

**На правах рукописи**



**Козерожец Ирина Владимировна**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СУБМИКРОННЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ  
АЛЮМИНИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ**

**02.00.04 - физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Москва – 2011**

**Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

**Научный руководитель:**

**доктор химических наук, профессор  
Панасюк Георгий Павлович**

**Официальные оппоненты:**

**доктор химических наук, профессор  
Маренкин Сергей Федорович**

**кандидат химических наук**

**Торбин Сергей Николаевич**

**Ведущая организация: Российский химико – технологический университет  
им. Д.И. Менделеева.**

**Защита состоится «6» декабря 2011 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.021.02 при Учреждении Российской  
академии наук Институте общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте  
[www.igic-ras.ru](http://www.igic-ras.ru).**

**Автореферат разослан: «1» ноября 2011 г.**

**Ученый секретарь диссертационного Совета**

**Д 002.021.02**

**кандидат химических наук, доцент**



**Л.И. Очертянова**

### *Общая характеристика диссертации.*

**Актуальность темы.** Получение оксидов алюминия ( $\gamma$  – и  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с заданными размерами и формой кристаллов с низким содержанием примесей является актуальной задачей современной техники. На основе субмикронных и наноразмерных порошков  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают прозрачную керамику, особо прочную керамику, конструктивные элементы радиоламп; также  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используется как наполнитель в огнеупорных материалах и для футеровки литейных форм. Субмикронные и наноразмерные порошки  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  применяют как катализаторы, носители для катализаторов, осушители, в качестве наполнителей при создании теплоизолирующих панелей. Широкое применение имеет промежуточный продукт при получении различных фаз оксида алюминия – субмикронный и наноразмерный бемит ( $\text{AlOOH}$ ), который используется в производстве антипиренов, лакокрасочных и декоративных материалов, металлокерамических изделий, сорбентов для извлечения ценных металлов из сточных вод промышленных предприятий и др. Особая актуальность проблемы получения субмикронных и наноразмерных порошков особо чистого оксида алюминия, в частности  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связана с активным интересом, проявляемым в настоящее время к вопросам производства светодиодов и люминофоров. Использование наноразмерных особо чистых порошков оксида алюминия при создании корундовой керамики позволяет получать керамику с содержанием оксида алюминия более 99,997 масс. %.

Несмотря на большой интерес, проявляемый к разработке способа, позволяющего получать кристаллы оксидов алюминия ( $\gamma$  – и  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) особой чистоты с заданными размерами и формой частиц, к настоящему времени не создано метода, позволяющего одновременно в ходе технологического процесса получать кристаллы необходимого размера, примесного и фазового состава.

Работа посвящена разработке метода получения субмикронных и наноразмерных частиц особо чистых оксидов алюминия ( $\gamma$  – и  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Основное внимание направлено на: изучение процессов гидротермальной обработки гидраргиллита и  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в различных средах и термической обработки полученного бемита; исследование условий очистки исходного материала при гидротермальной обработке; создание модели, позволяющей описать механизм образования бемита при гидротермальной обработке. В

работе обоснована возможность использования автоклавной обработки продажного гидраргиллита и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  в кислой среде для получения особо чистого наноразмерного бемита с последующей термической обработкой для получения нанокристаллов особо чистых оксидов алюминия ( $\gamma -$  и  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Цель работы.** Разработка научных основ метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с контролируемым размером, габитусом, примесным и фазовым составом.

**Научная новизна работы.** В работе впервые:

1. Исследована зависимость размера и габитуса кристаллов бемита от параметров гидротермальной обработки гидроксидов (гидраргиллита, алюмогеля) и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что при прокаливании частицы полученные в результате гидротермальной обработки прекурсора, сохраняют свою форму и размер, что позволяет получать нанокорунд с заданной формой и размером частиц.

2. Установлено, что при гидротермальной обработке в кислой среде осуществляется первичная очистка исходного материала. Последующая кислотная обработка на воздухе позволяет получать материал с содержанием примесей не более 0,003 масс. %.

3. Выявлено, что при гидротермальной обработке переход гидраргиллита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  в бемит ( $\text{AlOOH}$ ) независимо от параметров среды является твердофазным процессом. Идентифицированы стадии процесса.

4. Показано, что при гидротермальной обработке в диапазоне температур 180 – 220°C на начальных этапах обработки гидраргиллита и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , независимо от реакционной среды, образуется бемит, характеризующийся высоким значением удельной поверхности и низким значением теплового эффекта дегидратации, что указывает на слабую упорядоченность структуры бемита.

5. Выявлена активная роль слабосвязанной воды в гидротермальном процессе перехода прекурсора в бемит.

6. Предложена модель, позволяющая описать процесс образования бемита из гидраргиллита и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях. Идентифицированы стадии процесса: диффузия гидротермального раствора в пространство между зернами кристаллитов; локализация слабосвязанной воды в структуре исходных частиц; разрушение исходного вещества под влиянием

расклинивающего давления; формирование термодинамически более устойчивых частиц прекурсора, путем перегруппировки кристаллитов исходного вещества; дегидратация полученных частиц гидраргиллита или гидратация  $\gamma - Al_2O_3$  с образованием частиц бемита.

Полученные результаты существенно расширяют представление о взаимных превращениях в гидротермальных условиях гидроксидов и оксидов алюминия; позволяют выявить наличие слабосвязанной воды, образующейся в структуре прекурсора на начальных этапах гидротермальной обработки и указывают на ее активную роль в этих процессах.

#### **Практическая ценность.**

1. Разработан метод, позволяющий получать субмикронные и наноразмерные особо чистые оксиды алюминия ( $\gamma -$  и  $\alpha - Al_2O_3$ ) с контролируемым размером частиц и массовой долей примесей не более 0,003 масс. %. Метод заключается в гидротермальной обработке гидроксидов (алюмогеля, гидраргиллита) или  $\gamma - Al_2O_3$  при 200°C в воде, водных растворах кислот и оснований с последующей термической обработкой образовавшегося бемита. Для получения особо чистых оксидов алюминия гидротермальная обработка проводится в водных растворах кислот с дополнительной кислотной обработкой полученного бемита на воздухе.

2. Установлено сохранение формы и размера частиц бемита при термической обработке.

3. Получен патент РФ «Способ получения нанокристаллов оксида алюминия» номер RU 2424186.

4. Разработан метод получения неагломерированного нанопорошка  $\gamma - Al_2O_3$  с низкой насыпной плотностью ( $d = 0,01 - 0,005 \text{ г/см}^3$ ).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Исследование взаимных переходов гидроксидов и оксидов алюминия при гидротермальной и термической обработках.

- Создание модели, описывающей процесс перехода исходных частиц (гидраргиллита или  $\gamma - Al_2O_3$ ) в бемит при гидротермальной обработке.

- Установление наличия и роли слабо связанной воды в гидротермальном синтезе бемита.

- Разработка научных основ метода получения особо чистых гидроксидов и оксидов алюминия (бемита,  $\gamma -$  и  $\alpha - Al_2O_3$ ) с контролируемым

размером частиц (от 10 нм и более) и массовой долей примесей не более 0,003 масс. %.

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

**Апробация работы.** Работа была представлена на следующих российских и международных конференциях: 1) 5-я Международная научно-практическая конференция, г. Суздаль, 2009 г. 2) IX Международные Курнаковские совещания по физико-химическому анализу, г. Пермь, 2010 г. 3) 12 – th European meeting on supercritical fluids, Graz, Austria 2010. 4) 13 – th European meeting on supercritical fluids, Amsterdam, Nederland, 2011.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 научных статей, 2 из которых в российских рецензируемых журналах, рекомендованных к опубликованию согласно перечню ВАК, 1 статья в книге, 2 статьи в сборниках трудов и 2 тезиса докладов на Российских и международных конференциях, получен 1 патент РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка литературы. Работа изложена на 142 страницах и содержит 23 таблицы, 52 рисунка, 124 наименования цитируемой литературы.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, охарактеризована практическая значимость работы, научная новизна, а также определены цели исследования.

**В главе 1 (Литературный обзор)** изложены общие сведения о кислородсодержащих соединениях алюминия; описаны различные методы получения субмикронных и наноразмерных частиц; рассмотрена термодинамика, кинетика и механизм образования частиц бемита ( $\text{AlOOH}$ ) в гидротермальных условиях.

### **Экспериментальная часть**

**В главе 2 (Экспериментальная часть)** описаны физико – химические методы исследования полученных материалов и методики экспериментов,

которые применялись при выполнении экспериментальной части диссертационной работы.

В работе использовали: гидрагиллит марки МДГА производства Пикалёвского объединения «Глинозем»; алюмогель, полученный аммиачным гидролизом солей алюминия;  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  производства China Abrasives I&E Corp, Nainan Branch и  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ , синтезированный путем предварительного прогрева гидрагиллита МДГА на воздухе при  $800^\circ C$ . Гидротермальная обработка проводилась в автоклавах объемом  $18\text{ см}^3$  и  $1000\text{ см}^3$  в кислой, щелочной и нейтральной средах. Исходный материал помещали в стальной контейнер, который располагался в автоклаве и заливали водой, 1,5 масс. % раствором HCl или 1,5 масс. % раствором NaOH. Герметизированные автоклавы помещали в разогретую электрическую печь и выдерживали на воздухе при постоянной температуре  $250^\circ C$ ,  $200^\circ C$ ,  $170^\circ C$  и  $150^\circ C$  разный промежуток времени. После охлаждения и разгерметизации автоклавов образцы извлекали из контейнеров, промывали дистиллированной водой, высушивали при  $100^\circ C$ , после чего образцы исследовали различными методами. Термическая обработка исходного материала и полученного в ходе гидротермальной обработки бемита проводилась на воздухе при температурах до  $1200^\circ C$  и в вакууме при температурах до  $1500^\circ C$ . Методы исследования синтезированных образцов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на приборе SCAN – S2, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на приборе Jem – 1001<sup>1</sup>, рентгенофазовый анализ на приборе ДРОН 3,  $CuK_\alpha$  – излучение, ИК спектроскопия (ИК – Фурье спектрометр Nexus «Nicolett») в диапазоне волновых чисел  $\lambda$   $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ , определение удельной поверхности методом тепловой десорбции азота на приборе ГХ – 1 (величина погрешности измерений прибора составляет 10 %), дифференциальная сканирующая калориметрия на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК термоанализаторе SDT Q600 со скоростью нагрева  $10^\circ C/\text{мин}$  и  $20^\circ C/\text{мин}$ <sup>2</sup>; атомно-эмиссионный метод определения химического состава с возбуждением спектра в дуге постоянного тока на дифракционном спектрографе ДСФ – 8<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Межкафедральная лаборатория электронной микроскопии МГУ им. М.В.Ломоносова, вед. инж. Богданов А.Б.

<sup>2</sup> ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, лаборатория «Энергоемких веществ и материалов», Симоненко Н.П., Попов В.С.

<sup>3</sup> Гиредмет.

В главе 3 (3.1., 3.2. и 3.3.) представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

**3.1. Исследование процесса образования бемита ( $Al(OH)_3$ ) при гидротермальной обработке гидраргиллита и  $\gamma - Al_2O_3$  в различных средах.**

**3.1.1. – результаты исследования процесса образования бемита синтезированного из гидраргиллита  $Al(OH)_3$  марки МДГА и  $\gamma - Al_2O_3$  (полученного путем термической обработки гидраргиллита на воздухе при  $800^\circ C$ ) при гидротермальной обработке в воде, в 1,5 масс. % растворе соляной кислоты и в 1,5 масс. % растворе гидроксида натрия.**

*а) гидротермальная обработка гидраргиллита марки МДГА в разных средах.*

Согласно данным РФА, СЭМ и БЭТ исходный гидраргиллит является монофазным образцом (рис.1. (1)), представляющим собой отдельные кристаллы со средним размером 2 – 3 мкм (рис.7. – д, е.), удельная поверхность которых составляет менее  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис.3. (а, б)).

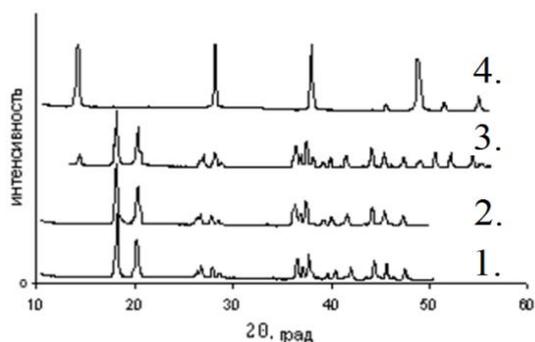


Рис. 1. Дифрактограммы исходного гидраргиллита (1) и образцов, полученных при обработке при  $200^\circ C$  в воде в течение 0,5 ч (2) /гидраргиллит/; 1,5 ч (3) /гидраргиллит и бемит/; 2 ч (4) /бемит/.

По данным ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа при гидротермальной обработке в воде при  $200^\circ C$  полный переход гидраргиллит – бемит заканчивается за 2 ч. (рис.1. (4)) Расслоение исходных частиц гидраргиллита наблюдается через 0,5 ч. обработки (рис. 2. (а)), в ИК – спектрах и на рентгенограммах проявляются только полосы и рефлексы, характерные для гидраргиллита (рис.1. (2)). Первое появление фазы бемита фиксируется через 1,5 ч. обработки (рис.1. (3)). Значение удельной поверхности в течение всего процесса менее  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис.3. (а)). Максимальное значение удельной поверхности равно  $290 \text{ м}^2/\text{г}$  соответствует образцу, полученному при обработке гидраргиллита в воде в течении 0,5 ч. и прогретому при  $250^\circ C$  в течении 4 – х часов. Увеличение времени обработки приводит к постепенному уменьшению удельной поверхности, что коррелирует с увеличением фазы бемита в образце (рис.1., рис.3. (а)).

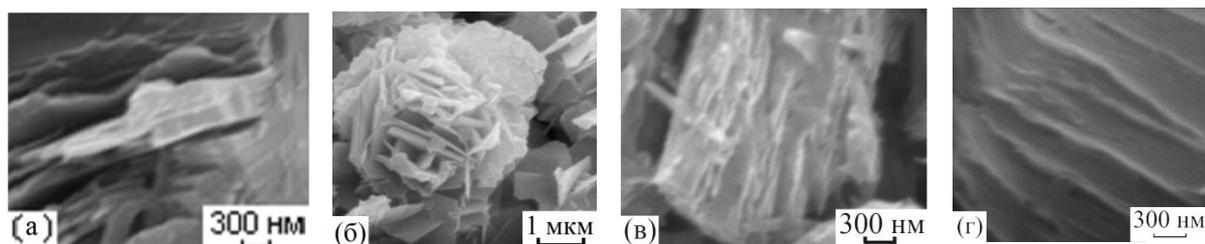


Рис. 2. СЭМ – изображения МДГА, обработанного в автоклаве при 200°C и  $P = 1,6$  МПа в воде в течение 0,5 ч. (а); в 1,5 масс. % растворе NaOH в течение 0,5 ч. (б); в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 0,5 ч. (в, г).

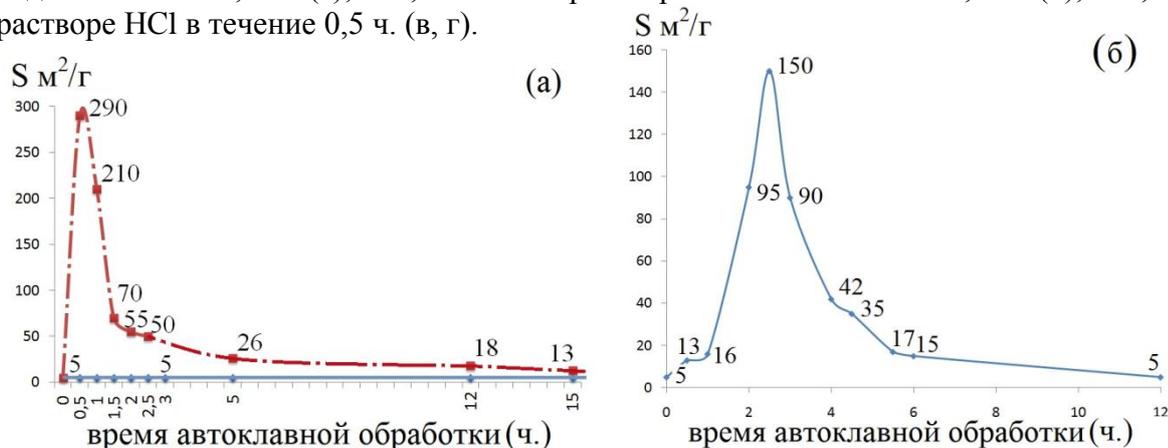


Рис. 3. Изменение удельной поверхности образцов, полученных при гидротермальной обработке гидрагиллита при 200°C в воде [прямая линия] и изменение удельной поверхности тех же образцов с дополнительным прогревом при 250°C 4 ч. [пунктирная линия] ( а ); изменение удельной поверхности образцов, полученных при гидротермальной обработке гидрагиллита в 1,5 масс. % растворе HCl ( б ).

При обработке гидрагиллита при 200°C в 1,5 масс. % растворе NaOH в течение 0,5 ч. также наблюдается расслоение частиц гидрагиллита (рис. 2. (б)); рентгенофазовый анализ и результаты ИК – спектроскопии показывают наличие только фазы гидрагиллита. Полностью переход гидрагиллит – бемит в щелочной среде заканчивается за 2 ч. (рис.4. (4)).

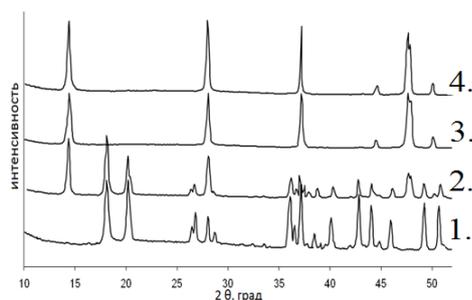


Рис. 4. Дифрактограммы исходного гидрагиллита (1) и образцов, полученных при обработке при 200°C в 1,5 масс. % растворе NaOH в течение 1 ч (2) /гидрагиллит и бемит /; 1,5 ч (3) /бемит/; 2 ч (4) /бемит/.

При обработке гидрагиллита при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 0,5 ч. на рентгенограммах присутствуют только рефлексы гидрагиллита. Значение удельной поверхности увеличивается до 13 м²/г. (рис.3. (б)). На СЭМ – изображениях наблюдаются признаки начальных этапов расслоения кристаллов гидрагиллита (рис.2. (в, г)). Полоса деформационных колебаний молекулярной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  расщепляется на пять отдельных полос

при  $1625\text{ см}^{-1}$ ;  $1657\text{ см}^{-1}$ ;  $1675\text{ см}^{-1}$ ;  $1692\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об активном взаимодействии молекул воды с межслоевыми гидроксильными группами гидрагиллита. Обработка в течение 2,5 ч. приводит к появлению на рентгенограммах слабых рефлексов бемита (рис. 5. (3)). Удельная поверхность повышается до  $150\text{ м}^2/\text{г}$  (рис.3. (б)); полоса деформационных колебаний молекулярной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  представлена одиночным пиком при  $1645\text{ см}^{-1}$ , расщепления пика не фиксируется. Дальнейшая гидротермальная обработка в течении 2,5 – 7 часов при  $200^\circ\text{C}$  в 1,5 масс. % растворе  $\text{HCl}$  приводит к увеличению интенсивности рефлексов соответствующих бемиту (рис.5. (4, 5, 6, 7)) и соответственно уменьшению удельной поверхности до  $5\text{ м}^2/\text{г}$  (рис.3. (б)), что связано с увеличением структурированности образовавшегося бемита. Характер зависимости удельной поверхности образцов гидрагиллита от времени автоклавной обработки в воде такой же, как и для образцов, обработанных в кислой среде.

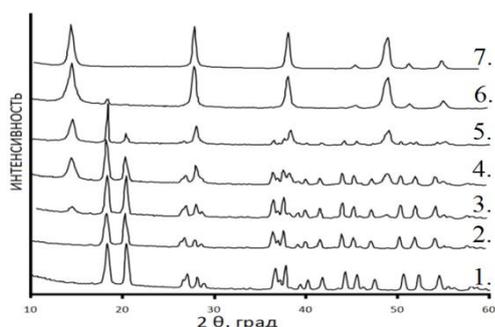


Рис. 5. Дифрактограммы исходного гидрагиллита (1) и образцов, полученных при обработке при  $200^\circ\text{C}$  в 1,5 масс. % растворе  $\text{HCl}$  в течение 1 ч (2) /гидрагиллит/; 2,5 ч (3) /гидрагиллит и бемит/; 3 ч (4) /гидрагиллит и бемит/; 3,5 ч (5) /гидрагиллит и бемит/; 4 ч (6) /гидрагиллит и бемит/; 7 ч (7) /бемит/.

Аналогичная зависимость изменения удельной поверхности от времени обработки характерна и для  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на идентичность закономерностей протекания процессов, независимо от исходного сырья.

*б) гидротермальная обработка  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  в разных средах.*

При гидротермальной обработке  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $200^\circ\text{C}$  в 1,5 масс. % растворе  $\text{NaOH}$  начало образования бемита фиксируется при 1,5 – 2 ч. обработки.

При обработке  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  в 1,5 масс. % растворе  $\text{HCl}$  время полного перехода в бемит составляет от 7 до 9 ч. После 4 – х часов обработки на рентгенограммах впервые фиксируются рефлексы бемита. В ИК – спектрах присутствует одиночный интенсивный пик деформационных колебаний молекулярной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  при  $1640\text{ см}^{-1}$ .

Частицы гидрагиллита и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  являются поликристаллическими. До начала образования бемита отчетливо фиксируется расслоение кристаллов

исходного прекурсора, которое наиболее интенсивно протекает по плоскостям на наиболее доступных для воздействия реакционной среды участках (рис.2.). В зависимости от характера реакционной среды кристаллиты в объеме частицы исходного материала перемещаются и принимают термодинамически наиболее устойчивую форму будущего кристалла бемита до появления рефлексов бемита на рентгенограммах. Полученные частицы подвергаются дегидратации в случае гидраргиллита или гидратации в случае  $\gamma - Al_2O_3$  с переходом в кристаллы бемита. Образующиеся кристаллы бемита отслаиваются и переходят в объем реакционной среды. Образование фазы бемита в объеме и на поверхности исходных кристаллов (гидраргиллита или  $\gamma - Al_2O_3$ ) приводит к разупорядочению структуры исходных кристаллов и, как следствие, к увеличению пористости и удельной поверхности всего образца в целом.

Максимальная удельная поверхность характерна для начальных этапов образования фазы бемита. Увеличение поверхности при обработке в кислой среде (меньше  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ ) существенно больше, чем при обработке в щелочной (меньше  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и нейтральной средах (меньше  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что можно объяснить развитой пористостью и меньшими размерами кристаллов бемита, образующихся при обработке в кислой среде.

### ***3.1.2. – результаты термогравиметрических исследований процесса образования бемита из гидраргиллита и $\gamma - Al_2O_3$ .***

*а) исходный, активированный гидраргиллит и гидраргиллит, подвергнутый гидротермальной обработке в воде при  $200^\circ\text{C}$ .*

На кривых ДТА и ТГ для исходного гидраргиллита МДГА фиксируются 2 эндотермических эффекта, относящихся к превращениям бемита. Интенсивный пик при  $235^\circ\text{C}$  соответствует образованию бемита, с тепловым эффектом  $\Delta H=26,9 \text{ кДж/моль } Al(OH)_3$  и слабый пик с тепловым эффектом  $\Delta H=9,1 \text{ кДж/моль } AlOOH$  при  $500^\circ\text{C}$  соответствующий дегидратации бемита с образованием  $\gamma - Al_2O_3$ . Оба тепловых эффекта значительно меньше табличных<sup>4</sup> ( $55,2 \text{ кДж/моль } Al(OH)_3$  и  $26,1 \text{ кДж/моль } AlOOH$  соответственно).

На кривых ДТА и ТГ для гидраргиллита МДГА предварительно прогретого при  $250^\circ\text{C}$  в течение 22 ч. фиксируются эндотермические эффекты: при  $73^\circ\text{C}$  – испарение поверхностной и связанной воды, значение теплового эффекта равно  $15,0 \text{ кДж/моль } Al(OH)_3$ ; при  $521^\circ\text{C}$  – дегидратация бемита,

<sup>4</sup> Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. Вып. 5. М. 1971., 530 с.

тепловой эффект  $\Delta H=12,7$  кДж/моль  $AlOON$ , значение меньше табличного. На рентгенограммах этого образца присутствуют рефлексы гидраргиллита и бемита.

Для образца, полученного при обработке гидраргиллита МДГА при  $200^{\circ}C$  в воде в течение 1 ч. значения тепловых эффектов образования и дегидратации бемита значительно меньше табличных и равны  $28,7$  кДж/моль  $Al(OH)_3$  и  $10,2$  кДж/моль  $AlOON$  соответственно, на рентгенограммах присутствуют рефлексы гидраргиллита и бемита.

*б)  $\gamma - Al_2O_3$ , полученный при прогреве гидраргиллита при  $800^{\circ}C$  на воздухе и подвергнутый гидротермальной обработке при  $200^{\circ}C$  в 1,5 масс. % растворе  $NaOH$  и в 1,5 масс. % растворе  $HCl$ .*

Для образцов, полученных при гидротермальной обработке  $\gamma - Al_2O_3$  в 1,5 масс. % растворе  $NaOH$  при  $200^{\circ}C$ ,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=1$  ч. на кривых ДТА и ТГ фиксируется эндотермический эффект дегидратации бемита при  $509^{\circ}C$  с тепловым эффектом  $\Delta H=21,4$  кДж/моль  $AlOON$  и 2 эндотермических эффекта, относящихся к испарению воды: при  $60^{\circ}C$  – испарение поверхностной воды,  $\Delta H=41,0$  кДж/моль  $H_2O$  и при  $250^{\circ}C$  – испарение связанной воды,  $\Delta H=27,5$  кДж/моль  $H_2O$ . При обработке  $\gamma - Al_2O_3$  в 1,5 масс. % растворе  $HCl$  при  $200^{\circ}C$   $P=1,6$  МПа,  $\tau=5$  ч. на кривых ДТА и ТГ фиксируются 3 эндотермических эффекта: при  $72^{\circ}C$  – испарение поверхностной воды,  $\Delta H=28,2$  кДж/моль  $H_2O$  и при  $244^{\circ}C$  – испарение связанной воды,  $\Delta H=6,5$  кДж/моль  $H_2O$ ; при  $471^{\circ}C$  – дегидратация бемита,  $\Delta H=13,5$  кДж/моль  $AlOON$ . Для обоих образцов по данным РФА характерно наличие смеси фаз  $\gamma - Al_2O_3$  и бемита.

*в) образцы после завершения гидротермальной обработки при  $200^{\circ}C$  в разных средах.*

Независимо от состава реакционной среды при длительной гидротермальной обработке при  $200^{\circ}C$  исходный прекурсор (гидраргиллит или  $\gamma - Al_2O_3$ ) переходит в бемит. Полный переход в кислой среде осуществляется в течении 7 – 9 ч., в щелочной и нейтральной средах за 2 ч. После завершения гидротермальной обработки для всех исследованных образцов бемита на кривых ДТА и ТГ всегда фиксируется 1 эндотермический эффект при незначительно отличающихся температурах и значениях тепловых эффектов, соответствующих дегидратации бемита с образованием  $\gamma - Al_2O_3$ :

при 529°C;  $\Delta H=26,4$  кДж/моль  $AlOON$  (гидраргиллит МДГА, обработанный в воде при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=4$  ч.);

при 528°C  $\Delta H=26,9$  кДж/моль  $AlOON$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , обработанный в 1,5 масс. % растворе  $NaOH$  при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=7$  ч.);

при 531°C  $\Delta H=27,2$  кДж/моль  $AlOON$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , обработанный в 1,5 масс. % растворе  $HCl$  при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=15$  ч.).

Таким образом, значения тепловых эффектов дегидратации бемита с образованием  $\gamma - Al_2O_3$  на различных этапах гидротермальной обработки являются различными. После завершения гидротермальной обработки, тепловые эффекты дегидратации бемита, не зависимо от исходного прекурсора (гидраргиллит или  $\gamma - Al_2O_3$ ) и характера реакционной среды, являются идентичными. Полученные значения близки к табличному (26,1 кДж/моль  $AlOON$ ), что позволяет утверждать, что структура полученного бемита не зависит от характера реакционной среды. Значения тепловых эффектов дегидратации бемита до завершения процесса перехода исходного прекурсора в бемит при гидротермальной обработке значительно ниже табличных значений и составляют 10,2 кДж/моль  $AlOON$  (гидраргиллит МДГА, обработанный при 200°C в воде в течение 1 ч.,  $P=1,6$  МПа); 13,5 кДж/моль  $AlOON$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , обработанный в 1,5 масс. % растворе  $HCl$  при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=5$  ч.); 21,4 кДж/моль  $AlOON$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , обработанный в 1,5 масс. % растворе  $NaOH$  при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=1$  ч.). Значения тепловых эффектов дегидратации бемита до завершения процесса гидротермальной обработки коррелируют с высокими значениями удельной поверхности и указывают на несовершенную структуру бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки значения тепловых эффектов дегидратации бемита увеличиваются, а значения удельной поверхности падают, что указывает на формирование более совершенной структуры бемита.

Значения тепловых эффектов испарения воды из двухфазной системы (исходный прекурсор/образующийся бемит) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (41,8 КДж/моль  $H_2O$ ) и равны: 27,5 кДж/моль  $H_2O$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , обработанный в 1,5 масс. % растворе  $NaOH$  при 200°C,  $P=1,6$  МПа,  $\tau=1$  ч.); 6,5 кДж/моль  $H_2O$  ( $\gamma - Al_2O_3$ , 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.

### 3.2. Модель процесса образования бемита ( $AlO(OH)$ ) в гидротермальных условиях.

Основные этапы образования бемита из прекурсоров (гидрагиллит или  $\gamma - Al_2O_3$ ) в гидротермальных условиях:

1. Образование тонких пленок гидротермального раствора между зернами прекурсора. Распад исходных частиц прекурсора под влиянием расклинивающего давления.

При выполнении условия Гиббса – Смита<sup>5</sup>, жидкие тонкие пленки самопроизвольно образуются между кристаллитами прекурсора и распространяются по границам зерен. Возникающее расклинивающее давление приводит к распаду исходных частиц прекурсора на более мелкие частицы.

2. Формирование термодинамически более устойчивых частиц прекурсора.

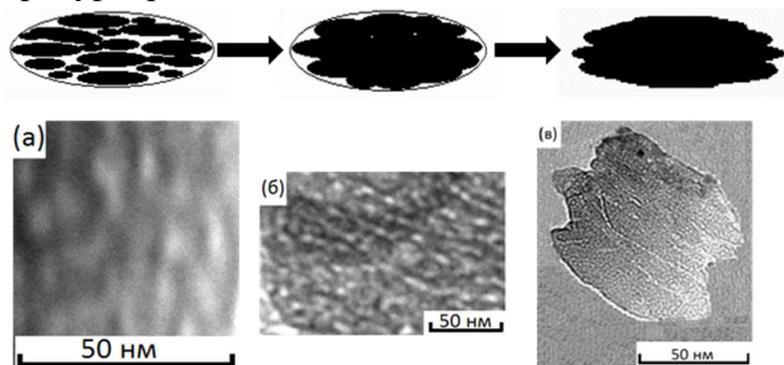


Рис. 6. Схема формирования частиц бемита и ПЭМ – изображения частиц, полученных при гидротермальной обработке гидрагиллита при 200°C в 1,5 масс. % растворе  $HCl$   $\tau=5$  ч (а), 15 ч (б), 48 ч (в).

В зависимости от состава реакционной среды, в которой осуществляется гидротермальная обработка, кристаллиты перемещаются в объеме частиц и принимают термодинамически наиболее устойчивую форму будущего кристалла бемита. Данные РФА фиксируют для этого материала только рефлексы исходного прекурсора. При этом значение удельной поверхности максимально для двухфазной системы и значительно уменьшается при образовании кристаллов бемита совершенной структуры.

3. Диффузия воды в объем образовавшихся частиц и образование воды с низким значением теплоты испарения.

Диффузия жидкой воды в объем образовавшихся частиц прекурсора приводит к образованию в объеме частиц связанной воды с теплотой испарения значительно ниже теплоты испарения жидкой воды, что по – видимому связано с локализацией молекул воды около атомов алюминия.

<sup>5</sup> Коллоидная химия. Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. 4-е изд. М., «Высшая школа» 2006 г., 443 с.

4. Взаимодействие молекул воды с алюмоокислородым скелетом частиц, приводящее к его дестабилизации, что облегчает при гидротермальной обработке образование бемита при дегидратации гидраргиллита и гидратации  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ .

**3.3. Разработка метода получения субмикронных и наноразмерных порошков бемита,  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  и  $\alpha$  –  $Al_2O_3$  с размером более 10 нм с содержанием примесей не более 0,003 масс. % из гидроксидов (алюмогеля, гидраргиллита) и  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ .**

Метод заключается в получении бемита путем гидротермальной обработки при температуре 180 – 220°C гидроксидов алюминия (гидраргиллита и синтезированного алюмогеля) или  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ , с последующей термической обработкой полученного в ходе гидротермальной обработки бемита.

**3.3.1. – характеристика исходных веществ.** Были исследованы гидраргиллит марки МДГА производства ООО «Глинозем»;  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  компаний Sasol North America, Zibo Honghe Chemical Co, корпорации Hainan Branch. **Атомно – эмиссионным методом** определен состав примесей (табл.1.), **методами СЭМ и ПЭМ** определены размеры и форма частиц, построены кривые распределения по размерам частиц (рис.7.).

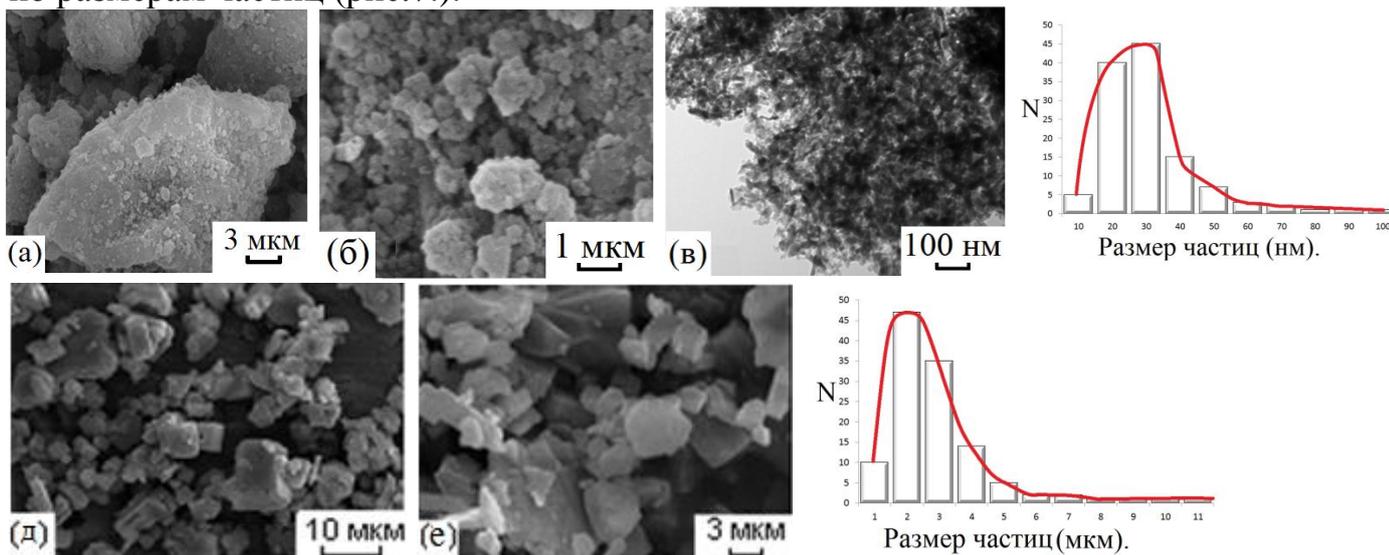


Рис.7. СЭМ – изображения (а, б), ПЭМ – изображение (в) и кривая распределения по размерам частиц  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  корпорации Hainan Branch; СЭМ – изображения (д, е) и кривая распределения по размерам частиц гидраргиллита марки МДГА.

Табл.1. Содержание примесей (масс. %) в используемых исходных веществах.

Fe	Si	Ca	Mg	Na	K
Гидраргиллит марки МДГА					
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,14	$<1 \cdot 10^{-3}$
$\gamma - Al_2O_3$ корпорации Hainan Branch.					
$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

### 3.3.2.

#### *а) Получение субмикронных частиц бемита путем гидротермальной обработки гидраргиллита марки МДГА.*

Обработка гидраргиллита марки МДГА в воде приводит к образованию бемита изометрического габитуса с размером частиц порядка 1 мкм; обработка в 1,5 масс. % растворе NaOH приводит к образованию бемита пластинчатого габитуса с размером частиц 2 – 8 мкм; при обработке в 1,5 масс. % растворе HCl образуется бемит в виде игольчатых частиц с размером 300 – 400 нм (рис.8.). Время обработки зависит от реакционной среды и может составлять 2 – 24 ч.

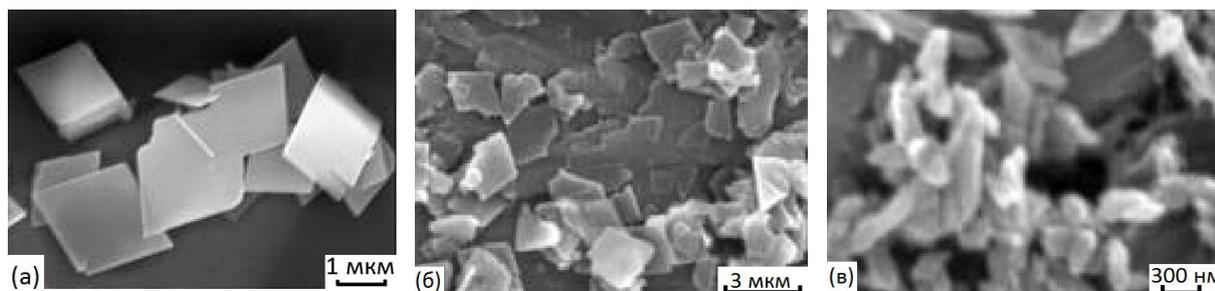


Рис. 8. Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C,  $P=1,6$  МПа в воде  $\tau=24$  ч. (а), в 1,5 масс. % растворе NaOH,  $\tau=24$  ч.(б), в 1,5 масс. % растворе HCl,  $\tau=24$  ч.(в).

#### *б) Получение субмикронных частиц бемита, $\gamma - Al_2O_3$ и $\alpha - Al_2O_3$ с содержанием примесей не более 0,003 масс. %*

Гидротермальная обработка в 1,5 масс. % растворе HCl по сравнению с обработкой в других реакционных средах позволяет осуществить первичную очистку исходного материала за счет перехода примесей в маточный раствор и получить частицы бемита наименьшего размера (табл. 2.). В ходе последующей кислотной обработки полученного бемита на воздухе, содержание примесей уменьшается до 0,003 масс. % (табл. 3.).

Табл.2. Содержание примесей (масс. %) в бемите, полученном при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C в различных средах.

Fe	Si	Ca	Mg	Na	K
Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C в воде, $P=1,6$ МПа, $\tau=24$ ч.					
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,12	$<1 \cdot 10^{-3}$
Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C в 1,5 масс. % растворе NaOH, $P=1,6$ МПа, $\tau=24$ ч.					
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$
Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl, $P=1,6$ МПа, $\tau=24$ ч.					
$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Табл.3. Содержание примесей (масс. %) в бемите, полученном при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C,  $P=1,6$  МПа в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 24 ч. с последующей кислотной обработкой на воздухе.

Fe	Si	Ca	Mg	Na	K
Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C, $P=1,6$ МПа в 1,5 масс. % растворе HCl, $\tau=24$ ч. с последующей кислотной обработкой на воздухе.					
$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

**в) Получение наноразмерных частиц бемита с размером частиц 10 – 100 нм путем гидротермальной обработки алюмогеля.**

При гидротермальной обработке алюмогеля, полученного аммиачным гидролизом солей алюминия при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl был получен наноразмерный бемит изометрического габитуса с размером частиц 10 – 60 нм. (рис. 9.) Дальнейшая кислотная обработка позволила получить материал с содержанием основного вещества 99,997 масс. %.

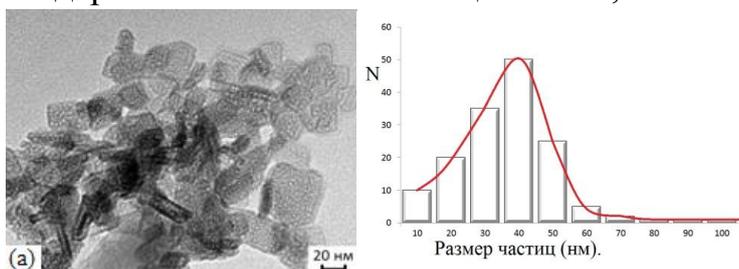


Рис. 9. СЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % раствора HCl,  $\tau=24$  ч.

*2) Получение наноразмерных частиц бемита (30 – 100 нм) при гидротермальной обработке  $\gamma - Al_2O_3$  производства корпорации Hainan Branch (Китай).*

Промышленный  $\gamma - Al_2O_3$  производства корпорации Hainan Branch состоит из крупных агломератов произвольной формы с размером частиц 1 – 30 мкм (рис.7. – а,б,в.), что ограничивает его применение. При его гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl получен неагломерированный бемит с размером частиц 30 – 50 нм. (рис.10.)

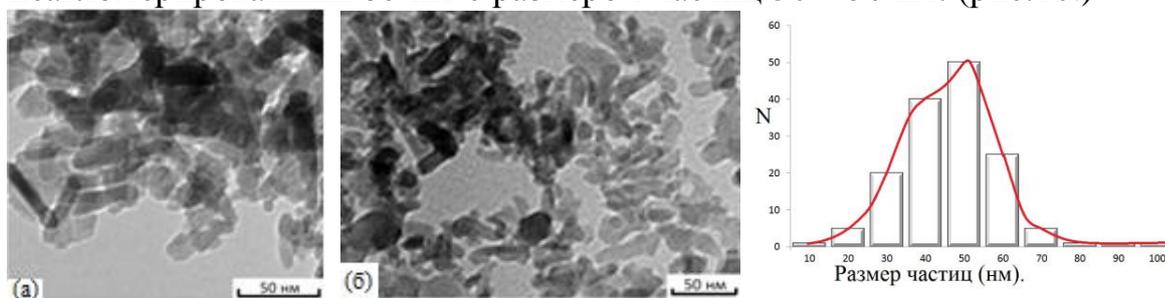


Рис. 10. СЭМ – изображения (а, б) и кривая распределения (в) бемита, полученного после обработки  $\gamma - Al_2O_3$  производства корпорации Hainan Branch в автоклаве  $\tau=24$  ч. при  $200^\circ C$  в 1,5 масс. % растворе HCl.

Получаемый при гидротермальной обработке различных прекурсоров бемит не зависимо от реакционной среды при нагревании до температуры  $1200^\circ C$  последовательно переходит в  $\gamma -$  и  $\alpha - Al_2O_3$  без изменения размера и габитуса частиц. При температуре  $1000^\circ C$  образуется слабо упорядоченный  $\alpha - Al_2O_3$  с широкими рефлексами на рентгенограмме, при  $1200^\circ C$   $\alpha - Al_2O_3$  упорядочивается и приобретает более совершенную структуру, образующиеся частицы являются поликристаллическими. Распад поликристаллических частиц  $\alpha - Al_2O_3$  на отдельные кристаллы, которые практически не спекаются между собой наблюдается после обработки при  $1500^\circ C$  (рис.11.).

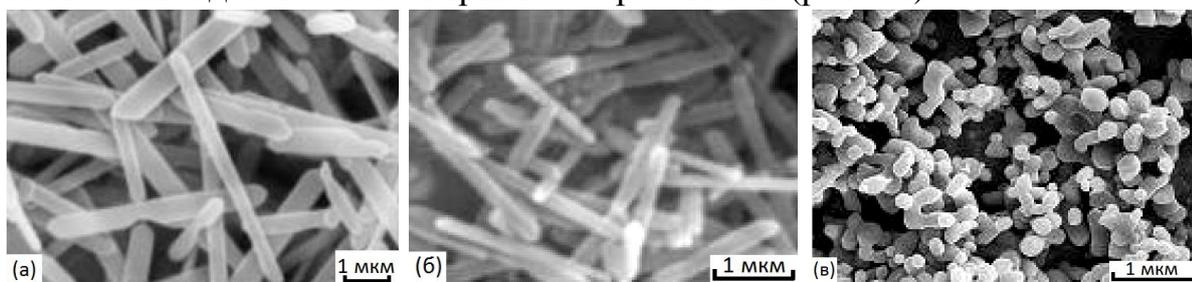


Рис. 11. СЭМ – изображения бемита, полученного при автоклавной обработке гидроксиацетата алюминия при  $400^\circ C$   $\tau=24$  ч. (а) и прогретого на воздухе при  $1200^\circ C$  1 ч. ((б)  $\alpha - Al_2O_3$ ), в вакууме при  $1500^\circ C$ , 1 ч. ((в) - корунд ).

### 3.3.3. Получение неагломерированного нанопорошка $\gamma$ – $Al_2O_3$ и $\alpha$ – $Al_2O_3$ .

Для исключения агломерации частиц бемита и их спекания при последующем прогреве при 800°C и 1200°C использовались следующие методы:

#### **- гидротермальная обработка смеси $\gamma$ – $Al_2O_3$ и целлюлозы;**

Автоклавная обработка при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl гидраргиллита МДГА совместно с целлюлозой, в качестве дисперсанта позволяет получить частицы бемита, которые при последующем прогреве при 800 – 850°C переходят в наноразмерные неагломерированные частицы  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  со средним размером порядка 40 нм. (Патент РФ «Способ получения нанокристаллов оксида алюминия» номер RU 2424186). (рис. 12).

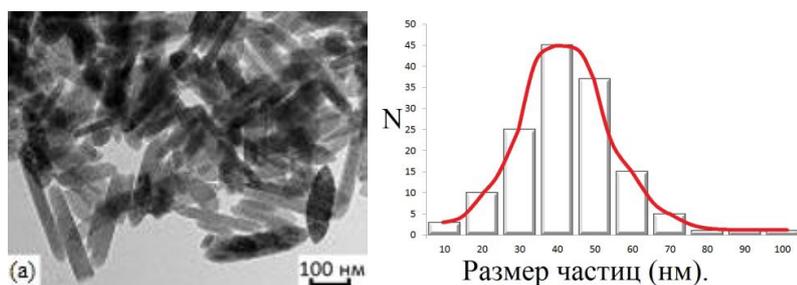


Рис. 12. ПЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ , полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА с целлюлозой при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl  $\tau=24$  ч. с

последующим прогревом при 850°C.

#### **- обработка бемита при нормальных условиях 10 масс. % раствором цитрата аммония;**

Для получения неагломерированных наночастиц  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  бемит, полученный при гидротермальной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl, обрабатывали 10 масс. % раствором цитрата аммония. Последующий прогрев при 800°C позволил получить порошок  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  с размером частиц порядка 90 нм (рис. 13.).

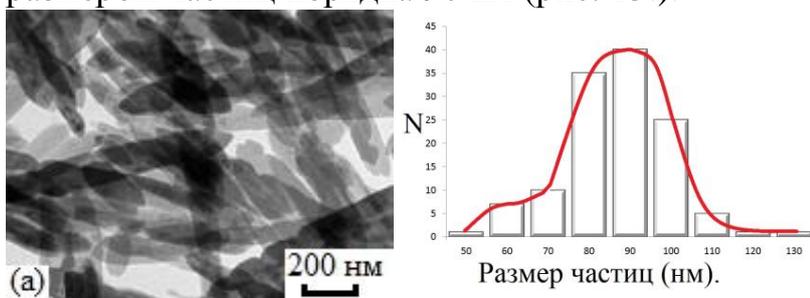


Рис. 13. ПЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц  $\gamma$  –  $Al_2O_3$ , полученного при автоклавной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl  $\tau=24$  ч. с последующей обработкой в 10 масс. % растворе цитрата

аммония и прокаливанием на воздухе при 850°C.

**- обработка бемита при нормальных условиях 10 масс. % раствором оксалата аммония;**

При прокаливании на воздухе при 850°C бемита, полученного при автоклавной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl и обработанного при нормальных условиях в 10 масс. % растворе оксалата аммония, получен неагломерированный нанопорошок  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером кристаллов 15 нм. Кривая распределения по размерам частиц и ПЭМ – изображения полученного материала представлены на рис. 14.

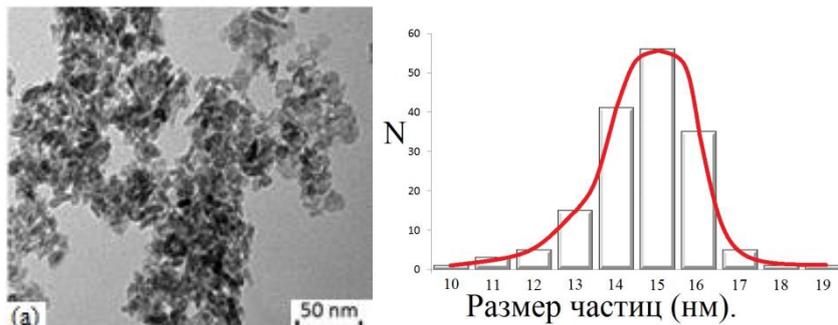


Рис. 14. ПЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц (б)  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при автоклавной обработке алюмогеля при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl  $\tau=24$  ч. с последующей обработкой в 10 масс. % растворе

оксалата аммония и прокаливанием на воздухе при 850°C.

**- обработка бемита в токе газообразного оксида углерода (IV).**

Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl был обработан газообразным CO<sub>2</sub>. Газ барботировался в водную суспензию бемита в течение 30 минут. Последующий прогрев при 850°C позволил получить неагломерированный нанопорошок  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером частиц 60 нм. ПЭМ – изображения и кривая распределения по размерам полученных наночастиц  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 15.

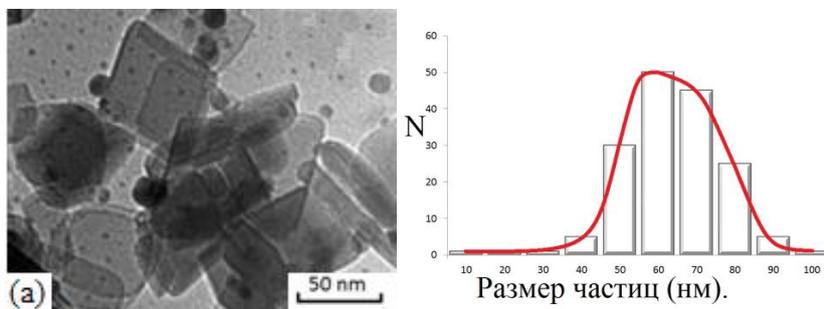


Рис. 15. ПЭМ – изображение (а) и кривая распределения по размерам частиц (б)  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при автоклавной обработке гидраргиллита при 200°C в 1,5 масс. % растворе HCl  $\tau=24$  ч. с последующей

обработкой CO<sub>2</sub> и прокаливанием на воздухе при 850°C.

**3.3.4. Получение неагломерированного нанопорошка  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с низкой насыпной плотностью.**

Неагломерированный нанопорошок  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получаемый при последовательном прогреве на воздухе при 100°C и 800°C оксихлорида алюминия растворенного в горячем водном растворе тростникового сахара с

добавлением к этому раствору нитрата алюминия, отличается низкой насыпной плотностью ( $d = 0,018 \text{ г/см}^3$ ), сравнительно высоким значением удельной поверхности ( $S = 160 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и низким значением теплопроводности при комнатной температуре ( $0,03 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ). Полученный материал может иметь широкое техническое применение, в частности при создании теплоизолирующих строительных панелей и красок, как компонент порошкового огнетушителя, в криогенной технике и в других областях. На рис. 16. представлены ПЭМ – и СЭМ – изображения полученного  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

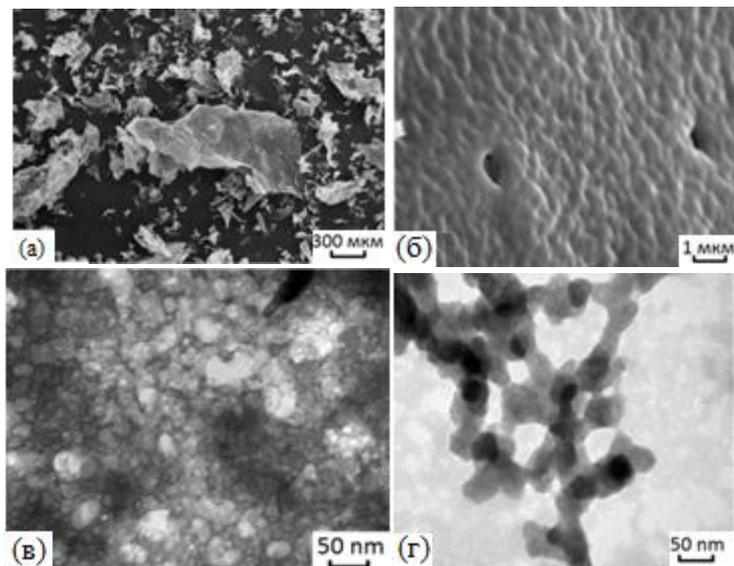


Рис. 16. ПЭМ – (а, б) и СЭМ – изображения (в, г)  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного при последовательном прогреве на воздухе при  $100^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$  оксихлорида алюминия растворенного в горячем водном растворе, содержащем тростниковый сахар с добавлением к этому раствору нитрата алюминия.

При прокаливании до  $1200^\circ\text{C}$  нанопорошок  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  без изменения размера и габитуса частиц.

#### **Выводы:**

1. Разработан метод, позволяющий на основе исследования взаимных переходов гидроксидов (алюмогеля, гидраргиллита) и оксидов алюминия при последовательной гидротермальной и термической обработке получать субмикронные и наноразмерные частицы оксидов алюминия с контролируемым размером, габитусом, примесным и фазовым составом. Исследован процесс образования бемита при гидротермальной обработке гидраргиллита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что в температурном интервале  $180 - 220^\circ\text{C}$ , независимо от реакционной среды образование бемита является твердофазным процессом. Идентифицированы стадии процесса.
2. Выявлено, что образующийся при гидротермальной обработке бемит, не зависимо от реакционной среды и исходного прекурсора, при нагревании

до температуры 1200°C последовательно переходит в  $\gamma$  – и  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без изменения размера и габитуса частиц.

3. Определены значения тепловых эффектов дегидратации бемита с образованием  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на различных этапах гидротермальной обработки гидраргиллита и  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что значения тепловых эффектов дегидратации бемита, не зависимо от исходного прекурсора после завершения процесса гидротермальной обработки, близки к табличным значениям, а на начальных этапах обработки значительно ниже табличных, что коррелирует с высоким значением удельной поверхности и указывает на несовершенство структуры бемита.
4. Установлено, что значения теплоты испарения воды из двухфазной системы (прекурсор/образующийся бемит) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды. Сделан вывод, что вода распределенная в структуре обрабатываемого исходного материала является дестабилизирующим фактором при гидротермальной обработке. Предложена модель, описывающая механизм гидротермальной обработки гидраргиллита и  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Показано, что гидротермальная обработка в кислой среде позволяет осуществить первичную очистку исходного материала за счет перехода примесей в маточный раствор. При последующей обработке полученного бемита растворами кислот на воздухе содержание примесей снижается до значения не более 0,003 масс. %.
6. Предложен способ практической реализации разработанного метода получения субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия при производстве заготовок для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

#### **Публикации, отражающие основное содержание работы:**

1. Г.П. Панасюк, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец. Превращение гидраргиллит-бемит. Неорганические материалы, 2010, том 46, №7, с.831-837.
2. Г. П. Панасюк, И. Л. Ворошилов, В. Н. Белан, И. В. Козерожец. Получение наноразмерного порошка альфа-оксида алюминия. Химическая технология, 2011, № 4, с.227 – 231.

3. Г.П. Панасюк, И.В. Козерожец, Л.А. Азарова, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан, Першиков А.В. «Способ получения нанокристаллов оксида алюминия.», патент № 2424186 от 26.01.2010.
4. Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, Д.Г. Шабалин, И.В. Козерожец. Получение дисперсных фаз гидроксида и оксида алюминия с размером частиц 0,002-300 мкм. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. 2009.
5. Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, И.Л. Ворошилов, Д.Г. Шабалин, И.В. Козерожец. Разложение солей алюминия в суперкритическом водном флюиде. Сборник трудов 5 международной научно-практической конференции, г.Суздаль, 2009, У – 22., с. 1.
6. И.В. Козерожец, Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, И.Л. Ворошилов, Д.Г. Шабалин. Не агрегированные нанокристаллы оксида алюминия. IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь, 2010, с.302.
7. G. Panasyuk, L. Azarova, I. Voroshilov, I. Kozerozhets. Synthesis of nanocrystals of corundum. 12-th european meeting on supercritical fluids, Graz, Austria, P – 74., p. 1 – 8.
8. G.P. Panasyuk, L.A. Azarova, I.L. Voroshilov, V.N.Belan, I.V.Kozerozhets, I.V.Luchkov. New ways of obtainment of nanocrystals aluminium hydroxides and oxides. 13-th european meeting on supercritical fluids, Amsterdam, Nederland, P – 97., p. 1 – 9.