

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.72.05+544.461

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ПРОДУКТАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
ОБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА И $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2020 г. И. В. Козерожец^а, *, Г. П. Панасюк^а, Е. А. Семенов^а, Т. Л. Симоненко^а,
Г. Е. Никифорова^а, Л. А. Азарова^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.04.2020 г.

После доработки 04.05.2020 г.

Принята к публикации 06.05.2020 г.

Исследована термодинамика образования бемита при разном времени гидротермальной обработки микронных частиц гидраргиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в различных средах. Выявлено наличие поверхностно-связанной воды с низким значением энтальпии испарения на начальных этапах гидротермальной обработки прекурсора. Показано, что независимо от прекурсора и среды, в которой осуществлялась гидротермальная обработка, синтезированный бемит обладает схожими свойствами.

Ключевые слова: энтальпия испарения поверхностно-связанной воды, энтальпия дегидратации бемита

DOI: 10.31857/S0044457X20090093

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию термодинамики превращения оксидов и гидроксидов посвящено большое число работ [1–13]. Среди термогравиметрических методов исследования дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является простым и широко распространенным способом, позволяющим определить этапы превращений оксидов и гидроксидов алюминия при различных видах обработки [3–5, 8, 9, 14–16].

В работе [17] методом ДСК исследовано превращение наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноразмерный порошок бемита (AlOOH) при термодинамической обработке в среде HCl с изотермической выдержкой при 150°C. В этой работе [17] определена энтальпия дегидратации бемита, синтезированного на разных этапах обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среде HCl в течение 8, 12 и 16 ч. Полученные величины, равные соответственно 6.2, 9.4 и 10.6 кДж/моль AlOOH, ниже расчетных значений энтальпии дегидратации бемита (26.1 кДж/моль AlOOH) [18], по-видимому, из-за несовершенства его структуры. После завершения процесса синтеза наноразмерного порошка бемита энтальпия дегидратации составила 19.4 кДж/моль AlOOH. Авторы работ [17, 19–21] отмечают, что снижение энтальпии дегидратации бемита коррелирует со смещением температурного максимума пика дегидратации в область 517°C и связывают это с размером частиц синтезированного бемита (20 нм). Также в работе [17] авторы обращают

внимание на изменение состояния воды в синтезированных образцах на начальных этапах обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, энтальпия испарения воды из системы наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ при обработке в течение 8, 12 и 16 ч равна 8, 16 и 22 кДж/моль H_2O соответственно, что позволяет классифицировать данную воду как поверхностно-связанную, существующую на начальных этапах превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После завершения синтеза наноразмерного порошка бемита (обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в течение 96 ч) на кривых ДТА и ТГ отсутствует тепловой эффект, указывающий на наличие поверхностно-связанной воды в образце, и присутствует только эндотермический эффект дегидратации бемита при 517°C.

В работе [22] представлены результаты исследования изменения состояния воды в кремнеземе при его термической и термодинамической обработке. Термогравиметрические исследования гидратированного кремнезема показали, что дегидратация образцов происходит в трех температурных интервалах: 50–120, 250–500, 500–1000°C и соответствует удалению из частиц кремнезема жидкой, связанной и молекулярно-дисперсной воды. При этом интегральная теплота испарения воды в температурном интервале 50–120°C составляет ~42 кДж/моль, что позволяет классифицировать данную воду как жидкую. Теплота испарения связанной воды в температурном диапазоне 250–500°C колеблется в пределах 4.2–25 кДж/моль.

Для температурного диапазона 500–1000°C характерно отсутствие фиксированного теплового эффекта, однако потеря массы наблюдается, что позволяет авторам работы высказать предположение об удалении в данном температурном диапазоне молекулярно-дисперсной воды.

В работе [23] для образцов гидраргиллита, подвергнутых центробежной термоактивации, на кривых ДТА и ТГ фиксируются четыре эндотермических эффекта при температурах 43, 165, 310 и 525°C. По утверждению авторов работы [24], эффект при 165°C связан с удалением хемосорбированной воды, при 310°C соответствует разложению гидраргиллита, при 525°C разложению бемита, слабовыраженный экзотермический эффект при 760°C относится к кристаллизации аморфного γ - Al_2O_3 . В этой работе приведены также кривые ДТА и ТГ образцов, состоящих из двух и более фаз, подвергнутых различным обработкам. На кривых ДТА и ТГ всех образцов хорошо выражен эндотермический эффект потери химически сорбированной воды, который сопровождается изменениями на кривой ТГ [23].

Таким образом, классификация форм воды на начальных этапах обработки поликристаллических гидроксидов и оксидов различными методами, а также определение роли воды в механизме формирования конечных продуктов обработки являются актуальной фундаментальной и научно-практической задачей [25–28].

Цель настоящей работы – определение методами калориметрии состояния воды в промежуточных и конечных продуктах гидротермальной обработки при 200°C гидраргиллита и γ - Al_2O_3 в нейтральной, кислой и щелочной средах, а также выявление роли поверхностно-связанной воды при формировании частиц бемита на начальных этапах обработки прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термодинамики синтеза микронных частиц бемита в качестве прекурсора использовали гидраргиллит марки МДГА производства ООО “Пикалево” и γ - Al_2O_3 , полученный в результате прогрева гидраргиллита при 800°C в течение 4 ч. Обработку гидраргиллита и γ - Al_2O_3 осуществляли в автоклавах объемом 25 см³ в тefлоновом вкладыше при температуре 200°C в различных средах (вода, 1.5 мас. % раствор HCl, 1.5 мас. % раствор NaOH). Коэффициент заполнения автоклава составлял 15%. Автоклавы охлаждали проточной водой, синтезированные образцы бемита (AlOON) извлекали из вкладышей, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C. Использование тefлонового вкладыша позволяет избежать загрязнения синтезированного бемита примесями, возникающими

ми за счет коррозии стенок контейнера [29]. Синтезированный бемит исследовали методами: РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance; СЭМ на приборе Samscan-S2; ДСК на SDT Q600, скорость нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20–1000°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, гидраргиллит представляет собой монофазный образец со средним размером частиц 3 мкм, определенным по данным СЭМ (рис. 1а). На термограммах гидраргиллита в температурном интервале 20–1000°C присутствуют следующие эндотермические эффекты (рис. 2): при 235°C с потерей массы 1.95% и энтальпией образования бемита 26.9 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$; при 295°C с потерей массы 29.5% и энтальпией разложения гидраргиллита до χ -фазы оксида алюминия [30–32] 71 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$; при 504°C с потерей массы 1.94% и энтальпией дегидратации бемита при образовании γ - Al_2O_3 [17] 9.1 кДж/моль AlOON . Следует отметить, что снижение значений энтальпии при 235 и 504°C по сравнению с табличными значениями (55.2 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 26.1 кДж/моль AlOON [18]) указывает на слабую упорядоченность структуры бемита.

Согласно результатам исследования гидраргиллита методами ДСК и РФА, наличие теплового эффекта при 295°C указывает на то, что переход гидраргиллита в оксид алюминия при термообработке осуществляется двумя параллельными путями: непосредственно в оксид алюминия и через фазу бемита. В подтверждение данного заключения гидраргиллит прогревали на воздухе при 250°C в течение 22 ч. Результаты РФА показали наличие в образце смеси бемита и гидраргиллита [32].

Обработка гидраргиллита в автоклаве в воде при 200°C в течение 1 ч приводит к появлению, согласно результатам РФА, смеси фаз гидраргиллита и бемита, что находит отражение на термограммах. Так, для образовавшейся смеси фаз гидраргиллита и бемита на термограммах имеются эндотермические эффекты с максимумом при 241°C и энтальпией образования бемита 28.7 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$; с двойным максимумом разложения гидраргиллита при 283 и 291°C и соответствующей суммарной энтальпией 73 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$ и наконец с максимумом при 499°C и энтальпией разложения образовавшегося бемита 10.2 кДж/моль AlOON .

Обработка гидраргиллита в автоклаве в течение 4 ч при 200°C в воде позволяет завершить процесс синтеза изометрического бемита (рис. 1б). На дифрактограммах этого образца присутствуют только узкие рефлексы бемита. На термограммах

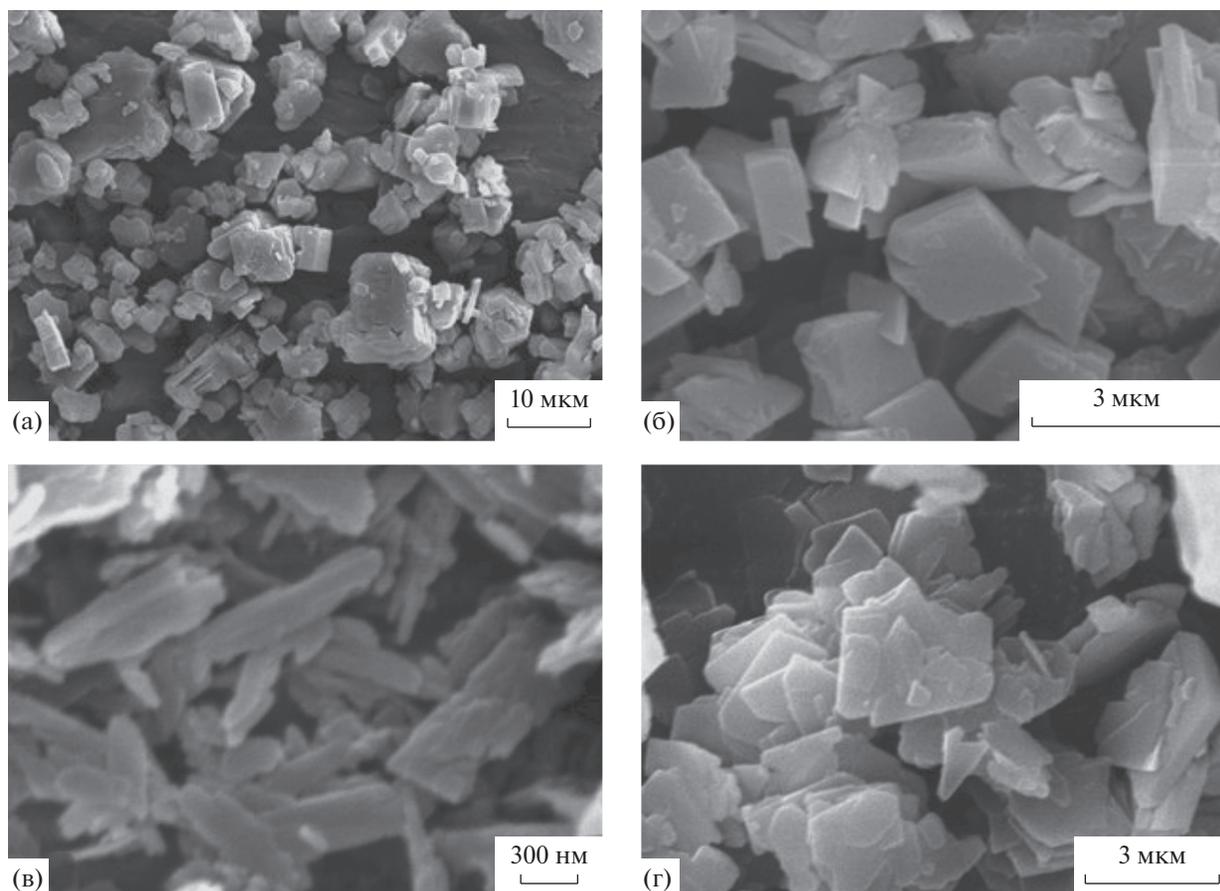


Рис. 1. СЭМ-изображения гидратгиллита марки МДГА (а); бемита (б), полученного после гидротермальной обработки гидратгиллита в воде при 200°C ($\tau = 4$ ч); бемита (в), полученного после гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе HCl при 200°C ($\tau = 15$ ч); бемита (г), полученного после гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе NaOH при 200°C ($\tau = 7$ ч).

присутствует один эндотермический эффект при 529°C с потерей массы 12.7% в температурном диапазоне 447–572°C и энтальпией дегидратации бемита 26.4 кДж/моль AlOOH , соответствующей табличному значению (26.1 кДж/моль AlOOH) [18].

Для выявления возможной зависимости механизма автоклавного синтеза бемита от используемого прекурсора была проведена гидротермальная обработка порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе HCl и в 1.5 мас. % растворе NaOH.

Образец, полученный в результате обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в течение 7 ч при 200°C в 1.5 мас. % растворе HCl, представляет собой смесь фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита. На термограммах образца (рис. 3) присутствуют три эндотермических эффекта с максимумами: при 72°C в температурном интервале 28–182°C, соответствующий испарению поверхностно-связанной воды с энтальпией 28.2 кДж/моль H_2O ; при 244°C с энтальпией образования бемита 6.5 кДж/моль H_2O и при 471°C с энтальпией дегидратации бемита 13.5 кДж/моль AlOOH . Наличие на термограмме эндотермического эффекта

испарения поверхностно-связанной воды и низкое значение энтальпии дегидратации бемита свидетельствуют о незавершенности синтеза бемита.

Обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в течение 15 ч в автоклаве при 200°C в 1.5 мас. % растворе HCl позволяет получить бемит игольчатого габитуса со средним размером частиц 300 нм (рис. 1в). На термограммах этого образца (рис. 4.) присутствует эндотермический эффект с максимумом при 531°C и потерей массы 13% при дегидратации бемита с энтальпией 27.2 кДж/моль AlOOH , которая соответствует расчетному табличному значению.

Для образца, полученного при обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в автоклаве при 200°C в течение 0.5 ч в 1.5 мас. % растворе NaOH, характерна незавершенность процесса синтеза бемита, и на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На термограммах присутствуют эндотермические эффекты: при 77°C, соответствующий испарению поверхностной воды с энтальпией, численно сравнимой с энтальпией испарения жидкой воды и

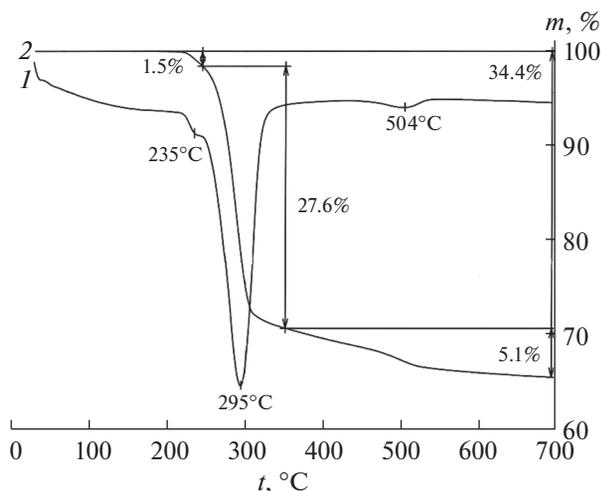


Рис. 2. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) гидраргиллита марки МДГА производства ООО "Пикалево".

равной 40.08 кДж/моль H_2O ; при 251°C с энтальпией образования бемита 26.9 кДж/моль H_2O и при 509°C с энтальпией дегидратации образовавшегося бемита 21.4 кДж/моль AlOOH , которая ниже расчетного табличного значения.

Обработка в автоклаве в 1.5 мас. % растворе NaOH при 200°C в течение 7 ч $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, позволяет синтезировать бемит пластинчатого габитуса, со средним размером частиц 1 мкм (рис. 1г). На термограммах этого образца присутствует один эндотермический эффект с максимумом при 528°C и потерей массы 13.7%. Величина энтальпии дегидратации синтезированного бемита равна 26.9 кДж/моль AlOOH и соответствует табличному значению.

Таким образом, исследование термодинамики синтеза микронных частиц бемита при термопаровой обработке различных прекурсоров (гидраргиллит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) путем фиксирования процесса в определенном промежутке времени позволило выявить наличие на начальных этапах обработки, независимо от pH среды и используемого прекурсора, поверхностно-связанной воды, которая участвует в процессе синтеза бемита. При наличии в образце поверхностно-связанной воды энтальпия дегидратации бемита ниже расчетного теоретического значения, что указывает на несовершенство структуры синтезированного бемита и незавершенность процесса его образования. Полученные значения энтальпии процессов, происходящих при термическом анализе, представлены в табл. 1.

Синтез игольчатых частиц бемита при обработке в кислой среде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает более длительное время по сравнению с обработкой гидраргиллита в воде и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в щелочной среде, что позволяет использовать данную систему как мо-

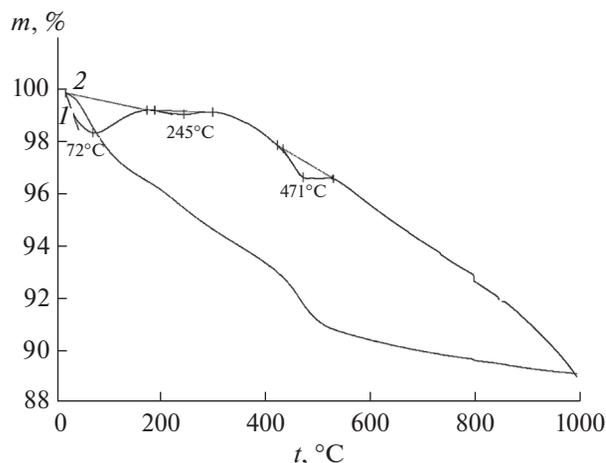


Рис. 3. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) образца, полученного при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе HCl при 200°C в течение 7 ч.

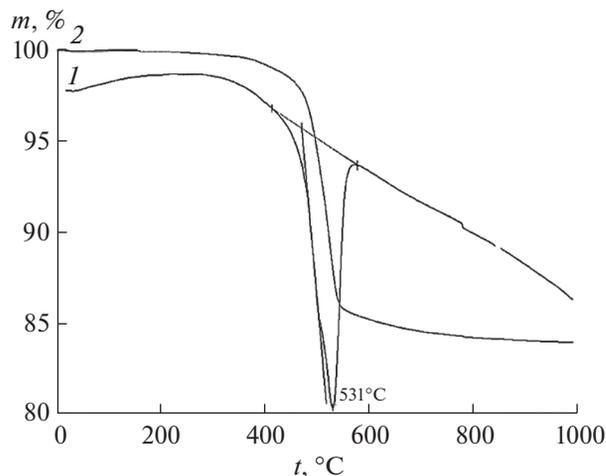


Рис. 4. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) бемита, полученного при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе HCl при 200°C, $\tau = 15$ ч.

дельную для описания роли поверхностно-связанной воды при синтезе бемита. Поверхностная энергия для полиморфного кристалла $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ равна ~ 747 мДж/м² [33], а максимальное значение поверхностного натяжения на границе твердое/жидкость при 200°C равно 218.58 мДж/м² [34]. При гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворе HCl формируются частицы бемита игольчатой формы, так как эта форма является термодинамически стабильной в данных условиях. При появлении первых рефлексов бемита значение удельной поверхности становится максимальным для двухфазной системы и значительно снижается с увеличением структурированности и доли бемита в образце (рис. 5). Бемит, образующийся на ранних этапах гидротермаль-

Таблица 1. Результаты термогравиметрии продуктов гидротермальной обработки гидраргиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в различных средах при 200°C

Образец	Обработка		Температурный интервал пика (максимум), °C	Потеря массы, %	Энтальпия		Характеристика теплового эффекта	Фазовый состав образца
	τ , ч	среда			КДж/моль	вещество		
Гидраргиллит МГДА	—	—	175–251 (235)	1.95	26.9	$\text{Al}(\text{OH})_3$	ОБ	Гидраргиллит
			251–320 (289)	29.50	71.0	$\text{Al}(\text{OH})_3$	РГ	
			460–520 (500)	1.94	9.1	AlOОН	ДБ	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	Вода	224–247 (241)	1.60	28.7	$\text{Al}(\text{OH})_3$	ОБ	Смесь гидраргиллита и бемита
			247–350 (283, 291)	27.30	73.0	$\text{Al}(\text{OH})_3$	РГ	
			450–541 (499)	2.50	10.2	AlOОН	ДБ	
			447–572 (529)	12.70	26.4	AlOОН	ДБ	
			39–83 (77)	1.90	40.1	H_2O	ИПСВ	
	0.5	NaOH	231–280 (251)	1.00	26.9	H_2O	ОБ	Бемит
			475–549 (509)	2.90	21.4	AlOОН	ДБ	
	7	NaOH	476–595 (528)	13.70	26.9	AlOОН	ДБ	Бемит
		HCl	28–182 (72)	3.50	28.2	H_2O	ИПСВ	
	7	HCl	203–312 (244)	2.10	6.5	H_2O	ОБ	Смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита
431–546 (471)			2.60	13.5	AlOОН	ДБ		
473–591 (531)			13.00	27.2	AlOОН	ДБ		

Примечание. Концентрация растворов NaOH и HCl – 1.5 мас. %, “—” – без обработки; ОБ – образование бемита, РГ – разложение гидраргиллита, ДБ – дегидратация бемита, ИПСВ – испарение поверхностно-связанной воды.

ной обработки, характеризуется низким значением тепловых эффектов образования и дегидратации с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что коррелирует с высокими величинами удельной поверхности и указывает на несовершенную структуру бемита. При увеличении времени гидротермальной обработки значения тепловых эффектов дегидратации бемита увеличиваются, а значения удельной поверхности уменьшаются, что указывает на формирование более совершенной структуры бемита.

При обработке гидраргиллита в воде при 200°C в течение 1 ч на кривых ДТА и ТГ эндотермический эффект испарения поверхностно-связанной воды прямо не фиксируется, однако значения тепловых эффектов образования и дегидратации бемита оказываются выше по сравнению со значениями этих тепловых эффектов для исходного гидраргиллита, не подвергнутого обработке в автоклаве. Это указывает на образование более совершенного бемита по первому пути разложения гидраргиллита.

Обработка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1.5 мас. % растворах NaOH или HCl в течение короткого времени указывает на активное взаимодействие поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с водой гидротермального раствора. Пониженная температура разложения бемита и низкое значение энтальпии разложения (табл. 1) свидетельствуют о сохранении в продукте синтеза оксида алюминия, т.е. незавершенности синтеза бемита.

Причем образование бемита в ходе термического анализа (как и при разложении гидраргиллита по первому пути, табл. 1) приводит к выводу о присутствии в продукте разупорядоченного гидроксированного оксида алюминия, аналогичного псевдобемиту, т.е. содержащего увеличенное количество связанной воды по сравнению с бемитом.

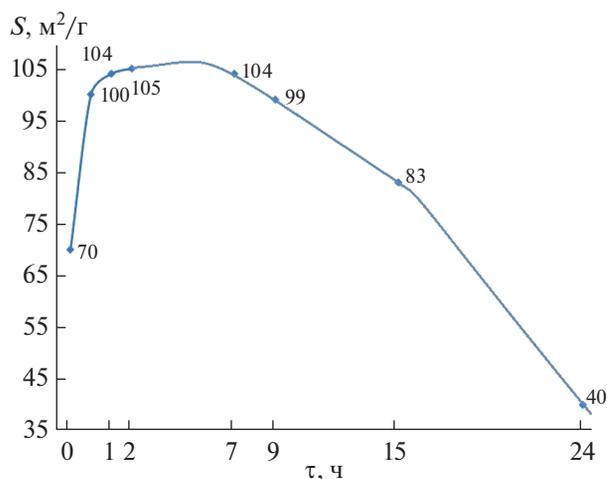


Рис. 5. Изменение удельной поверхности образцов, полученных при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 200°C в 1.5 мас. % растворе HCl.

Синтезированный однофазный бемит независимо от прекурсора (гидрагиллит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и pH среды синтеза обладает близкими значениями теплового эффекта дегидратации бемита, которые колеблются в пределах погрешности измерительного оборудования. При этом поверхностно-связанная вода отсутствует. Для всех образцов синтезированного однофазного бемита температура дегидратации составляет 530°C , это косвенно указывает на то, что размер частиц бемита находится в пределах 1 мкм [19] и обладает совершенной структурой.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что роль поверхностно-связанной воды заключается в стабилизации структуры бемита, возникающей в разупорядоченном состоянии на начальном этапе синтеза в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены термодинамические параметры процесса синтеза микронных частиц бемита из различных прекурсоров при термопаровой обработке в различных средах. Методом ДСК показано, что независимо от прекурсора и гидротермальной среды для образцов, полученных на начальных этапах автоклавной обработки, присутствует поверхностно-связанная вода со значением энтальпии испарения значительно ниже табличных значений испарения жидкой воды. Величина энтальпии дегидратации бемита зависит от его структурного совершенства и на начальных этапах термопаровой обработки ниже табличных значений. Для образцов однофазного бемита отсутствует тепловой эффект испарения поверхностно-связанной воды, и энтальпия дегидратации бемита соответствует табличным значениям. Сделан вывод о том, что роль поверхностно-связанной воды заключается в стабилизации структуры бемита, возникающей в разупорядоченном состоянии на начальном этапе синтеза в водной среде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nangoi I.M., Faro A.C., Souza W.F. et al. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 151. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.011>*
2. *Zhang L., Li Y.H., Gu Y.Q. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 16889. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53088-3>*
3. *Chen F., Chen W., Guo Y.F. et al. // Int. J. Min. Met. Mater. 2018. V. 25. № 12. P. 1373. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1691-7>*
4. *Zhou Y.L., Zhu Y.L., Zhu Y.F. et al. // J. Alloys. Compd. 2015. V. 628. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.191>*
5. *Zhang X., Cui W.W., Hu J.Z. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 10. P. 5557. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00468>*
6. *Zhong Y.W., Gao J.T., Meng L. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 710. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.248>*
7. *Bloch L., Kauffmann Y., Pokroy B. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 8. P. 3983. <https://doi.org/10.1021/cg500580c>*
8. *Chen S.S., Navrotsky A. // Am. Mineral. 2010. V. 95. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3339>*
9. *Yang R.J., Yu P.C., Chen C.C. et al. // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 4. P. 1692. <https://doi.org/10.1021/cg800351d>*
10. *Wang X.D., Du S.C., Li W.C. et al. // Metall. Mater. Trans. B. 2002. V. 33. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1007/s11663-002-0005-6>*
11. *Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 7. P. 9297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.188>*
12. *Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 12. P. 13815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.225>*
13. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 159. P. 104771. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104771>*
14. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>*
15. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1475. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>*
16. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>*
17. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>*
18. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A 2015. V. 89. № 4. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S0036024415040196>*
19. *Bokhimi X., Toledo-Antonio J.A., Guzman-Castillo M.L. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. P. 319. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9320>*
20. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S0020168510070113>*
21. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 415. <https://doi.org/10.1134/S0040579513040143>*

22. *Панасюк Г.П., Будова Г.П., Ворошилов И.Л.* Состояние воды в кремнеземе. Теоретическая и прикладная неорганическая химия. М.: Наука, 1999. С. 221.
23. *Матвеева А. Н., Пахомов Н.А.* // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. № 31. С. 18.
24. *Харина И.В., Исупова Л.А., Литвак Г.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 343.
25. *Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Tarasovskii V.P. et al.* // Glass Ceram. 2019. V. 76. № 6. P. 210. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00167-6>
26. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17 B. P. 23050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.353>
27. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 8. P. 1261. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080079>
28. *Kholodkova A., Danchevskaya M., Popova N. et al.* // Materiali in Tehnologije. 2015. V. 49. № 3. P. 447. <https://doi.org/10.17222/mit.2013.276>
29. *Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al.* // Dokl. Chem. 2018. V. 483. P. 272. <https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>
30. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>
31. *Суходуб Л.Ф., Тележенко Ю.В., Шелковский В.С., Лисняк Ю.В.* Энтальпия малых кластеров воды. Харьков: Физико-технический институт низких температур АН УССР, 1984. 24 с.
32. *Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F et al.* // J. Therm. Anal. 1996. V. 46 № 5. P. 1215. <https://doi.org/10.1007/bf01979236>
33. *Стромберг А. Г.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 527 с.
34. *Козерожец И.В.* Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей. Дис. ... канд хим. наук. 2011. 128 с.