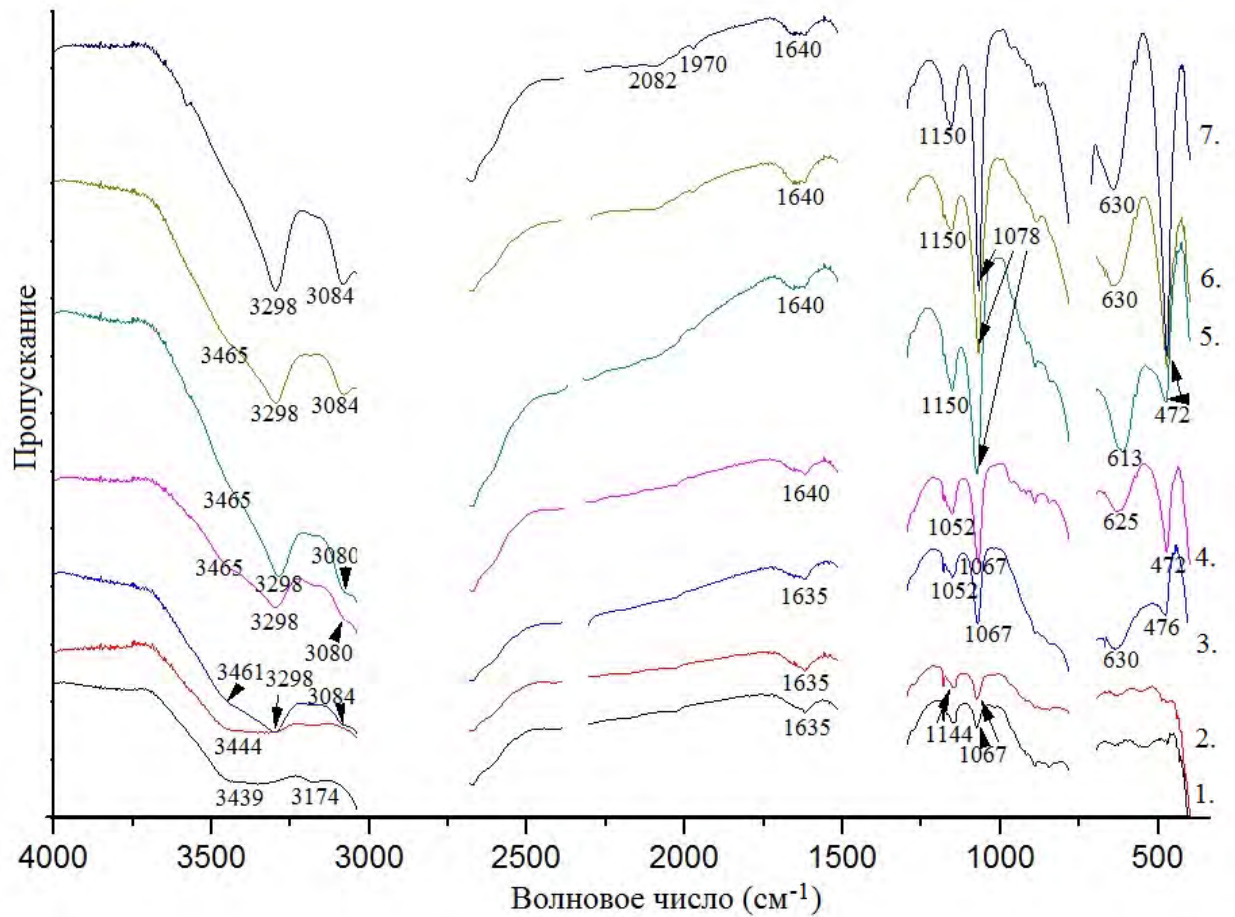


Рисунок 82 – ИК – спектры поглощения образцов, полученных после обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 150°C в 1,5% растворе HCl в течение 8 ч. (1) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 12 ч. (2) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 16 ч. (3) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 20 ч. (4) /гамма-оксид алюминия и бемит/; 24 ч. (5) /гамма-оксид алюминия и бемит/; **36 ч. (6) /бемит/**; 60 ч. (7) /бемит/

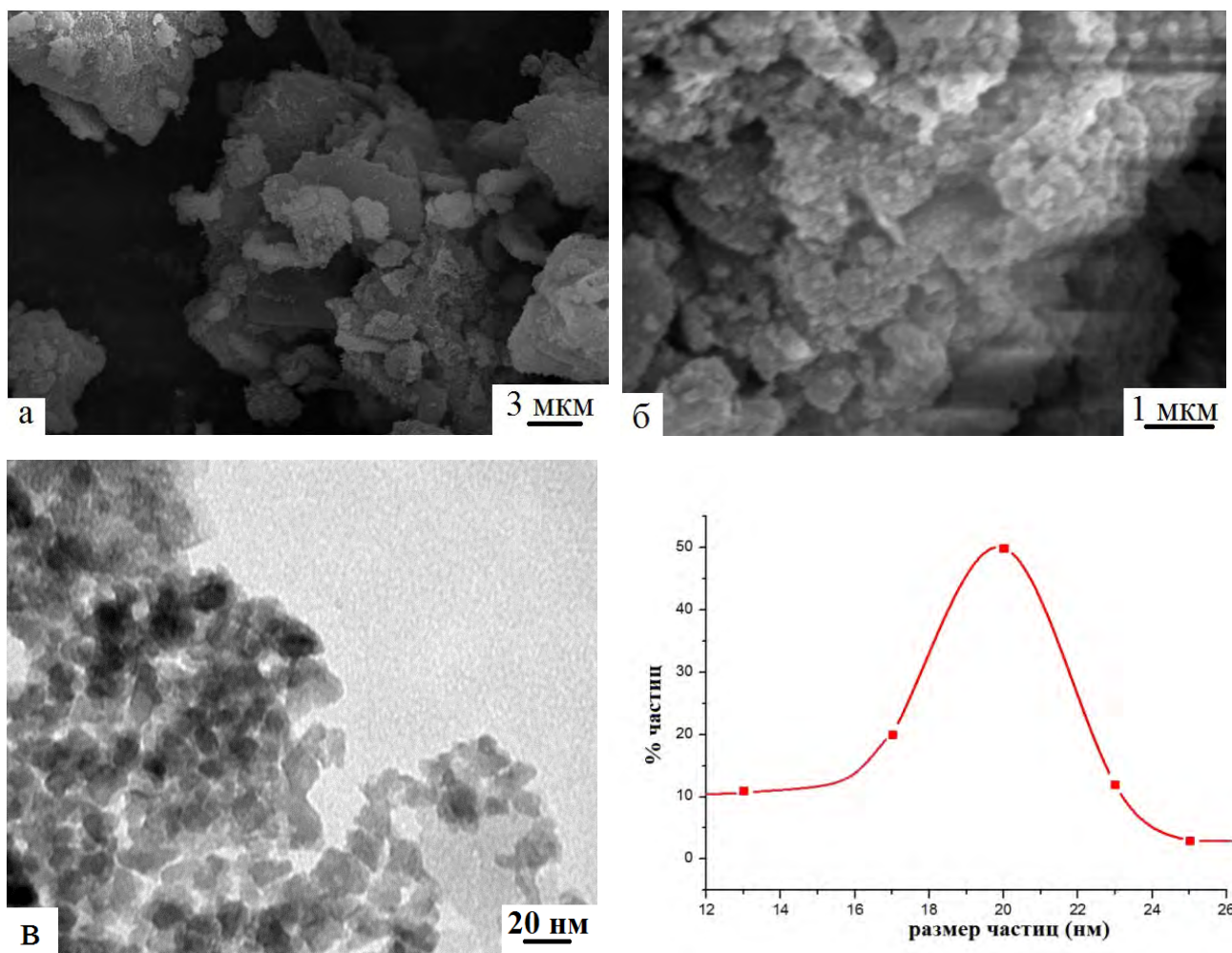
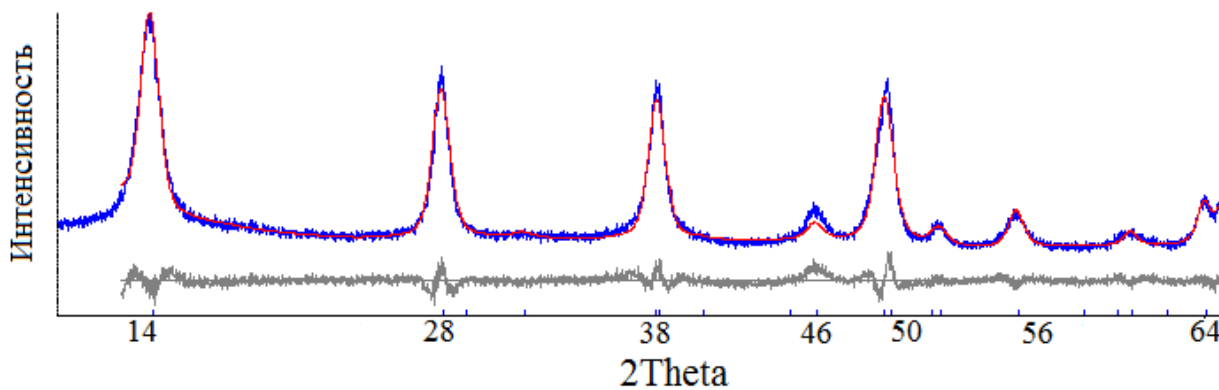


Рисунок 83 – СЭМ (а, б), ПЭМ(в) – изображения и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды равного 0,5 МПа в течение 36 ч



Фаза: Boehmite 100.000 %

Размер частиц:

Cry size Lorentzian (nm) 15.23(57)

Параметры кристаллической решетки:

a (Å) 2.87112(38)

b (Å) 12.2259(23)

c (Å) 3.70039(43)

Рисунок 84 – Дифрактограмма и результат расчета размера частиц и параметров кристаллической решетки по методу Дебая-Шеррера для бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды 0,5 МПа в течение 36 ч

Однако, СЭМ и ПЭМ – изображения, а также значения удельной поверхности при более длительном времени гидротермальной обработки указывают на незавершенность процесса формирования формы частиц бемита. Как видно из рисунка 85, исследуемый порошок бемита, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч. представляет собой агломераты с сохраняющимися размерами 10-15 мкм, которые состоят из частиц бемита игольчатой формы, в длину достигающих порядка 2-3 мкм, а в ширину не более 20 нм. Данные изменения находят отражение и в изменении величины удельной поверхности бемита при разном времени гидротермальной обработки (рис. 86.) Так, при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в течение 36 часов величина удельной поверхности бемита

равна $66,34 \text{ м}^2/\text{г}$, и совпадает с величиной удельной поверхности бемита, полученного при 200°C и 170°C обработки. Однако, дальнейшая обработка наноразмерного порошка бемита в тех же условиях приводит к морфологическим изменениям: формируются длинные игольчатые частицы (рис. 85.). Данное явление, по-видимому, связано с перераспределением кристаллитов внутри структуры бемита при гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl , которое в ряде работ [151, 152] носит название рекристаллизация или твердофазный массоперенос.

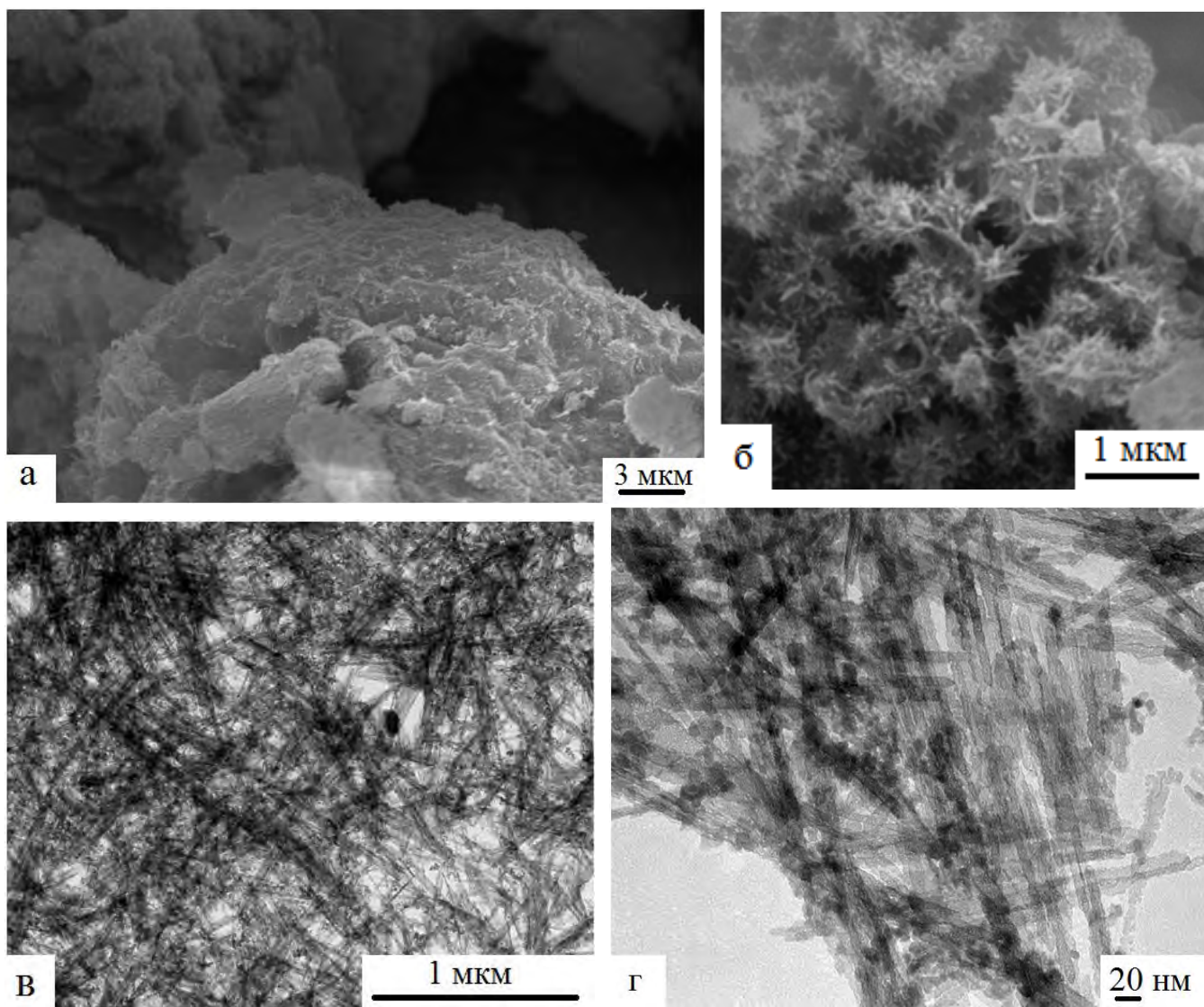


Рисунок 85 – СЭМ (а, б), ПЭМ (в, г) – изображения частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C и давлении насыщенного пара воды 0,5 МПа в течение 96 ч

Твердофазный механизм изменения дисперсности (рекристаллизация) или твердофазный массоперенос как явление, характерное для оксидов и оксигидроксидов металлов, не растворимых в воде и подвергнутых термопаровой обработке описывается в работах [151, 152] и возникает, по мнению авторов, как твердофазная подвижность структуры оксидов или оксигидроксидов металлов в водной среде при повышенных температурах за счет большого числа актов гидроксирования – дегидроксирования с разрывом и восстановлением связей $Me-OH$ на поверхности и в объеме обрабатываемого материала, что приводит к твердофазному массопереносу в системе $\gamma-Al_2O_3/AlOOH$.

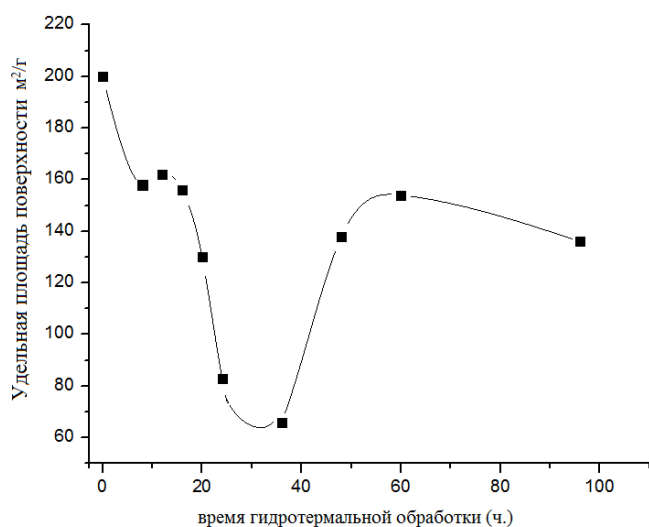


Рисунок 86 – Зависимость удельной поверхности от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma-Al_2O_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при $150^\circ C$ и давлении насыщенного пара воды 0,5 МПа

Синтезированный наноразмерный игольчатый бемит имеет высокую величину удельной поверхности - $138 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 86.), благодаря которой данный материал является перспективным в качестве сорбента для поглощения вирусов и бактерий, сорбента для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий, как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах, в качестве катализаторов и носителей и др.

3.2.5. Характеристика наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре

Гидротермальная обработка наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при температурах 200°C , 170°C и 150°C в течение разного промежутка времени, согласно данным РФА и ИК – спектроскопии, позволяет получить наноразмерный порошок бемита. Переход наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl в наноразмерный порошок бемита при 200°C завершается за 2,5 ч.; при 170°C - за 12 ч.; при 150°C – за 36 ч. (табл. 19). При этом синтезированный наноразмерный порошок бемита обладает сходными характеристиками (табл. 8). Так размер частиц независимо от температуры обработки колеблется в диапазоне 10-40 нм (рис. 87.); теплопроводность при комнатной температуре 0.02 – 0,025 Вт/(м·К); удельная площадь поверхности изменяется в диапазоне от 65,32 м²/г до 67,45 м²/г и удельный объем пор в диапазоне от 0,030 см³/г до 0,033 см³/г (что соотносится с погрешностью измерительного оборудования); размер пор независимо от температуры синтеза бемита равен 1,89 нм.

Таблица 19 – Свойства наноразмерного порошка бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре

Характеристика	Температура обработки, °C		
	200	170	150
Диапазон размера частиц	10-40 нм	10-40 нм	10-40 нм
Теплопроводность	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)
Удельная площадь поверхности	65,32 м ² /г	67,45 м ² /г	66,34 м ² /г
Размер пор	1,89 нм	1,89 нм	1,89 нм
Удельный объем пор	0,031 см ³ /г	0,033 см ³ /г	0,030 см ³ /г
Время полного превращения	2,5 ч.	12 ч.	36 ч.

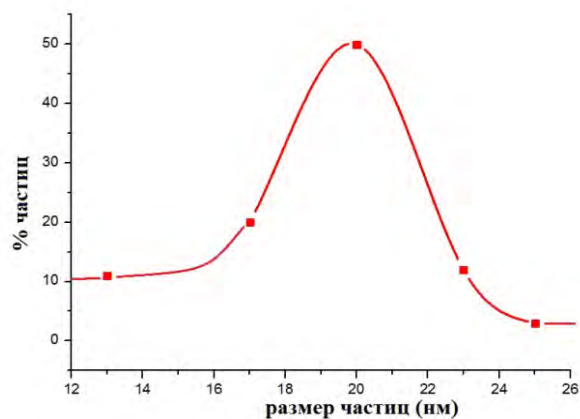
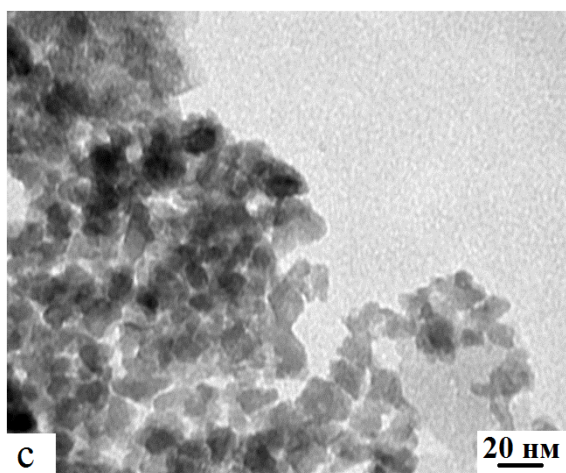
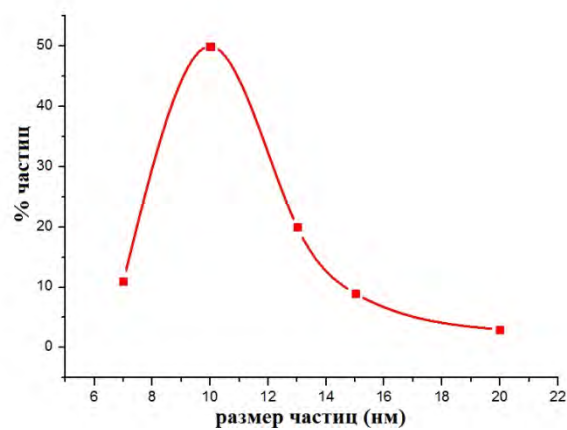
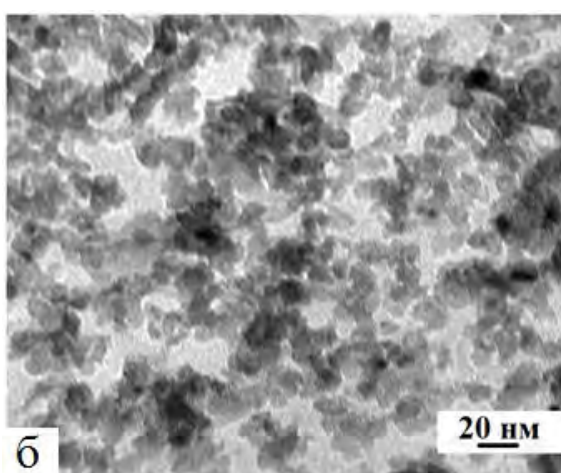
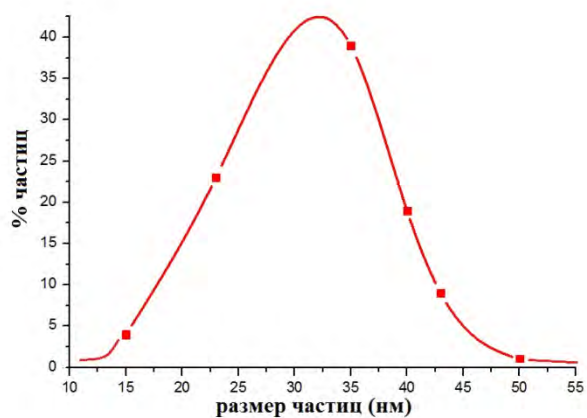
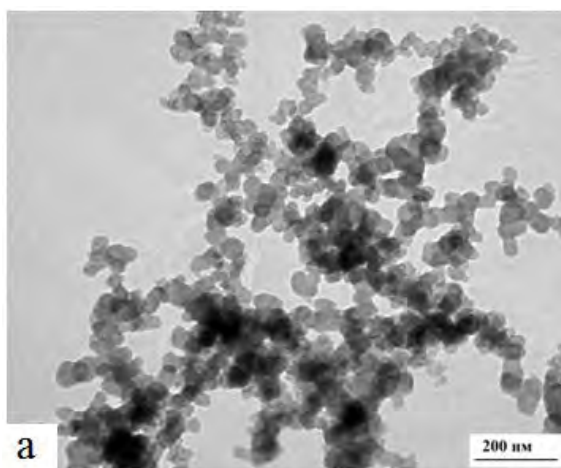


Рисунок 87 – ПЭМ (а, б, в) – изображения и кривые распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C в течение 2,5 ч.; при 170°C в течение 12 ч; при 150°C в течение 36 ч

3.2.6. Выводы к разделу 2:

1. Разработан оригинальный способ получения наноразмерного порошка бемита с размером частиц в диапазоне 10-40 нм, с низким значением коэффициента теплопроводности, высокой площадью удельной поверхности и низкой насыпной плотностью.
2. Исследован процесс перехода наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита при гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C, 170°C и 150°C. Определены оптимальные параметры обработки. Идентифицированы стадии процесса. Показано, что при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переход в бемит осуществляется без изменения формы и размера частиц на начальных этапах обработки.
3. Установлено, что образующийся при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемит независимо от температуры обработки обладает идентичными свойствами в пределах погрешности измерительного оборудования.
4. Обнаружено, что образующийся при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемит обладает отличающимися характеристиками от бемита, полученного из гидраргиллита марки МДГА. Так, на кривых ДТА и ТГ фиксируется эндотермический эффект при 507°C, в то время как для бемита, полученного в тех же условиях из гидраргиллита эффект присутствует при 529°C.
5. Определено время полного перехода наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита при гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C, 170°C и 150°C. Так при 200°C оно составило 2,5 ч.; при 170°C - 12 ч.; при 150°C - 36 ч.
6. Обнаружено явление твердофазного массопереноса при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, которое находит отражение в изменении удельной поверхности от времени гидротермальной обработки.

Раздел 3.

Кинетика образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl

Из литературных данных известно, что величина энергии активации ($E_{\text{акт}}$) при термической обработке оксидов и гидроксидов алюминия микронного размера в зависимости от вводимых затравок колеблется в пределах 400 – 600 кДж/моль, в то время как для процессов, осуществляемых в гидротермальных условиях, величина $E_{\text{акт}}$ снижается до интервала 80 – 200 кДж/моль. Однако, в литературе не описана зависимость величины $E_{\text{акт}}$ превращения в гидротермальных условиях γ -Al₂O₃ \leftrightarrow AlOOH от размера частиц.

В данной работе проведено исследование кинетики процесса образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при трех температурах – 150°C, 170°C и 200°C. Количественный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение). Весовая доля AlOOH (X_a) вычисляется по данным РФА с помощью метода Чанга [153] как отношение интегральных интенсивностей пика бемита (в диапазоне 25-29,5° с пиком при 28°) к сумме интегральных интенсивностей γ -Al₂O₃ (в диапазоне 43-47,5° с максимумом при 45,8°) и AlOOH по формуле:

$$X_a = I_{ia} / (RIR_a * I_{ia}^{\text{rel}}) * [\sum_k (I_{jk} / (RIR_j * I_{jk}^{\text{rel}}))]^{-1},$$

где для: γ -Al₂O₃: $I_{ia}^{\text{rel}} = 1$; $RIR_a = 0,64$ из PDF базы;

AlOOH: $I_{jk}^{\text{rel}} = 0,38$; $RIR_j = 2,49$ из PDF базы.

В табл. 20 представлены значения интегральных интенсивностей и весовая доля AlOOH при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс.% растворе HCl в течение разного промежутка времени при температурах 150°C, 170°C и 200°C.

Таблица 20 – Значения интегральных интенсивностей и весовой доли AlOOH при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс.% растворе HCl в течение разного времени при температурах 150°C , 170°C и 200°C

Время, ч.	I_g , (2q=45,875)	I_b (2q=28,21)	X_a
при 200°C			
0,5	516,6	87,4	0,10268
1	574	186	0,17978
1,5	311,3	298,4	0,39334
2	337,9	418,4	0,45579
3	164,2	443,5	0,64626
5	102,4	703,4	0,82289
6	0	1149,7	1
при 170°C			
2	2434,9	5,4	0,0015
2,5	601,2	51,7	0,05497
3	815,6	86,5	0,06693
4	643	236,5	0,19922
12	762,8	696,5	0,3818
24	0	1024,5	1
при 150°C			
4	315,5	17,6	0,03636
8	645,5	84	0,0809
12	413,3	118,9	0,16289
16	271,1	188,1	0,31941
20	335,9	350,6	0,41383
24	212,2	391,6	0,55521
48	127,4	304	0,61744
60	126,5	592,5	0,76008
96	0	1039,5	1

Все зависимости на участке роста степени превращения бемита удовлетворительно аппроксимируются кинетическим уравнением Авраами-Ерофеева [1], которое в наиболее общей форме имеет вид:

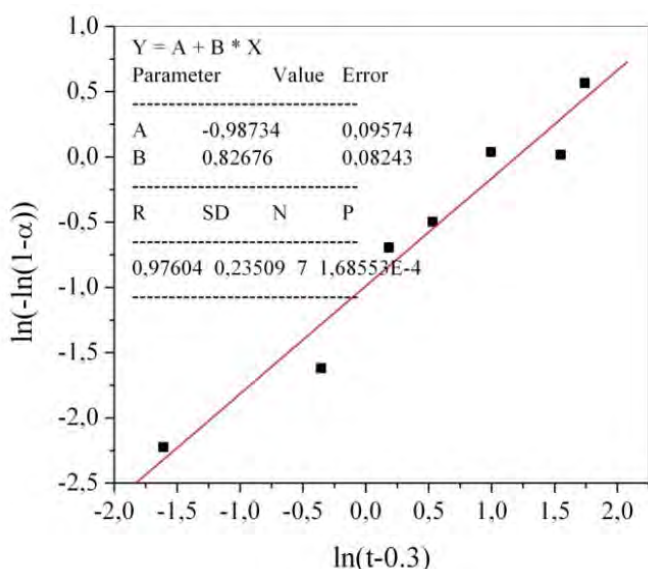
$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

где n – параметр, величина которого определяется механизмом протекания реакции; K – эффективная константа скорости превращения. k – Кинетический параметр, связанный с константой скорости (K) уравнением Саковича.

После двукратного логарифмирования уравнение (1) принимает вид:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + n \ln K \quad (2)$$

и графическое изображение экспериментальных зависимостей α от t , представленных в координатах $\{\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t\}$ (рис. 88), является набором прямых линий с угловым коэффициентом, равным n . Из линейности кинетических кривых в логарифмических координатах (рис. 88) следует, что рассматриваемый процесс превращения удовлетворительно описывается данным кинетическим уравнением. Ниже приведены численные значения кинетических параметров образования наноразмерного порошка бемита при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс.% растворе HCl в течение разного промежутка времени при различных температурах (рис. 88).

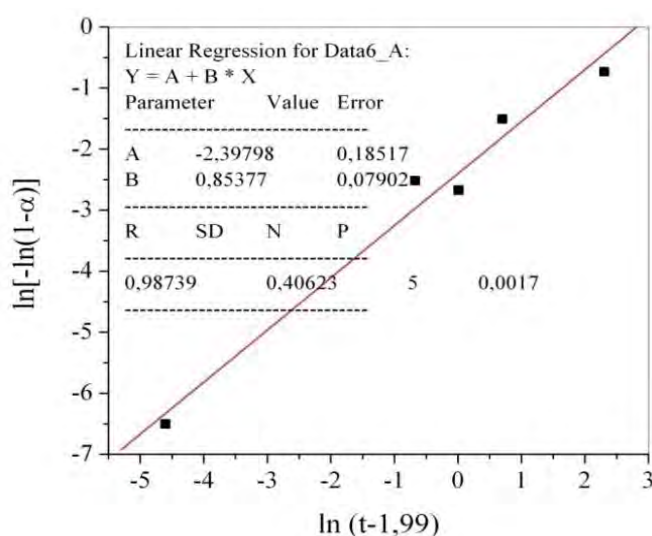


при 200°C:

$$\ln k = -0,987 \quad n = 0,827$$

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k$$

$$\ln K = -0,18995 - 1,21 \times 0,987 = -1,38422$$

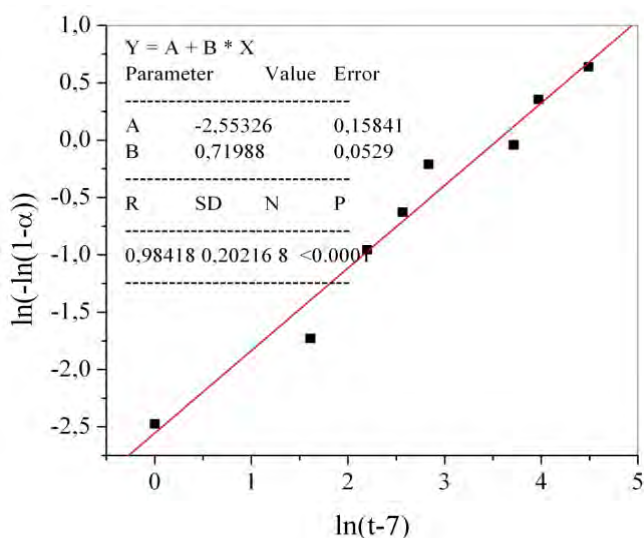


при 170°C:

$$\ln k = -2,398 \quad n = 0,85$$

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k$$

$$\ln K = -0,1625 - 1,18 \times 2,398 = -2,99214$$



при 150°C:

$$\ln k = -2,553; \quad n = 0,72$$

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k$$

$$\ln K = -0,3285 - 1,39 \times 2,553 = -3,87717$$

Рисунок 88 – Кинетические кривые и кинетические параметры образования наноразмерного порошка бемита при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс.% растворе HCl при различных температурах

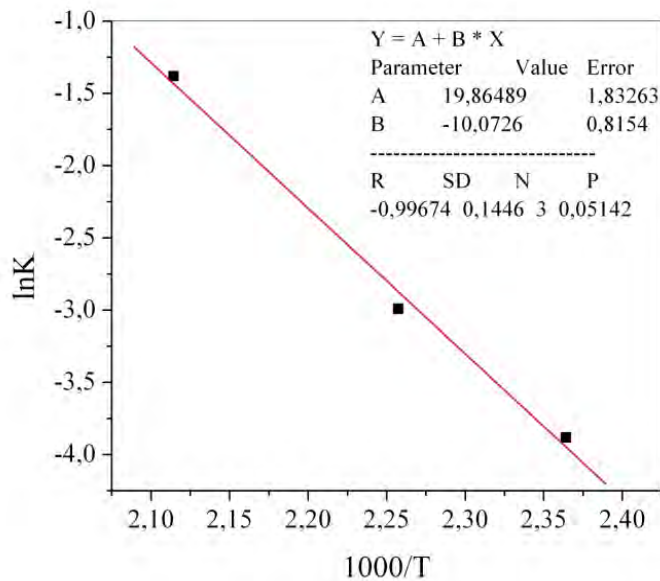


Рисунок 89 – Зависимость логарифма константы скорости реакции образования наноразмерного порошка бемита при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс.% растворе HCl от обратной температуры в интервале 150-200°C.

Температурная зависимость константы скорости реакции, представленная на рис. 89 в координатах $\{\ln K; 1/T\}$, удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp[-E / RT] \quad (3)$$

$$\text{tg } b = B = -10,0726 = E_{\text{акт}}/R.$$

$$E_{\text{акт}} = 10,1 \times 8,31 = 84 \text{ кДж/моль.}$$

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры в интервале 150-200°C позволяет оценить энергию активации $E_{\text{акт}}$ структурного превращения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита, значение которой для данной реакции составило 84 кДж/моль.

3.3.1. Выводы к разделу 3:

Значение энергии активации $E_{\text{акт}}$ структурного превращения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке составило 84 кДж/моль, что соотносится с литературными данными $E_{\text{акт}}$ структурного превращения микронных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$. Следовательно, размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не влияет на изменение энергетического барьера превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$.

Раздел 4

**Зависимость температуры и ΔH превращения $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
при исследовании методом ДСК бемита, полученного при
гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс.
% растворе HCl в течение разного времени**

Термогравиметрия – один из наиболее простых, широко применяемых и в то же время весьма информативных методов исследования термодинамики дегидратации оксидов и гидроксидов алюминия. В работе рассматриваются зависимости изменения значения теплоты испарения воды, температуры и ΔH превращения бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс.% растворе HCl при 150°C , от времени обработки.

При нагревании наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного по оригинальному, защищенному патентом методу RU 2625388 (глава 3., раздел 1.) на кривых ДТА и ТГ (рис. 90.) отсутствуют тепловые эффекты. Потеря массы при прогреве до 1000°C составила 5,47 масс. %, что возможно связано с удалением летучих примесей и остатков органических соединений из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

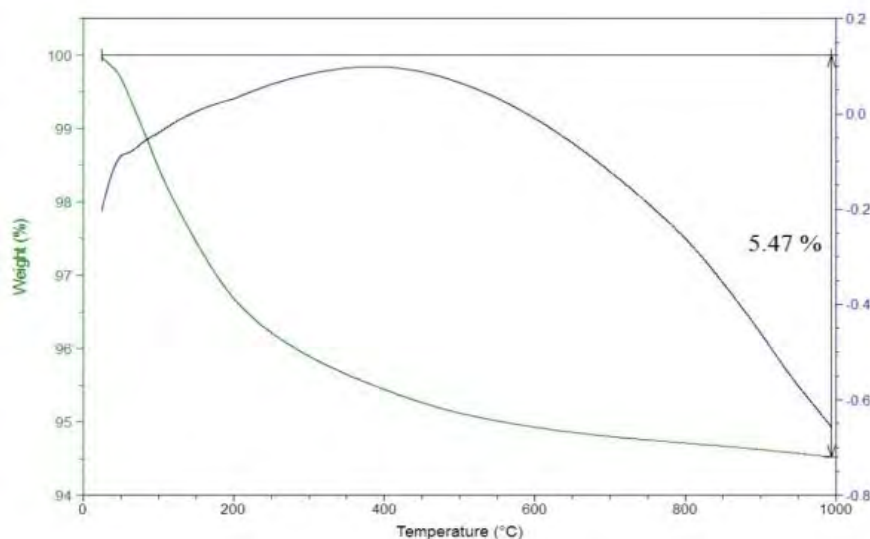


Рисунок 90 – Кривая ДТА и ТГ наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного по оригинальному, защищенному патентом методу RU 2625388

При нагревании смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной, согласно данным РФА, при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 8 ч, на кривых ДТА и ТГ отмечаются два эндотермических эффекта (рис. 91.): при 101°C , соответствующий удалению поверхностносвязанной воды с тепловым эффектом $\Delta H=8$ кДж/моль H_2O и при 450°C , соответствующий дегидратации бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ΔH превращения = 6,2 кДж/моль AlOOH . Оба тепловых эффекта значительно меньше табличных значений (ΔH испарения воды при 100°C = 9,702 ккал/моль H_2O = 40,620 кДж/моль H_2O [1]; ΔH превращения AlOOH в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 26,1 кДж/моль AlOOH [2]).

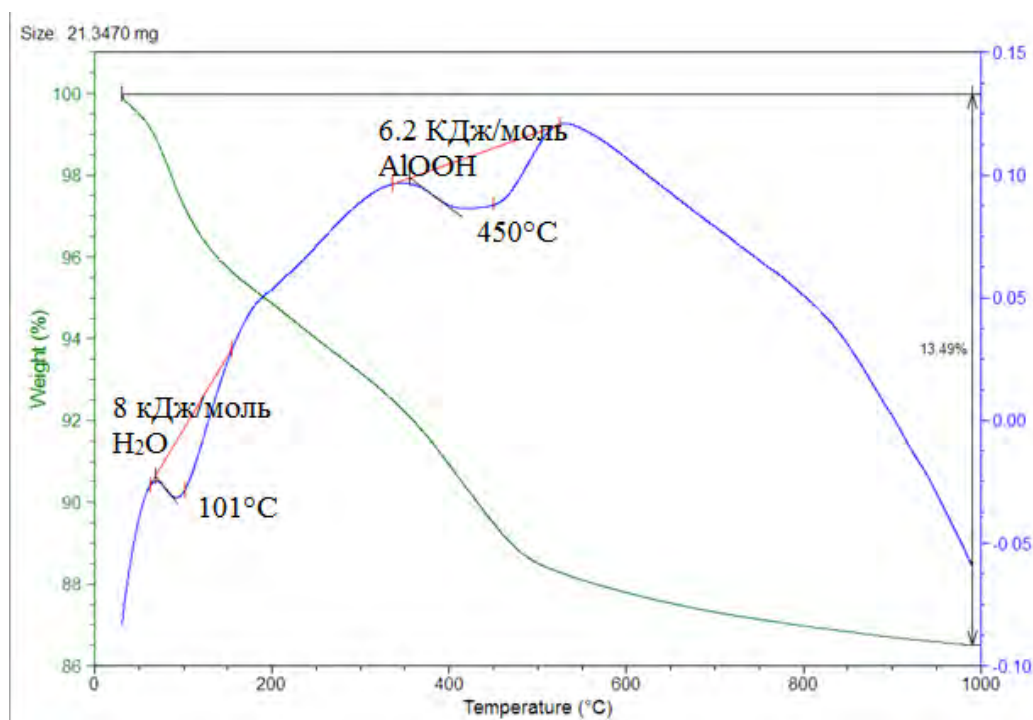


Рисунок 91 – Кривые ДТА и ТГ смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 8 ч

При нагревании смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной при гидротермальной обработке наноразмерного

порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 12 ч, на кривых ДТА и ТГ также отмечаются два эндотермических эффекта (рис. 92.): при 94°C , соответствующий удалению поверхностно связанной воды с тепловым эффектом $\Delta H=16$ кДж/моль H_2O и при 468°C , соответствующий дегидратации бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ΔH превращения =9,4 кДж/моль AlOOH .

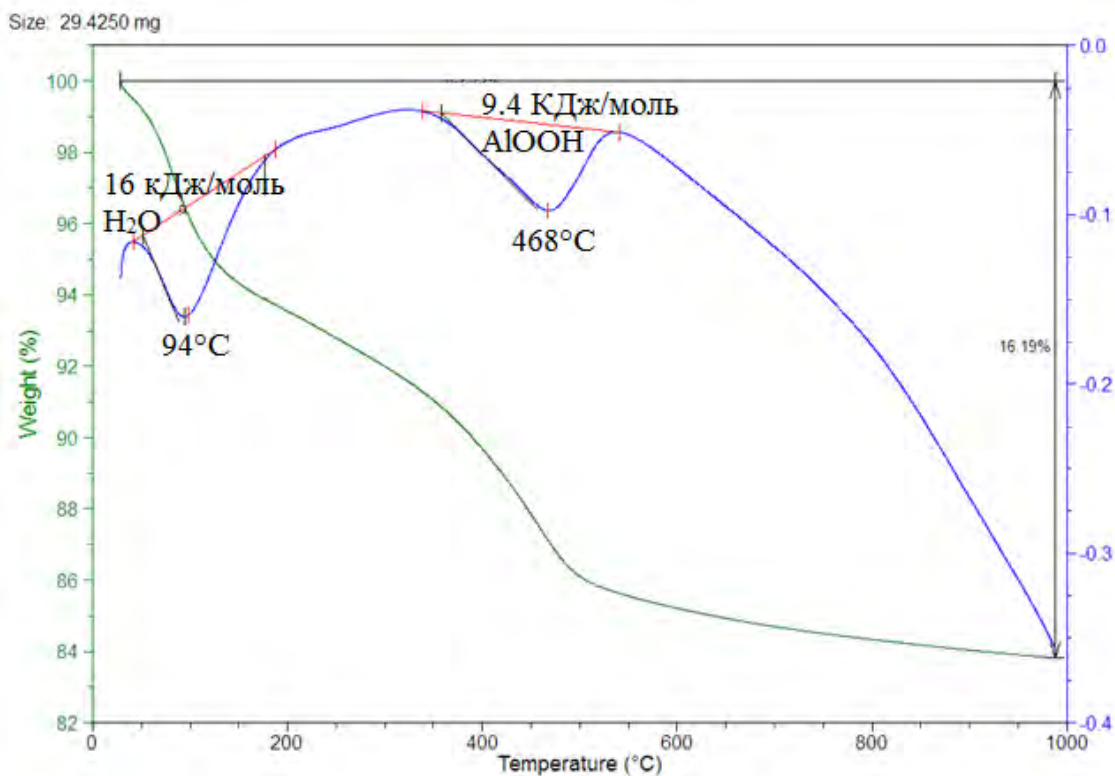


Рисунок 92 – Кривые ДТА и ТГ смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 12 ч

При нагревании смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной (согласно данным РФА) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 16 ч, на кривых ДТА и ТГ также отмечаются два эндотермических эффекта (рис. 93.): при 109°C , соответствующий удалению поверхностно связанной воды с тепловым эффектом $\Delta H=22$ кДж/моль H_2O и

при 475°C, соответствующий дегидратации бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ΔH превращения = 10,6 кДж/моль AlOOH .

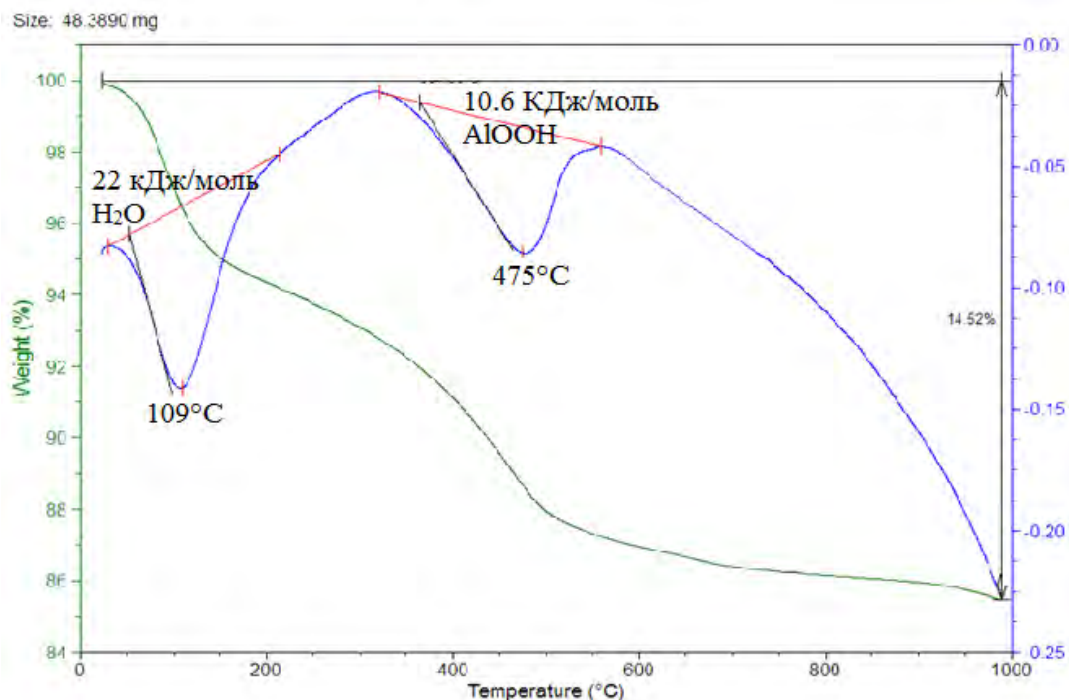


Рисунок 93 – Кривые ДТА и ТГ смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученной при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 16 ч

При нагревании наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного, согласно данным РФА, при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч, на кривых ДТА и ТГ отмечается один эндотермический эффект (рис. 94.): при 517°C, соответствующий дегидратации бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ΔH превращения = 19,4 кДж/моль AlOOH . Первый эффект, соответствующий удалению поверхностно связанной воды, практически отсутствует.

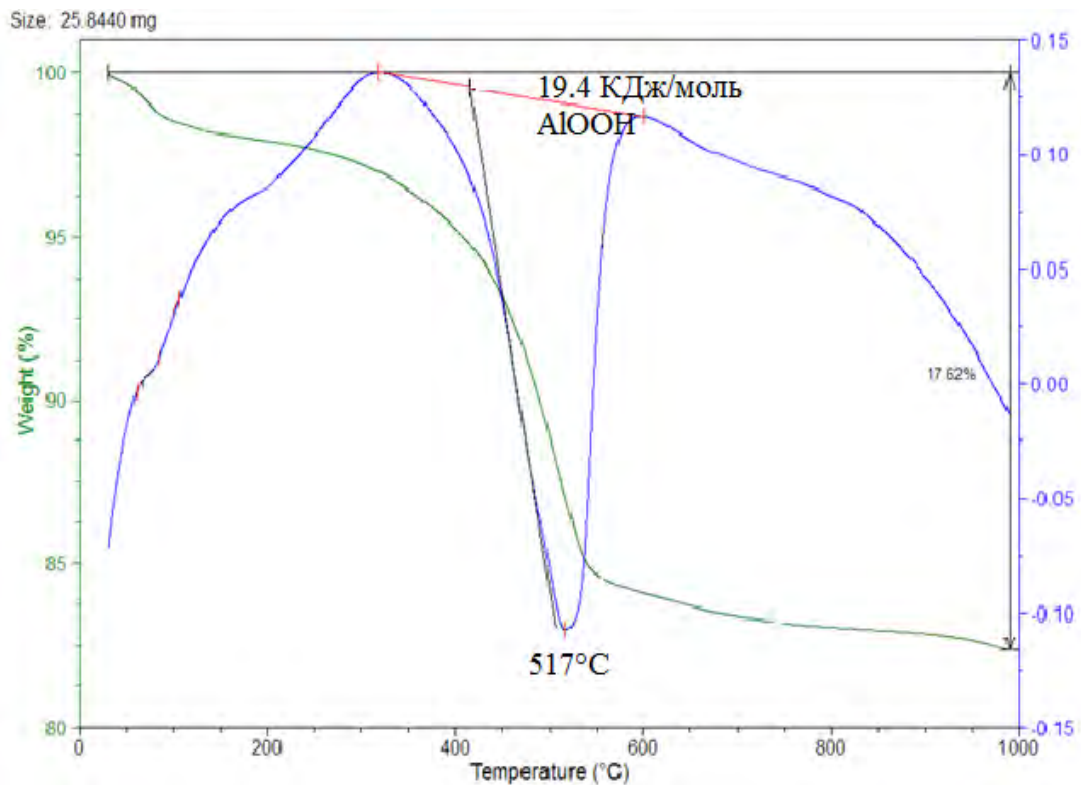


Рисунок 94 – Кривые ДТА и ТГ наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч

Таким образом, на всех кривых ДТА и ТГ для смеси фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /образующийся AlOOH) присутствует два эндотермических эффекта характерные для удаления поверхностносвязанной воды и для дегидратации бемита (AlOOH).

Величины теплового эффекта испарения воды из двухфазной системы наноразмерных порошков ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /образующийся AlOOH) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (40,62 кДж/моль H_2O) и равны: 8 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=16$ ч.), что, по-видимому, определяется локализацией воды в структуре обрабатываемого материала и указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения в

процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Стоит отметить, что по окончании процесса превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH при нагревании на кривых ДТА и ТГ не фиксируются эндотермические эффекты испарения воды, что косвенно указывают на завершенность процесса трансформации структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в структуру AlOOH . Полученные результаты коррелируют с результатами, характерными для микронных частиц оксидов и гидроксидов алюминия, представленными ранее [81].

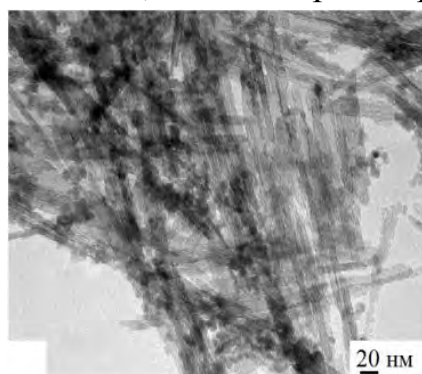
В табл. 21 приведены значения теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на различных этапах гидротермальной обработки, которые изменяются, но остаются значительно ниже табличных значений [81] (26,1 кДж/моль AlOOH).

Таблица 21 – Величины теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени гидротермальной обработки

Время гидротермальной обработки наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C	Превращение $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (погрешность измерения $\pm 10\%$)			
	t, °C интервал пика	t, °C максимума пика	Потеря веса, %	ΔH кДж/моль AlOOH
4 ч.	362-501	415	3,1	3,8
8 ч.	359-523	450	4,3	6,2
12 ч.	347-543	468	5,7	9,4
16 ч.	331-552	475	5,9	10,6
24 ч.	350-546	472	9,2	11,7
48 ч.	332-581	508	9,4	14,5
96 ч.	321-602	517	12,9	19,4

Как видно из представленной таблицы с увеличением времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) увеличивается, а удельная поверхность уменьшается от $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (для наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до $137 \text{ м}^2/\text{г}$ (для наноразмерного порошка бемита (AlOOH)) (рис. 86). При этом провал около 32 ч на кривой изменения значения удельной поверхности от времени гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C соответствует временному промежутку, перестройки структуры образовавшегося бемита с формированием нановолокон, которые согласно ПЭМ имеют длину до 3 мкм и ширину около 20 нм (рис. 85). Низкие значения тепловых эффектов дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) на начальных этапах гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о несовершенстве структуры бемита. С ростом времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита увеличивается, что связано с формированием более совершенной структуры бемита.

На рис. 95 представлены характеристики термических свойств и ПЭМ – изображение наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч.



Превращение $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (погрешность измерения $\pm 10\%$)			
$T, ^\circ\text{C}$ интервал пика	$T, ^\circ\text{C}$ максимума пика	Потеря веса, %	ΔH кДж/моль AlOOH
321-602	517	12,9	19,4

Рисунок 95 – Характеристики термических свойств и ПЭМ – изображение наноразмерного порошка бемита (AlOOH), полученного при гидротермальной обработке синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 96 ч

3.4.1. Выводы к разделу 4:

1. Величины теплового эффекта испарения воды из двухфазной системы наноразмерных порошков ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /образующийся AlOOH) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (40,62 кДж/моль H_2O) и равны: 8 кДж/моль H_2O ; 16 кДж/моль H_2O и 22 кДж/моль H_2O , что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения в стабилизации структуры бемита, формирующегося на начальных этапах гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Низкая величина теплового эффекта по сравнению с табличным значением (26,1 кДж/моль AlOOH) при дегидратации наноразмерного порошка бемита (AlOOH) с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для различных времён гидротермальной обработки указывает на несовершенство структуры бемита. С ростом времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита увеличивается до 19,4 кДж/моль AlOOH благодаря формированию более совершенной структуры бемита.

Раздел 5.**Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке оксидов, тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH)**

Бемит (AlOOH) имеет обширное применение в современной технике и производстве: в качестве наполнителя; в производстве катализаторов, антипиренов; благодаря высокой адсорбционной емкости в качестве сорбента для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий и др. [35, 123]. Однако в настоящее время единственным широко используемым в промышленности способом получения бемита является гидротермальная обработка различных прекурсоров. При этом в ходе гидротермальной обработки может быть получен как наноразмерный порошок бемита, так и частицы бемита микронного размера.

Исследованию механизма, описывающего фазовые превращения при гидротермальной обработке оксидов и гидроксида алюминия (бемита) посвящено большое число работ. Автор работы [154] выдвигает теорию перерастворения при гидротермальной обработке прекурсора, однако данная теория не позволяет описать процесс гидротермальной обработки оксидов и гидроксида алюминия (гидраргиллита) в воде, растворимость которых в воде ничтожно мала. В работе [9] рассмотрен механизм образования бемита при гидротермальной обработке гидраргиллита. Высказано предположение, что данный механизм является твердофазным, идентифицированы этапы процесса, но не предлагается единой модели, описывающей весь процесс и отсутствует обоснование зависимости размера синтезированных частиц бемита от исходного прекурсора и условий обработки.

На основании литературных данных [9, 11] и исследований проводимых по разработке метода получения наноразмерного порошка бемита при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl был предложен механизм, позволяющий описать фазовые

превращения при гидротермальной обработке оксидов и гидроксидов алюминия.

Согласно разработанному механизму процесс трансформации системы исходный прекурсор – гидротермальный раствор при гидротермальной обработке в различных средах можно подразделить на 4 этапа:

1. Роль воды во взаимодействии гидротермального раствора с поверхностью частицы прекурсора.

Микронные частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидраргиллита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), так же как и наноразмерные частицы, являются поликристаллическими [11] и состоят из мелких кристаллитов с размером 1-5 нм (рис. 96, 97.).

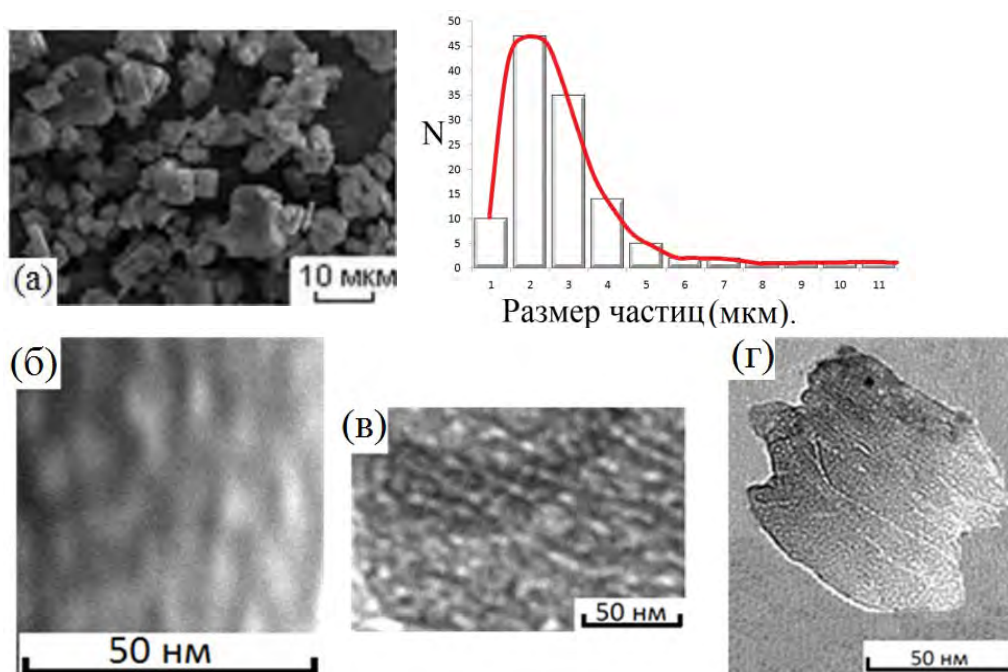


Рисунок 96 – СЭМ – изображения (а) и кривая распределения по размерам частиц гидраргиллита без диспергирования и ПЭМ – изображения (б, в, г) частиц гидраргиллита после механического диспергирования [11]

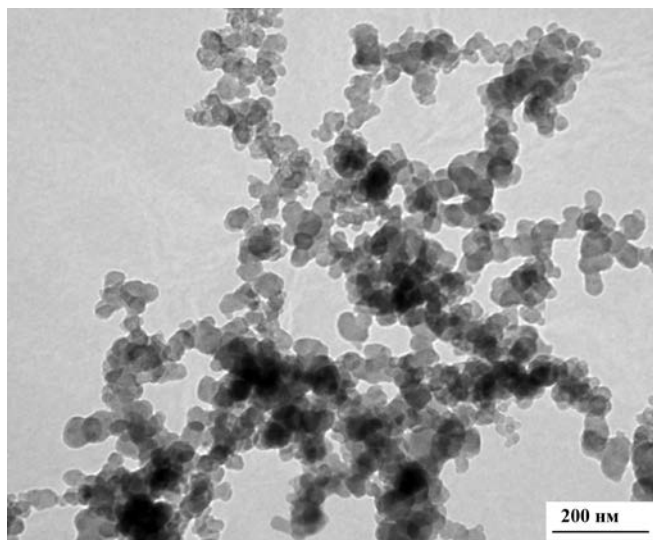


Рисунок 97 – ПЭМ – изображение наноразмерных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

При выполнении условия Гиббса-Смита, когда поверхностная энергия границы зерна больше поверхностного натяжения на границе твердое/жидкость, проникновение жидкой фазы гидротермального раствора между кристаллитами с образованием тонкой жидкой пленки термодинамически выгодно. Согласно работе [155] максимальное значение поверхностного натяжения на границе твердое/жидкость при 20°C составляет $218,58 \text{ мДж/м}^2$, а поверхностная энергия границы зерна для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 747 мДж/м^2 , следовательно при гидротермальной обработке исходного прекурсора не зависимо от размера частицы возникает капиллярный эффект и гидротермальный раствор проникает внутрь поликристалла и образует тонкую жидкую пленку между кристаллитами. С уменьшением толщины жидкой пленки до предельного размера, решающую роль приобретает расклинивающее давление, которое приводит к распаду частиц прекурсора на более мелкие составные кристаллиты.

Связь между кристаллитами в частицах прекурсора микронного размера более сильная, чем между кристаллитами в наноразмерных частицах, за счет большего процента связей Al-O-Al. В наноразмерных частицах преобладает водородная связь, что приводит к более высокой реакционной способности наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, по данным РФА, наноразмерный

порошок бемита был получен при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при температуре 80°C в течение 3 суток. Гидротермальная обработка микронного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях не позволяет получить бемит.

2. Диффузия воды в объем частицы прекурсора, взаимодействие воды с алюмоокислородным скелетом частиц и образование воды с низким значением теплоты испарения.

Образование тонкой жидкой пленки в объеме частицы прекурсора происходит благодаря диффузии жидкой воды, что приводит к образованию в объеме частицы поверхностносвязанной (неассоциированной) воды с теплотой испарения значительно ниже теплоты испарения жидкой воды (Раздел 4).

В работе [11, 81] представлены результаты исследования процесса превращения при гидротермальной обработке микронного (около 3 мкм) гидраргиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в бемит методом ДСК. Значения тепловых эффектов испарения воды из микронных частиц двухфазной системы (исходный прекурсор/образующийся бемит) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (40,62 кДж/моль H_2O) и равны: 27,5 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=1$ ч.); 6,5 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C , $P=1,6$ МПа, $\tau=5$ ч).

Значения тепловых эффектов испарения воды из двухфазной системы наноразмерных порошков ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /образующийся AlOOH) также значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды и равны: 8 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C , $\tau=16$ ч.)

Низкие значения тепловых эффектов испарения воды характерны как для микронных, так и для наноразмерных прекурсоров, что, по – видимому,

определяется локализацией воды в структуре обрабатываемого материала и указывает на взаимодействие воды с алюмоокислородным скелетом частиц, а также на важную роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки исходных прекурсоров.

Значения 6,5 кДж/моль H_2O ; 8 кДж/моль H_2O ; 16 кДж/моль H_2O ; 22 кДж/моль H_2O и 27,5 кДж/моль H_2O позволяют на основе данных работы [156], высказать предположение, что вода в структуре обрабатываемого материала присутствует в виде неассоциированных молекул.

3. Перемещение кристаллитов в объеме исходной частицы прекурсора и принятие ими термодинамически более устойчивой формы будущей частицы бемита.

Согласно приведенным в литературе данным [11], на начальных этапах гидротермальной обработки частиц прекурсора микронного размера при 200°C в воде, в 1,5 масс % растворе HCl и в 1,5 масс % растворе NaOH , по данным СЭМ, в объеме частиц отчетливо фиксируется образование изометрического, пластинчатого или игольчатого габитуса, характерного для будущей частицы бемита, но результаты РФА не фиксируют наличия фазы бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки формируются частицы бемита микронного размера, обладающие разным габитусом: в воде - изометрический габитус, в 1,5 масс % растворе HCl – игольчатый, в 1,5 масс % растворе NaOH – пластинчатый (рис. 98.).

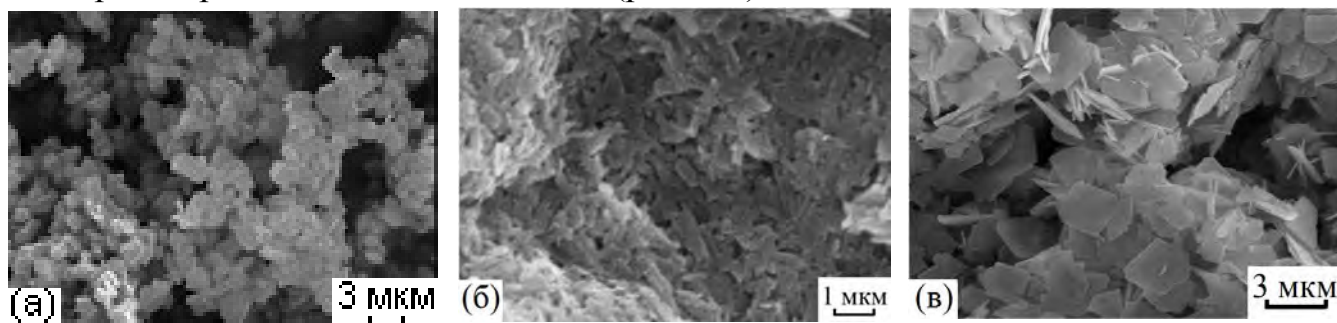


Рисунок 98 – СЭМ изображения бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита при 200°C в воде (а), в 1,5 масс % растворе HCl (б) и в 1,5 масс % растворе NaOH (в)

При гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2) при 150°C в течение 24 ч в воде и в 1,5 масс. % растворе NaOH, согласно данным РФА и СЭМ, формируются наноразмерные частицы бемита без изменения размера и габитуса исходной частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 96 ч. формируются наноразмерные волокна с шириной волокна 20 нм и длиной 3 мкм (рис.99).

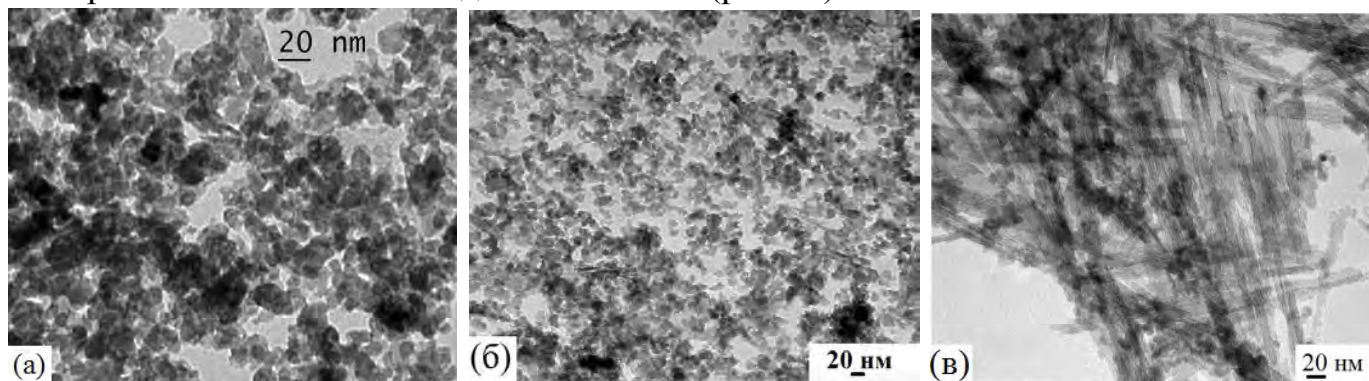


Рисунок 99 – ПЭМ изображения бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 150°C в воде (а), в 1,5 масс % растворе NaOH (б) и в 1,5 масс % растворе HCl (в)

Таким образом, согласно представленным микрофотографиям форма частицы бемита определяется значением pH гидротермального раствора.

4. Формирование структуры бемита.

Согласно приведенным в литературе данным по термогравиметрическому исследованию процесса превращения при гидротермальной обработке микронного гидраргиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в бемит [81], на различных этапах гидротермальной обработки величины теплового эффекта дегидратации бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются различными и значительно ниже теоретически рассчитанного значения (26,1 кДж/моль AlOOH). Величины теплового эффекта дегидратации на разных этапах гидротермальной обработки микронного бемита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют 10,2 кДж/моль AlOOH (гидраргиллит МДГА, обработанный при 200°C в воде в течение 1 ч., $P=1,6$ МПа); 13,5 кДж/моль AlOOH ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5

масс. % растворе HCl при 200°C, $P=1,6$ МПа, $\tau=5$ ч.); 21,4 кДж/моль AlOOH (γ -Al₂O₃, обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C, $P=1,6$ МПа, $\tau=1$ ч.).

Термогравиметрические исследования процесса образования наноразмерного порошка бемита (Раздел 4) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C на начальных этапах (4-48 ч.) обработки показали, что при наличии смеси фаз прекурсора и бемита величина теплового эффекта дегидратации наноразмерного бемита с образованием γ -Al₂O₃ также ниже теоретически рассчитанного значения и составляет 3,8 кДж/моль AlOOH (4 ч. обработки); 6,2 кДж/моль AlOOH (8 ч. обработки); 9,4 кДж/моль AlOOH (12 ч. обработки); 10,6 кДж/моль AlOOH (16 ч. обработки); 11,7 кДж/моль AlOOH (24 ч. обработки); 14,5 кДж/моль AlOOH (48 ч. обработки); 19,4 кДж/моль AlOOH (96 ч. обработки).

Величина теплового эффекта дегидратации бемита до завершения процесса гидротермальной обработки независимо от размера частиц коррелируют с высокими значениями удельной поверхности (200 м²/г) и указывает на несовершенство структуры бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита увеличивается, а удельная площадь поверхности падает, что указывает на формирование более совершенной структуры бемита.

Для наноразмерных порошков бемита характерно понижение величины теплового эффекта превращения $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (19,4 кДж/моль AlOOH) в отличие от микронных частиц (26 кДж/моль AlOOH), которое составляет 7 кДж/моль AlOOH, что может объясняется несовершенством структуры и размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).

3.5.1. Выводы к разделу 5:

1. Механизм превращения при гидротермальной обработке оксидов, тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH) является твердофазным и не зависит от размера частиц исходного прекурсора.
2. Объединения наноразмерных кристаллитов в объеме частиц в значительной мере происходит благодаря водородным связям, что позволяет объяснить высокую реакционную способность наноразмерного порошка в процессе превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$.
3. Значение энтальпии испарения воды, определенное методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз прекурсор/ AlOOH , не зависит от размера частиц исходного прекурсора, значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды, что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки прекурсора.
4. Величина теплового эффекта дегидратации бемита до завершения процесса гидротермальной обработки, не зависит от размера частиц, значительно ниже теоретически рассчитанного значения, что указывает на несовершенство структуры бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки величина теплового эффекта дегидратации бемита становится постоянной, что указывает на сформированность структуры бемита и составляет около 26 кДж/моль AlOOH для микронных частиц бемита и около 19 кДж/моль AlOOH для наноразмерных частиц бемита.

Раздел 6

Разработка способа получения наноразмерного порошка α - Al_2O_3

Наноразмерный порошок α - Al_2O_3 применяется для создания высокоплотной керамики, в частности нанокерамики, с низкой температурой спекания, прозрачной керамики, для создания матрицы органических или металлоорганических слоев, при создании подложек микросхем, конструктивных элементов радиоламп, наполнителей в огнеупорных материалах, футеровки литейных форм, в производстве нанокристаллических суперфильтров и в других областях современной техники. Для удаления тяжелых металлов из сточных вод используется смесь наноразмерных порошков бемита (AlOOH) и α - Al_2O_3 с размером кристаллов 20 – 40 нм [137].

Нанокерамические материалы могут быть созданы из специально синтезированного наноразмерного порошка α - Al_2O_3 , кристаллы которого будут обладать заданными формой и размерами.

Сущность предложенного способа получения наноразмерного порошка α - Al_2O_3 заключается в термической обработке на воздухе при температурах до 1150°C в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/9 из наноразмерного порошка бемита, синтезированного при гидротермальной обработке нанопорошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при разной температуре. Согласно литературным данным [35], бемит при нагревании до температуры 1200°C последовательно переходит в различные фазы оксида алюминия (аморфный, гамма-, тета-, дельта -, альфа - фазы) без изменения формы и размера исходной частицы (рис. 100.). При температуре 1000°C образуется слабо упорядоченный α - Al_2O_3 с широкими рефлексами на рентгенограммах, который при 1200°C упорядочивается, и α - Al_2O_3 приобретает более совершенную структуру, причем образующиеся частицы α - Al_2O_3 являются поликристаллическими и между собой практически не спекаются.

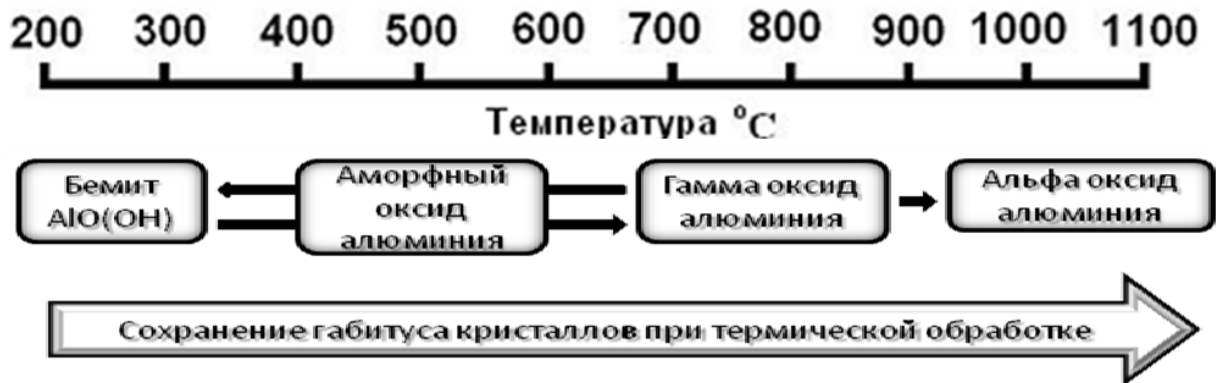


Рисунок 100 – Схема перехода бемита в оксиды алюминия [35]

Согласно рассмотренному ранее процессу образования бемита при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разной температуре была выявлена закономерность образования бемита разной морфологии при обработке при 150°C . Так при обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в течение 36 ч. был получен бемит, представляющий из себя бесформенные агломераты с размером порядка 10-15 мкм, которые состоят из мелких частиц с размером в диапазоне от 10 до 40 нм (рис. 83.). А при обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в течение 96 ч. был получен бемит, состоящий из частиц игольчатой формы, в длину достигающих порядка 2-3 мкм, а в ширину не более 20 нм (рис. 85.).

Полученный бемит разной морфологии подвергался термической обработке на воздухе при температурах до 1150°C . На рис. 101. и 102. представлены СЭМ и ПЭМ – изображения, иллюстрирующие сохранение формы и размера частиц бемита при его термической обработке при 250°C (выдержка в течение 3 часов), при 700°C (выдержка в течение 4 часов), при 1000°C (выдержка в течение 5 часов). Данные СЭМ и ПЭМ указывают на сохранение морфологии бемита при его термической обработке, что позволяет получать наноразмерный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ изометрической формы со средним размером частиц 25 нм и игольчатой формы со средним размером частиц по ширине 30 нм. Средний размер частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, определенный по формуле Дебая-Шеррера, составил 15 ± 5 нм, что подтверждает данные ПЭМ.

Однако, результаты термического исследования до 1150°C поведения частиц наноразмерных порошков γ - Al_2O_3 и бемита (полученного при гидротермальной обработке нанопорошка γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 36 ч). выявили разный механизм перехода в α - Al_2O_3 . Согласно результатам РФА анализа, наноразмерный порошок γ - Al_2O_3 , полученный по углеводной технологии, при температуре прогрева 900°C в течение 5 часов представляет собой γ - Al_2O_3 без присутствия посторонних фаз и полностью переходит в α - Al_2O_3 при температуре 1150°C (рис. 103). Наноразмерный порошок бемита, согласно результатам РФА переходит в α - Al_2O_3 через γ -, θ -, σ - фазы (рис. 104.). Так, прогрев наноразмерного порошка бемита при 1000°C в течение 5 часов приводит к образованию смеси фаз θ -, σ - Al_2O_3 (рис. 105), которая сохраняется и при 1150°C с появлением рефлексов α - Al_2O_3 .

В работе [157] приведены термические исследования наноразмерных и микронных порошков оксидов алюминия. Выявлено, что для частиц с микронным размером более выражены переходы через γ -, θ -, σ - фазы Al_2O_3 и полный переход в α - Al_2O_3 завершается при 1300°C (рис. 106).

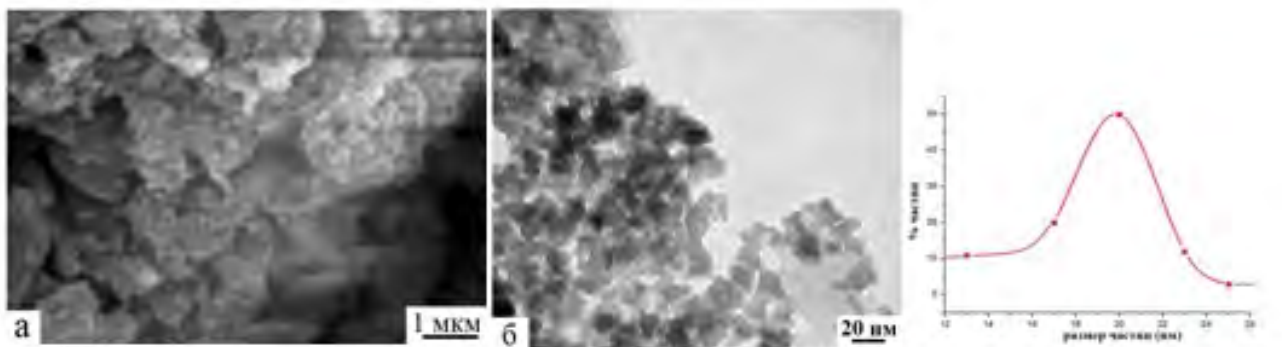
Как известно, оксид алюминия является наиболее перспективным материалом для широкого спектра применений. Однако, керамические материалы, полученные из микронных и субмикронных кристаллов оксида алюминия характеризуются низкой ударной вязкостью, низкой трещиностойкостью, хрупкостью, а также высокой чувствительностью к эрозионному и абразивному воздействию, что существенно ограничивает их применение. Использование наноразмерных частиц оксидов алюминия с контролируемой дисперсностью, формой и размерами частиц позволяет добиться улучшения свойств конечного продукта.

В работе [157] показано, что для повышения прочности и снижения температуры спекания монолитной оксидной керамики возможно использование двух подходов: 1. Переход к максимальному количеству нанофазы, способствующему снижению ползучести за счет обеспечения

исходного размера дефектов, сравнимого с размером зерна, и введение дисперсной фазы, обеспечивающей нейтрализацию имеющихся или возникающих дефектов. В работе [157] выполнялось последовательное прессование и спекание на воздухе до температуры 1450°C микро (с размером в диапазоне 3 – 10 мкм) и наноразмерных (с размером в диапазоне 50 – 100 нм) частиц α -Al₂O₃. В таблице 22 представлены сравнительные данные по механическим свойствам алюмооксидной керамики, полученной при спекании микро и наноразмерных порошков α -Al₂O₃.

Таблица 22 – Сравнительные данные по механическим свойствам алюмооксидной керамики, полученной при спекании микро и наноразмерных порошков α -Al₂O₃ [157].

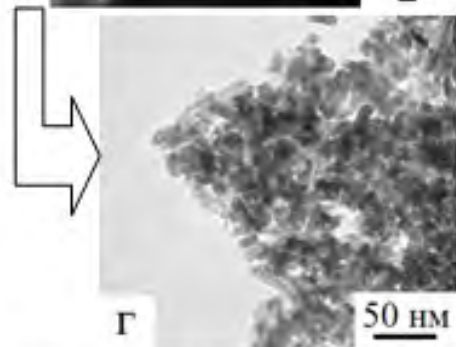
Образец	Условия компактирования		Остаточная внутренняя пористость, %	Плотность ρ , г/см ³	Прочность на изгиб, МПа
	T , °C	P , МПа			
α -Al ₂ O ₃ , микро	1300	450	8	3.96	280
α -Al ₂ O ₃ , микро	1450	450	8	3.96	310
α -Al ₂ O ₃ , нано	1300	450	6	3.91	395
α -Al ₂ O ₃ , нано	1450	450	5	4.04	420



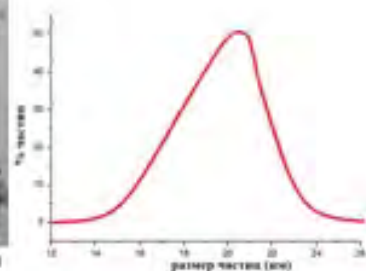
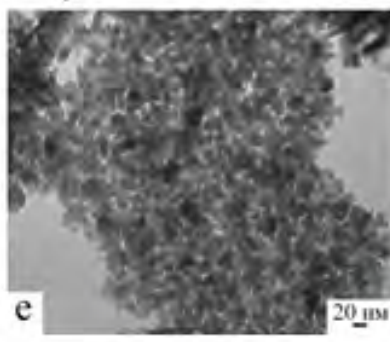
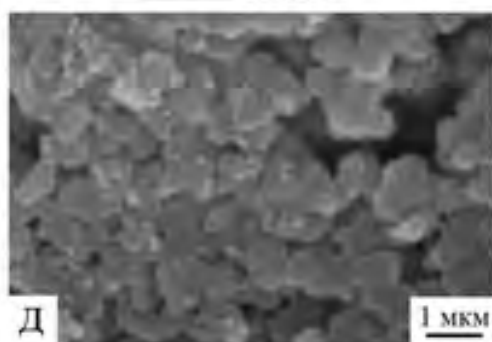
Бемит, полученный при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение 36 ч.



Прогрев на воздухе при 250°C ($\tau=3$ ч.)



Прогрев на воздухе при 700°C ($\tau=4$ ч.)



Прогрев на воздухе при 1000°C ($\tau=5$ ч.) **наноразмерный порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Рисунок 101 – СЭМ (а, д), ПЭМ (б, в, г, е) – формы и размера частиц сферического бемита при термической обработке при 250°C ($\tau=3$ ч.)-в, при 700°C ($\tau=4$ ч.)-г, при 1000°C ($\tau=5$ ч.)-д,е., и распределение по размерам частиц синтезированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

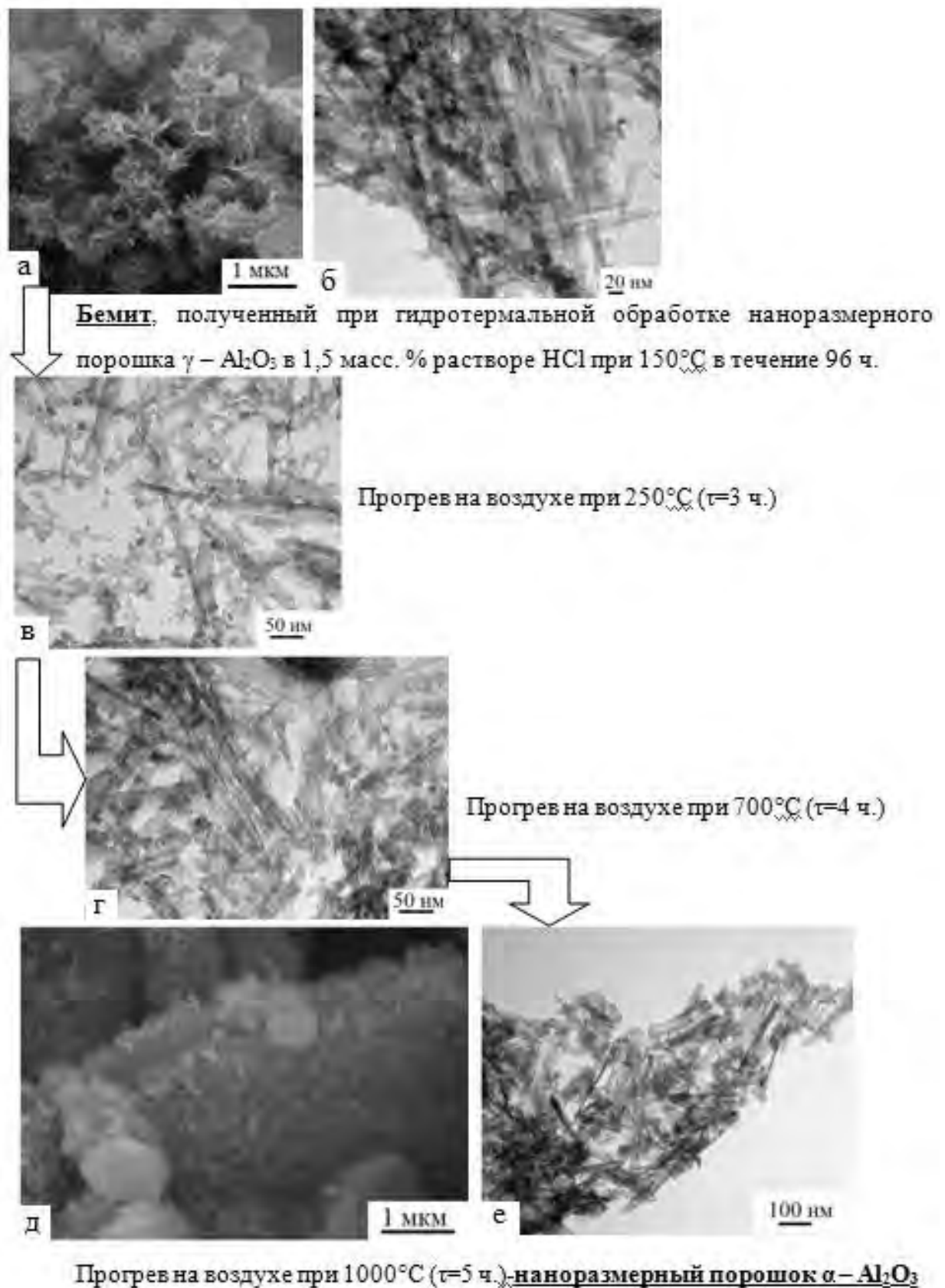


Рисунок 102 – СЭМ (а, д), ПЭМ (б, в, г, е) – формы и размеры частиц сферического бемита при термической обработке при 250°C ($\tau=3$ ч.)-в, при 700°C ($\tau=4$ ч.)-г, при 1000°C ($\tau=5$ ч.)-д,е., и распределение по размерам частиц синтезированного α - Al_2O_3

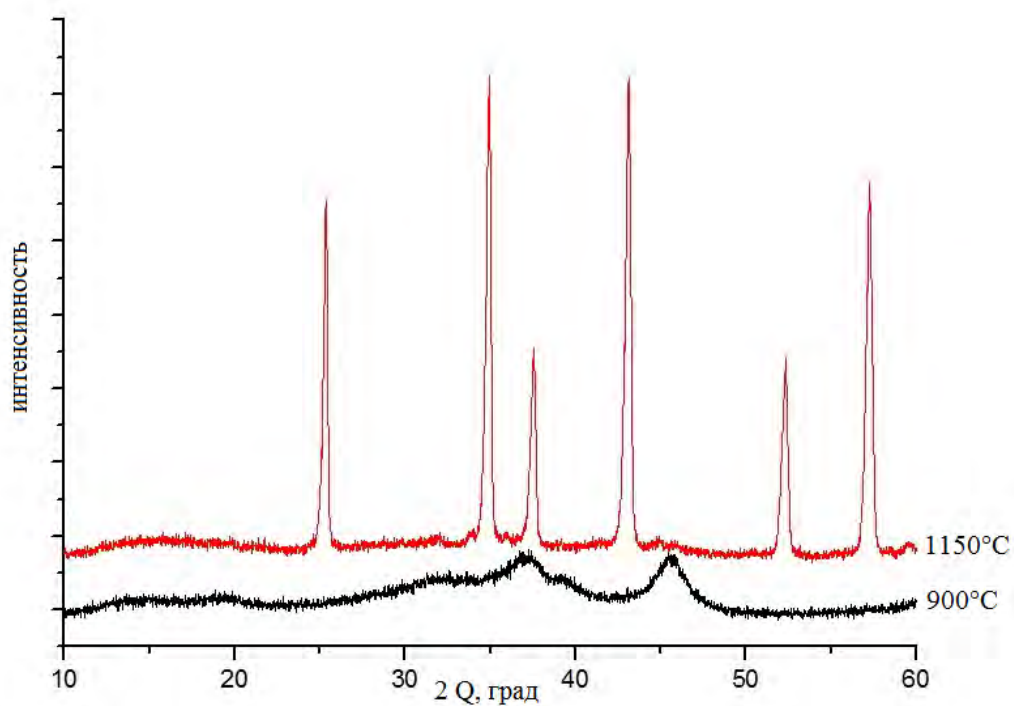


Рисунок 103 – Дифрактограммы наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 , полученного по углеводной технологии при температурах прогрева 900°C ($\tau=5$ ч) и 1150°C ($\tau=6$ ч)

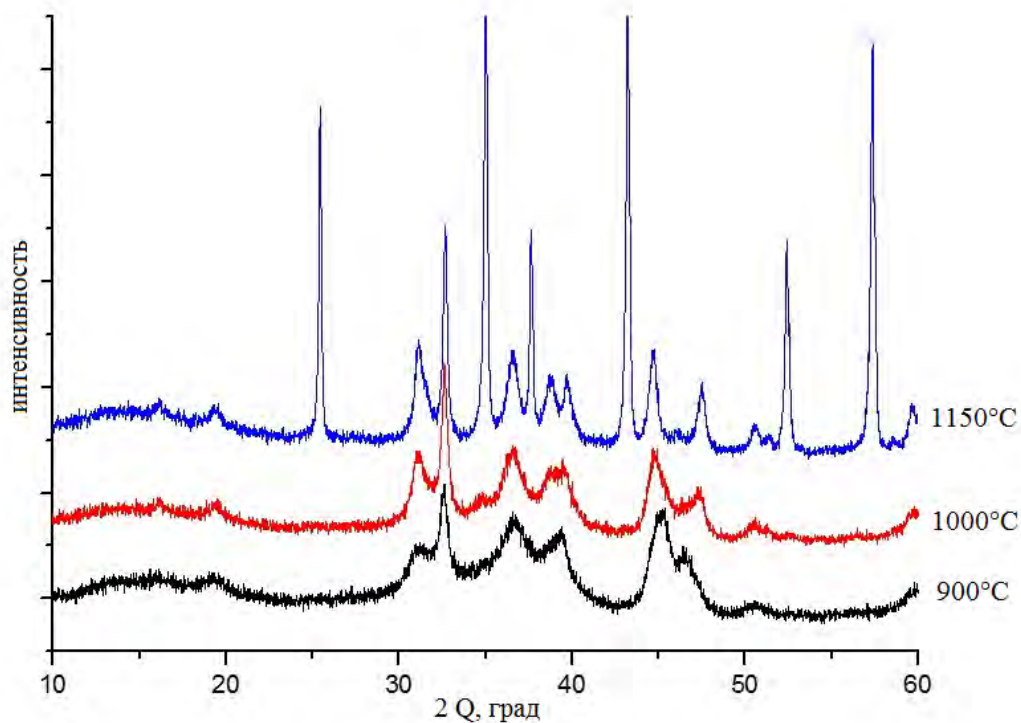


Рисунок 104 – Дифрактограммы наноразмерного порошка бемита при температурах прогрева 900°C ($\tau=5$ ч.), 1000°C ($\tau=8$ ч.) 1150°C ($\tau=6$ ч.)

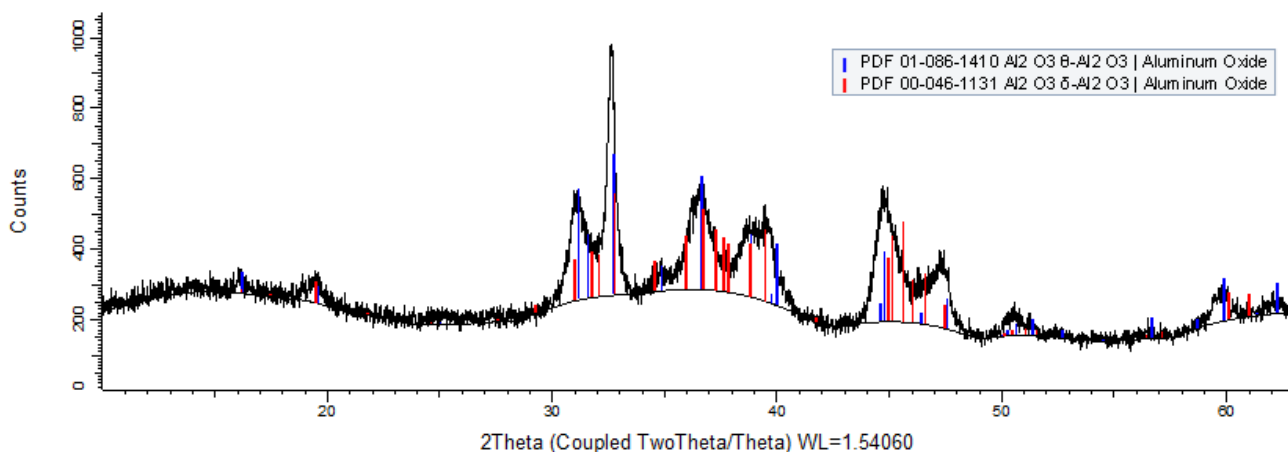


Рисунок 105 – Дифрактограмма смеси фаз θ -, σ - Al_2O_3 полученных при прогреве наноразмерного порошка бемита при 1000°C ($\tau=8$ ч.)

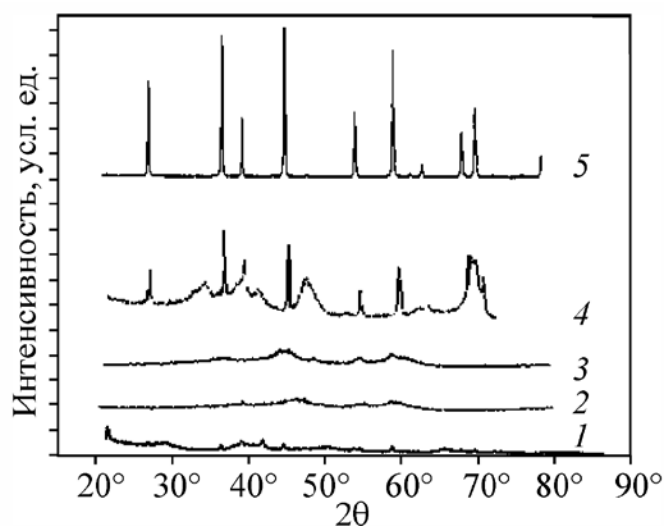


Рисунок 106 – Дифрактограммы образцов с микрочастицами оксида алюминия, прокаленных при различных температурах: сухой гель (1), 500°C (2), 900°C (3), 1150°C (4), 1300°C (5). [155]

3.6.1. Выводы к разделу 6:

1. Разработан оригинальный способ получения наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц в диапазоне 10-40 нм.
2. Показано, что бемит при нагревании до температуры 1150°C последовательно переходит в различные фазы оксида алюминия без изменения формы и размера исходной частицы.

Раздел 7

**Разработка способа получения керамического компакта для
выращивания лейкосапфира**

Основными требованиями к сырью для выращивания монокристаллов лейкосапфира является высокое содержание основного вещества оксида алюминия, не менее 99,997 масс. %. При использовании порошков насыпная плотность для оксидов алюминия должна быть не менее 2 г/см^3 [124, 137].

Существующие промышленные методы синтеза порошков особо чистого оксида алюминия позволяют получать насыпную плотность для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале $0,2\text{-}0,8 \text{ г/см}^3$. Таким образом, важной стадией производства сырья для лейкосапфира является компактирование порошка исходного сырья.

В литературе описаны методы получения компактов для выращивания лейкосапфира: газопламенный метод получения монокристаллических преформ по методу Вернейля с их последующим дроблением и использованием в ростовом тигле метода Киропулоса; метод распыления порошка в плазме с образованием оплавленных микросфер; метод высокочастотного плавления в холодном тигле (гарнисажный метод); шликерное литье из жидких или на основе термопластичных материалов суспензий; прессование в сапфировой прессформе; изостатическое прессование в гидро- и газостатах и другие виды прессования. Имеющиеся методы требуют дорогостоящей аппаратуры, а метод изостатического прессования не позволяют получать материал с требуемыми свойствами и реализуется при $P=200 \text{ МПа}$.

3.7.1. Использование микродобавок синтезированного наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 при гидротермальной обработке коммерческого гидраргиллита

Предложенный способ является оригинальным и защищенным патентом [35]. Схема разработанного способа представлена на рис. 107.

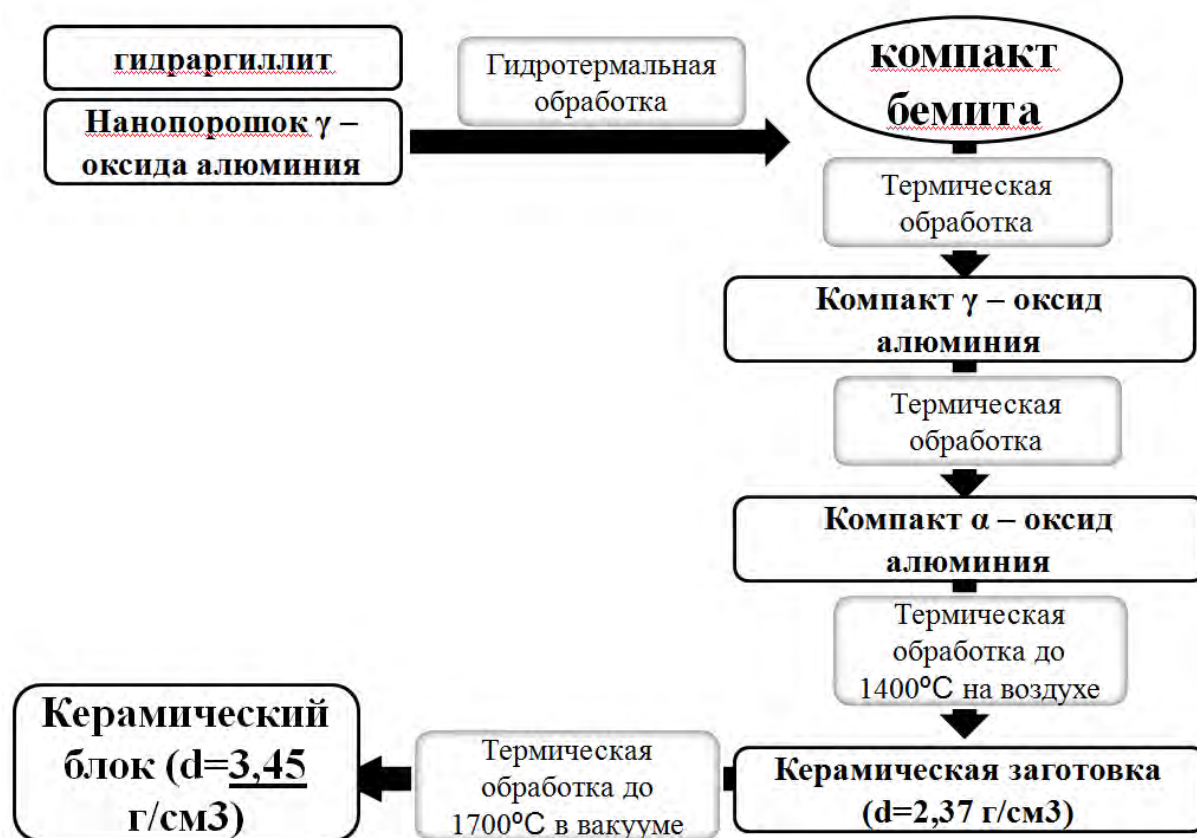


Рисунок 107 – Схема способа получения керамического компакта для выращивания монокристалла лейкосапфира при использовании микродобавок наноразмерных частиц γ - Al_2O_3 [35]

Сущность предложенного способа получения керамического компакта для выращивания монокристалла лейкосапфира заключается в обработке в автоклаве в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C в течение 7 – 9 часов смеси порошка гидраргиллита и наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 . При этом образуется компакт, состоящий из бемита. Компакт сначала прогревают в муфельной печи на воздухе при температуре не выше 1200°C до перевода

бемита в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, затем переносят в вакуумную печь, прокаливают и выдерживают при температуре до 1700°C в течение 1 часа (табл. 23.). При этом происходит спекание смеси с образованием керамики, которую охлаждают до образования керамического компакта с плотностью не менее $3,2 \text{ г/см}^3$.

Полученный таким образом керамический компакт обладает плотностью не менее $3,2 \text{ г/см}^3$ и содержанием минеральных примесей не более $0,003 \text{ масс. \%}$ (табл. 23.), что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к керамическому сырью для синтеза монокристаллов лейкосапфира. Полученный керамический материал может быть использован при тигельных методах выращивания монокристаллов сапфира (метод Киропулоса, Багдасарова, Степанова, Чохральского). Низкое содержание примесей и незначительное газовыделение при высоких температурах указывают на возможность полной замены «боя Вернейля» при тигельных методах выращивания сапфира.

Предложенный способ получения керамического компакта по сравнению с описанными в литературе способами обладает рядом преимуществ:

- Низкая температура 200°C и давление равное $1,6 \text{ мПа}$ гидротермальной обработки, на этапе получения керамического прекурсора;
- Дополнительная очистка исходного материала гидраргиллита;
- Отсутствие загрязнений в процессе гидротермальной и термической обработки. Так гидротермальная обработка проводится в тефлоновом вкладыше, последующая термическая обработка происходит в керамических корундовых тиглях, что позволяет избежать пассивного загрязнения исходного материала;
- Быстрота процесса получения компакта смеси бемита (7 – 9 ч.);

- Возможность использования стандартного автоклавного оборудования.

Гидротермальная обработка в 1,5 масс. % растворе соляной кислоты обусловлена прежде всего влиянием аниона Cl^- , определяющим дестабилизацию структуры гидраргиллита и первичной очисткой исходного материала за счет перехода примесей в маточный раствор (табл. 24.). Рост частиц бемита при гидротермальной обработке гидраргиллита в 1,5 масс. % растворе соляной кислоты осуществляется в преимущественном направлении. При концентрации кислоты менее 0,5 масс. % превращение происходит не полностью, а при концентрации более 2 масс. % раствора кислоты формируются крупные частицы бемита неправильной формы.

Таблица 23 – Содержание примесей в образцах (масс. %)

Fe	Si	Ca	Mg	Na	K
Исходный гидраргиллит марки МДГА производства ООО «Глинозем» г. Пикалево.					
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,14	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Исходный нанопорошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированный в лаборатории.					
$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Компакт бемита, полученный при гидротермальной обработке компонентов при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl , $P=1,6$ МПа, $\tau=9$ ч.					
$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Керамический блок, полученный при прогреве компакта бемита до 1700°C в вакууме в течение 1 ч.					
$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Временной интервал гидротермальной обработки смеси гидраргиллита и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяется динамикой процесса формирования кристаллов. При гидротермальной обработке гидраргиллита в 1,5 масс. % растворе соляной кислоты при 200°C первые рефлексы бемита на дифрактограмме появляются при 2,5 ч. обработки. Полностью гидраргиллит

в бемит переходит за 7 часов обработки. На рис. 109. представлена структура компакта смеси бемита и порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных после 7 ч. гидротермальной обработки в 1,5 масс. % растворе HCl . На дифрактограмме фиксируется только наличие фазы бемита. Как видно из рис. 109, структура компакта состоит из игольчатых кристаллов бемита, объединенных в единый блок. При гидротермальной обработке в течение 24 часов частицы бемита разупорядочиваются и не проявляют свойств компакта (рис. 110.). Для получения компактов смеси бемита и порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оптимальной является гидротермальная обработка в 1,5 масс. % растворе соляной кислоты при 200°C в течение 7 – 9 часов.

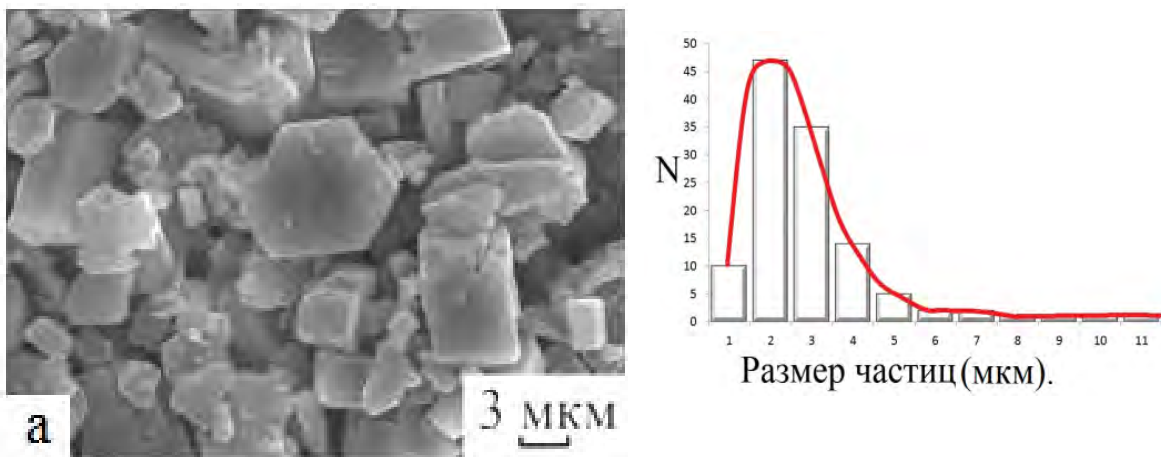


Рисунок 108 – СЭМ – изображение и кривая распределения по размерам частиц гидратгиллита марки МДГА производства ООО «Глинозем» г. Пикалево

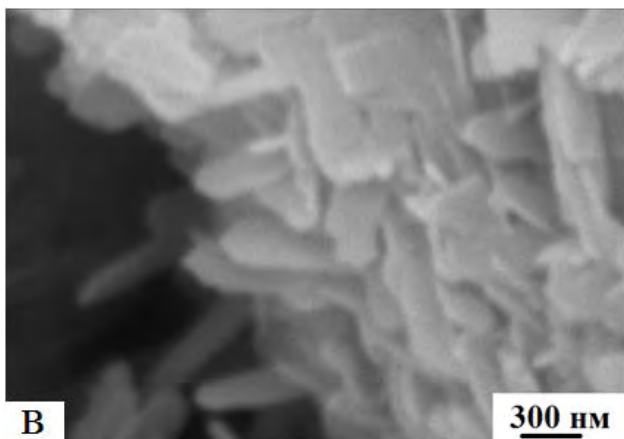
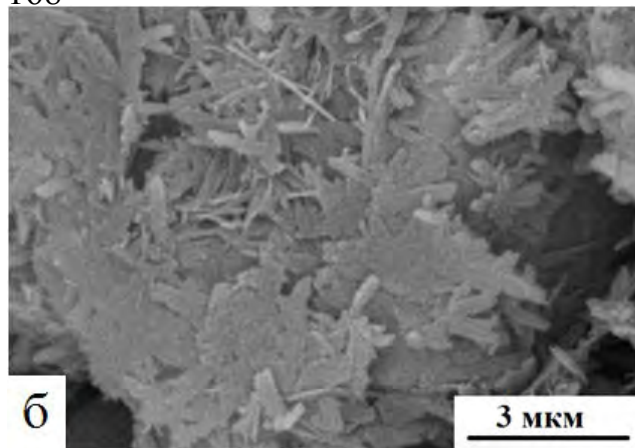
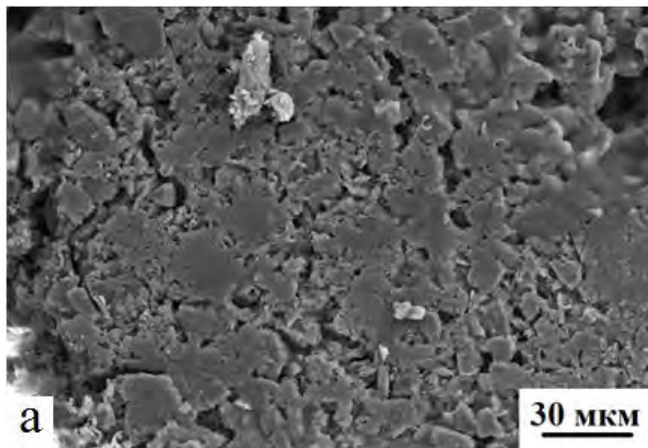


Рисунок 109 – СЭМ - изображение компакта смеси бемита, полученного при гидротермальной обработке смеси гидраргиллита и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C $P=1,6$ МПа, $\tau=7$ ч

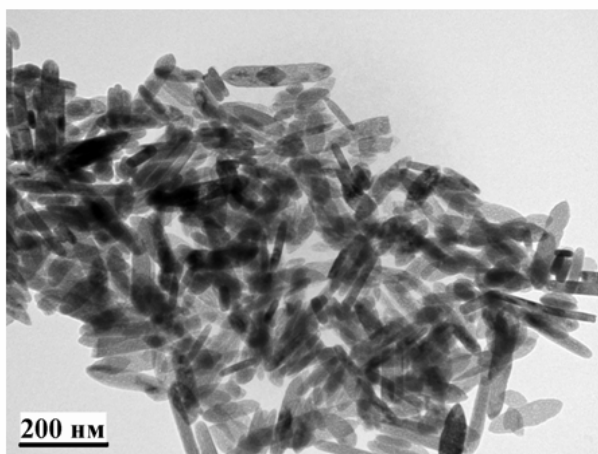


Рисунок 110 – ПЭМ – изображение и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C $P=1,6$ МПа, $\tau=24$ ч

3.7.2. Термическая обработка компакта бемита при температурах до 1700°C

Изменение плотности компактов при термической обработке представлено в табл. 24. Как видно из таблицы, удовлетворяющим требованиям к керамическим компактам, как к исходному сырью для синтеза лейкосапфира являются образцы, состоящие из смеси гидраргиллит + 1 масс. % нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (плотность 3,45 г/см³). Предположительно, наноразмерные частицы бемита, которые образуются из наноразмерных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выступают в качестве затравки при спекании бемита в керамический компакт.

На рис. 111. представлены СЭМ – изображения керамических компактов, полученных после термической обработки при разных температурах.

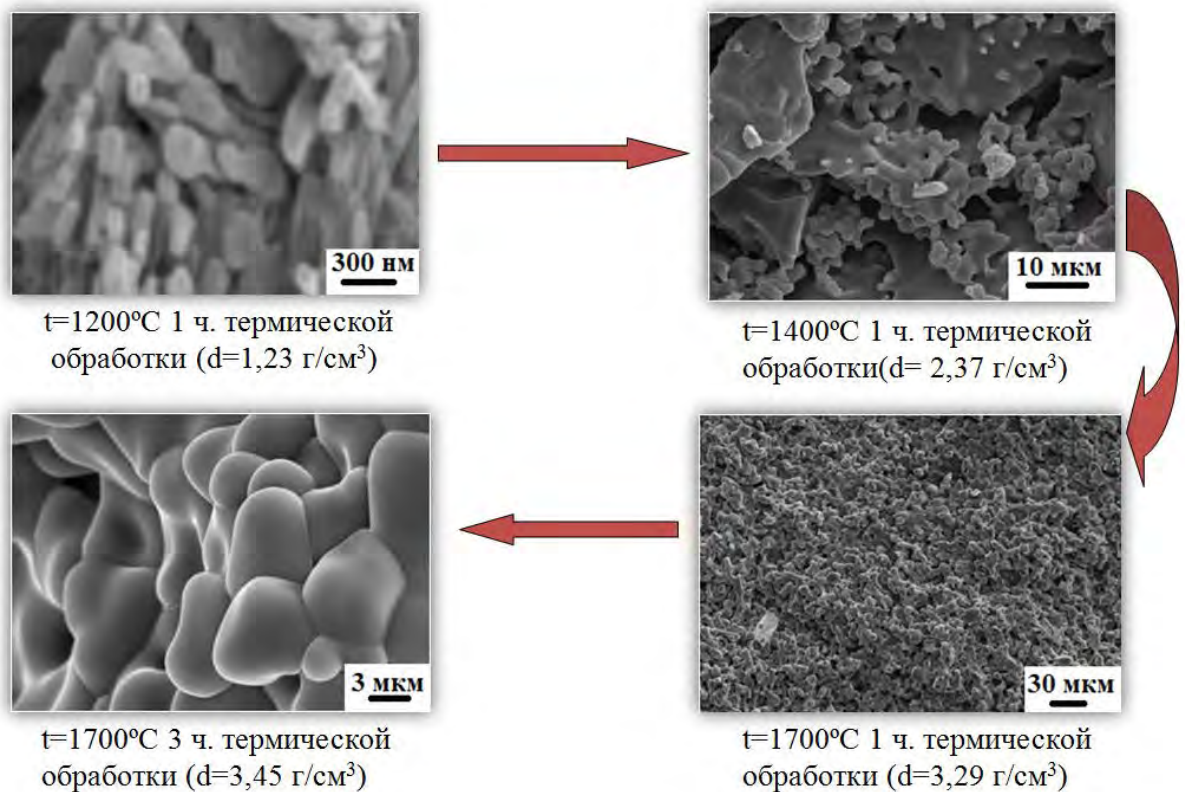


Рисунок 111 – СЭМ – изображения керамических компактов, полученных после термической обработки при разных температурах

Таблица 24. Изменение плотности образцов керамических компактов при термической обработке на примере гидраргиллита марки МДГА, наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их смеси

Исходные вещества и их смеси	Плотность образца после гидротермальной обработки (г/см ³)	Плотность образца при прогреве на воздухе при 500°С (г/см ³)	Плотность образца при прогреве на воздухе при 1200°С (г/см ³)	Плотность образца при прогреве в вакууме при 1700°С (г/см ³)
Гидраргиллит марки МДГА	1,42	1,23	1,27	3,18
Гидраргиллит + 1 масс. % нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,57	1,17	1,23	3,45
Гидраргиллит + 10 масс. % нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,42	2,31	2,36	2,47 (образец растрескивается)
Гидраргиллит + 20 масс. % нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,77	2,30	2,34	2,47(образец растрескивается)
Гидраргиллит + 30 масс. % нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,53	2,30	2,31	2,38(образец растрескивается)

Керамические компакты обладают плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$, пористостью не более 2 масс. %, и получены путем гидротермальной обработки смеси гидраргиллита и 1 масс. % наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C $P=1,6 \text{ МПа}$, $\tau=7 \text{ ч.}$ с последующей термической обработкой на воздухе до 1200°C для удаления поверхностной и структурной воды и термической обработкой в вакууме до 1700°C в течение 3 часов.

На рис. 112. представлен монокристалл лейкосапфира, полученный методом лазерного наплава из синтезированных керамических компактов.



Рисунок 112 – Монокристалл лейкосапфира, полученный методом лазерного наплава из синтезированных керамических компактов

Разработанный способ получения керамических компактов для выращивания монокристалла лейкосапфира позволяет получать керамические компакты различных форм и размеров. Размер и форма керамических компактов определяются только параметрами автоклава. Керамические компакты могут иметь самостоятельное применение в качестве имплантов, искусственных суставов в медицине; в микроэлектронике в качестве подложек. Также данный материал может применяться для изготовления металлокерамики.

3.7.3. Выводы к разделу 7:

1. Разработан оригинальный способ получения керамического компакта для выращивания лейкосапфира.
2. Показано, что внесение микродобавок наноразмерно порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получать керамические компакты, удовлетворяющие требованиям к исходному сырью для синтеза лейкосапфира (содержание основного вещества 99,997 масс. %, плотность 3,45 г/см³).

Выводы:

1. Предложен механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (гидраргиллита). Показано, что в температурном интервале 150 – 200°C не зависимо от размеров исходных частиц и реакционной среды образование бемита является твердофазным (топохимическим) процессом. Идентифицированы стадии процесса. Выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки исходного прекурсора, независимо от размера его частиц.
2. Исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в AlOOH (бемит) при гидротермальной обработке при 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени. Показано, что значения энтальпии испарения воды, определенные методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды и равны 8 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H_2O ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=16$ ч.).
3. Определены значения тепловых эффектов дегидратации наноразмерного порошка бемита $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного промежутка времени с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что на начальных этапах (4-96 ч.) обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при наличии смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ значения теплового эффекта дегидратации наноразмерного бемита с

- образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ниже табличного значения и составляют 3,8 кДж/моль AlOOH (4 ч. обработки); 6,2 кДж/моль AlOOH (8 ч. обработки); 9,4 кДж/моль AlOOH (12 ч. обработки); 10,6 кДж/моль AlOOH (16 ч. обработки); 11,7 кДж/моль AlOOH (24 ч. обработки); 14,5 кДж/моль AlOOH (48 ч. обработки); 19,4 кДж/моль AlOOH (96 ч. обработки).
4. Показано, что понижение значения теплового эффекта превращения наноразмерных порошков $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (19,4 кДж/моль AlOOH) в отличии от микронных порошков (26 кДж/моль AlOOH) составляет 7 кДж/моль AlOOH , что объясняется несовершенством структуры и размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).
 5. Исследована кинетика превращения синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в бемит (AlOOH) при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при температурах 150°C, 170°C и 200°C. Определена энергия активации $E_{\text{акт}}$ превращения, которая составила 84 кДж/моль, что совпадает с литературными данными $E_{\text{акт}}$ структурного превращения микронных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlOOH}$.
 6. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с размером кристаллов в диапазоне 10-40 нм, с низкой теплопроводностью (0.02-0.04 Вт/(м·К)), высокой поверхностью (200-250 м²/г), и средним размером пор 1.8 нм, заключающегося в прогреве кипящего насыщенного смешенного раствора глюкозы с оксихлоридом алюминия при температурах 350°C и 800°C до формирования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Патент РФ № 2625388).
 7. Разработан метод получения особо чистых керамических компактов, заключающийся в гидротермальной обработке смеси гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl с последующим прогревом

полученного твердого блока до температуры 1700°C, позволяющий использовать их в качестве исходного сырья на разных этапах производства лейкосапфира методом Киропулоса. Содержание основного вещества в керамических компактах на уровне 99,997 масс. %. (Патент РФ № 2622133)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гинсберг, Г. Алюминий / Г. Гинсберг; перевод Фомина Б.А. и Лайнера Ю.А. - М.: Металлургия, 1968. - 107 с.
2. Лайнер, А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. М.: Металлургия, 1978. - 344 с.
3. Danilevich, V. V. Characteristics optimization of activated alumina desiccants based on product of a centrifugal thermal activation of gibbsite / V.V. Danilevich, L.A. Isupova, I.G. Danilova and etc. // Russian journal of applied chemistry.- 2016. - V.89. - № 3. - P. 343-353.
4. Sweegers, C. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solution / C. Sweegers, H.C. Coninck, H. Meekes and etc. // Journal of crystal growth. – 2001. - V. 233. - № 3. - P. 567-582.
5. Addai Mensah. Surface and structural characteristics of gibbsite precipitated from pure, synthetic bayer liquor / Addai Mensah. // Journal of minerals engineering. - 1997. - V. 10. - № 1. - P. 81-96.
6. Menzheres, L.T. Study of the mechanical activation of gibbsite in the planetary ball. Comparative characteristic of mechanical treatment of gibbsite in various planetary mills / L.T. Menzheres, V.P. Isupov, N.P. Kotsupalo. // News of the Siberian Branch of Sciences USSR. Chemical series. - 1988. - V.3. - P.53-57.
7. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. - М.: гос. из-тво геолог. лит-ры. - 1951. - 543 с.
8. Михайлов, В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Михайлов Василий Игоревич. - Сыктывкар, 2016. - 129 с.
9. Panasyuk, G. P. Hydrargillite -> boehmite transformation / G.P. Panasyuk, V.N. Belan, I.L. Voroshilov, I.V. Kozerozhets // Inorganic materials. - 2010. - V. 46. - № 7. - P. 747-753.
10. Zolotovskii, B.P. Characteristics of crystallization of X-ray amorphous Al (III) hydroxide obtained by mechanochemical activation of hydrargillite / B.P.

Zolotovskii, S.M. Paramzin, V.I. Zaikovskii and etc. // *Kinetics and catalysis* - 1990. - V. 31. - №3. - P. 662-668.

11. Козерожец, И.В. Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Козерожец Ирина Владимировна - М. - 2011. - 128 с.

12. Antunes, M.L.P. Thermal transformation of synthetic bayerite and nordstrandite as studied by electron-optical methods / M.L.P. Antunes, H.S. Santos // 12th international clay conference. - univ. nacl. Sur., bahia blanca, argentina. - 22-28 jul. - 2001. - P. 387-394.

13. Balan, Etienne. Surface modes in the infrared spectrum of hydrous minerals: the OH stretching modes of bayerite / Etienne Balan, Marc Blanchard, Jean-Francois Hochepeid and etc. // *Physics and chemistry of minerals*. - 2008. - V.35. - № 5. - P. 279-285.

14. Tait, J.M. Co-crystallization of gibbsite and bayerite with nordstrandite / J.M. Tait, A. Violante, P. Violante // *Clay minerals*. - 1983. - V. 18. - № 1. - P. 95-99.

15. Chertov, V.M. Effect of hydrothermal treatment of alumogel on its mechanical strength and aluminum-oxide strength / V.M. Chertov, V.V. Tsyryna, V.I. Litvin // *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. - 1991 - T. 57. - B. 7. - C: 728-729.

16. Son, S. First-Principles Study on the Electronic Structure of Bulk and Single-Layer Boehmite / S. Son, D. Kim, S. Na-Phattalung, J. Ihm // *NANO*. - 2018. - V.13. - № 12. - № article 1850138. - doi:10.1142/S1793292018501382

17. Kiss, A.B. Raman and ir-spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH) - evidence for the recently discarded $d-2h(17)$ space group / A.B. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas // *Spectrochimica Acta*.- Part a-molecular and biomolecular spectroscopy. - 1980. - V.36. - №7. - P.653-658. - doi: 10.1016/0584-8539(80)80024-9

18. Farmer, V.C. Raman and ir-spectra of boehmite (γ - AlOOH) are consistent with $d2h(16)$ or $c2h(5)$ symmetry / V.C. Farmer // *Spectrochimica Acta*.

- Part a-molecular and biomolecular spectroscopy. - 1980. - V.36. - №6. - P.585-586. - doi: 10.1016/0584-8539(80)80012-2

19. Shephard, J.J. Structure and Conformation of Methyl-Terminated Poly(ethylene oxide)-Bis[methylenephosphonate] Ligands Adsorbed to Boehmite (AlOOH) from Aqueous Solutions. Attenuated Total Reflection Infrared (ATR-IR) Spectra and Dynamic Contact Angles / J.J. Shephard, S.A. Dickie, A.J. McQuillan // *Langmuir*. - 2010. - V. 26. - №6. - P.4048-4056. - doi: 10.1021/la903506q

20. Zhu, Boquan. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite / Boquan Zhu, Binxiang Fang, Xiangcheng Li // *Ceramics international*. - 2010. - V.36. - №8. - P.2493-2498. - doi: 10.1016/j.ceramint.2010.07.007

21. Egorova, S. R. Effect of the phase composition of gibbsite on the specific surface area of coarse Floccule of products formed in its dehydration under thermal treatment / S.R. Egorova, A.A. Lamberov // *Russian journal of applied chemistry*. - 2014. - V.87. - №8. - P.1021-1030. - doi: 10.1134/S1070427214080035

22. Egorova, S. R. Formation and distribution of phases during the dehydration of large hydrargillite floccules / S.R. Egorova, A.A. Lamberov // *Inorganic materials*. - 2015. - V.51. - №4. - P.331-339. - doi:10.1134/S0020168515030024

23. Wen, Junlei. Template-Free Solvothermal Synthesis of Boehmite Nanorods in a Buffer Solution / Junlei Wen, Qi Jiang // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. - 2017. - V.17. - №12. - P.9230-9235. - doi: 10.1166/jnn.2017.13909

24. Sugiura, T. Structural variations accompanied by thermal expansion of diasporite: in-situ single-crystal and powder X-ray diffraction study / T. Sugiura, H. Arima, T. Nagai, K. Sugiyama // *Physics and chemistry of minerals*. - 2018. - V.45. - №10. - P.1003-1010. - doi: 10.1007/s00269-018-0981-y

25. Bao, Li. Kinetics of AlOOH dissolving in caustic solution studied by high-pressure DSC / Li Bao, Ting-an Zhang, Zhi-he Dou, Guo-zhi Lue, Yong-nan Guo, Pei-yuan Ni, Xu-jian Wu, Jia Ma // *Transactions of nonferrous metals society of china*. - 2011. - V.21. - №1. - P.173-178. - doi: 10.1016/S1003-6326(11)60695-X

26. Альмяшева, О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Альмяшева Оксана Владимировна.- С-П. - 2007. - 239 с.
27. Choi, J. Synthesis of mesoporous spherical γ - Al_2O_3 particles with varying porosity by spray pyrolysis of commercial boehmite / J. Choi, K.S. Yoo, S.D. Kim, H.K. Park, C.W. Nam, J. Kim // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2017. - V.56. - P.151-156. - doi: 10.1016/j.jiec.2017.07.007
28. Vanessa, Riffet. Decoupling the Effects of Mass Density and Hydrogen-, Oxygen-, and Aluminum-Based Defects on Optoelectronic Properties of Realistic Amorphous Alumina / Riffet Vanessa, Vidal Julien // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2017. - V.8. - №11. - P. 2469–2474. - doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00896
29. Jeurgens, L.P.H. Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium / L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer // Thin solid films. - 2002. - V.418. - №2. - P. 89-101. - doi: 10.1016/S0040-6090(02)00787-3
30. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. - 288 с.
31. Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. - Rijeka: In Tech, 2014. - 350 p.
32. Альмяшева, О.В. Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: дисс. ... д. хим. наук: 02.00.21 / Альмяшева Оксана Владимировна.- С-П. - 2017. - 362 с.
33. Шабалин, Д.Г. Структурные превращения гидроксида алюминия при гидротермальной, термопаровой и термической обработке: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Шабалин Дмитрий Георгиевич - М. - 2008. - 190 с.

- 34 Panasyuk, G. P. The study of hydrargillite and gamma-alumina conversion process in boehmite in different hydrothermal media / G.P. Panasyuk, V.N. Belan, I.L. Voroshilov, I.V. Kozerozhets, I.V. Luchkov, D.F. Kondakov, L.I. Demina // Theoretical foundations of chemical engineering. - 2013. - V.47. - №4. - P. 415-421. - doi: 10.1134/S0040579513040143
35. Панасюк, Г.П. Метод получения наноразмерного порошка α – оксида алюминия / Г.П. Панасюк, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан, И.В. Козерожец // Химическая технология. – 2011. – Т.12. - № 4. - С. 227-231.
36. Сборник под ред. П.П. Мальцева. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения. / М. - Техносфера.- 2008. - 432 с.
37. Кузьмин, П.Г. Физические процессы, определяющие свойства наночастиц, полученных при лазерной облучении твердых тел в жидкости: : дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Кузьмин Петр Геннадьевич. - М. - 2015. - 144 с.
38. Сафронов, А.П. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом / А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Т.А. Смирнова, Д.В. Лейман, А.В. Багазеев // Журнал физической химии. - 2010. - Т.84. - №12. - С.2319-2324.
39. Казанцев, С.О. Особенности окисления водой наночастиц алюминия в различных условиях / С.О. Казанцев, И.А. Горбиков // Успехи современного естествознания. - 2015. - №10. -С.27-31
40. Панасюк, Г.П. Модель процесса формирования частицы бемита из поликристаллического прекурсора в гидротермальных условиях / Г.П. Панасюк, Е.А Семенов, И.В. Козерожец, Л.А. Азарова, А.Н. Аронов, И.Л. Ворошилов // Химическая технология. - 2018. - № 14. - С. 694–696. - doi: 10.31044/1684-5811-2018-19-14-694-696
41. Лизунова, А.А. Стандартные образцы диаметра наночастиц Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и ZnO в обеспечение точности измерений методами динамического рассеяния света и акустической спектроскопии: : дисс. ... канд. тех. наук:

05.11.15 / Лизунова Анна Александровна. Долгопрудный: МФТИ, 2016. - 156 с.

42. Avinash, Chunduri L. A. Single step preparation of nano size gamma alumina exhibiting enhanced fluoride adsorption / L. A. Avinash Chunduri, Tanu Mimani Rattan, Muralikrishna Molli, Venkataramaniah Kamiseti // *Materials Express*. - 2014. - V.4. - №3. - doi: 10.1166/mex.2014.1162

43. Ajay, Saini. Oxime-modified aluminium(III) alkoxides: Potential precursors for alumina nano-powders and optically transparent alumina film / Ajay Saini, Suraj Karan Jat, Dalip Singh Shekhawat, Ajay Kumar, Veena Dhayal, Dinesh Chandra Agarwal // *Materials Research Bulletin*. - 2017. - V.93. - P.373-380.

44. Mahmoodi, K. Fast and facile synthesis of boehmite nanofibers / K. Mahmoodi, B. Alinejad // *Powder technology*. - 2010. - V.199. - №3. - P.289-292. - doi: 10.1016/j.powtec.2010.01.019

45. Ksapabutr, B. Sol-gel transition study and pyrolysis of alumina-based gels prepared from alumatrane precursor / B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit // *Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects*. - 2004. - V.233. - №1-3. - P. 145-153. - doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.11.019

46. Chen, M. Influence of $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ crystallinities on the morphology of $AlOOH$ whiskers / M. Chen, L. Xiang // *Nano Biomed Eng*. - 2010 - V. 2. - №2. - P. 121-125.

47. Zhang, L.M. Hydrothermal synthesis and characterization of core/shell $AlOOH$ microspheres / L.M. Zhang, W.C. Lu, L.M. Yan, Y.L. Feng, X.H. Bao, J.P. Ni, X.F. Shang, Y. Lv // *Microporous and mesoporous materials*. - 2009. - V.119. - №1-3. - P. 208-216. - doi: 10.1016/j.micromeso.2008.10.017

48. Zhang, Meng From sheets to fibers: A novel approach to gamma- $AlOOH$ and gamma- Al_2O_3 1D nanostructures / Meng Zhang, Rui Zhang, Guangcheng Xi, Yi Liu, Yitai Qian // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2006. - V.6. - №5. -P.1437-1440. - doi: 10.1166/jnn.2006.198

49. Yiming, Huang. Synthesis and modification of alumina nanofibres and its applications: submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Master

of Applied Science. - Faculty of Science and Engineering. - Queensland University of Technology. - Feb. 2013

50. Альмяшева, О.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов, В.В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2010. - Т.1. - № 1. - С.26–36.

51. Кириллова, С. А. Морфология и размерные параметры нанокристаллов бемита, полученных в гидротермальных условиях / С. А. Кириллова, А. В. Смирнов, Б. А. Федоров, А. А. Красилин, А. Н. Бугров, К. Г. Гареев, И. Е. Грачева, В. И. Альмяшев // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2012-Т.3. - № 4. - С.101–113.

52. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц. - М. - Высшая школа. - 1982. - 192 с.

53. Tso, C.Y. Study of enthalpy of evaporation, saturated vapor pressure and evaporation rate of aqueous nanofluids / C.Y. Tso, Christopher Y.H. Chao // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2015. -V.84. - P.931–941. - doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.090

54. Chen, R.H. Effects of nanoparticles on nanofluid droplet evaporation / R.H. Chen, T.X. Phuoc, D. Martello // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2010. -V.53. - P.3677–3682.

55. Tso, C.Y. A semi-analytical model for the thermal conductivity of nanofluids and determination of the nanolayer thickness / C.Y. Tso, S.C. Fu, C.Y.H. Chao // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2014. -V.70. - P.202–214.

56. Sefiane, K. Nanofluids droplets evaporation kinetics and wetting dynamics on rough heated substrates / K. Sefiane, R. Bennacer // Advances in Colloid and Interface Science. - 2009. -V.147. - P.263–271.

57. Phuoc, T.X. Synthesis and rheological properties of cation-exchanged Laponite suspensions / T.X. Phuoc, B.H. Howard, M.K. Chyu // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2009. - V.351. - №1. - P.71–77.

58. Sefiane, K. Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions / K. Sefiane, J. Skilling, J. MacGillivray // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2008. - V.138. - №2. - P. 101–120.
59. Wang, X. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture / X. Wang, X. Xu, S.U.S. Choi // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. - 1999. - V.13. - №4. - P. 474–480.
60. Prasher, R. Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications / R. Prasher, D. Song, J. Wang, P. Phelan // *Applied Physics Letters*. - 2006. - V.13889. - №13. - №133108.
61. Duangthongsuk, W. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂–water nanofluids / W. Duangthongsuk, S. Wongwises // *Experimental Thermal and Fluid Science*. - 2009. - V.33. - №4. - P. 706–714.
62. Lee, S. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles / S. Lee, S.U.S. Choi, S.A. Li, J.A. Eastman // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. - 1999. - V.121. - №2. - P. 280–289.
63. Das, S.K. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids / S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, W. Roetzel // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. - 2003. - V.125. - №4. - P. 567–574.
64. Murshed, S.M.S. A combined model for the effective thermal conductivity of nanofluids / S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang // *Applied Thermal Engineering*. - 2009. - V.29. - №11. - P. 2477–2483.
65. Hisatake, K. Evaporation rate of water in a vessel / K. Hisatake, S. Tanaka, Y. Aizawa // *Journal of Applied Physics*. - 1993. - V.73. - №11. - P. 7395–7401.
66. Madhusoodanan, M.R. Experimental investigation of phase change phenomena in nanofluids / M.R. Madhusoodanan, V. Sajith, C.B. Sobhan // *Thermal Engineering Heat Transfer Summer Conference*. - 2007. - P. 859–863.
67. Garai, J. Physical model for vaporization / J. Garai // *Fluid Phase Equilibria*. - 2009. - V.283. - №1. - P. 89–92.

68. Chen, X.J. Hamaker constant calculations and surface melting of metals / X.J. Chen, A.C. Levi, E. Tosatti // *Surface Science*. - 1991. - V.251. - P. 641–644.
69. Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces: Revised* / J.N. Israelachvili. - 3 ed. - Acad. Press. - Elsevier. - 2011. - 674 P.
70. Barbe's, B. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of CuO nanofluids / B. Barbe's, R. Pa'ramo, E. Blanco, C. Casanova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2014. - V.115. - №2. - P. 1883–1891
71. Lu, G. Surface tension, viscosity, and rheology of water-based nanofluids: a microscopic interpretation on the molecular level / G. Lu, Y-Y. Duan, X-D. Wang // *Journal of Nanoparticle Research*. - 2014. - V.16. - №9. - P. 1-11.
72. Mostafizur, R.M. Thermal conductivity variation for methanol based nanofluids / RM Mostafizur, MHU Bhuiyan, R Saidur, Abdul Aziz AR. // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. - 2014. - V.76. - P. 350-356.
73. Choi, SUS. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles / SUS Choi, JA. Eastman // *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. - San Francisco. - 1995. - 12–17 November.
74. Mostafizur, R.M. Effect of temperature and volume fraction on rheology of methanol based nanofluids / RM Mostafizur, Abdul Aziz AR, R Saidur, MHU Bhuiyan, IM Mahbubul // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. - 2014. - V.77. - P. 765–769.
75. Shanthi, R. Heat transfer enhancement using nanofluids an overview / R. Shanthi, S.S. Anandan, V. Ramalingam // *Thermal Science*. - 2012. - V.16. - №2. - P. 423-444.
76. Barbe's, B. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of Al₂O₃ nanofluids. / B. Barbe's, R. Pa'ramo, E. Blanco, M. Pastoriza-Gallego, M. Pin˜eiro, J. Legido, et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2013. - V.111. - №2. - P. 1615-1625.
77. Beheshti, A. Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid / A. Beheshti, M. Shanbedi, S. Heris // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2014. - V.118. - №3. - P. 1451-1460.

78. Bhuiyan, M. H. U. Measurement of latent heat of vaporization of nanofluids using calorimetric technique / M. H. U. Bhuiyan, R. Saidur, M. A. Amalina, R. M. Mostafizur. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2015. - V.122. - P. 1341-1346. - doi: 10.1007/s10973-015-4747-1
79. Zhu, B.J. Thermophysical properties of Al_2O_3 -water nanofluids / Zhu B.J., Zhao W.L., Li J.K., Guan Y.X., Li D.D. // *Materials Science Forum*. - 2011. - V.688. - P. 266-271.
80. Сайко, Д.С. Адсорбционные слои воды на поверхности тонких пленок оксида алюминия / Д.С. Сайко, В.В. Ганжа, С.А. Титов, И.Н. Арсентьев, А.В. Костюченко, С.А. Солдатенко // *Журнал технической физики*. - 2009. - Т.79. - №12. - С. 86-91.
81. Панасюк, Г.П. Термодинамические свойства и роль воды в дисперсных оксидах в процессе превращения прекурсор-бемит на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах / Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Семенов Е.А., Лучков И.В. // *Журнал физической химии*. - 2015. - Т. 89. - № 4. - С. 605-610.
82. Панасюк, Г.П. Структурные превращения кремнезема в активных средах: дисс. ... д. хим. наук: 02.00.01 / Панасюк Георгий Павлович.- М. - 1988. - 382 с.
83. Erwin, G. The System Al_2O_3 - H_2O / G. Erwin, E.F. Osborn // *J. Geology*. - 1951. - V. 59. - № 4. - P.381-394.
84. Торопов, Н.А., Барзаковский, В.П., Лапин, В.В., Курцева, Н.Н., Бойкова, А.И. Диаграммы состояния силикатных систем / *Справочник*. - Вып.3. - Л. - Наука. -1972. - 447 с.
85. Kennedy, G.C. Phase relations in the system of Al_2O_3 - H_2O at high temperatures and pressures / G.C. Kennedy // *American Journal of Science*. - 1959. - V.257. - №8. - P.563. -doi:10.2475/ajs.257.8.563
86. Torkar, K. Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und-oxyde, 6. Mitt.: Das Zustandsdiagramm Al_2O_3 - H_2O / K. Torkar, H. Krischner // *Monatshefte für Chemie*. - 1960. - V.91. - № 5. - P. 764 - 773. - doi: 10.1007/BF00929548

87. Матвеева, А.Н. Переработка отходов мелкой фракции носителя алюмосодержащего катализатора марки КДМ / А.Н. Матвеева, Н.А. Пахомов // Известия СПбГТИ(ТУ) - 2015. - №31. - С. 18-24.
88. Харина, И.В. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэшреакторе. III. Свойства гидроксидов и оксидов алюминия, образующихся на основе регидратированных в мягких условиях продуктов центробежно-термической активации гидраргиллита / И.В. Харина, Л.А. Исупова, Г.С. Литвак, Э.М. Мороз, Г.Н. Крюкова, Н.А. Рудина, Ю.Ю. Танашев, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. - 2007. - Т.48. - № 2. - С. 343-352.
89. Carrier, X. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH / X. Carrier, E. Marceau, J.F. Lambert, M. Che // Journal of Colloid and Interface Science. - 2007. - V.308. - P. 429-437. - doi:10.1016/j.jcis.2006.12.074
90. Authier-Martin, M. The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina / M. Authier-Martin, G. Forte, S. Ostap, J. See // JOM. - 2001. - V.53. - №12. - P. 36–40.
91. Wefers, K. Oxides and hydroxides of aluminum /. K. Wefers, C. Misra // Technical Paper. - №19. - Alcoa Laboratories. – Pittsburgh. – PA. - 1987.
92. Lefèvre, G. Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity / G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fédoroff // Langmuir. - 2002.- V.18. - P.7530–7537.
93. Jouenne, C. A. Céramique géne´rale. Notions de physico-chimie / Gauthier-Villars. - Paris. - 1960.
94. Tsuchida, T. The effect of grinding on the thermal decomposition of alumina monohydrates, α - and β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / T. Tsuchida, K. Horigome // Thermochemical Acta. - 1995. - V.254. - P.359- 370.
95. Pyda, Waldemar Calcined aluminium oxide nanopowders of boehmite origin and narrow particle size distribution / Waldemar Pyda, Aleksandra Kędzińska ,

Jerzy Morgiel , Norbert Moskała // Materiały ceramiczne /Ceramic materials. - 2016. - V.68. - № 4. - P.376-383.

96. Guangshe, Li. Synthesis and thermal decomposition of nitrate-free boehmite nanocrystals by supercritical hydrothermal conditions / Li. Guangshe, Jr. Smith, L. R., H. Inomata, K. Arai // Materials Letters. - 2002. - V.53. - P.175-179.

97. Li, J. G. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder / J. G. Li, X. Sun // Acta Materialia. - 2000. - V.48. - P.3103-3112.

98. Bagwell, R. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃ / R. Bagwell, G. Messing // Journal of the American Ceramic Society. - 1999. - V.82. - № 4. - P.825-832.

99. Laiti, E. Acid/base properties and phenylphosphonic acid complexation at the aged γ -Al₂O₃/water interface / E. Laiti, L.O. Öhman, J. Nordin, S. Sjöberg // Journal of Colloid and Interface Science. - 1995. - V.175. - P.230-238.

100. Маряшкин, А.В. Корунд, синтезированный и легированный церием в сверхкритическом водном флюиде / А.В. Маряшкин, Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева, М.Н. Кирикова // Вестник московского университета. - Серия 2. - Химия. - 2011. - Т. 52. - № 5. - С.352 – 362.

101. Laiti, E. Balance between surface complexation and surface phase transformation at the alumina/water interface / E. Laiti, P. Persson, L.O. Öhman // Langmuir. - 1998. - V.14. - № 4. - P.825–831.

102. Kraemer, S.M. Influence of solution saturation state on the kinetics of ligand-controlled dissolution of oxide phases/ S.M. Kraemer, J.G. Hering // Geochirriica et Gosmochimica Acta. - 1997. - V.61. - №14. - P.2855-2866.

103. Bokhimi, X. Dependence of boehmite thermal evolution on its atom bond lengths and crystallite size / X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, M.L. Guzman-Castillo, B. Mar-Mar, F. Hernandez-Beltran, J. Navarette // Journal of Solid State Chemistry. - 2001. -V.161. - P.319- 326

104. Fitzgerald, J.J. Dehydration studies of a high-surface area alumina using solid-state ¹H and ²⁷AlNMR / J.J. Fitzgerald, G. Piedra, S.F. Dec, M. Seger, G.E.

Maciel.// Journal of the American Chemical Society. - 1997. - V. 119. - № 33. - P. 7832-7842.

105. Peri, J. B. Surface hydroxyl groups on γ -alumina / J. B. Peri, R. B. Hannan // Journal of Physical Chemistry. - 1960. - Vol. 64. - № 10. - P. 1526- 1530.

106. Ismagilov, Z.R. New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina // Catalysis Today. - 1999. - V.47. - P. 51-71.

107. Guzmán-Castillo, M.L. Effect of boehmite crystallite size and steaming on alumina properties / M.L. Guzmán-Castillo, X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, J. Salmones-Blásquez, F. Hernández-Beltran // Journal of Physical Chemistry B. - 2001. - V.105. - № 11. - P.2099–2106. - doi:<https://doi.org/10.1021/jp001024v>.

108. Bokhimi, X. Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite / X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzman-Castillo, F. Hernandez-Beltrana // Journal of Solid State Chemistry. 2001. - V. 159(1). -P. 32-40.

109. Nordahl, C. S. Thermal analysis of phase transformation kinetics in α - Al_2O_3 seeded boehmite and γ - Al_2O_3 / C. Scott Nordahl, Gary L. Messing // Thermochemica Acta. - 1998. - V.318. - P. 187-199.

110. Peri J. B. A model for the surface of γ -alumina / J.B. Peri // Journal of Physical Chemistry. - 1965. - V. 69. - № 1. - P. 220-230.

111. Schaper, H. A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA / H. Schaper, L.L. Van Reijen // Thermochemica Acta. - 1984. - V. 77. - № 1-3. - P.383-393.

112. Yoldas, B.E. A transparent porous alumina / B.E. Yoldas // Ceramic Bulletin. - 1975. - V. 54. - № 3. - P. 286-288.

113. Ивакин, Ю.Д. Кинетика и механизм формирования структуры легированного корунда в водном флюиде / Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, О.Г. Овчинникова, Г.П. Муравьева, В.А. Крейсберг // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2008. - Т.3. - № 4. - С.11-34

114. Панасюк, Г.П. Влияние предварительной термической обработки и легирования кобальтом гидраргиллита на кинетику перехода гидраргиллит-корунд в сверхкритическом водном флюиде / Г.П. Панасюк, И.В. Лучков, И.В. Козерожец, Д.Г. Шабалин, В.Н. Белан // Неорганические материалы. - 2013. - Т.49. - № 9. - С.966-970
115. Madarasz, J. Studies on isothermal kinetics of some reactions of aluminum oxides and hydroxides / J. Madarasz, G. Pocol, C. Novak, F.T. Cobos, S. Gal // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 1992. - V.38. - P.445-454. - doi: 10.1007/BF01915509
116. US Patent № 5538709. Process for producing alpha-alumina powder / Masahide Mohri, Yoshio Uchida, Yoshinari Sawabe. - Japan. - Jul. 23. - 1996.
117. US Patent № 5935550. α -alumina powder and process for producing the same // Masahide Mohri, Yoshio Uchida, Yoshinari SaWabe, Hisashi Watanabe. - Japan. - Aug. 10. - 1999.
118. Panasyuk, G.P. Preparation of fine-grained corundum powders with given properties: crystal size and habit control / G.P. Panasyuk, L.A. Azarova, V.N. Belan, E.A. Semenov, M.N. Danchevskaya, I.L. Voroshilov, I.V. Kozerozhets, S.A. Pershikov // Theoretical foundations of chemical engineering. - 2018. - V. 52. - № 5. - P. 879–886. - doi:10.1134/S0040579518050202
119. Патент РФ № 2340557. Способ получения мелкокристаллического корунда. Данчевская М. Н., Ивакин Ю. Д., Торбин С. Н., Панасюк Г. П. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2340557&TypeFile=html
120. Панасюк, Г. П. Превращение гидроксида алюминия при термической и термопаровой обработках / Панасюк Г. П., Белан В. Н., Ворошилов И. Л., Шабалин Д. Г. // Неорганический материалы. - 2008. - Т. 44. - № 1. - С. 50-56.
121. Panasyuk, G.P. Phenomenology of corundum crystal formation in supercritical water fluid / Panasyuk G. P., Danchevskaya M. N., Belan V. N., Voroshilov I. L., Ivakin Yu. D // Journal of Physics Condensed Matter, Institute of Physics Publishing (United Kingdom). - 2004. - V. 16. - № 14. - P. 1215-1221.

122. Патент РФ № 2519450. Способ получения корунда высокой чистоты. Школьников Е. И., Лисицын А. Викторович., Власкин М. С., Жук А. З., Шейндлин А. Е.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2519450&TypeFile=html

123. Panasyuk, G.P. A new method of synthesis of nanosized boehmite (AlOOH) powders with a low impurity content / G.P. Panasyuk, E.A. Semenov, I.V. Kozerozhets, L.A. Azarova, V.N. Belan, M.N. Danchevskaya, G.E. Nikifirova, I.L. Voroshilov, S.A. Pershikov // Doklady chemistry. - 2018. - V. 483. - P. 272–274. - doi:10.1134/S0012500818110022

124. Панасюк, Г.П. Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира / Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, Е.А. Семенов, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец, С.А. Першиков, С.Ю. Харатян // Химическая технология. - 2017. - №9. - P. 393–400.

125. Патент РФ № 2538606. Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом. Лысенко А. П., Мурыгин А. Г., Наливайко А. Ю.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2538606&TypeFile=html

126. Патент РФ № 882143. Способ получения окиси алюминия. Байрамов Р. К., Сабанин А. В., Горожанкин Э. В., Боевская Е. А., Евглевский Г. М.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=882143&TypeFile=html

127. Yoo, S. J. Synthesis of aluminum isopropoxide from aluminum dross / Seung-Joon Yoo, Ho-Sung Yoon, Hee Dong Jang, Jung-Woon Lee, Seung-Tae Hong, Min-Jae Lee, Se-IL Lee, Ki-Won Jun // Korean Journal of Chemical Engineering. - 2006. - V. 23. - №4. - P. 683-687.

128. Патент РФ № 2395514. Способ получения высокочистых алкоголятов алюминия. Дроботенко В. В., Балабанов С. С., Сторожева Т. И.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2395514&TypeFile=html

129. Сайт завода НАНОКОРУНД. Инновационно-технический центр ООО «СИТИС». Саров. <http://nizhegorod-reg.lexot.ru/lecomp/>

130. Wojciechowska, R. Thermal decompositions of ammonium and potassium alums / R. Wojciechowska, W. Wojciechowski, J. Kaminski // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 1988. - V. 33. - №2. - P. 503-509.

131. US Patent 4377566 Novel process for the preparation of high purity alumina from ammonium alum. Bachelard R., Barral R. 1983.

132. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Карякин Ю. В., Ангелов И. И. - М. - Химия - 1974.

133. Патент РФ № 2118612. Порошок α -глинозема и способ его получения. Мохри М., Утида Й., Савабе Й., Ватанабе Х.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2118612&TypeFile=html

134. Akselrod, M. S. Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire / Akselrod M. S., Bruni F. J. // Journal of Crystal Growth. - 2012. - V.360. - P. 1-12. - doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.038.

135. Маркетинговое исследование российского рынка оксида алюминия высокочистого и лейкосапфиров. Исследовательская компания «Текарт».

<http://research-techart.ru/report/sapphire-report.htm/> Дата обращения: 30.03.2017.

136. Sapphire Applications & Market 2016: LED and Consumer Electronic -2016: //Report by Yole Development. 2016.

<https://www.imicronews.com/report/product/sapphire-applications-market-2016-led-and-consumer-electronic.html>/Дата обращения: 30.03.2017.

137. Патент РФ 2622133. Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2622133&TypeFile=html

138. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. - М. - Физматлит. - 2004. - 160 с.

139. Патент SU № 778363. Способ выращивания кристаллов тугоплавких окислов методом Вернейля. Циглер И.Н., Зелигман Э.Б., Малахова К.П., Сытин В.Н.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=778363&TypeFile=html

140. Лопух, Д. Б. Индукционная плавка оксидов в холодных тиглях / Д.Б. Лопух, Ю.Б. Петров, А.Ю. Печенков, А.М. Любомиров, А.П. Мартынов //Перспективные материалы. - 1999. - № 6. - С. 72-77.

141. RSA LE RUBIS company web-site. Режим доступа: <http://www.rubisrsa.com/>

142. Соколов, В. М. Технология компактирования / В.М. Соколов. - Томск. - Томский политехнический университет. - 2009. - 102 С.

143. Патент РФ № 2246547. Способ гарнисажной плавки металлов и гарнисажная печь для его осуществления. Мусатов М.И., Тетюхин В.В., Фридман А.Ш., Альтман П.С., Фомичев В.С., Сухоросов Б.Н., Шалаев М.Н.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2246547&TypeFile=html

144. Тир, Л.Л. Индукционные плавильные печи для процессов повышенной точности и чистоты / Тир Л.Л., А.П. Губченко. - М. – Энергоатомиздат. - 1988. - 120 с.

145. Рахманкулов, М.М. Технология литья жаропрочных сплавов/ М.М. Рахманкулов. - М. - Интернет Инжиниринг. - 2000. - 464 с.

146. Патент РФ № 2167841. Сферические керамические элементы, полученные формованием, способ их изготовления. Пауль Мельтген, Пирмин Вильхельм, Мартин Лютте

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2167841&TypeFile=html

147. Вильке, К.Т. Выращивание кристаллов / К.Т. Вильке. - М. – Недра. - 1977. – 600 С.

148. Стрельникова, И.Е. Особо чистые алкоголяты металлов для получения оксидных систем: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Стрельникова Инна Евгеньевна. - М. - 2005 г. - 107 с.

149. Патент РФ 2625388. Способ получения наполнителей для строительных материалов. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.
http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2625388&TypeFile=html

150. Целлюлоза и ее производные / Том .2. Под ред. Н.Байклза и Л.Сегала. - М.: Мир, 1974. - 512 с.

151. Ивакин, Ю.Д. Рекристаллизация оксида цинка в до- или сверхкритической водной среде / Ю.Д.Ивакин, М.Н.Данчевская, Г.П.Муравьева // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2018. - Т.13. - №4. - С. 74 - 92.

152. Ивакин, Ю.Д. Индуцированное формирование кристаллов корунда в сверхкритическом водном флюиде / Ю.Д.Ивакин, М.Н.Данчевская, Г.П.Муравьева // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2014. - Т.9. - №3. - С. 36 - 53.

153. Chung, F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities / F.H. Chung // Journal of Applied Crystallography. - 1975. - V.8. - P.17-19.

154. Tsuchida ,T. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite / T. Tsuchida // Journal of the European Ceramic Society. - 2000. - V 20. - №11. - P. 1759 – 1764.

155. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг. - М. - Высшая школа. - 4-е изд. испр. - 2001. - 528 с.

156. Суходуб, Л.Ф. Энтальпия малых кластеров воды / Л.Ф. Суходуб, Ю.В. Тележенко, В.С. Шелковский, Ю.В. Лисняк. - Харьков. - Физико-технический институт низких температур АН УССР. - 1984. - 26 с.

157. Земцова, Е.Г. Формирование и механические свойства алюмооксидной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Е.Г. Земцова, А.В. Монин, В.М. Смирнов, Б.Н. Семенов, Н.Ф. Морозов // Физическая мезомеханика. - 2014. - Т.17. - №6. - С.53-58.