

УДК 536.42

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2005 г. О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, В. В. Гусаров

*Институт химии силикатов им. Гребенщикова**Российской академии наук, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Проведен термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 120–380°C и давлений 1–70 МПа. Исследован процесс дегидратации гидроксида алюминия в гидротермальных условиях. Показано, что указываемая на экспериментальных фазовых диаграммах структурная модификация $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) в этом диапазоне температур и давлений является неравновесной. Выявлена ярко выраженная зависимость скорости и механизма процесса дегидратации от кристаллического состояния исходного гидроксида алюминия и давления гидротермальной обработки.

ВВЕДЕНИЕ

Для оксида алюминия характерно большое разнообразие полиморфных модификаций [1–20]. Вместе с тем, равновесной является только модификация со структурой корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1–24] (см. рис. 1.). Следует отметить, что при разложении солей, гидроксидов и оксигидроксидов на воздухе при нормальном давлении, а также при кристаллизации расплава в зависимости от термической предыстории и химической формы исходного вещества образуются различные структурные формы оксида алюминия [1–20]. В случае формирования кристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях, по данным ряда авторов, характерно образование в основном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (например, [21]) (рис. 2).

Вместе с тем, в литературе имеются различные (в некоторых случаях противоречивые) данные об образовании оксида алюминия путем дегидратации гидроксидов (оксигидроксидов) алюминия различного строения в гидротермальных условиях. Согласно [22], в гидротермальных условиях корунд является стабильной формой выше 450°C. Авторами [23] для изучения условий равновесного существования отдельных кристаллических фаз в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ были построены $p\text{--}t$ -диаграммы. В гидротермальных условиях при температурах 320–400°C и давления водяного пара 1.5–10 МПа авторы диаграммы [21], представленной на рис. 2, получили нанокристаллическую форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами кристаллов 30–80 нм. Кроме того, ими были получены новая форма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обозначаемая как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--KI}$, и так называемый “автоклавный” $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся в гидротермальных условиях при температуре 400–500°C и давлении 10–15 МПа. Как следует из анализа диаграмм, приведенных на рис. 2, несмо-

тря на их схожесть в области низких давлений, существует ряд принципиальных различий, связанных, в частности, с возможностью образования в гидротермальных условиях формы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обнаруженной в [21], и с расположением границ устойчивого существования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В связи с этим представляют интерес теоретическое и экспериментальное исследования процессов дегидратации гидроксида алюминия, что особенно важно в связи с проблемой получения наночастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При проведении термодинамических расчетов в качестве исходного соединения рассматривали гидроксид алюминия в кристаллическом ($\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{кр}}$ – гидраргиллит) или аморфном ($\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{ам}}$) состоянии. Анализировали четыре гипотетические схемы процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$:



На основании результатов расчета построена обобщенная диаграмма превращений (рис. 2). Анализ полученных данных показывает достаточно близкое соответствие результатов расчета и экс-

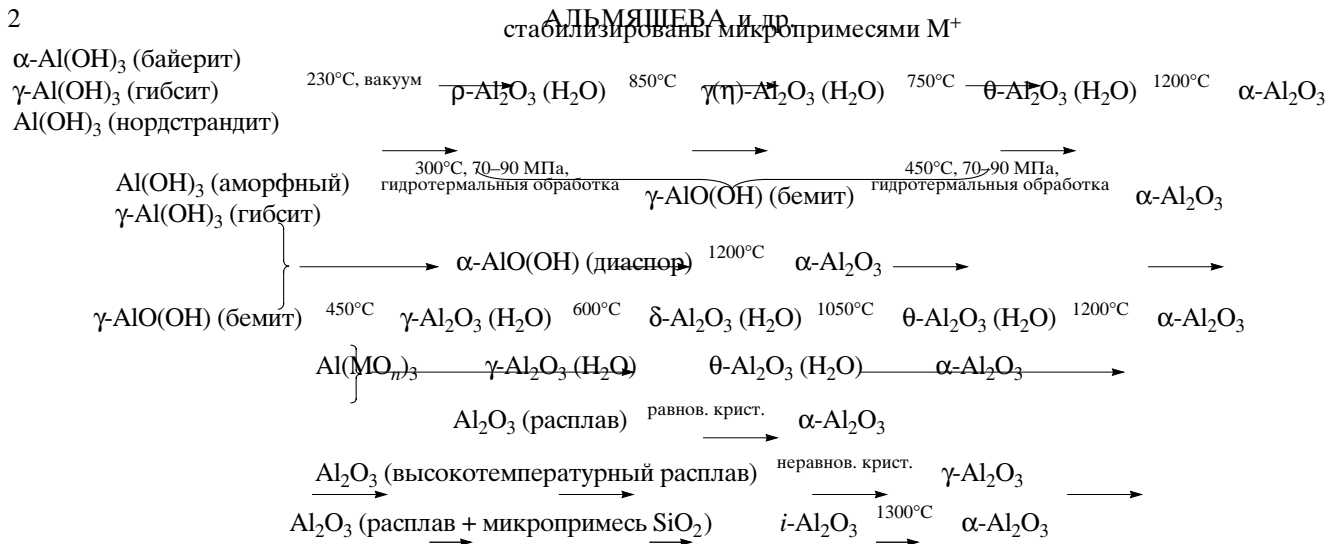
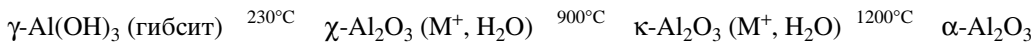


Рис. 1. Схемы превращений, приводящих к образованию различных кристаллических модификаций оксида алюминия.

P , МПа

периментальных I данных, приведенных в [21, 23]. Единственным систематическим различием между расчетными и экспериментальными данными

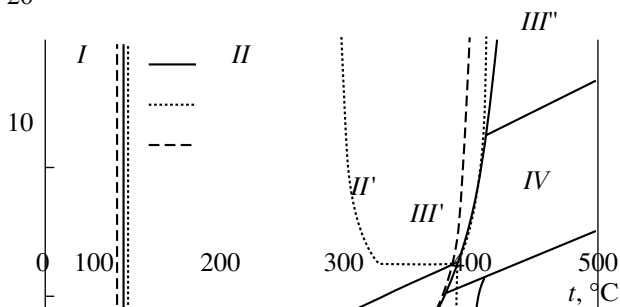
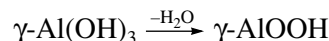
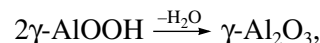


Рис. 2. Экспериментальные [21, 24] и расчетная диаграммы превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1 – p - T -диаграмма по Торкару и Кришнеру [21], 2 – p - T -диаграмма по Эрвину и Осборну [24], 3 – расчетная p - T -диаграмма): I – Al(OH)_3 (гидраргиллит); II – область стабильного существования диаспора; II' – область существования метастабильного бемита по [21]; III (включает III', III'', III''') – область стабильного существования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по результатам расчетов и экспериментальной диаграмме, приведенной в [24]; III' – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ (нанокристаллический), III'' – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KI-форма), III''' – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, IV – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (автоклавный) по диаграмме, представленной в [21], и область стабильного существования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по расчетам.

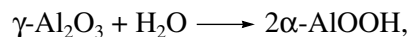
является выделение в экспериментальных работах на p - t -диаграмме области, в которой устойчива модификация $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (бемит), в то время как, согласно результатам термодинамических расчетов, наиболее устойчивой структурной модификацией оксигидроксида алюминия во всем диапазоне существования AlO(OH) является $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (диаспор), т.е. переход $\alpha\text{-AlO(OH)}$ (диаспор) \rightarrow $\gamma\text{-AlO(OH)}$ (бемит) термодинамически невозможен ни при каких значениях температуры и давления. По-видимому, это можно объяснить тем, что с кинетической точки зрения реакция дегидратации гидраргиллита с образованием бемита



более предпочтительна, чем с образованием диаспора, так как не требует какой-либо существенной перестройки кристаллической структуры, а следовательно, в соответствии с классификацией Бюргера является быстропротекающей [24]. Область II' на рис. 2 можно назвать областью возможного образования бемита в условиях ненасыщенного пара. При температуре 300–350°C, согласно результатам термодинамического расчета (рис. 2), может протекать реакция дегидратации



однако γ -модификация оксида алюминия в данных условиях является неустойчивой к процессу гидратации:



поэтому в области III должен образовываться устойчивый в данном p - t -диапазоне α -AlOOH.

В связи с тем, что расчетные данные о p - t -границе перехода диаспора в α -Al₂O₃ практически совпадают с экспериментальными данными о p - t -области образования α -Al₂O₃ (причем по экспериментальным данным α -Al₂O₃ образуется из γ -AlOOH), то можно предположить, что образование α -Al₂O₃ из бемита происходит через стадию трансформации γ -AlOOH \rightarrow α -AlOOH.

Также следует отметить, что, согласно результатам расчета, в ходе дегидратации гидроксида алюминия при температурах термодинамически возможного образования α -Al₂O₃ (200–450°C) и γ -Al₂O₃ (300–500°C) при давлениях менее 10 МПа размеры равновесных зародышей и α - и γ -Al₂O₃ достаточно малы (5–20 нм) (рис. 3), поэтому весьма вероятно образование как той, так и другой модификаций по механизму флуктуационного зародышеобразования. Повышение давления приводит к значительному увеличению размеров равновесного зародыша γ -Al₂O₃, тогда как значения размеров равновесного зародыша α -Al₂O₃ не претерпевают заметных изменений и составляют 10–15 нм; это обстоятельство делает практически невозможным образование γ -Al₂O₃ по механизму флуктуационного зародышеобразования. Данный вывод подтверждается экспериментально – анализ p - t -диаграммы состояния системы Al₂O₃–H₂O [21] (см. рис. 2) показывает возможность образования так называемого автоклавного γ -Al₂O₃ лишь при давлениях ниже 10–15 МПа. Следует отметить, что образующийся в гидротермальных условиях γ -Al₂O₃, согласно данным термодинамического анализа, не устойчив и должен превратиться в α -Al₂O₃.

Таким образом, анализ результатов термодинамического расчета (рис. 2, 3) позволяет прогнозировать возможность получения частиц Al₂O₃ размером менее 100 нм практически при любом режиме дегидратации при значениях температуры и давления 150–500°C и 0.1–70 МПа. Вместе с тем, наиболее вероятно ожидать образования нанокристаллов α -Al₂O₃ в гидротермальных условиях при $t = 200$ – 390 °C и $p = 2$ – 10 МПа (см. рис. 2, 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование возможностей гидротермального метода для получения наночастиц α -Al₂O₃ представляет интерес в связи с тем, что, как показано на примере синтеза наночастиц ZrO₂ (см. [25–28]), в гидротермальных условиях образуются изолированные наночастицы с достаточно узким распределением по размерам. Для экспериментального исследования процессов дегидратации Al(OH)₃ в зависимости от его строения в качестве исходных использовали кристалличес-

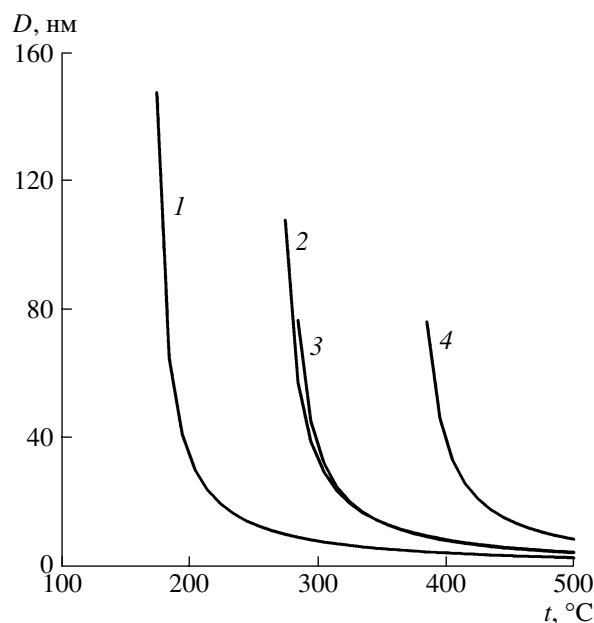


Рис. 3. Зависимости размера равновесного зародыша Al₂O₃ от температуры обработки. 1 – γ -AlOOH \rightarrow α -Al₂O₃ ($p = 2$ МПа); 2 – γ -AlOOH \rightarrow α -Al₂O₃ ($p = 70$ МПа); 3 – γ -AlOOH \rightarrow γ -Al₂O₃ ($p = 2$ МПа); 4 – γ -AlOOH \rightarrow γ -Al₂O₃ ($p = 70$ МПа).

кий (гидраргиллит) и рентгеноаморфный гидроксид алюминия, полученный методом осаждения из 1М раствора хлорида алюминия (“ч.д.а.”) раствором гидроксида аммония (“ч.д.а.”). Исходные вещества, различающиеся не только на уровне строения молекулы Al(OH)₃, но и на микроструктурном уровне (рис. 4), подвергали гидротермальной обработке при температуре печи 250–500°C и давлении 10–100 МПа в растворах различного химического состава (в дистиллированной воде, а также в водных растворах: 0.5–1 мас.% NaF, 1–10 мас.% NaOH, 0.5–1 мас.% Na₂CO₃). Продолжительность изотермической выдержки варьировали от 30 мин до 144 ч. Исходные составы представляли собой разбавленные суспензии с отношением твердого к жидкому (1 : 50 – 1 : 100). Так как в ряде работ [29–32] установлено, что механическая обработка, предшествующая гидротермальной, значительно облегчает последующие превращения при нагреве в парах воды (причем конечный продукт приобретает более совершенную структуру), некоторые исходные составы подвергали ультразвуковой обработке с частотой 22 МГц в течение 5–30 мин для дезагрегации частиц и равномерного распределения исходного твердого вещества в гидротермальном растворе.

Фазовый анализ осуществляли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (шаг сканирования по 2θ – 0.1° , время накопления сигнала – 2 с/точку, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для исследований методами оптической и просвечивающей

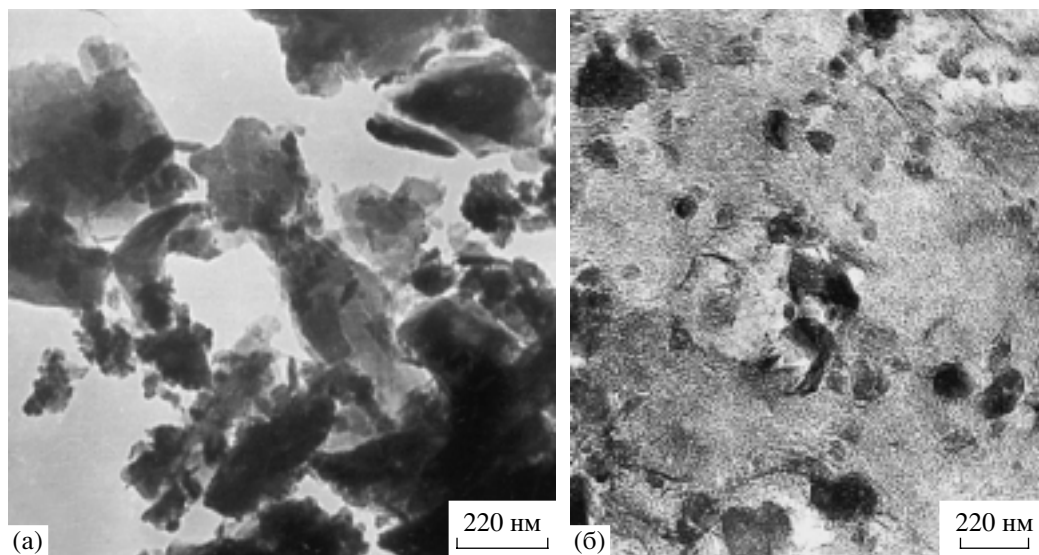


Рис. 4. Исходный для гидротермального синтеза гидроксид алюминия: а – кристаллический $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргиллит), б – аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$.

электронной микроскопии использовали микроскоп МИН-8 и микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}} = 75$ кВ соответственно. Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили диспергированием порошка в ацетоне (5 мин). Каплю дисперсии наносили на углеродную пленку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате комплексного физико-химического исследования продуктов гидротермальной обработки была установлена общая схема дегидратационных процессов в условиях повышенного давления:

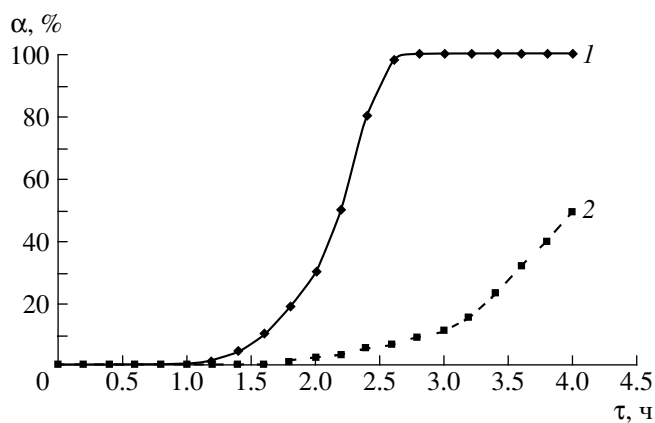


Рис. 5. Кинетика процесса дегидратации гидроксида алюминия (1 – кристаллического, 2 – аморфного) в гидротермальных условиях при $t = 450^\circ\text{C}$, $p = 70$ МПа (по данным микроскопических исследований).

Обнаружено, что в ходе гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия при температуре в печи $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении в автоклаве $10\text{--}70$ МПа в дистиллированной воде и в растворах NaOH и NaF даже при длительной (144 ч) изотермической выдержке возможно получение лишь бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$). Этот результат подтверждает выводы, сделанные на основе сопоставления литературных и расчетных диаграмм превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. Несмотря на то, что в данном температурном диапазоне равновесным является $\alpha\text{-AlOOH}$ (диаспор), по-видимому, по кинетическим причинам в связи с близостью структуры зародышеобразующих центров в аморфном $\text{Al}(\text{OH})_3$ (так же как и структуры гидраргиллита) со структурой $\gamma\text{-AlOOH}$ в процессе гидротермальной обработки аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ формируется $\gamma\text{-AlOOH}$. В результате гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия в течение 4 ч при температуре 450°C образуется около 50 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5), а суточная выдержка позволяет получить исключительно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не структурно близкий бемиту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при термообработке $\gamma\text{-AlOOH}$ на воздухе. Это связано, по-видимому, с тем, что при данной температуре повышается подвижность ионов на поверхности частиц $\gamma\text{-AlOOH}$, а следовательно, возрастает скорость процессов растворения–кристаллизации, перестройки кристаллической структуры, образования равновесных зародышей в результате флуктуационных явлений и т.п. Перечисленные причины в свою очередь приводят к тому, что в системе формируются зародыши равновесного в данных условиях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не структурно близкого бемиту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

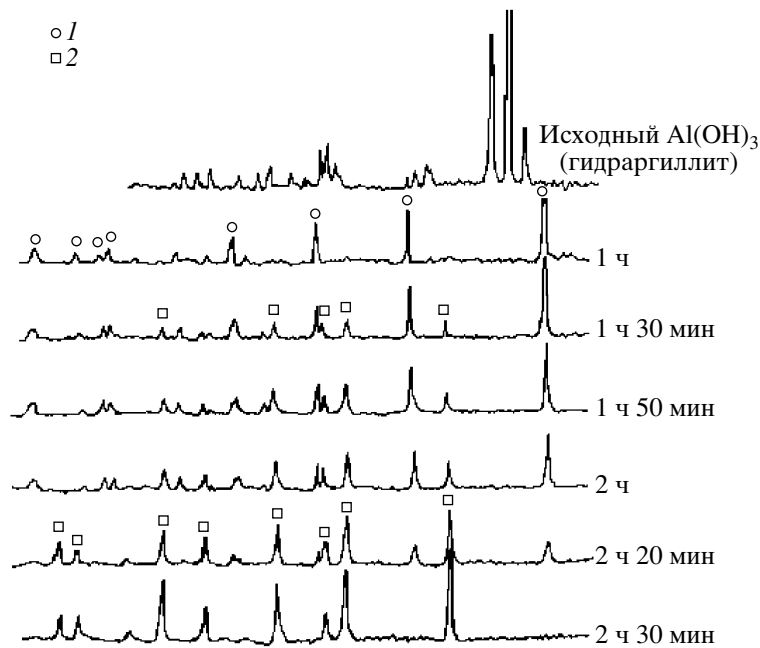
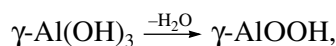


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки кристаллического гидроксида алюминия (гидраргиллита) при $t = 450^\circ\text{C}$ и $p = 70$ МПа: 1 – $\gamma\text{-AlOOH}$, 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Изменение химического состава гидротермальных растворов практически не влияет на скорость дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$, однако оно приводит к замедлению процесса дегидратации бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$). Это замедление, по-видимому, связано со стабилизацией оксигидроксидных форм в присутствии щелочных катионов вследствие образования устойчивых соединений типа MAiO_2 , которые можно рассматривать как соли металлической алюминиевой кислоты (H-O-Al=O).

Использование в качестве исходного материала для гидротермальной обработки кристаллического гидроксида алюминия (гидраргиллита – $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) не приводит к каким-либо значительным изменениям в ходе превращений гидроксида алюминия по сравнению с дегидратацией аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Однако следует отметить, что проведенное кинетическое исследование при температуре 450°C и давлении 70 МПа выявило, что скорость процесса дегидратации кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ значительно превышает скорость дегидратации рентгеноаморфного гидроксида алюминия (см. рис. 5, 6). Более высокая скорость образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из кристаллического гидроксида алюминия, чем из аморфного, по-видимому, объясняется тем, что в случае исходного кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющего большие размеры частиц, при химическом превращении



не требующем каких-либо существенных трансформаций структуры гидроксида алюминия, формируются

мируются частицы оксигидроксида алюминия больших размеров, чем при образовании $\gamma\text{-AlOOH}$ из аморфного гидроксида алюминия. В первом случае должны образовываться и большие по размерам частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при превращениях



Таким образом, при одинаковой скорости трансформационного процесса большие размеры частиц исходного и промежуточного соединений обеспечивают большую суммарную скорость образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отметим, что сделанный вывод о больших размерах кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующихся при гидротермальной обработке гидраргиллита, чем полученных гидротермальной дегидратацией аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$, подтверждается и экспериментальными данными (рис. 7).

Кроме кристаллического и аморфного гидроксидов, гидротермальной обработке подвергали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно результатам проведенных исследований, можно заключить, что процесс образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях проходит не путем прямой трансформации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а через стадию образования бемита, т.е. по схеме



Данный факт можно объяснить тем, что скорость процесса гидратации значительно превышает скорость структурного перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как, во-первых, существование бемита в температурном диапазоне $150\text{--}400^\circ\text{C}$ термодинамически

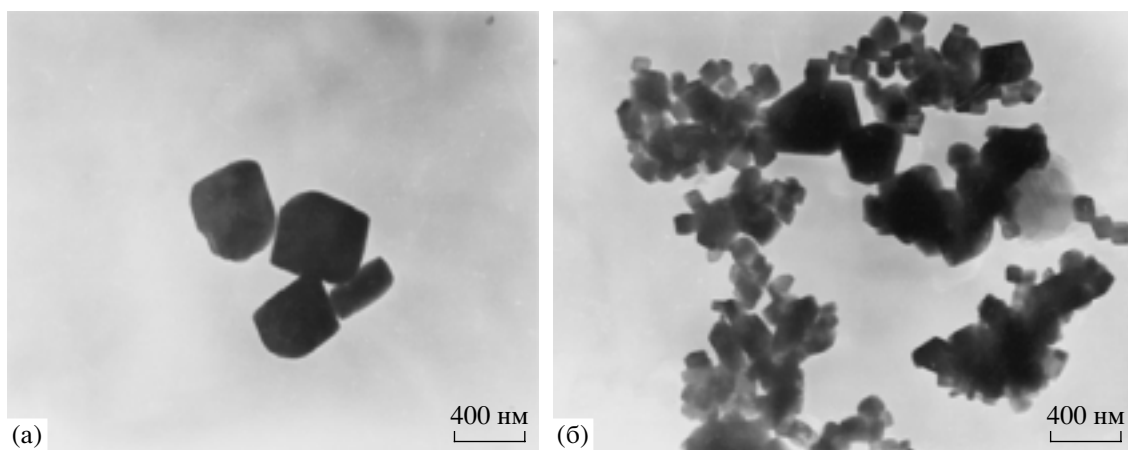


Рис. 7. Микрофотографии кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – продуктов гидротермальной обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $t = 450^\circ\text{C}$, $p = 70$ МПа в течение 4 ч: а – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из исходного кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидрагиллита); б – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из исходного аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$.

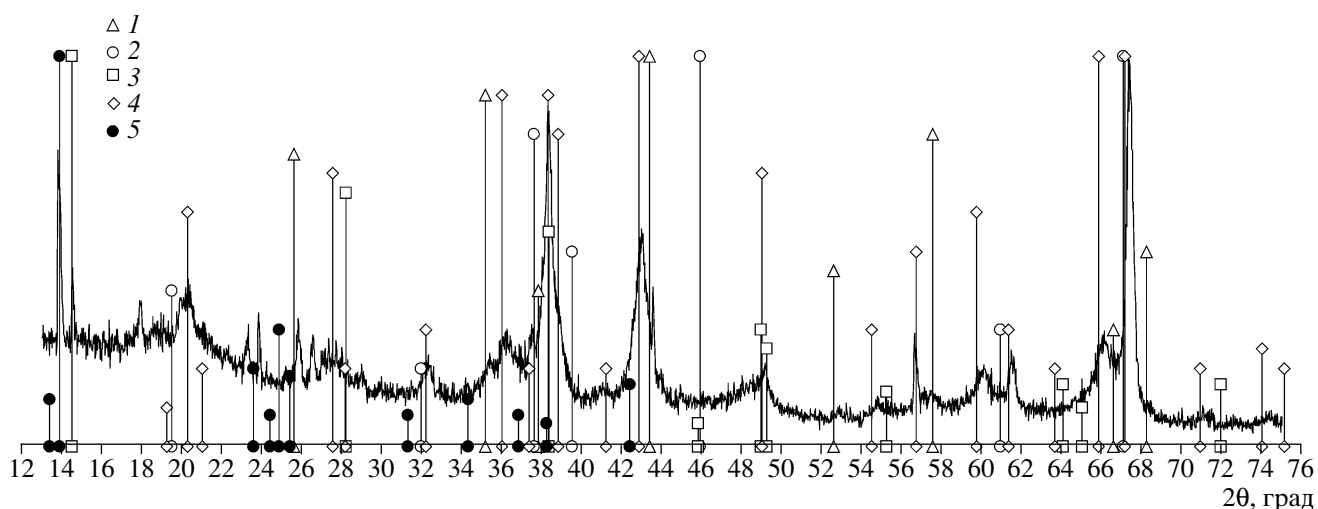


Рис. 8. Дифрактограммы образца $\text{Al}(\text{OH})_3$ после гидротермальной обработки при температуре в печи 475°C , давлении 2 МПа и времени изотермической выдержки около 5 ч: 1 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – $\gamma\text{-AlOOH}$, 4 – $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5 – $\text{AlCl}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

более выгодно и, во-вторых, в связи со структурным подобием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-AlOOH}$ процесс гидратации происходит без реконструктивных изменений в первой координационной сфере ионов алюминия (в отличие от перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а следовательно, согласно выводам Бюргера [24], является быстропротекающим.

На основании анализа приведенной в [21] экспериментальной диаграммы превращений гидроксида алюминия и результатов термодинамического расчета можно сделать предположение о возможности получения в гидротермальных условиях метастабильного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $t > 400$ и $p < 10$ МПа (см. рис. 2). В связи с этим было исследовано влияние давления на последовательность процессов дегидратации аморфного гидроксида алюминия.

Обнаружено, что изменение давления в диапазоне 10–90 МПа практически не сказывается на процессе дегидратации. Однако при значениях давления ниже 10 МПа при температуре 475°C и при непродолжительной изотермической выдержке (5 ч), как показано методом РФА, наряду с пиками бемита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, фиксируется наличие максимумов, отвечающих целому ряду соединений алюминия – как полиморфных модификаций Al_2O_3 , так и оксигидроксидов (рис. 8.). Этот факт можно объяснить тем, что при низких значениях давления пара уменьшается скорость процессов перекристаллизации, а следовательно, понижается скорость приближения системы к равновесию. В такой ситуации возможно одновременное существование различных переходных форм окси-

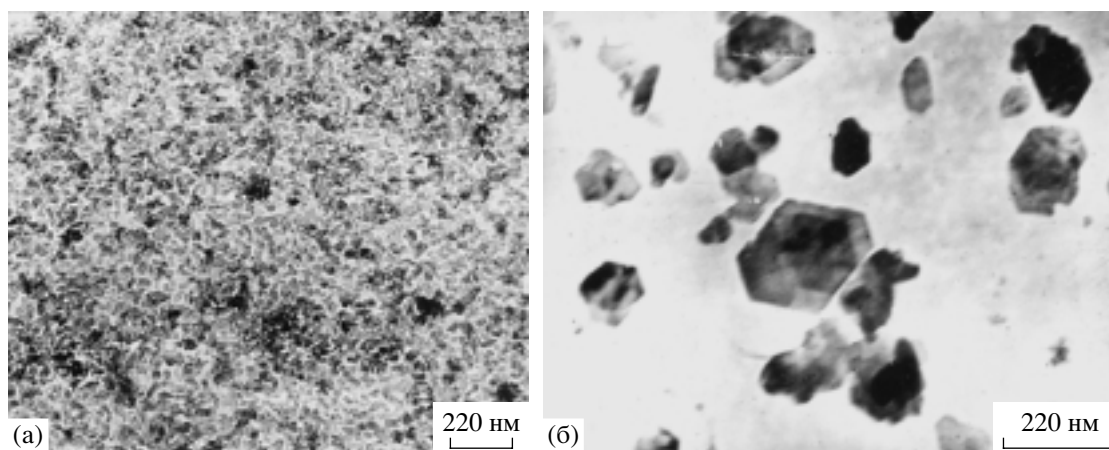


Рис. 9. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $p = 2$ МПа в течение 5 ч: а – $t = 400^\circ\text{C}$; б – $t = 475^\circ\text{C}$.

гидроксидов и оксидов алюминия – от быстро образующегося из $\text{Al}(\text{OH})_3$ бемита до равновесного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что наличие в системе неравновесных форм оксида алюминия при сравнительно небольших значениях давления воды может быть объяснено понижением скорости гидратационных процессов. Таким образом, с понижением значений скорости перекристаллизации и гидратации и одновременным увеличением скорости дегидратации, связанным с уменьшением давления воды в автоклаве, можно ожидать образования и относительно длительного существования различных неравновесных и ультрадисперсных форм оксида алюминия, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

При температуре в печи ниже 475°C ($t = 400, 350^\circ\text{C}$) в ходе гидротермальной обработки при $p = 2$ МПа был получен только $\gamma\text{-AlOOH}$. Таким образом, на основании результатов проведенных термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показана зависимость механизма процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ от температуры и давления в автоклаве.

Относительно невысокая скорость дегидратации оксигидроксида алюминия по сравнению со скоростью перекристаллизации, в отличие, например, от реакции разложения гидроксида (оксигидроксида) циркония с образованием наночастиц ZrO_2 [25–28], приводит к тому, что при гидротермальном синтезе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуются частицы с достаточно широким распределением по размерам – от десятков до сотен нм (рис. 9). В соответствии с обнаруженными в работе закономерностями для увеличения доли частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нанометровых размеров необходимо уменьшить скорость перекристаллизации и увеличить скорость дегидратации $\gamma\text{-AlOOH}$. Вместе с тем, понижение давления, как показано в работе, может привести к образованию неравновесных форм оксида алю-

миния. Избежать этого, по-видимому, можно, используя в качестве исходного реагента $\alpha\text{-AlOOH}$ (диаспор), структурно близкий к равновесной модификации оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании термодинамического анализа фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в диапазоне температур $120\text{--}380^\circ\text{C}$ и давлений $1\text{--}70$ МПа показано, что стабильной модификацией оксигидроксида алюминия является $\alpha\text{-AlOOH}$ (диаспор). Таким образом, указываемая на экспериментальных фазовых диаграммах структурная модификация $\gamma\text{-AlOOH}$ (бемит) в этом же диапазоне температур и давлений является неравновесной.

Экспериментально обнаружена и теоретически обоснована сильно выраженная зависимость механизма процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ и образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях от давления.

Показана зависимость скорости образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях от структуры исходного гидроксида алюминия.

Установлен диапазон параметров гидротермальной обработки, при которых можно ожидать образование наноразмерных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В частности, показано, что понижение давления гидротермальной обработки приводит к увеличению доли частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером менее 100 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32402).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков С.В., Соколов А.Н., Ципорина С.З. и др. Оксид алюминия со структурой муллита // Изв.

- АН СССР. Неоган. материалы. 1988. Т. 24. № 12. С. 2010–2013.
2. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
 3. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
 4. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
 5. Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 190–230.
 6. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. Механизм терморазложения бемита и модель строения оксида алюминия // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 69–77.
 7. Мардилович П.П., Трохимец А.И., Зарецкий М.В., Купченко Г.Г. ИК-спектроскопическое исследование дегидратации байерита и гидраргиллита // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 6. С. 959–966.
 8. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 240 с.
 9. Калинина А.М. О полиморфизме и ходе термического превращения окиси алюминия // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 6. С. 1261–1269.
 10. Рубинштейн А.М., Словецкая К.И., Акимов В.М. и др. Полиморфизм и каталитические свойства Al_2O_3 // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 1. С. 31–37.
 11. Sasvari K., Zalai A. The Crystal Structure and Thermal Decomposition of Alumina Hydrates as Regarded from the Point of View of Lattice Geometry // Acta Geol. Hungary. 1957. V. 4. P. 415–465.
 12. Дзисько В.А., Иванова А.С. Основные методы получения активного оксида алюминия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1985. Т. 15. № 5. С. 110–119.
 13. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова М.Н. О механизме формирования байерита и псевдобемита // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 7. С. 1796–1803.
 14. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. Полиморфные превращения окисей и гидроокисей алюминия // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1293–1299.
 15. Yanagida H., Yamaguchi G. Thermal Effect on the Lattices of γ - and η -Aluminium Oxide // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. № 8. P. 1229–1230.
 16. Lippens B.C., De Boer J.H. Study of Phase Transformations during Calcinations of Aluminium Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 1312–1321.
 17. Saalfeld H. Structure Phases of Dehydrated Gibbsite // Reactivity of Solid/Ed. De Boer J.H. N.Y.: Elsevier, 1961. P. 310–316.
 18. Рябов Н.А., Кожина И.И., Козлов И.Л. Влияние условий получения окиси алюминия на ее полиморфные превращения // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 3. С. 602–606.
 19. Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 1995–2012.
 20. Sharma P.K., Jilavi M.H., Bugard D. et al. Hydrothermal Synthesis of Nanosize α - Al_2O_3 from Seeded Aluminium Hydroxide // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 10. P. 2732–2734.
 21. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Л.: Наука, 1965. С. 546.
 22. Laubengayer A.W., Weiss R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 2. P. 250.
 23. Erwin G., Osborn E.F. // J. Geology. 1951. V. 59. № 4. P. 381.
 24. Buerger M.J. Polymorphism and Phase Transformation // Fortscher. Miner. 1961. V. 39. P. 9–24.
 25. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1265–1270.
 26. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 910–914.
 27. Shigeyuki Somiya, Tokuji Akiba. Hydrothermal Zirconia Powders: a Bibliography // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. № 19. P. 81–87.
 28. Бурухин А.А., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р. и др. Синтез нанокристаллических порошков диоксида циркония в гидротермальных и сверхкритических растворах // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. Сер. Материаловедение. 1999. Вып. 1.5. С. 19–24.
 29. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
 30. Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1991.
 31. Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Начальные стадии процесса механохимической активации каолинита и талька // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 84.
 32. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И. Об особенностях превращения механически активированного гидраргиллита в условиях термопаровой обработки // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 21–25.