

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ α - Al_2O_3

© 2024 г. Т. С. Поздова^{1,*}, Д. А. Пермин¹, М. Д. Назмутдинов¹, М. С. Болдин¹,
К. А. Рубцова¹, Р. С. Ковылин^{1,2}, А. А. Москвичев³

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Троицына, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

³Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук,
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603155 Россия

*e-mail: pozdova@unn.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Исследовано влияние кислотности среды на фазовый состав и морфологию порошков оксида алюминия, синтезированных методом осаждения из раствора с использованием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NH_4HCO_3 . Показано, что для интервала pH 5–7 характерно формирование аморфного порошка-прекурсора, при pH 8–9 формируется кристаллическая фаза $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$. Отжиг порошков, полученных осаждением в кислой среде, приводит к формированию 100% фазы α - Al_2O_3 , представленной агломерированными равноосными частицами размером ~100–200 нм. Отжиг порошков, синтезированных в нейтральной и щелочной средах, приводит к формированию дополнительных примесных фаз θ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 , характеризующихся равноосными частицами размером ~20–25 нм.

Ключевые слова: оксид алюминия, осаждение из раствора, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, адсорбционно-структурный анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24060067, EDN: MSQWMK

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе оксида алюминия имеют широкий спектр применений благодаря сочетанию высокой твердости, износо- и термостойкости [1–9]. Максимальные значения указанных свойств керамики достигаются при формировании однородной, высокоплотной, субмикронной микроструктуры [5, 6]. Определяющее влияние на процессы упаковки и спекания частиц [3] оказывают характеристики исходных порошков. Для достижения высокой плотности керамики при ограничении среднего размера зерен необходимо использовать высокодисперсные слабо агломерированные порошки сферической формы с узким распределением частиц по размерам.

Известно несколько методов синтеза высокодисперсных порошков оксида алюминия: осаждение из растворов [10–12], гидротермальный синтез [13–15], золь–гель [16, 17], алкоксотехнология [18, 19] и др.

Наиболее эффективным методом синтеза порошков α - Al_2O_3 представляется осаждение из растворов. Данный метод позволяет получить синтезируемый продукт высокой чистоты с однородным контролируемым распределением частиц по размеру. Он прост в реализации, не требует дорогого сырья и сложного оборудования.

На морфологию и фазовый состав осаждаемых порошков влияет большое число технологических параметров, таких как температура растворов, наличие затравки [11], вид осадителя, мольное соотношение компонентов [20], скорость смешивания компонентов [21], время старения осадка [22], кислотность среды [17, 22–25] и др.

В работе [10] показано, что форма и размер частиц напрямую зависят от скорости приливания осадителя и pH среды. В зависимости от скорости добавления осадителя образуются продукты различного состава. Авторами выделены три типа полученных прекурсоров: аморфная фаза (AlOOH), фаза

доусонита аммония (AACH, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) и фаза неопределенного состава. В результате варьирования условий осаждения прекурсора были получены порошки оксида алюминия различной морфологии. В отличие от агломерированных порошков оксида алюминия, синтезированных прокаливанием псевдобемита, оптимальной формой обладали порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из доусонита аммония.

Известно, что внесение затравки 5 мас. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11] со средним диаметром частиц 100 нм оказывает значительное влияние на кинетику фазового превращения $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на стадии прокаливания и позволяет снизить его температуру с 1050 до 850 °С.

Одним из основных и наиболее простых в варьировании параметров синтеза является кислотность среды. В литературе представлено несколько работ по изучению влияния величины рН на морфологию и фазовый состав порошков оксида алюминия [17, 23–25]. Большая часть из них относится к золь–гель методу [17, 24, 25].

Согласно данным [23], рН оказывает существенное влияние на размер кристаллитов оксида алюминия, полученных методом осаждения из раствора. С увеличением значения рН от 10 до 12 размер кристаллитов колеблется в интервале от 32 до 38 нм. Данные проведенных исследований показали, что частицы порошков были охарактеризованы как высокопористые, с высокой степенью агломерации и однородным распределением частиц по размерам с диапазоном размеров частиц от 93 до 189 нм.

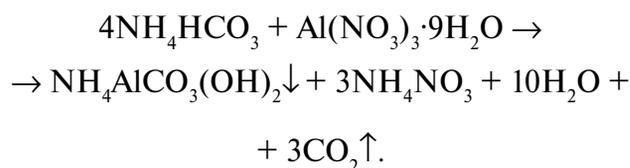
Целью данной работы являлось исследование особенностей формирования морфологии частиц прекурсоров и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом осаждения из раствора, в зависимости от кислотности среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве исходных материалов были использованы кристаллогидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”, “Вектон”), гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 (“ч.”, “Вектон”), 65%-ная азотная кислота HNO_3 (“ос.ч.”, “Вектон”), 25%-ный гидроксид аммония NH_4OH (“ос.ч.”, “НеваРеактив”), 99.8%-ный изопропиловый спирт (“ос.ч.”, “ЭКОС-1”).

Были приготовлены водные растворы нитрата алюминия с концентрацией 0.7 М и 2 М гидрокарбоната аммония соответственно. Прекурсо-

ры синтезированы методом обратного осаждения из раствора. Катионный раствор, содержащий 0.2 моля ионов алюминия, был добавлен по каплям со скоростью 2 мл/мин к раствору осадителя, содержащему 0.6 моля гидрокарбоната аммония, при постоянном перемешивании. Протекающие при этом процессы могут быть описаны следующим уравнением:



Для изучения влияния кислотности среды на фазовый состав и морфологию синтезируемых порошков путем добавления азотной кислоты и гидроксида аммония в растворах поддерживали следующие значения рН: 5, 6, 7, 8, 9. Образцы прекурсоров, полученные при данных рН, обозначены: А5, А6, А7, А8 и А9.

После добавления всего нитрата алюминия полученную суспензию выдерживали при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Затем полученный осадок отмывали в два этапа: 3 раза дистиллированной водой для удаления следовых количеств гидрокарбоната аммония, 3 раза безводным изопропиловым спиртом для удаления остатков воды. Далее суспензию сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60 °С и давлении 600 бар в течение 8 ч. Полученный порошок прекурсора прокаливали в муфельной печи при $t = 1150^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, в результате чего происходило разложение прекурсора. Порошки оксида алюминия, полученные прокаливанием соответствующих прекурсоров, обозначены А5-1150–А9-1150.

Образцы прекурсоров и образцы, полученные после высокотемпературного обжига, исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и адсорбционно-структурного анализа по методу БЭТ. Использование данных методов позволило достоверно оценить важные характеристики порошка, такие как фазовый состав, дисперсность и степень агломерации.

Для определения фазового состава полученных порошков методом РФА был использован рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Исследования проводились в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем экспозиции 1 с.

Качественный фазовый анализ проводился в программе DIFFRAC.EVA (Bruker, Германия) с использованием данных банка порошковой дифракции ICDD PDF-2 (2012).

Для определения температур фазовых превращений порошков-прекурсоров оксида алюминия был использован метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей колориметрии (ТГ/ДСК). Исследование проводилось на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F1 в интервале температур 60–1200°C в потоке аргона со скоростью нагрева 10 К/мин.

Изучение морфологии и оценку размера частиц образцов порошков-прекурсоров и порошков, прокаленных при 1150°C, проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8100.

Площадь удельной поверхности порошков ($S_{\text{БЭТ}}$) оксида алюминия и его прекурсоров оценивали по методу БЭТ на приборе Sorbi®-M (“МЕТА”, Россия). Исходя из предположения о сферичности полученных частиц порошка, был рассчитан средний диаметр частиц $D_{\text{БЭТ}}$ по формуле

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{БЭТ}}}, \quad (1)$$

где ρ – теоретическая плотность (3.98 г/см³ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26], 2.03 г/см³ для ААСН [27]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов-прекурсоров. В порошках А8 и А9 обнаружена только фаза $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$

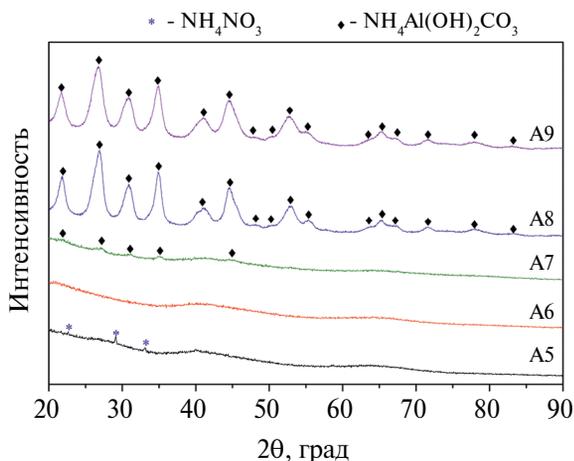


Рис. 1. Дифрактограммы образцов-прекурсоров оксида алюминия А5–А9, полученных осаждением при разном рН среды.

(PDF-2 № 01-071-1314). Уширение пиков свидетельствует о наличии в структуре частиц с размером менее 50 нм. На дифрактограммах образцов А5–А7 присутствуют два широких аморфных гало, что может свидетельствовать о нанокристалличности порошков. На дифрактограмме порошка А5 наблюдаются рефлексы, которые могут свидетельствовать о наличии фазы NH_4NO_3 (PDF-2 № 00-047-0867). Образец А7 имеет аморфную структуру, на его рентгенограмме также могут быть идентифицированы максимумы, относящиеся к фазе доусонита аммония. Порошки-прекурсоры имеют тенденцию к увеличению кристалличности с увеличением значения рН. Похожая зависимость описана в работе [22].

Дифрактограммы образцов после прокаливании при $t = 1150^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2. В порошках А5-1150 и А6-1150 обнаружена только фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 00-046-1212). На дифрактограммах образцов А7-1150–А9-1150 помимо основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ также наблюдаются отражения примесных фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 01-079-1559) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 01-076-4179).

Судя по виду дифрактограмм, наибольшей кристалличностью характеризуются порошки А5-1150 и А6-1150. На дифрактограммах порошков А7-1150–А9-1150 максимумы фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуются большим уширением по сравнению с фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это свидетельствует о том, что размер частиц примесных фаз существенно меньше частиц основной фазы.

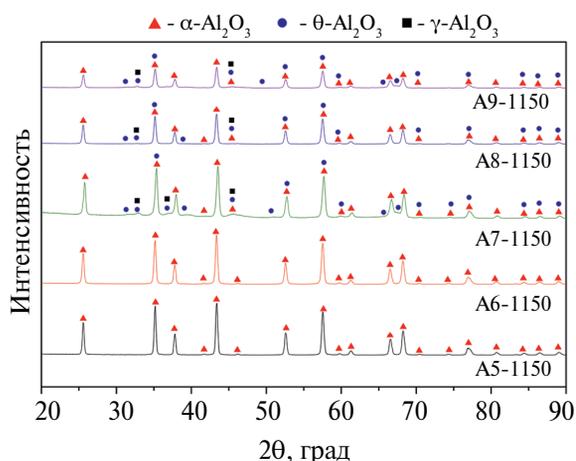


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксида алюминия А5-1150–А9-1150.

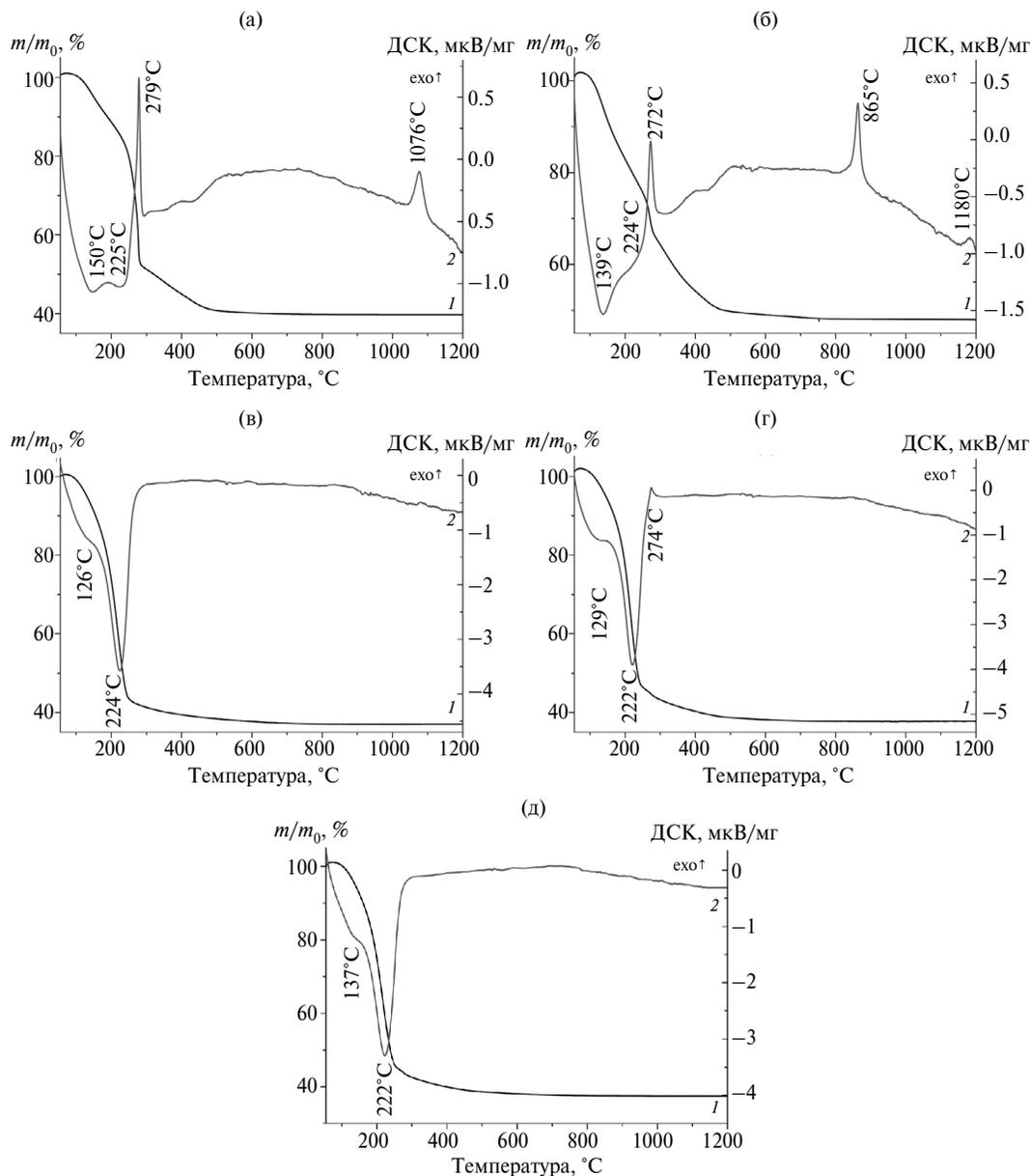


Рис. 3. Кривые ТГ/ДСК порошков ААСН: 1 – ТГ, 2 – ДСК; а – А5, б – А6, в – А7, г – А8, д – А9.

ТГ/ДСК. На рис. 3 приведены кривые ДСК и ТГ, полученные в ходе непрерывного нагревания порошка прекурсора в атмосфере аргона.

Для ДСК-кривых всех образцов характерно наличие двух эндотермических эффектов: при $t = 140\text{--}150^\circ\text{C}$ и при $t = 225^\circ\text{C}$, которые являются результатом удаления поглощенной влаги и разложения прекурсора с образованием аморфного оксида алюминия. Похожие эффекты наблюдаются в работе [28] на кривой ДТА разложения прекурсора ААСН. По сравнению с другими образцами для образца А5 эндотермические пики наиболее выра-

жены, что может быть связано с наличием примеси NH_4NO_3 .

Экзотермические эффекты наблюдаются для образцов А5–А7 и могут свидетельствовать о кристаллизации аморфного оксида алюминия. Вероятно, для образца А5 первый экзоэффект ($t = 279^\circ\text{C}$) возникает в результате превращения аморфного оксида алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а второй ($t = 1076^\circ\text{C}$) является результатом полного превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без образования промежуточных фаз. На кривой ДСК образца А6 наблюдаются три экзоэффекта. Первый эф-

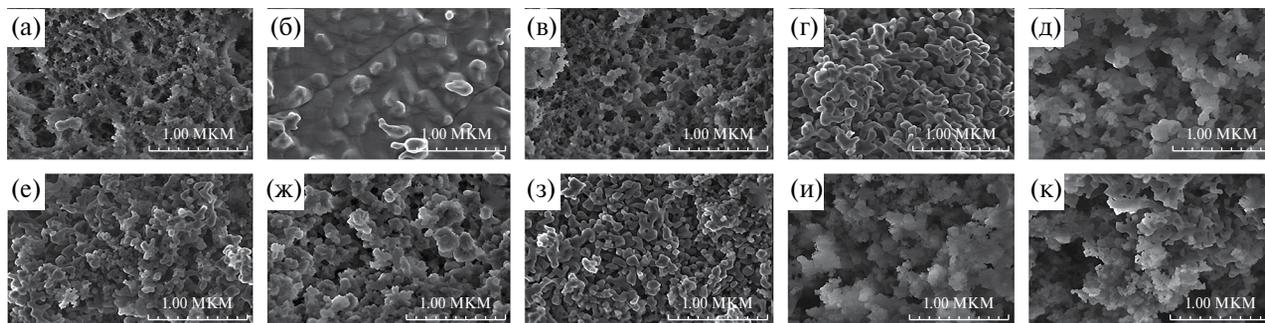


Рис. 4. РЭМ-снимки порошков-прекурсоров и продуктов их термической обработки при $t = 1150^\circ\text{C}$

фekt, как и для A5, свидетельствует о превращении аморфного Al_2O_3 в кристаллическую фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 272^\circ\text{C}$). Второй эффект соответствует переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 865^\circ\text{C}$). Третий эффект ($t = 1180^\circ\text{C}$) отображает переход фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [29] на кривой ТГ/ДСК разложения прекурсора ААСН также наблюдались два экзотермических эффекта: при $t = 889.1$ и 1232.2°C , которые авторы связывают с фазовыми переходами.

Отсутствие экзотермического пика у образцов А8 и А9 при $t = 270\text{--}280^\circ\text{C}$ связано с тем, что прекурсоры изначально имели сформированную кристаллическую структуру.

Для ТГ-кривых всех образцов характерна тенденция к убыванию массы с увеличением температуры. Выход на постоянную массу происходит в температурном диапазоне $800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

РЭМ. На рис. 4 представлены микроснимки полученных прекурсоров и продуктов их термической обработки при $t = 1150^\circ\text{C}$. Порошок А5 (рис. 4а) состоит из частиц размером < 25 нм.

В результате прокаливании данного прекурсора (рис. 4б) формируются однородные сильно агломерированные частицы размером $\sim 200\text{--}250$ нм.

Морфология порошка-прекурсора А6 (рис. 4в) характеризуется наличием частиц размером < 25 нм, а также $\sim 50\text{--}100$ нм. Отжиг при 1150°C (рис. 4г) приводит к образованию вытянутых частиц со средней длиной $100\text{--}200$ нм и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм соответственно.

Порошок-прекурсор А7 (рис. 4д) содержит преимущественно мелкие частицы размером ~ 50 нм, а также небольшое количество частиц размером $\sim 150\text{--}200$ нм. После прокаливании структура образца (рис. 4е) становится неоднородной, наблюдаются мелкие равноосные частицы размером ~ 50 нм, крупные зерна размером $150\text{--}200$ нм, а также вытянутые частицы со средней длиной $\sim 100\text{--}200$ и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм.

В микроструктуре прекурсора А8 (рис. 4ж) наблюдаются частицы размером < 25 нм. После температурной обработки (рис. 4з) также наблюдается однородная структура с размером частиц < 25 нм.

В объеме прекурсора А9 (рис. 4и) наблюдаются частицы размером $\sim 20\text{--}25$ нм, собранные в агломераты размером $\sim 100\text{--}200$ нм. После прокаливании (рис. 4к) структура становится неоднородной, наблюдаются мелкие равноосные частицы размером $\sim 20\text{--}25$ нм, вытянутые частицы со средней длиной $\sim 100\text{--}200$ и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм.

Таблица 1. Характеристики порошков оксида алюминия

Название образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{БЭТ}}, \text{ нм}$	Название образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{БЭТ}}, \text{ нм}$
Образцы-прекурсоры			Образцы после прокаливании при 1150°C		
A5	6	471	A5-1150	3	520
A6	104	29	A6-1150	17	89
A7	149	20	A7-1150	29	53
A8	737	4	A8-1150	33	46
A9	758	4	A9-1150	18	83

С точки зрения морфологии прекурсоры мало отличаются друг от друга. Образцы после прокаливания имеют разную морфологию. Так, для образца А5-1150 характерно образование плотного, жесткого агломерата большого размера. Образец А6-1150 представляет собой частицы с однородной морфологией. Для образцов А7-1150–А9-1150 характерно наличие двух типов частиц. С увеличением рН доля включений увеличивается. Сравнивая с данными РФА, можно сделать предположение, что крупные агломерированные частицы относятся к фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а высокодисперсные – к $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Адсорбционно-структурный анализ (БЭТ). В табл. 1 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследуемых образцов.

Средний эквивалентный диаметр частиц был оценен из предположения о сферичной морфологии. Для расчета эквивалентного диаметра частиц образцов А7-1150–А9-1150 в связи с малым количеством вторичной фазы была взята теоретическая плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Заметна тенденция к уменьшению удельной площади поверхности с увеличением рН. После прокаливания прекурсоров наблюдается уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$. Отжиг прекурсора с образованием фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному уменьшению площади поверхности. При обжиге прекурсора, в результате которого образовалась смесь фаз, сохраняется структура прекурсора за счет присутствия пористых фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Приведенное в работе [22] значение удельной площади поверхности порошка-прекурсора ААСН, определенное методом БЭТ, составляет $94 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно данным [30], удельная поверхность порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания прекурсора ААСН при $t = 1150^\circ\text{C}$ составляет $15.2 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к полученному нами значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что значение кислотности среды оказывает значительное влияние на морфологию и размер порошков оксида алюминия, получаемых методом осаждения. Для интервала значений рН 5–7 характерно формирование аморфного порошка-прекурсора, при рН 8–9 формируется кристаллическая фаза $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$.

Полученные осаждением в кислой среде порошки после обжига при 1150°C представляют собой индивидуальную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В порошках, синтезированных в нейтральной и щелочной сре-

дах, после температурной обработки ($t = 1150^\circ\text{C}$) наблюдаются примеси $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные порошки обладают различными морфологией и размером частиц. Самой высокой дисперсностью и фазовой однородностью обладает порошок Al_2O_3 , осажденный при рН 6.

Синтезированный оксид алюминия может быть использован для изготовления технической керамики различного спектра применения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10113-П).

Работы по ДСК были выполнены в рамках государственного задания ИПФ РАН на выполнение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. FFUF-2024-0031. № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elasser C., Elasser T.* Codoping and Grain-Boundary Cosegregation of Substitutional Cations in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: A Density-Functional-Theory Study // *J. Am. Ceram. Soc. Rev.* 2005. V. 88. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2004.00056.X>
2. *Doremus R.H.* Diffusion in Alumina // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 1–17. <https://doi.org/10.1063/1.2393012>
3. *Рахаман М.Н.* Технология получения керамик; пер. с англ. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. 741 с.
4. *Ruys A.* Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. 2018. 580 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102442-3.09987-5>
5. *Sarin V.K., Mari D., Llanes L., Nebel C.E.* Comprehensive Hard Materials. Ceramics. V. 2. Elsevier, 2014. 1774 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00020-9>
6. *Krell A., Klaffke D.* Effect of Grain Size and Humidity on Fretting Wear in Fine-Grained Alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, and Zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 5. P. 1139–1146. <https://doi.org/10.1002/chin.199640002>
7. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
8. *Krell A., Blank P.* The Influence of Shaping Method on the Grain Size Dependence of Strength in Dense Submicrometre Alumina // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996. V. 16. P. 1189–1200. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00044-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00044-1)

9. *Krell A.* Improved Hardness and Hierarchic Influences on Wear in Submicron Sintered Alumina // *Mater. Sci. Eng., A.* 1996. V. 209. P. 156–163. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10155-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)10155-1)
10. *Wu Z., Shen Y., Dong Y., Jiang J.* Study on the Morphology of α - Al_2O_3 Precursor Prepared by Precipitation Method // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 467. P. 600–604. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.092>
11. *Sun X., Li J., Zhang F., Qin X., Xiu Zh., Ru H.* Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 8. P. 1321–25. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03469.x>
12. *Wang L.* Preparation and Sintering Behaviour of Alumina Powder by Ammonia Precipitation Method // *MATEC Web of Conferences.* 2017. V. 109. P. 02002. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710902002>
13. *Kannan T. S., Panda P. K., Jaleel V. A.* Preparation of Pure Boehmite, α - Al_2O_3 and Their Mixtures by Hydrothermal Oxidation of Aluminum Metal // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 830–4. <https://doi.org/10.1023/A:1018538727137>
14. *Suchanek W.L.* Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α - Al_2O_3) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 399–412. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>
15. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В.* Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41. № 5. С. 540–547.
16. *Farahmandjou M., Golabiyan N.* Synthesis and Characterization of Alumina (Al_2O_3) Nanoparticles Prepared by Simple Sol-Gel Method // *Mater. Eng. Res.* 2019. V. 1. № 2. P. 40–44. <https://doi.org/10.33971/bjes.24.2.1>
17. *Sharma P.K., Varadan V.V., Varadan V.K.* A Critical Role of pH in the Colloidal Synthesis and Phase Transformation of Nano Size α - Al_2O_3 with High Surface Area // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. № 5. P. 659–666. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00191-7)
18. *Fatemeh M., Hasmaliza M., Luqman Ch.* Preparation of Nano-Scale α - Al_2O_3 Powder by the Sol-Gel Method // *Ceramics - Silikaty.* 2011. V. 55. № 4. P. 378–383.
19. *Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I.* *The Chemistry of Metal Alkoxides.* N. Y.: Springer Science & Business Media, 2002. 568 p. <https://doi.org/10.1007/b113856>
20. *Hu X.F., Liu Y.Q., Tang Z., Li G.C.* Fabrication of High-Surface-Area γ -Alumina by Thermal Decomposition of AACH Precursor Using Low-Temperature Solid-State Reaction // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 12. P. 4271–4277. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.019>
21. *Huiying G., Zhiyong L., Peng Z.* Green Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders by Both Wet-Chemical and Mechanochemical Methods // *Mod. Phys. Lett. B.* 2018. V. 32. № 8. P. 1850109. <https://doi.org/10.1142/S0217984918501099>
22. *Ma C.-C., Zhou X.-X., Xu X., Zhu T.* Synthesis and Thermal Decomposition of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) // *Mater. Chem. Phys.* 2001. V. 72. P. 374–379. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00313-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00313-3)
23. *Mehdi H.D., Kadem W. M., Jasim A.N.* The Effect of pH on the Structural Properties of Crystalline Alpha Alumina Powders Synthesized by Co-Precipitation Method // *IJNeM.* 2020. V. 13. № 2. P. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.044>
24. *Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.* Characterization of the Properties of Thin Al_2O_3 Films Formed on Structural Steel by the Sol-Gel Method // *Condens. Matter Interphases.* 2020. V. 22. № 1. P. 39–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>
25. *Alves A.K., Berutti F. A., Bergmann C. P.* The Effects of pH on the Preparation of Alumina by Sol-Gel Process // *Part. Sci. Technol.* 2005. V. 23. P. 351–360. <https://doi.org/10.1080/02726350500212913>
26. *Scholz G., Stosser R., Klein J.* Local structural orders in nanostructured Al_2O_3 prepared by high-energy ball milling // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 2101–2117. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00541-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00541-5)
27. *Takeo I., Shuzo K.* Crystal Structure of NH_3 -dawsonite // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1978. V. 86. № 999. P. 509–512. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.86.999_509
28. *Morinaga K., Torikai T., Nakagawa K., Fujino S.* Fabrication of Fine α -Alumina Powders by Thermal Decomposition of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 4735–4741. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00265-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00265-2)
29. *Zhu Zh., Sun H., Liu H., Yang D.* PEG-directed hydrothermal synthesis of alumina nanorods with mesoporous structure via AACH nanorod precursors // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 46–50. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3886-9>
30. *Mirzajany R., Alizadeh M., Rahimpour M.R., Saremi M.* Seed-Assisted Hydrothermally Synthesized AACH as the Alumina Precursors // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 221. P. 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.083>