

UDC 69.001.5+ 696.1

Author: KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, Professor, D.Sc., Leading Researcher Polymate – Israel Research Center (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, Author of 207 scientific works, including 4 monographs, has 34 inventions. He was awarded the M.V.Lomonosov medal, Commander of the Order «The Star of the Scientist» and was awarded the honorary title «Honored Worker of Science», awarded the medal of P.A.Stolypin, and honorable diamond sign of the Chamber of Commerce and Industry of the Russian Federation. Polymate Ltd. – Israel Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 2320001, Israel, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

Author: KUDRYAVTSEV Nikolai Pavlovich, Chief technologist Polymate – Israel Nanotechnology Research Center (Israel). Author of 11 scientific works, has 4 patents. Diploma of Perm national research polytechnic university of Fuel and Natural Energy Carriers; Passed internship at the University Friedrich-Alexander Erlangen and Nurnberg (Germany): Physico-chemical basis of separation processes. POBox 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Nanotechnology Research Center, 2320001, Israel, e-mail: koudryavtsev@yahoo.com;

Author: FIGOVSKY Oleg Lvovich, Professor, Full Member of European Academy of Sciences, Foreign Member of REA and RAASN, Editor-in-Chief of Journals SITA (Israel), OCJ and ICMS (USA), Director for Research and Development Polymate – Israel Research Center (Israel) and Nanotech Industries Inc., (USA); Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry»; President of Israel Association of Inventors; Laureate of the Golden Angel Prize, Commander of the Order «Engineering glory» (Russia) and «Leading Intellectuals of the World» (USA). Polymate Ltd. – Israel Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 2320001, e-mail: figovsky@gmail.com

THE SOLUBLE ALUMINUM COMPOUNDS AND NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON THEM. PART III

EXTENDED ABSTRACT:

Simple aluminum compounds are precursors for all processes for the production of nanocomposite materials based on aluminum oxides. The present work analyzes the state of Al^{3+} aluminum ions in aqueous solutions. The state of Al^{3+} ions in aqueous solutions determines the mechanism and structure of the produced nanocomposites. The analysis of phase transformations in systems of aluminum salts, hydrated oxides and oxides is carried out. The main conditions to obtain final materials are determined on the basis on these data. An analysis of various methods used to prepare colloidal solutions of hydrated aluminum oxides has been performed. Such solutions are the main precursors in the production of nanocomposite materials based on aluminum oxides. The processes of obtaining



alumina-sol by precipitation-peptization method which is one of the main methods were investigated. For the synthesis of alumina-sol, the possibilities of using ion exchange methods and controlled hydrolysis of aluminum compounds have also been considered. Analysis of the silica-sol and alumina-sol interaction processes was conducted to obtain a mixed oxide material in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. The possibility of applying homogeneous precipitation of hydrated alumina to prepare nanocomposites based on aluminum oxide has been studied.

Keywords: alumina-sol; aluminum aquacomplexes; aluminum hydroxocomplexes; aluminum alkoxides; Hydrolysis of aluminum compounds; Hydrated aluminum oxides; boehmite; pseudoboehmite; hydrargillite; alumina-silica-sol; homogeneous precipitation.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" property="dct:title">. The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part III. </span>
by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 55–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-55-92. " property="cc:attributionName"
rel="cc:attributionURL">Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L. </a> is licensed under a <a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />
Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-3-2018/"
rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-3-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may
be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

References:

1. *Benn R., Ruffińska A.* Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen. *Angew. Chem.* 1986. 98: 851–871. doi: 10.1002/ange.19860981003.
2. *Elshenbroich K.* Metallorganicheskaya himiya [Organometallic chemistry. Binomial.] Moscow. 2001. 746 p. (In Russian).
3. *Penkos R.* Alkogolyaty alyuminiya [Alcoholates of aluminum]. *Uspekhi Khimii.* 1968. Vol. 37, № 4. p. 647–676. (In Russian).
4. *Bradley D.C.* Metal Alkoxides and Dialkylamides. *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 1972, Vol. 15. P. 259.



5. *Bradley D.* Alkogolyaty metalla [Alcoholates of metals]. *Uspekhi Khimii*. 1978, Vol. 47, No. 4, p. 638–678. (In Russian).
6. *Bradley D.C.* A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers. *Nature*. 1958, Vol. 182, p. 1211–1214. DOI: 10.1038/1821211b0.
7. *Bains M.S.* Preparation of Aluminum tert-Alkoxies. *Can. J. Chem.* 1962, Vol. 40, № 2, p. 381–383. DOI: 10.1139/v62-058.
8. *Shiner V.J., Whillaker D., Fernandez V.P.* The Structures of Some Aluminum Alkoxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1963, vol. 85, N. 15, p. 2318–2322. DOI: 10.1021/ja00898a028.
9. *Reilly D.E.* NMR Chemical Shifts of Aluminum: Experimental Data and Variational Calculation. *The Journal of Chemical Physics*. 1960, vol. 32, p. 1007–1012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1730842>.
10. *Wade K., Banister A.J.* in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J.C. Bailar Jr., H.J. Emelcus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, Oxford. 1972, vol. 1, p. 993.
11. *Sato T.* The thermal transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide. *Z. anorg. allg. Chem.* 1972, Vol. 391, p.167–173. doi: 10.1002/zaac.19723910210.
12. *Petz J.I.* Structure of Aluminum Hydroxide Gel. *The Journal of Chemical Physics*. 1966, Vol. 848, p. 909–911. DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1668734>.
13. *Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S.* A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K. *Acta Cryst.* 1980, Vol. B36, pp. 228–230. doi: 10.1107/S0567740880002981.
14. *Saalfeld H.L., Wedde M.* Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃. *Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline Materials*. 1974, Vol. 139, N 1–6, P. 129–135. ISSN (Online) 2196-7105, ISSN (Print) 2194-4946, DOI: 10.1524/zkri.1974.139.16.129.
15. *Haycock D.E., Nicholls C.J., Urch D.S, Webber M.J., Wiech G.* The electronic structure of magnesium dialuminium tetraoxide (spinel) using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 1785–1790. DOI: 10.1039/DT9780001785.
16. *Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B.* Raman characterization studies of synthetic and natural MgAl₂O₄ crystals. *The Journal of Chemical Physics*. 1973, Vol. 58, p. 3585–3592/ DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1679704>.
17. *Saine M.C., Husson E., Brusset H., Cerez de A.* Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares–III. Aluminates et gallates de structure grenat. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1982, Vol. 38, № 1, pp. 25–29.
18. *Aleman L.B., Kirker G.W.* First observation of 5-coordinate aluminum by MAS aluminum-27 NMR in well-characterized solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1986, Vol. 108, N 20, p. 6158–6162. DOI: 10.1021/ja00280a008.
19. *Barker M.G., Gadd P.G. and Michael J. Begley M.J.* Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, N 6, p. 1139–1146. DOI: 10.1039/DT9840001139.



20. *Muller D., Hoebbel D., Gessner W.* ^{27}Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium. *Chemical Physics Letters*, 1981, Vol. 84, N 1. P. 25–29. DOI:10.1016/0009-2614(81)85362-6.
21. *Ivanov-Emin B.N., Olgin-Kiniones S., Zaitsev B.E., Kaziev G.Z.* Thermal decomposition of hexamolybdenum cobaltates (III) of alkali metals and ammonium. *Journal. Inorg. Chemistry*, 1981, v. 26, issue 8, p. 2117–2120.
22. *Glasser L.S.D., Giovanoli R.* Barium aluminate hydrates. IV. The crystal structure of $\alpha\text{-Ba}_2[\text{Al}_4(\text{OH})_{16}]$. *Acta Cryst.* 1972, Vol. B28, p. 519–524. DOI: 10.1107/S0567740872002675.
23. *Glasser L.S.D., Giovanoli R.* Barium aluminate hydrates. V. The crystal structure of $\gamma\text{-Ba}[\text{AlO}(\text{OH})_2]_2$. *Acta Cryst.* 1972, vol. B28, p. 760–763. DOI: 10.1107/S0567740872003152.
24. *Sabelli C., Ferroni R.T.* The crystal structure of aluminite. *Acta Cryst.* 1978, Vol. B34, p. 2407–2412. DOI: 10.1107/S0567740878008341.
25. *Vincent M.G., Jeffrey J.W.* The crystal structure of pentacalcium trialuminate, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.* 1978, Vol. B34, p. 1422–1428. DOI: 10.1107/S0567740878005828.
26. *Kentgens A.P.M., Scholle K.F.M.G.J., Veeman W.S.* Effect of hydration on the local symmetry around aluminum in ZSM-5 zeolites studied by aluminum-27 nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Chem.* 1983, Vol. 87, N 22, – p. 4357–4360. DOI: 10.1021/j100245a008.
27. *Ginderow, D. and Cesbron, F.* Structure cristalline de l'aubertite, $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst. B.* 1979, Vol. 35, pp. 2499–2502. DOI: 10.1107/S0567740879009766.
28. *Hermansson K.* A neutron diffraction determination of the structure of deuterated aluminium nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{D}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica C*, 1983, Vol. 39, pp. 925–930. DOI: 10.1107/S0108270183006897.
29. *Best S.P., Armstrong R.S., Beattie J.K.* Vibrational spectroscopic studies of trivalent hexa-aqua-cations: single-crystal Raman spectra of caesium aluminium alums between 300 and 1200 cm^{-1} . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, p. 1655–1664. DOI: 10.1039/DT9820001655.
30. *Adams D.M., Hills D.J.* Single-crystal Raman and infrared study of aluminium trichloride hexa-hydrate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, p. 782–788. DOI: 10.1039/DT9780000782.
31. *Addison C.C.* *Inorganic Chemistry of the Main-group Elements. Vol. 2. The Chemical Society Burlington House, London. 1974. 742 p.*
32. *Frink C.R., Peech M.* Hydrolysis of the Aluminum Ion in Dilute Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* 1963, Vol. 2, № 3, pp. 473–478 DOI: 10.1021/ic50007a011.
33. *Akitt J.W.* Proton chemical shifts of aqueous aluminium salt solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, p. 1177–1181. DOI: 10.1039/DT9730001177.
34. *Turner R.C.* Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, Vol. 54, p. 1528–1534.



35. *Turner R.C.* A second species of polynuclear hydroxyaluminum cation, its formation and some of its properties. *Canadian Journal of Chemistry*. 1976, Vol. 54, N 12, p. 1910–1915.
36. *Ohman L.-O., Forsling W.* Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solution. 3. Potentiometric Study of Aluminium(III) Hydrolysis and Aluminium(III) Hydroxo Carbonates in 0.6 M Na(Cl). *Acta Chem. Scand, Ser. A*, 1981, Vol. 35, pp. 795–802.
37. *Eremin N.I., Volokhov Yu.A., Mironov V.E.* Structure and Behavior of Aluminate Ions in Solution, *RUSS. CHEM. REV.*, 1974, Vol. 43, № 2, pp. 92–106. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1974v043n02ABEH001792>.
38. *Akitt J.W., Farthing A.* Notes. Hydrolysis of hexa-aqua-aluminium(III) in organic media. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1233–1234. DOI: 10.1039/DT9810001233.
39. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 2. Gel-permeation chromatography. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1606–1608. DOI: 10.1039/DT9810001606.
40. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 3. Stopped-flow kinetic studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1609–1614. DOI: 10.1039/DT9810001609.
41. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1617–1623. DOI: 10.1039/DT9810001617.
42. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1981, p. 1624–1628. DOI: 10.1039/DT9810001624.
43. *Akitt J.W., Milić N.B.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 6. Hydrolysis with sodium acetate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, p. 981–984. DOI: 10.1039/DT9840000981.
44. *Teagarden D.L., Kozlowski J.F., White J.L. and Hem S.L.* Aluminum chlorohydrate I: Structure studies. *J. Pharm. Sci.* 1981, Vol.70, p. 758–761. DOI: 10.1002/jps.2600700711.
45. *Teagarden D.L., Radavich J.F., White J.L., Hem S.L.* Aluminum chlorohydrate II: Physicochemical properties. *J. Pharm. Sci.* 1981, Vol. 70, N 7, p. 762–764. DOI: 10.1002/jps.2600700712.
46. *Waters D.N., Henty M.S.* Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium(III) salts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, p. 243–245. DOI: 10.1039/DT9770000243.
47. *Müller D., Gessner W., Schönherr S., Görz H.,* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. X. NMR-Untersuchungen am tridekameren Al-oxo-hydroxo-Kation. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 483, N 12, pp. 153–160. DOI: 10.1002/zaac.19814831219.
48. *Schönherr, S., Görz, H., Müller, D., Gessner, W.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VI. Darstellung und Charakterisierung eines wasserlöslichen $Al_{13}O_{40}$ -



- Chlorides. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 476, N 5, pp. 188–194. DOI: 10.1002/zaac.19814760522.
49. *Schönherr S., Görz H., Gessner W., Winzer M., Müller D.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VII. Zum Einfluß der Herstellungsbedingungen, der Konzentration und der Alterungszeit auf die Zusammensetzung von Lösungen basischer Aluminiumsalze. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 476, N 5, p. 195–200. DOI: 10.1002/zaac.19814760523.
50. *Schönherr, S., Görz, H.* Darstellung und Eigenschaften von Heteropolykationenverbindungen. I. Über das Dodekaaluminogermaniumsulfat $[\text{GeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 503, N 8, pp. 37–42, DOI: 10.1002/zaac.19835030805.
51. *Lampe, F., Müller, D., Gessner, W., Grimmer, A.-R., Scheler, G.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XI. Vergleichende ^{27}Al -NMR-Untersuchungen am Mineral Zunyit und basischen Aluminium-Salzen mit tridekameren Al-oxo-hydroxo-aquo-Kationen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1982, Vol. 489, N 1, pp. 16–22. DOI: 10.1002/zaac.19824890104.
52. *Schönherr, S., Görz, H., Bertram, R., Müller, D., Gessner, W.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XII). Vergleichende Untersuchungen an unterschiedlich dargestellten Basischen Aluminiumchloridlösungen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1983, Vol. 502, N 7, pp. 113–122. DOI: 10.1002/zaac.19835020715.
53. *Brand, P., Seltmann, U.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XIII). Kristalline basische Aluminiumchloride als Produkte der Rehydratisierung und Hydrochlorierung von Übergangstonerden. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 502, № 7, pp. 123–131. DOI: 10.1002/zaac.19835020716.
54. *Brand, P., Seltmann, U., Müller, D., Büchner, U.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XIV. Zur Strukturellen Funktion des Wassers in basischen Aluminiumchloriden. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 502, № 7, p. 132–140, DOI: 10.1002/zaac.19835020717.
55. *Schönherr, S., Bertram, R., Görz, H.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XVI. Kinetische Untersuchungen an niederbasischen Aluminiumchloridlösungen. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 503, N 8, pp. 193–200. DOI: 10.1002/zaac.19835030820.
56. *Kühling M., Röbisch G.* Kinetische Untersuchungen zum Abbau von $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Kationen durch Salzsäure. *Z. anorg. allg. Chem.* 1991, Vol. 603, N 1, pp. 137–143. DOI: 10.1002/zaac.19916030118.
57. *Mesmer R.E., Baes C.F. Jr.* Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminum ion hydrolysis. *Inorg. Chem.* 1971, Vol. 10, № 10, pp. 2290–2296. DOI: 10.1021/ic50104a040.
58. *Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever L.D.* 1. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH. *The Journal of Physical Chemistry.* 1970, Vol. 74, № 20, p. 3629–3636. DOI: 10.1021/j100714a014.



59. Szabó Z. G., Wajand J., Ruff I. and Burger K. Investigation of Aluminate Solutions by water activity measurement. *Z. anorg. allg. Chem.* 1978, Vol. 441, p. 245–251. DOI: 10.1002/zaac.19784410128.
60. Akitt J.W., Gessner W. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance investigations of highly alkaline aluminate solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, pp. 147–148. DOI: 10.1039/DT9840000147.
61. McIntyre J.F., Foley R.T., Brown B.F. Ultraviolet spectra of aluminum salt solutions. *Inorg. Chem.*, 1982, Vol. 21, № 3, pp. 1167–1172. DOI: 10.1021/ic00133a056.
62. Veillard H. Hydration of the cations aluminum(3+) and copper. A theoretical study, // *J. Am. Chem. Soc.* 1977, Vol. 99, № 22, pp. 7194–7199. DOI: 10.1021/ja00464a016.
63. Hill R.J., Gibbs G.V., Peterson R.C. A Molecular Orbital Study of the Stereochemistry of Pentacoordinated Aluminium. *Aust. J. Chem.* 1979, Vol. 32, pp. 231–241. DOI: 10.1071/CH9790231.
64. Gropen O., Johansen R., Haaland A., Stokkeland O. Ab initio molecular orbital calculations on H_3AlOH_2 , $(H_2AlOH)_2$, and some related species. *Journal of Organometallic Chemistry.* 1975, Vol. 92, №2, P. 147–156. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92083-7.
65. Hange R.H., Kaufman J.W., Margrave J.L. Infrared matrix-isolation studies of the interactions and reactions of Group 3A metal atoms with water. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, Vol. 102, № 19, p. 6005–6011.
66. Nikol'skiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.Ye. *Spravochnik khimika, Tom 3* [Handbook of Chemist, Volume 3]. Moscow, Khimiya, 1965, 1005 p. (In Russian).
67. Dzisko V.A., Karnaukhov A.P., Tarasova D.V. *Fiziko-himicheskie osnovy sinteza oksinykh katalizatorov* [Physicochemical basis of synthesis of oxide catalysts]. Novosibirsk: Nauka, 1978, 384 p. (In Russian).
68. Krivoruchko O.P., Buyanov R.A. *Razvitie teorii kristallizatsii malorastvorimyykh gidroksidov i ee primenenie v nauchnykh osnovakh prigotovleniya katalizatorov* [Development of the theory of crystallization of sparingly soluble hydroxides and its application in the scientific principles of catalyst preparation]. *Vsesoyuz. shkola po katalizatoram* [All-states school on catalysts]. Novosibirsk, 1982, p. 122–150. (In Russian).
69. Vlasov E.A., Bashmakova O.A., Deryuzhkina V.I. Formirovanie poristoy struktury $\gamma-Al_2O_3$ iz psevdobemitnoj gidrookisi [Formation of the porous structure of $\gamma-Al_2O_3$ from pseudoboehmite hydroxide]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of applied chemistry]. 1980, Vol. 53, № 12, p. 2741–2743. (In Russian).
70. Vlasov E.A., Bashmakova O.A., Deryuzhkina V.I. et al. Formirovanie struktury $\gamma-Al_2O_3$ iz psevdobemita raznoj stepeni kristallichnosti [Formation of the $\gamma-Al_2O_3$ structure from pseudo-boehmite of different degree of crystallinity]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of applied chemistry]. 1978, Vol. 51, № 3, p. 502–506. (In Russian).
71. Vlasov E.A., Alexandrova Yu.V., Shigorin D.M. Formirovanie poristoy struktury $\gamma-Al_2O_3$ iz psevdobemita [Formation of the porous structure of $\gamma-Al_2O_3$ from pseudoboehmite]. *Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*. 2011, Vol. 12, № 38, p. 13–16. (In Russian).



72. *Chukin G.D.* Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesserivaniya [The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts]. Mekhanizmy reakcij [Mechanisms of reactions]. Moscow: Paladin Printing House, Printa LLC, 2010. 288 p. (In Russian).
73. *Kavalerova O.B., Kazakova I.L., Kudryavtsev P.G., Fedoseev M.S.* Method for the preparation of hydrosol of aluminum hydroxide. USSR patent No. 1778069 – Application No. 4869115/02 of 25.09.90, Publications. BI No. 44, 30.11.92. (In Russian).
74. *Basinsky A.V.* Processy sinteza zolej gidroksidov zheleza, alyuminiya, hroma na ionitah [Processes for the synthesis of sols of iron, aluminum, chromium hydroxides on ion exchangers]. Himicheskij ezhegodnik [Chemical Yearbook], 1966, № 29, p. 656–660. (In Russian).
75. *Vulikh A.I.* Ionoobmennyy sintez [Ion-exchange synthesis]. Moscow: Himiya, 1973, 232 p. (In Russian).
76. *Chao T.-H.* Preparation of alumina hydrosol from aluminum sulfate solution // United States Patent 4,447,351. International Class: B01J 21/04., C01F 7/56, January 12, 1983.
77. *Nakahara K., Yamada K., Hirano H., Matsubara T.* Alumina sol, alumina hydrate powder and processes for their production. United States Patent 6,342,29. International Class: C01F 7/02; C01F 7/00; B32B 005/1. January 29, 2002.
78. *Konakov E.V., Avvakumova T.V., Merkushev O.M., Prokofiev M.Yu., Tyulmenkova E.V.* Method for producing hydrosol of aluminum hydroxide. Inventor's certificate of the USSR № 1263629. кл. C01F7 / 02, Application №3837639, 04.01.1985.
79. *Dudkin V.N., Kaneva S.I.* Izuchenie processov geleobrazovaniya oksidov alyuminiya i titana s privlecheniem IK-spektroskopii [Study of the processes of gelling of aluminum and titanium oxides with the use of IR spectroscopy]. Zol'-gel' processy polucheniya neorganicheskikh materialov [Sol-gel processes of obtaining inorganic materials]. Ekaterinburg, 1996, p.6-8 (In Russian).
80. *Yukhnevich G.V.* Uspekhi v primenenii IK-spektroskopii dlya harakteristiki ON-svyazej [Advances in the application of IR spectroscopy for the characterization of OH bonds]. Uspekhi Khimii, 1963, Vol. 32, No. 11, p. 1397–1423. (In Russian).
81. *Korobova H. E., Pak S.P., Merkushev O.M.* Issledovanie organozolej na osnove izopropoksida alyuminiya [Investigation of organosols based on aluminum isopropoxide]. Kolloidnyj zhurnal [Colloid Journal], 1989, Vol. 51, № 4, P. 770–773. (In Russian).
82. *Usov L.V., Panasyuk G.P., Lazarev V.B.* Strukturnye prevrashcheniya i kristalloobrazovanie korunda pri termoobrabotke [Structural transformations and crystal formation of corundum during heat treatment]. Zhurnal neorganicheskoy khimii [Journal of Inorganic Chemistry]. 1990, Vol. 35, No. 10, P. 2464–2472. (In Russian).
83. *Ermolenko N.F.* Regulirovanie poristoj struktury oksidnyh sorbentov i katalizatorov [Regulation of the porous structure of oxide sorbents and catalysts]. Minsk, 1978. (In Russian).
84. *Dneprovsky A.S., Temnikova T.I.* Teoreticheskie osnovy organicheskoy khimii [Theoretical Foundations of Organic Chemistry]. Leningrad: Himiya, 1991. 559 p. (In Russian).



85. *Harding R. D.* Heterocoagulation in mixed dispersion-effect of particle size, size ratio, relative concentration and surface potential of colloidal components. *Colloid and Interface Sci.* 1972. V. 10, N 2, P. 164—173.
86. *Kuo J.F., Yen T.F.* Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide systems. *Colloid and Interface Sci.* 1988, Vol. 121, № 1, pp. 220–225.
87. Preparation and use of silica hydrosols / Ed. Yu.G. Frolova: Tr. MHTI them. D.I. Mendeleev University. Moscow, 1978, p. 137. (In Russian).
88. *Chupin A.I., Polezhaev Yu.M., Miksevich M.V., Rutman D.S., Toropov Yu.S., Permikina N.M.* Method for the preparation of the hydrosol of aluminum oxide. Inventor's certificate of the USSR № 1133232. class C01F7 / 34 application № 3566542, 13.12.1983.
89. *Frolov Yu.G.* Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye yavleniya i dispersionnye sistemy [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. Moscow: Himiya, 1982. (In Russian).
90. *Dzisko V.A.* Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov [Basics of methods for the preparation of catalysts]. Novosibirsk: Nauka, 1983, 260 p. (In Russian).
91. *Wasserman I.A.* Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov [Chemical precipitation from solutions]. Leningrad: Himiya, 1980, 208 p. (In Russian).
92. *Tikhonov V.N.* Analiticheskaya himiya alyuminiya [Analytical chemistry of aluminum]. Moscow: Nauka, 1971, p. 58. (In Russian).
93. *Kudryavtsev P.G., Klyachkin Yu.S.* Modificirovanie poverhnosti materialov za schet osazhdeniya chastic zolya [Modification of the surface of materials due to the deposition of sol particles]. In Proc. of Republican scientific and technical conference «Surface formation and interphase interactions in composites». Izhevsk, 1987, p. 11–13. (In Russian).
94. *Kudryavtsev P.G., Klyachkin Yu.S.* Matematicheskoe modelirovanie processov modifitsirovaniya poverhnostej materialov za schet osazhdeniya kolloidnyh chastic [Mathematical modeling of the processes of surface modification of materials due to deposition of colloidal particles]. In Proc. of regional scientific and technical conference «Mathematical modeling in the processes of production and processing of polymeric materials». Perm, 1908, p. 17–18. (In Russian).
95. *Kropacheva M.V.* Izuchenie processov gomogenogo osazhdeniya oksigidrata alyuminiya [Study of the processes of homogeneous precipitation of aluminum oxyhydrate]. Kompozicionnye materialy na osnove dispersnyh sistem [In: Composite Materials Based on Disperse Systems]. Ekaterinburg, 1994, p. 41–46. (In Russian).
96. *Chaly V.P.* Gidrookisi metallov [Metal hydroxide]. Kiev: Naukova dumka. 1972, 154 p.
97. *Gates B., Ketsir J., Shuyt D.* Himiya kataliticheskikh processov [Chemistry of catalytic processes]. Moscow: Mir, 1981, 342 p.
98. *Lippens B.K., Steggerda I.I.* Aktivnaya okis' alyuminiya [Active alumina]. Stroenie i svoystva adsorbentov i katalizatorov [In: The structure and properties of adsorbents and catalysts]. Edited by B.N. Linsen. Moscow: Mir, 1973, p. 190–284.



99. *Boky G.B.* Kristallohimiya [Crystal chemistry]. Moscow: Moscow State University, 1971, 357 p.
100. *Belov N.V.* Struktura ionnykh kristallov i metallicheskih faz [Structure of ionic crystals and metallic phases]. Moscow. Published by the USSR AS, 1947, 237 p.
101. *Gunko V.M., Roev L.M., Chukin G.D., Sergienko S.A.* Electronic structure of adsorption complexes of pyridine and ammonia on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. J. Struct. Chemistry, 1989, Vol. 30, № 2, p. 49.
102. Improvements in or relating to the preparation of metal salts, GB Application, GB1082436A, Priority date: 1964-08-17.
103. *Basinski A., Sierocka M.* Sol-formation of ferric, aluminium and chromium hydroxides with ion-exchangers. Roczn. Chem. 1955, Vol. 29, p. 656–663.
104. *Higgins, I.R. and Roberts, J.T.* A Counter-current Solid Liquid Contactor for Continuous Ion-Exchange. Chemical Engineering Progress Symposium, Ser. 14, 1954, Vol. 50, p. 87.
105. *Higgins I.R.* Counter-Current Liquid Solid Mass Transfer Method and Apparatus. U.S. Patent 2815322, 1957.
106. *Vulikh A.I., Zherdienko L.P., Korotkevich B.I., Kazminskaya V.A.* Desorbciya kationov s sil'nokislотного kationita [Desorption of cations from strongly acidic cation exchanger]. In the Promyshlennost' himicheskikh reaktivov [The industry of chemical reagents]. № 1 (7), Moscow. Publ. house IREA. 1965, p. 13. (In Russian).
107. *Glover E.D.* Method of producing hydrous metal oxide sols. Pat. US 3,098,044, 1955.
108. *Lindsey F., Breiteitheit D.* Ion Exchange. Moscow: Izdatinlit, 1951, 370 p.
109. *Kuznetsov S.I., Serebrennikova O.V., Kozhevnikov G.N.* Sintez alyuminatov shchelochnykh metallov [Synthesis of alkali metal aluminates]. Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]. 1961, № 34, p. 2342.
110. *Evteeva O.G., Kotsupalo N.P.* Gidroliz gidroalyuminata litiya [Hydrolysis of lithium hydroaluminate]. Redkie shchelochnye ehlementy [Rare alkaline elements]. Perm, 1969, p. 50.
111. *Gustavson. K.H.* The chemistry of tanning process. Academic press Inc., New York, 1956.
112. *Ryznar J.W.* Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers. Ind. Eng. Chem. 1944, Vol. 36, № 9, p. 821–823. DOI: 10.1021/ie50417a013.
113. *Zheligovskaya N.N., Chernyaev I.I.* Himiya kompleksnykh soedinenij [Chemistry of complex compounds]. Moscow, Mir, 1979, 568 p.
114. Himiya i tekhnologiya redkih i rasseyannykh ehlementov. Chast II. [Chemistry and Technology of Rare and Sparse Elements, Part II]. Ed. K.A. Bolshakova. Moscow, High School, 1976, 360 p.
115. NanoPlus. Zeta Potential and Nano Particle Analyzer. Micromeritics Instrument Corp. http://www.particulatesystems.com/Repository/Files/NanoPlus_Brochure_Final_v8.pdf.



116. *Ketov A.A., Fazleev M.P., Ismagilov Z.R., Barannik G.B., Kudryavtsev P.G.* Method for the preparation of oxide catalysts. USSR patent № 1615945, application № 4644450/04 of 29.12.88.
117. *Megaw H.D.* Die Untersuchung der Struktur $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zeite. Krist. 1934, Vol. 87, P. 185.
118. *Stepin B.D.* Metody polucheniya osobo chistyh neorganicheskikh veshchestv [Methods for obtaining especially pure inorganic substances]. Leningrad, Khimiya [Chemistry], 1969.
119. *Breg W.L., Claringhall G.F.* Structure of minerals. The World, 1967, p. 390.
120. *Kaduk J.A., Pei S.*, The Crystal Structure of Hydrated Sodium Aluminate, $\text{NaAlO}_2 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$, and Its Dehydration Product. Journal of Solid State Chemistry. 1995, Vol. 115, № 1, p. 126–139. DOI:10.1006/jssc.1995.1111.
121. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Nanostructured materials, production and use in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45. (In Russian).
122. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Heat-resistant inorganic binders. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 66–81. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81. (In Russian).

The part 1 and part 2 of the paper by Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L. «The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them» will be published in the issue 1/2018 and 2/2018 in the Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction».

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L. The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part III. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 55–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-55-92. (In Russian).



УДК 69.001.5+ 696.1

Автор: КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич, проф., D.Sc., вед. научн.сотрудник Polymate – Israel Research Center (Израиль), действительный член (академик) МАНЭБ и РАЕН, автор 207 научных работ, в том числе 4 монографий, имеет 34 изобретения, награжден медалью им. М.В. Ломоносова, кавалер ордена «Звезда Ученого», удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки», награжден медалью П.А. Столыпина и почетным бриллиантовым знаком Торгово-промышленной палаты РФ; P.O.Box 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Research Center, 2320001, Израиль, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

Автор: КУДРЯВЦЕВ Николай Павлович, главн. технолог Polymate – Israel Research Center (Израиль), автор 11 научных работ, имеет 3 патента; P.O.Box 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Nanotechnology Research Center, 2320001, Израиль, e-mail: nikkudr@yahoo.com;

Автор: ФИГОВСКИЙ Олег Львович, профессор, действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, OCJ и RPCS, директор по науке и развитию Polymate – Israel Research Center (Израиль) и Nanotech Industries Inc. (USA), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия», президент Израильской ассоциации изобретателей, лауреат Golden Angel Prize, кавалер орденов «Инженерная слава» (Россия) и «Leading Intellectuals of the World» (USA); P.O.Box 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd. – Israel Research Center, 2320001, Израиль, e-mail: figovsky@gmail.com

РАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ. ЧАСТЬ III

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Настоящая статья посвящена применению растворимых соединений алюминия для получения нанокompозитных материалов. Проведен анализ состояния ионов алюминия Al^{3+} в водных растворах. Простые соединения алюминия являются прекурсорами по всем процессам получения нанокompозиционных материалов на основе оксидов алюминия. Состояние ионов Al^{3+} в водных растворах определяет механизм и структуру получаемых нанокompозитов. Проведен анализ фазовых превращений в системах солей алюминия, гидратированных оксидов и оксидов. На основе этих данных определены основные режимы получения конечных материалов. Сделан анализ различных методов получения коллоидных растворов гидратированных оксидов алюминия как основного прекурсора при получении нанокompозиционных материалов на основе оксидов алюминия. В качестве таких методов изучены



процессы получения алюмозоля методом осаждения–пептизации. Также для синтеза алюмозолей рассмотрены методы ионного обмена и контролируемого гидролиза соединений алюминия. Для получения смешанных оксидных материалов в системе $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ проведен анализ процессов взаимодействия кремне- и алюмозолей. Изучена возможность применения метода «гомогенное осаждение гидратированного оксида алюминия» для получения наноконпозитов на основе оксида алюминия.

Ключевые слова: алюмозоль, аквакомплексы алюминия, гидроксокомплексы алюминия, алкоксиды алюминия, гидролиз соединений алюминия, гидратированные оксиды алюминия, бемит, псевдобемит, гидраргиллит, алюмо-кремнезоль, гомогенное осаждение.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type"> Растворимые соединения алюминия и наноконпозитные материалы на их основе. Часть III </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 55–92. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. </a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons С указанием авторства 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-3-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-3-2018/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

6. Взаимодействие кремне- и алюмозолей

Проблема совместной коагуляции коллоидных дисперсий, состоящих из двух различных типов коллоидных частиц, имеет большое практическое значение и вызывает естественный интерес у многих исследователей [85, 86]. В этом разделе мы рассмотрим влияние свойств индивидуальных золь на скорость и характер взаимодействия кремне- и алюмозолей.



Кремнезоль получали ионообменным способом, пропуская раствор жидкого стекла через катионит в H^+ -форме [87]. Концентрация SiO_2 в нем составила 3 масс. %, $pH = 2,6$, а средний размер частиц, определенный методом ультрацентрифугирования, составлял 2 нм.

Алюмозоль был приготовлен путем пептизации бемита $AlO(OH)$ азотной кислотой при отношении $Al:NO_3^- = 5:1$. В свою очередь, бемит готовили осаждением раствором NH_4OH из раствора $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ с последующей отмывкой и сушкой [73]. Концентрация Al_2O_3 в используемом золе составляла 3 масс. %, $pH = 3,6$, размер частиц $5 \div 7$ нм.

Как известно, устойчивость коллоидов (золей) зависит от природы дисперсной фазы, заряда и размера коллоидных частиц, pH и ионной силы раствора, температуры и других факторов [89]. Кроме того, при взаимодействии двух различных золей большое значение имеет соотношение размеров и масс коллоидных частиц [85].

Один из важных параметров, определяющих стабильность золей – заряд коллоидных частиц. Для кремне- и алюмозолей, как и для всех остальных золей оксидов и оксигидратов, потенциалопределяющими являются ионы H_3O^+ и OH^- . Известно, что кремнезоль при $pH = 8,0$ имеет ζ -потенциал, равный 25 мВ, $pH = 2,2$ соответствует точке нулевого заряда, при $pH = 1,0$ частицы приобретают небольшой положительный заряд. Алюмозоль при $pH = 3,6$ имеет $\zeta = +60$ мВ. Экспериментально установленные ζ -потенциалы кремне- и алюмозоля методом электрофореза хорошо согласуются с литературными данными [88]. Поскольку золь оксида алюминия очень чувствителен к изменению pH при заданных концентрации и размерах частиц, а кремнезоль довольно устойчив в широком диапазоне pH , было удобнее изучить влияние заряда частиц кремнезоля (то есть его pH) на стабильность смешанной системы. При этом параметры алюмозоля поддерживались постоянными.

Зависимость времени жизни (гелирования) смешанного алюмокремнезоля от заряда (pH) кремнезоля и соотношения этих золей представлены на рис. 19. Очевидно, что максимальная разница в зарядах вызывает быструю коагуляцию в большом диапазоне соотношений (кривая 3). Стабильность смешанного золя повышается с уменьшением pH кремнезоля (кривые 1 и 2). Этот эффект объясняется уменьшением разницы в зарядах в кремне- и алюмозоле. Интересно, что минимум устойчивости в этих двух случаях приходится на состав, соответствующий муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (~72% Al_2O_3).



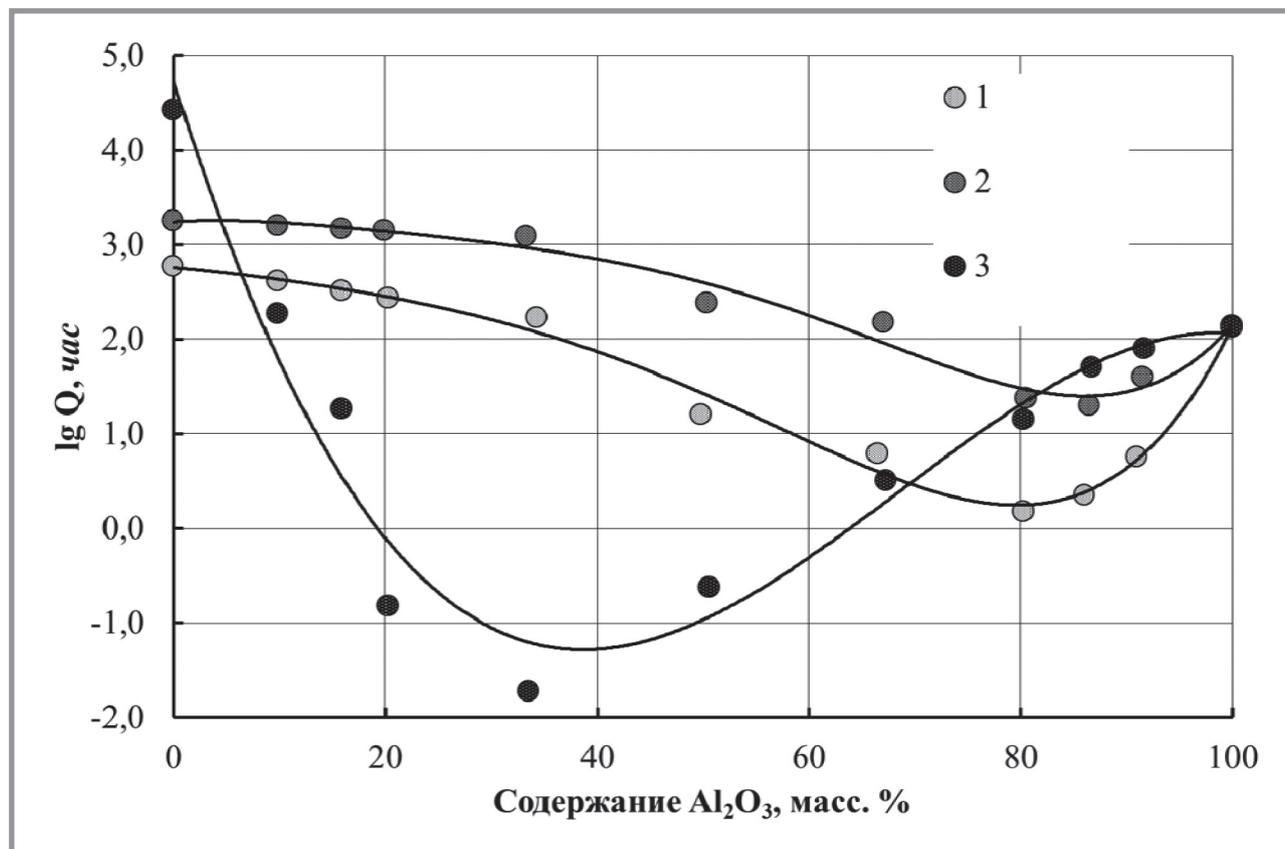


Рис. 19. Зависимость времени гелеобразования (Q , ч) для смеси кремне- и алюмозелей от соотношения компонентов и pH исходного кремнезоля. Данные получены при следующих значениях pH: 1 – 2,8; 2 – 1,0; 3 – 8,0

Однако в широком диапазоне pH положение точки минимума на графиках времени гелеобразования смешанных алюмокремнезелей от соотношения компонентов меняется довольно значительно (рис. 20). Особенно значительное смещение минимума, в сторону с малым содержанием алюминия в смешанном золе, наблюдалось в щелочной области. Во всех случаях стабильность индивидуальных зелей выше, чем у смешанных.

Взаимодействие разноименно заряженных зелей существенно отличалось по скорости от других случаев (рис. 19, кривая 3), оно напоминало коагуляцию алюмозоля под действием щелочного агента. Поэтому возникает вопрос о характере коагуляции. В этом случае возможны два варианта реализации процесса. Первый вариант – это гомокоагуляция индивидуального золя под действием дополнительного электролита,



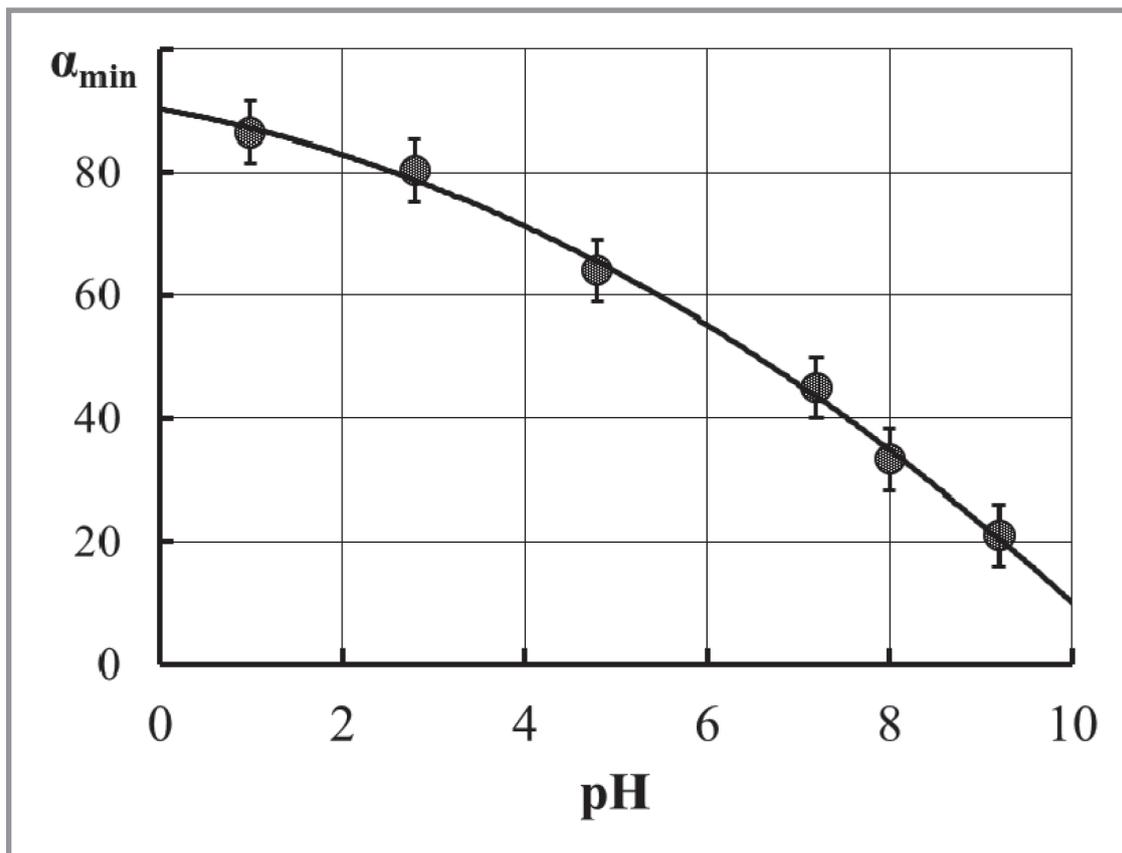


Рис. 20. Положение точки минимума на графиках времени гелеобразования алюмокремнезелей от соотношения компонентов в зависимости от исходного pH кремнезоля: α_{\min} – содержание Al_2O_3 в алюмокремнезоле

вводимого в систему со вторым золев. Второй вариант – это гетерокоагуляция, т.е. непосредственное взаимодействие частиц зольей, различающихся по составу.

Для решения этого вопроса был проведен следующий эксперимент: смешивали кремнезоль с pH = 8,0 (3 мас. % SiO_2) и алюмозоль с pH = 3,6 (3 мас. % Al_2O_3) в соотношении 1:1. Для сравнения были созданы две системы, моделирующие процесс гомокоагуляции под воздействием электролитного фона:

1) кремнезоль (pH = 8,0; 6 масс.% SiO_2) разбавляли водой с pH = 3,6 в соотношении 1:1;

2) алюмозоль (pH = 3,6; 6 масс.% Al_2O_3) разбавляли водой с pH = 8,0 в соотношении 1:1.

Во всех случаях концентрация дисперсной фазы составляла 3%. Время жизни смешанного алюмокремнезоля равнялось 10÷20 мин. Устойчивость модельных систем была значительно выше, что свидетельствует о преимущественном гетерокоагуляционном характере протекания процесса коагуляции.

Этот вывод вызывал некоторые сомнения в случае значительного преобладания в системе SiO_2 ($\text{pH} = 8,0$). В первый момент при смешении золь в соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ от 1:6 до 1:14 происходит местное гелирование, через некоторый промежуток времени в смешанном золе наблюдается гелирование во всем объеме. Смешанный алюмокремнезоль с соотношением 1:13 был изучен более детально. Выпавший осадок отделяли на центрифуге в течение 30 мин ($W = 10\,000$ об/мин). Центрифугат анализировали на предмет содержания SiO_2 и Al_2O_3 . Оксид кремния определяли гравиметрическим методом (осаждали HCl), оксид алюминия – титриметрическим методом. Относительное уменьшение содержания оксидов алюминия и кремния составило соответственно 43 и 22%. Следовательно, и в этом случае во взаимодействии участвуют оба золя, т.е. процесс имеет гетерокоагуляционный характер.

В связи со спецификой свойств алюмозоля практически полностью отсутствует возможность изменения заряда частиц исходного алюмозоля с помощью корректировки pH . На его устойчивость можно влиять, только варьируя соотношение $\text{Al}:\text{NO}_3$ при его синтезе. Зависимость времени жизни смешанных алюмокремнезоль от этого соотношения при различных составах представлена на рис. 21.

Из этих данных видно, что устойчивость исходных алюмозоль в значительной мере зависит от мольного соотношения $\text{Al}:\text{NO}_3$. Малые количества NO_3 , вводимые в раствор при получении алюмозоля, т.е. большие соотношения $\text{Al}:\text{NO}_3$, способствуют увеличению продолжительности жизни и наоборот. Это эффект может объясняться тем, что избыточное содержание нитрат-иона вызывает сжатие двойного электрического слоя и ускоряет слипание частиц. Эксперименты также показали, что соотношение $\text{Al}:\text{NO}_3$ влияет на устойчивость алюмозоля, но при этом оно не является определяющим фактором для стабильности смешанных золь.

Таким образом, исследование влияния перечисленных факторов на свойства сложного золя дает возможность управлять его устойчивостью и однородностью, обеспечивать протекание процесса по гетерокоагуляционному пути.



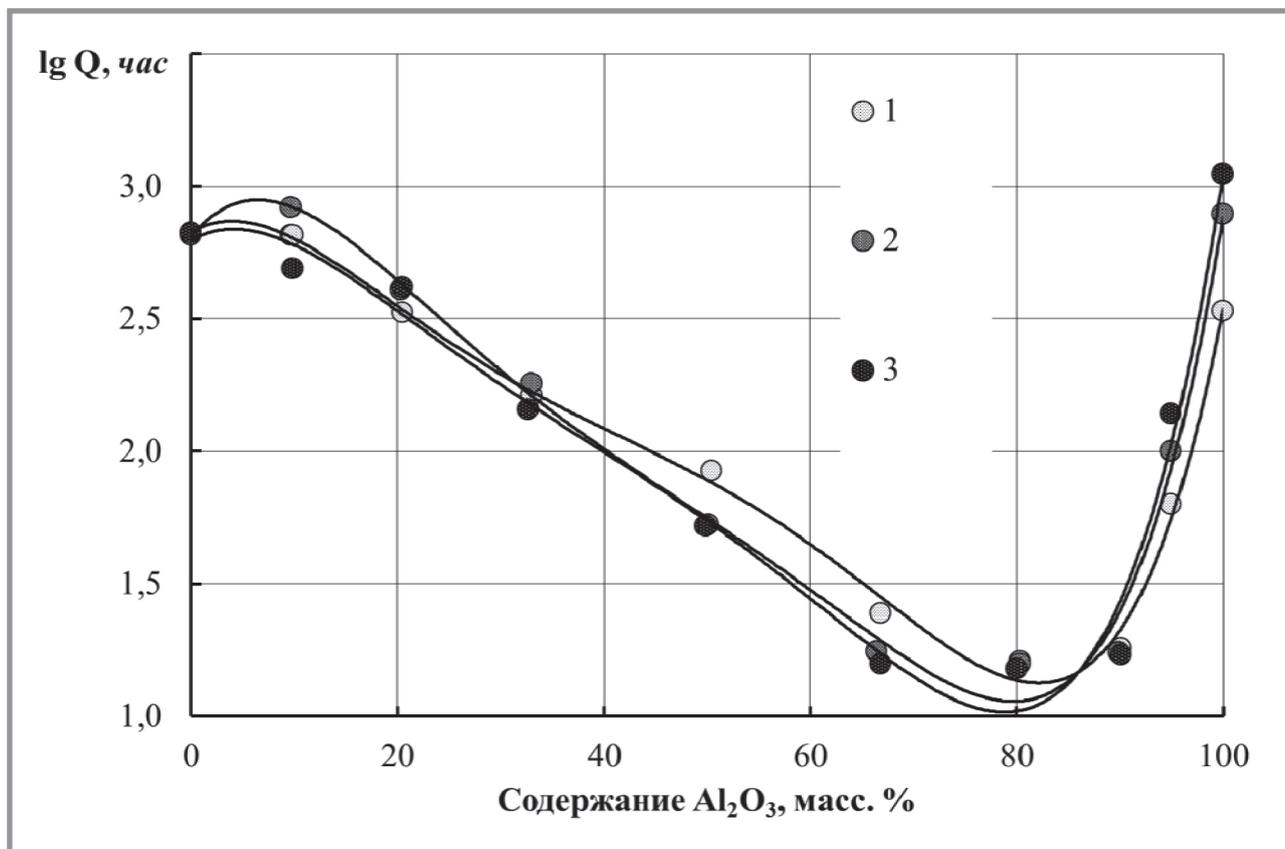


Рис. 21. Зависимость времени гелеобразования алюмокремнезелей от соотношения компонентов и отношения Al:NO₃ в алюмозоле: 1 – 3:1; 2 – 7:1; 3 – 10:1 рН исходного кремнезоля 2,8

7. Гомогенное осаждение гидратированного оксида алюминия

Развитие методов получения большого класса композиционных материалов опирается, в первую очередь, на применение новых неорганических связующих. К связующим системам относят составы, обладающие смачиваемостью наполнителей, адгезией к наполнителям, способные к самопроизвольной конденсации, отверждению, при этом самопроизвольно или под действием внешних условий: нагревания, изменения рН, взаимодействия с отвердителем и т. д. Путем склеивания или монолитизации в материале различных наполнителей, таких как порошкообразные, кусковые или волокнистые вещества, можно придать материалу форму готового изделия в процессе его изготовления, применяя методы литья, прессования, пластического формования.



Известно большое количество разнообразных неорганических связующих. Большинство из них занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами, в большей степени приближаясь к коллоидным растворам. Наиболее известным связующим является кремнезоль. Однако он обладает целым рядом существенных недостатков. Кроме того, весьма сложно получить кремнезоль, в котором бы отсутствовали примеси щелочных металлов. В этом плане большие возможности открываются при использовании алюмосоля.

Существуют различные способы получения гидроксида алюминия, интерес представляют способы, базирующиеся на осаждении, так как при осаждении получают гидроксид алюминия, обладающий наибольшей поверхностной активностью. Осаждение можно производить: из гомогенной среды; при переменном и постоянном значении рН, в периодическом и непрерывном режимах [90].

Гомогенные методы химического осаждения используются для получения высокодисперсных соединений. В основе методов гомогенного осаждения находится свойство некоторых химических соединений менять свои гидролитические свойства в широких пределах, при изменении внешних факторов, например, таких, как температура. Эти процессы протекают без возникновения границы раздела между реагирующими веществами. Таким образом, при смешивании растворов, содержащих осаждаемое вещество и реагент, который используется в качестве основания, осаждения не происходит, и система остается гомогенной. Осаждение и образование осадка возможно только тогда, когда под воздействием какого-либо внешнего фактора реагент-основание начинает изменять свой химический состав. Такие изменения состава происходят вследствие гидролиза, в результате чего начинается осаждение.

Выделяют следующие варианты процесса гомогенного осаждения [91]:

- 1) глубокий гидролиз основного компонента, в результате чего образуются продукты гидролиза;
- 2) гидролиз вспомогательного компонента, который является щелочным агентом.

Примером реализации первого варианта является классический промышленный процесс производства $Al(OH)_3$ методом выкрутки.

Суть данного способа заключается в том, что разбавленный раствор солей алюминия длительное время перемешивают, при этом происхо-



дит их гидролиз и идет формирование продуктов гидролиза. Конечным продуктом гидролиза является $\text{Al}(\text{OH})_3$.

За счет гидролиза ионов алюминия, из их внутренней координационной сферы происходит вытеснение молекул воды, и формируется ряд гидроксокомплексов, с дальнейшим образованием твердой фазы:



Чаще всего для этих целей применяется алюминат натрия, представляющий собой щелочной раствор с достаточно высокой концентрацией ионов OH^- . В этом случае, наоборот, избыточные ионы OH^- вытесняются из внутренней координационной сферы в раствор, и происходит образование твердой фазы:



Примером реализации второго варианта является использование вспомогательных веществ, при этом в качестве исходных веществ используются соли алюминия.

Если систему $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ нагревать, то карбамид разлагается на CO_2 и NH_4OH (гидролиз карбамида протекает медленно даже при нагревании $90-95^\circ\text{C}$). В системе образуется основание, и, следовательно, растет концентрация OH^- ионов в системе, в результате чего начинается гидролиз соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. С увеличением концентрации OH^- ионов растет скорость гидролиза, и, следовательно, растет результирующая степень гидролиза. В результате гидролиза происходит вытеснение лигандов из внутренней координационной сферы и замена их OH^- ионами. В основе процесса гидролиза лежит образование мономерных гидроксокомплексных соединений. Мономеры объединяются в димеры, далее – в тримеры и т.д. В результате образуется твердая фаза.

Данный способ получения гидратированных оксидов называют методом гомогенного осаждения, он представляет собой один из вариантов реализации золь-гель технологии. Этот метод является одним из способов получения наноматериалов. В том числе, метод гомогенного осаждения применяется для удаления примесей в растворах. В очищаемую систему вводят реагенты, в присутствии которых протекает



каталитическая полимеризация гидроксокомплексов металлов. При этом металлы, которые являются примесью, избирательно переводятся в осадок.

Для данного метода характерны следующие преимущества:

1) В системе отсутствуют локальные пересыщения. Это связано с тем, что образующийся щелочной реагент равномерно распределяется во всем объеме реакционного пространства. Отсюда образование новой твердой фазы происходит во всем объеме одновременно. Следовательно, образующаяся твердая фаза имеет одинаковый химический и фазовый состав в каждой точке реакционного пространства.

2) В связи с однородностью гомогенной системы в ней имеет место формирование глобул примерно одинакового размера. Таким образом, управляя процессом образования твердой фазы, можно получать осадки, состоящие из частиц с приблизительно одинаковым размером монодисперсных частиц.

Недостатки метода:

1) Этот метод может быть реализован только в периодическом режиме, и, следовательно, он обладает низкой производительностью. Данный метод применяется только для малотоннажных производств.

2) Образующаяся твердая фаза имеет низкую скорость фильтрации и отмывки.

Метод осаждения из гомогенной среды базируется на постепенном выделении осадителя при разложении какого-либо вещества непосредственно в объеме раствора, содержащего осаждаемый реагент.

Широкое распространение получили методы синтеза осадков при взаимодействии исходных веществ с аммиаком, выделяющимся в гомогенной среде при разложении мочевины. При комнатной температуре мочевины не гидролизуются, поэтому образования гидроксида алюминия не происходит, и реакционная среда остается гомогенной. При нагревании до температуры выше 70°C происходит постепенное увеличение рН вследствие гидролиза мочевины. В результате этого процесса в растворе появляются молекулы NH_3 , CO_2 и ионы OH^- , и становится возможным образование осадка гидроксида алюминия. Вследствие того, что выделение аммиака NH_3 и ионов OH^- происходит равномерно во всем объеме раствора, а скорость этого процесса регулируется, появляется возможность избежать локального пересыщения раствора и, следовательно, возникновения неоднородности осадка.



Использование мочевины как осадителя предоставляет такие преимущества, как возможность получения плотного, хорошо фильтрующегося и легко промываемого осадка. При осаждении из гомогенного раствора уменьшается сорбция посторонних ионов, по сравнению с простым осаждением раствором аммиака. К недостаткам метода можно отнести большую продолжительность процесса осаждения (1,5÷2 ч). Осаждение лучше вести из растворов сульфатов или в присутствии солей органических кислот. Осаждение из растворов нитратов или хлоридов дает менее удовлетворительные результаты [92].

Метод гомогенного осаждения не только позволяет получать однородные осадки во всем объеме раствора, его использование позволяет в широких пределах управлять процессом осаждения. Так, при использовании этого метода происходит равномерное осаждение гидроксидов и оксигидратов металлов на поверхности различных подложек. При этом происходит образование тонкого слоя геля гидроксида металла. Метод осаждения гидроксидов металлов на подложках нашел применение для получения тонкослойных неорганических сорбентов и некоторых композиционных материалов [93, 94, 116].

Нами проводились исследования процесса гидролитического осаждения гидроксида алюминия. Это сложный процесс нуклеофильного замещения, он может протекать по двум механизмам: ассоциативному (S_N2) и диссоциативному (S_N1). Для механизма S_N2 лимитирующей стадией является бимолекулярная реакция, в которой один нуклеофильный реагент замещается другим. Для механизма S_N1 характерен двухступенчатый процесс, в котором первой ступенью является медленная мономолекулярная гидролитическая диссоциация, а за этой стадией следует быстрая реакция координации со вторым реагентом. Процесс гидролитического осаждения обычно протекает по механизму S_N1 , поэтому наиболее удобным является рН-метрическое исследование процесса гидролиза, которое проводилось в термостатируемой ячейке при различных температурах. Результаты исследований по совместному гидролизу хлорида алюминия и мочевины представлены на рис. 22. Наиболее важным фактором, определяющим скорость гидролиза, является температура. Кроме того, этот процесс носит довольно сложный многоступенчатый характер.

На первой стадии идет образование коллоидного раствора основных солей алюминия. На второй стадии наблюдается дальнейший гидролиз



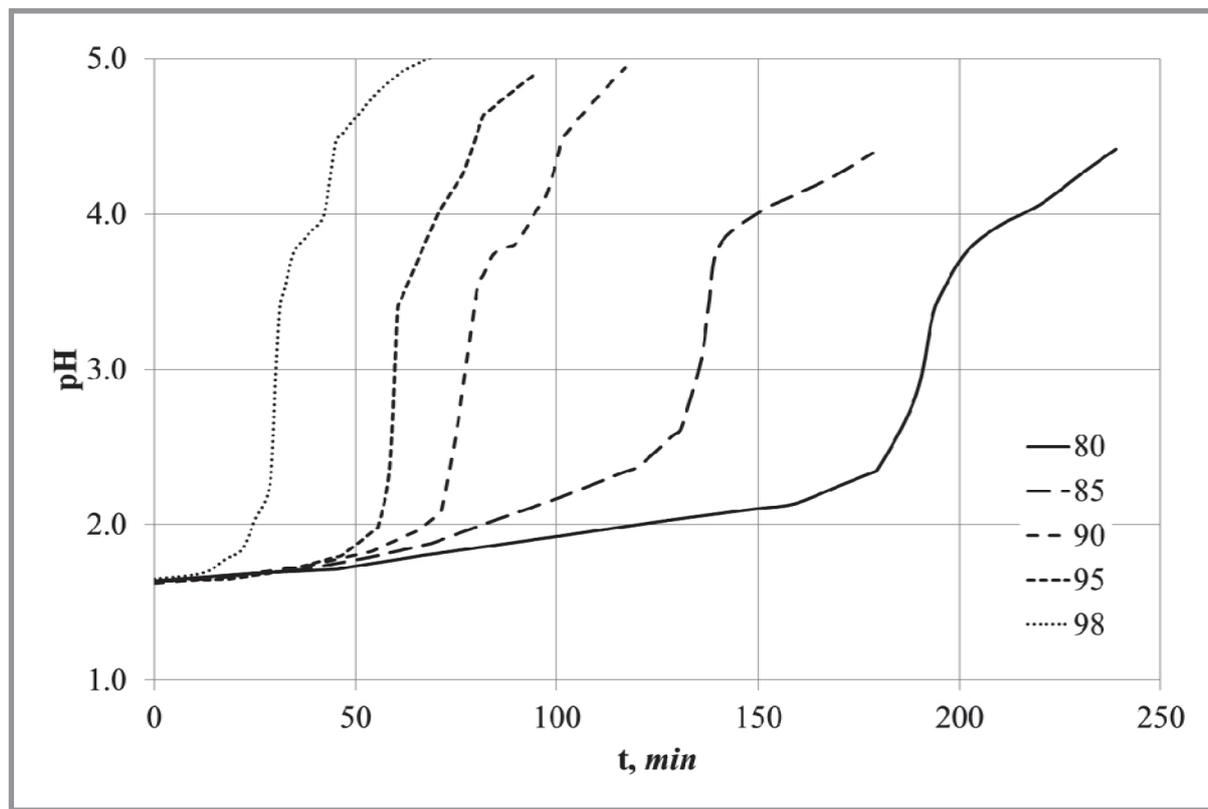


Рис. 22. Кинетические кривые совместного гидролиза растворов $1 \text{ M CO(NH}_2)_2$ и $0,1 \text{ M AlCl}_3$

основных солей алюминия с образованием целевого продукта – геля гидратированного оксида алюминия. Регулируя температуру, концентрацию реагентов, можно влиять на скорости образования золя гидроксида алюминия, используемого в качестве связующего.

Для определения характера взаимодействия соли алюминия с щелочными агентами были проведены эксперименты по потенциометрическому титрованию соли алюминия растворами аммиака и едкого натра в присутствии различного количества хлорида аммония и мочевины. Кривые титрования приведены на рис. 23. Наличие солей аммония в растворе обуславливает возникновение значительной буферности системы, уменьшение конечного значения pH раствора.

При использовании для титрования раствора едкого натра процесс взаимодействия идет до образования алюмината натрия. В случае титрования раствором аммиака образуется осадок гидратированного оксида алюминия. Добавление солей аммония смещает равновесие реак-



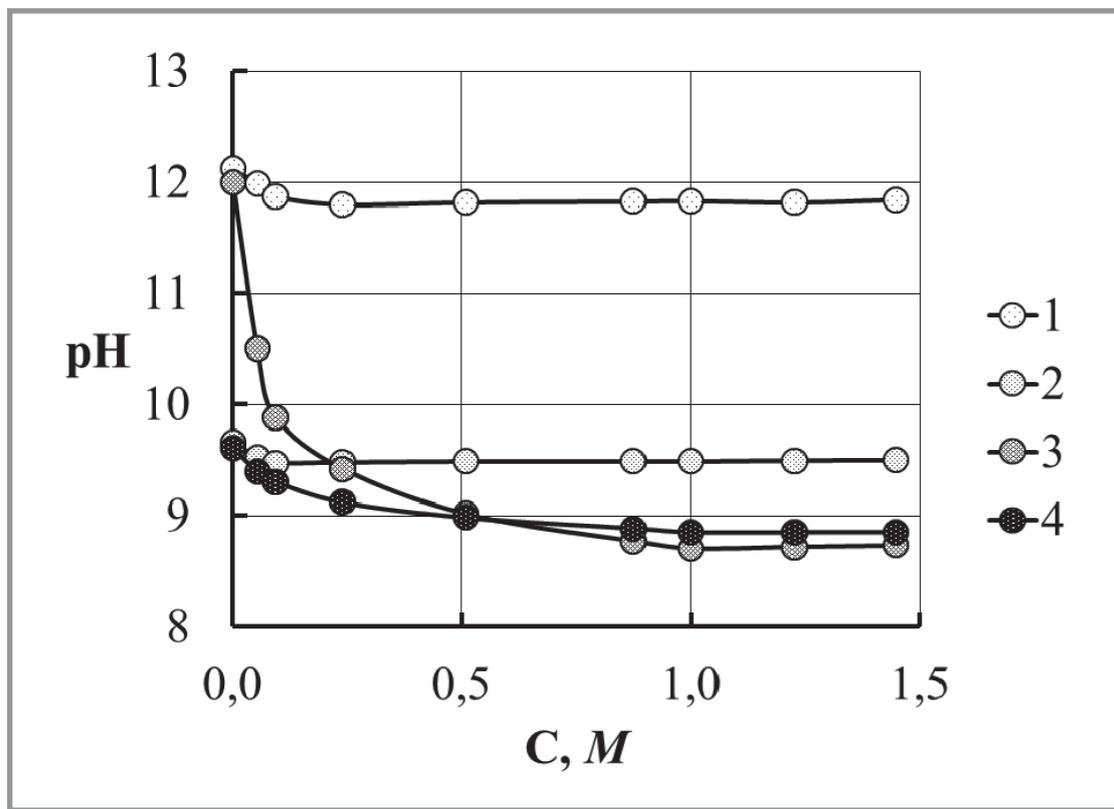


Рис. 23. Предельные значения pH при потенциометрическом титровании раствора хлорида алюминия. Концентрация титруемого раствора хлорида алюминия – 0,1N. Титранты: 0,1 М – растворы NaOH (кривые 1, 3) и NH₄OH (кривые 2, 4); С – концентрация мочевины (кривые 1, 2) и хлорида аммония (кривые 3, 4)

ции гидролиза в сторону образования гидроксида алюминия. Наличие мочевины практически не влияет на протекание процесса осаждения.

Получаемые осадки гидратированного оксида алюминия были исследованы методом центрифугирования с использованием аналитической центрифуги ТН-21. Разработанный метод исследования заключался в следующем. Смешанные растворы соли алюминия и мочевины помещались в круглодонные колбы с обратным холодильником и выдерживались при постоянной температуре. Через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора, которыми заполняли капилляры диаметром 1 мм. Капилляры с одной стороны изолировались мастикой и центрифугировались со скоростью 12 000 об/мин в течение 7,5 мин. Объем выделившейся твердой фазы определялся высотой столба осадка в капилляре.



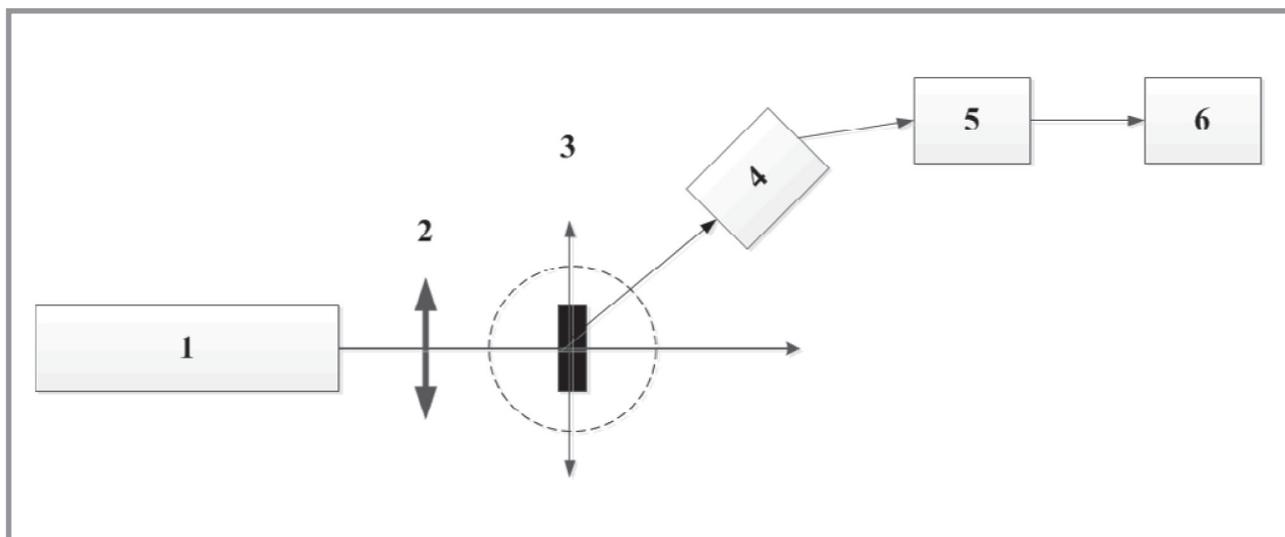


Рис. 24. Установка для изучения рассеяния лазерного излучения на капиллярах с осадком:

- 1 – He–Ne лазер с длиной волны $\lambda = 600$ нм; 2 – фокусирующая линза;
 3 – исследуемый образец с устройством для перемещения вдоль оси;
 4 – фотодатчик; 5 – усилитель; 6 – регистрирующий блок

Для определения относительной высоты столба осадка была разработана специальная установка, позволяющая изучать рассеяние лазерного излучения в жидкости по длине капилляра. Разработанная установка осуществляла сканирование строго по его оси. Капилляр перемещался вдоль своей оси перпендикулярно падающему лучу. Поступательное движение капилляра осуществлялось с помощью синхронного электродвигателя с шестеренчатой передачей. Кроме определения высоты столба осадка, разработанная установка по рассеянию лазерного излучения позволяет определять его однородность. Для этих целей лазерный луч фокусировался на ось капилляра [95].

Установка для измерения лазерного рассеяния смонтирована на базе фотополяриметра. Интенсивность рассеяния определялась с помощью фотоэлемента, расположенного под углом 45° к лазерному лучу. Капилляр сканировался с постоянной скоростью, а интенсивность рассеяния фиксировалась регистрирующим блоком. Схема установки представлена на рис. 24.

Достоверность результатов измерения лазерного рассеяния обеспечивается при однородности аппаратурной системы:



$$d_{\text{л}} \ll d_{\text{к}}, \quad (10)$$

где $d_{\text{л}}$ – диаметр лазерного луча; $d_{\text{к}}$ – диаметр капилляра. Типичная кривая рассеяния представлена на рис. 25.

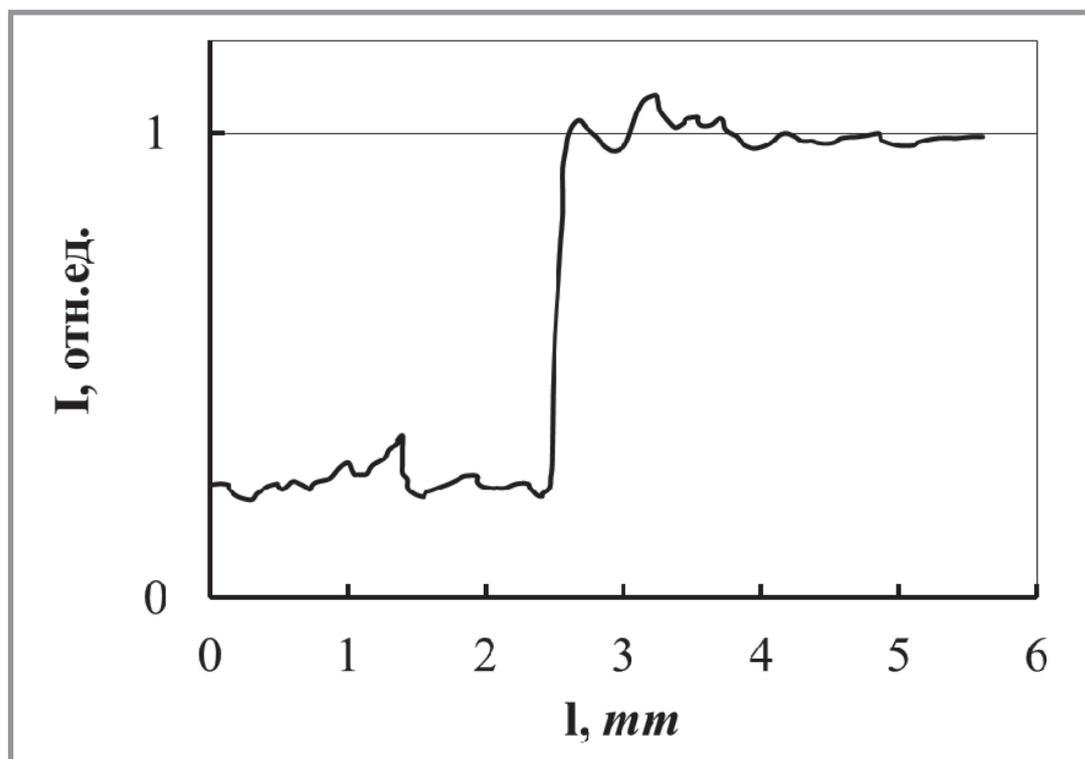


Рис. 25. Интенсивность рассеяния лазерного излучения при сканировании вдоль оси капилляра. Типичная зависимость

Представленные результаты показали, что сформированная твердая фаза однородна по структуре и она имеет очень резкую границу раздела с жидкой фазой. При неоднородности осадков в объеме твердой фазы должны возникать градиенты плотности, и получаемые зависимости имели бы пологий характер скачка плотности. Кроме того, распределение интенсивности рассеяния вдоль участка твердой фазы также указывает на ее однородность, так как на этих кривых отсутствуют значительные отклонения от средней плотности.

На рис. 26 представлена зависимость относительного количества геля, образующегося при совместном гидролизе соли алюминия и мочевины, от времени.

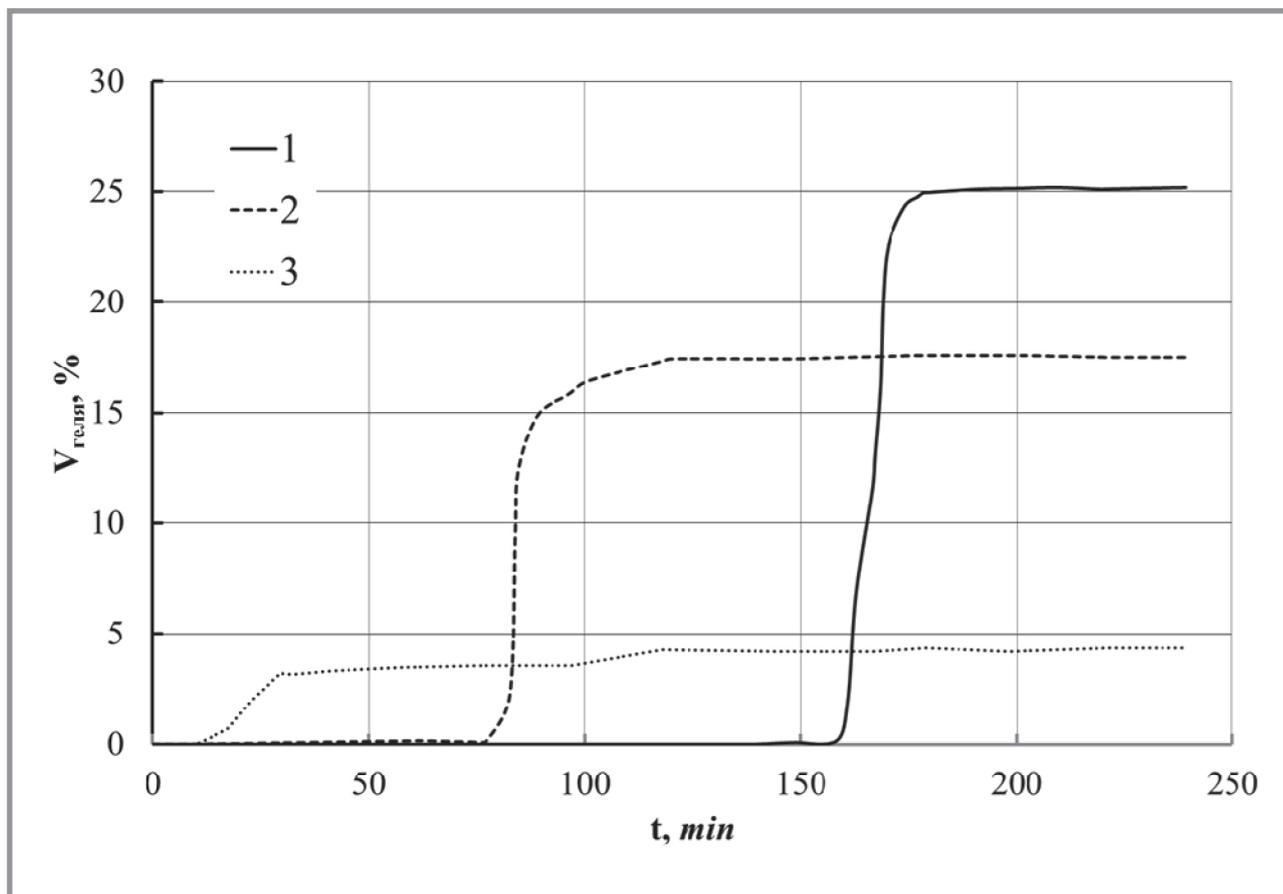


Рис. 26. Кривые осаждения твердой фазы геля $\text{Al}(\text{OH})_3$. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 \text{ M}$.
Концентрация хлорида алюминия у кривых:
1 – 0,1 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,01 М

Анализ экспериментальных результатов исследования процесса гомогенного осаждения гидратированного оксида алюминия совмещенным методом центрифугирования и лазерного рассеяния позволяет заключить, что образование геля зависит только от температуры и концентрации реагентов. Осаждение происходит спонтанно за очень короткий промежуток времени во всем объеме раствора, причем количество его при дальнейшем нагревании не меняется.

Таким образом, при изучении процесса гомогенного осаждения оксигидрата алюминия определены факторы, влияющие на процесс (температура, концентрация реагента, рН среды и т.д.), установлена однородность формируемого осадка.

Заключение

В настоящей работе проведен анализ состояния ионов алюминия Al^{3+} в водных растворах. Показано, что в большинстве случаев Al^{3+} имеет координационное число 6. И только в редких случаях в водно-органических системах возможно снижение у атомов алюминия координационного числа до 4. При образовании твердых оксигидратных фаз возможно понижение координационного числа у атомов алюминия до 5 или 4, в результате компенсации неоднородности координации у поверхностных атомов.

Фазовые превращения в системах солей алюминия, гидратированных оксидов и оксидов имеют значение при получении композиционных материалов с использованием алюмозолей и олигомерных соединений алюминия в качестве связующего. Для этого представлены данные по равновесиям в системах алюминий – вода. Для понимания процессов, происходящих при получении гидратированных оксидов алюминия и их превращениях при нагревании важной характеристикой системы $Al(OH)_3-H_2O$, является ее фазовая диаграмма. В фазе гидроксида алюминия, в результате протекания реакций дегидратации и разложения, в кристаллах псевдобемита формируется новая фаза $\gamma-Al_2O_3$, а при дальнейшем нагревании формируется высокотемпературная форма оксида алюминия – корунд ($\alpha-Al_2O_3$). Модификации оксида алюминия, переходные между бемитом и корундом, представляют собой многофакторные динамические системы. Увеличение температуры и времени прокаливания приводит к существенному, а часто необратимому изменению параметров этой системы.

Основным методом получения алюмозолей является метод осаждения–пептизации. Пептизация – один из способов получения коллоидных растворов, применяется в технике при получении высокодисперсных суспензий различных нерастворимых веществ. Пептизация – самопроизвольный распад агрегатов, образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц, на агрегаты меньших размеров или отдельные первичные частицы. При пептизации из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется на поверхности коллоидных частиц, что ведет к образованию двойных электрических слоев или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и подавлению сил сцепления между частицами. Показана возможность усиления процессов



пептизации и образования коллоидов не только за счет изменения ионного состава поверхностных слоев, но и за счет поверхностной адсорбции полярных молекул, таких, как диуретанэпоксид.

Возможным методом синтеза алюмозолей является их синтез с использованием процессов ионного обмена. На анионитах протекает реакция поглощения анионов, при этом в раствор выделяются ионы гидроксила. Эта реакция позволила получить систему, не содержащую второй растворимой соли, и полностью избежать загрязнения осадка посторонними катионами. Благодаря выводу аниона исходной соли в фазу ионита оказалось возможным выделять твердые фазы практически чистой гидроксиды либо с минимальным содержанием аниона. Также разбавленные золи, полученные любым методом, могут быть очищены в колонне с анионитом от свободной кислоты. Золи $Al(OH)_3$ могут быть также получены и катионообменным методом из растворов алюминатов, однако взаимодействие катионита с алюминатом может либо сопровождаться сорбцией алюминия как катиона, либо приводить к разложению алюмината с образованием осадка $Al(OH)_3$.

Другой способ получения золь оксида алюминия заключается в контролируемом гидролизе алкоксидов алюминия с углеродными цепями четного ряда от C_6 до C_{20} . Основным фактором, влияющим на скорость гидролиза, является pH среды. В кислой среде гидролиз идет быстрее, в щелочной среде процесс замедляется. Повышение температуры ускоряет гидролиз, но одновременно происходит заметное увеличение размеров образующихся частиц.

При получении различных технических материалов большое значение имеет использование смешанных оксидных систем. В связи с этим было изучено влияние свойств индивидуальных золь на скорость и характер взаимодействия кремне- и алюмозолей. Исследование влияния различных факторов на свойства смешанного золя дает возможность управлять его устойчивостью и однородностью, обеспечивая протекание процесса по гетерокоагуляционному пути.

Как один из вариантов получения нанодисперсных форм материалов рассмотрен метод гомогенного осаждения гидратированного оксида алюминия. Гомогенные методы химического осаждения используются для получения высокодисперсных соединений. В основе этого метода лежит реакция гидролиза основного и вспомогательного вещества. При смешивании растворов, содержащих осаждаемое вещество и осадитель,



система остается гомогенной. Образование осадка происходит только под воздействием какого-либо фактора, когда осадитель начинает изменять свой химический состав, вследствие чего начинается осаждение. При изучении процесса гомогенного осаждения оксигидрата алюминия определены факторы, влияющие на процесс (температура, концентрация реагентов, рН среды и т.д.), установлена однородность формирующейся твердой фазы.

Части 1 и 2 статьи Кудрявцева П.Г., Кудрявцева Н.П., Фиговского О.Л. «Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе» читайте в номерах 1/2018 и 2/2018 Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве».

Библиографический список:

1. *Benn R., Ruffinška A.* Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen. *Angew. Chem.* 1986. 98: 851–871. doi: 10.1002/ange.19860981003.
2. *Эльшенбройх К.* Металлорганическая химия. Бином. – М. – 2001. – 746 с.
3. *Пенкось Р.* Алкоголяты алюминия // *Успехи химии.* – 1968. – Т. 37, № 4. – С. 647–676.
4. *Bradley D.C.* Metal Alkoxides and Dialkylamides. *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 1972, Vol. 15. P. 259.
5. *Брэдли Д.* Алкоголяты металлов // *Успехи химии* – 1978. – Т. 47, № 4. – С. 638–678.
6. *Bradley D.C.* A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers. *Nature.* 1958, Vol. 182, p. 1211–1214. DOI: 10.1038/1821211b0.
7. *Bains M.S.* Preparation of Aluminum tert-Alkoxies. *Can. J. Chem.* 1962, Vol. 40, № 2, p. 381–383. DOI: 10.1139/v62-058.
8. *Shiner V.J., Whillaker D., Fernandez V.P.* The Structures of Some Aluminum Alkoxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1963, vol. 85, N. 15, p. 2318–2322. DOI: 10.1021/ja00898a028.
9. *Reilly D.E.* NMR Chemical Shifts of Aluminum: Experimental Data and Variational Calculation. *The Journal of Chemical Physics.* 1960, vol. 32, p. 1007–1012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1730842>.
10. *Wade K., Banister A.J.* in «Comprehensive Inorganic Chemistry», ed. J.C. Bailar Jr., H.J. Emelcus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, Oxford. 1972, vol. 1, p. 993.



11. *Sato T.* The thermal transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide. *Z. anorg. allg. Chem.* 1972, Vol. 391, p.167–173. doi: 10.1002/zaac.19723910210.
12. *Petz J.I.* Structure of Aluminum Hydroxide Gel. *The Journal of Chemical Physics.* 1966, Vol. 848, p. 909–911. DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.1668734.
13. *Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S.* A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K. *Acta Cryst.* 1980, Vol. B36, pp. 228–230. doi: 10.1107/S0567740880002981.
14. *Saalfeld H.L., Wedde M.* Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃. *Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline Materials.* 1974, Vol. 139, N 1–6, P. 129–135. ISSN (Online) 2196-7105, ISSN (Print) 2194-4946, DOI: 10.1524/zkri.1974.139.16.129.
15. *Haycock D.E., Nicholls C.J., Urch D.S, Webber M.J., Wiech G.* The electronic structure of magnesium dialuminium tetraoxide (spinel) using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 1785–1790. DOI: 10.1039/DT9780001785.
16. *Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B.* Raman characterization studies of synthetic and natural MgAl₂O₄ crystals. *The Journal of Chemical Physics.* 1973, Vol. 58, p. 3585–3592/ DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1679704.
17. *Saine M.C., Husson E., Brusset H., Cerez de A.* Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares–III. Aluminates et gallates de structure grenat. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* 1982, Vol. 38, № 1, pp. 25–29.
18. *Alemanly L.B., Kirker G.W.* First observation of 5-coordinate aluminum by MAS aluminum-27 NMR in well-characterized solids. *Journal of the American Chemical Society.* 1986, Vol. 108, N 20, p. 6158–6162. DOI: 10.1021/ja00280a008.
19. *Barker M.G., Gadd P.G. and Michael J. Begley M.J.* Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, N 6, p. 1139–1146. DOI: 10.1039/DT9840001139.
20. *Muller D., Hoebbel D., Gessner W.* ²⁷Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium. *Chemical Physics Letters*, 1981, Vol. 84, N 1. P. 25–29. DOI:10.1016/0009-2614(81)85362-6.
21. *Иванов-Эмин Б.Н., Ольгин-Киньонес С., Зайцев Б.Е., Казиев Г.З.* Термическое разложение гексамолибденокобальтатов (III) щелочных металлов и аммония // *Журн. неорг. химии.* – 1981, т. 26, вып. 8. – С. 2117–2120.
22. *Glasser L.S.D., Giovanoli R.* Barium aluminate hydrates. IV. The crystal structure of α -Ba₂[Al₄(OH)₁₆]. *Acta Cryst.* 1972, Vol. B28, p. 519–524. DOI: 10.1107/S0567740872002675.
23. *Glasser L.S.D., Giovanoli R.* Barium aluminate hydrates. V. The crystal structure of γ -Ba[AlO(OH)₂]₂. *Acta Cryst.* 1972, vol. B28, p. 760–763. DOI: 10.1107/S0567740872003152.
24. *Sabelli C., Ferroni R.T.* The crystal structure of aluminite. *Acta Cryst.* 1978, Vol. B34, p. 2407–2412. DOI: 10.1107/S0567740878008341.



25. *Vincent M.G., Jeffrey J.W.* The crystal structure of pentacalcium trialuminate, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.* 1978, Vol. B34, p. 1422–1428. DOI: 10.1107/S0567740878005828.
26. *Kentgens A.P.M., Scholle K.F.M.G.J., Veeman W.S.* Effect of hydration on the local symmetry around aluminum in ZSM-5 zeolites studied by aluminum-27 nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Chem.* 1983, Vol. 87, N 22, – p. 4357–4360. DOI: 10.1021/j100245a008.
27. *Ginderow, D. and Cesbron, F.* Structure cristalline de l'aubertite, $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst. B.* 1979, Vol. 35, pp. 2499–2502. DOI: 10.1107/S0567740879009766.
28. *Hermansson K.* A neutron diffraction determination of the structure of deuterated aluminium nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{D}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica C*, 1983, Vol. 39, pp. 925–930. DOI: 10.1107/S0108270183006897.
29. *Best S.P., Armstrong R.S., Beattie J.K.* Vibrational spectroscopic studies of trivalent hexa-aqua-cations: single-crystal Raman spectra of caesium aluminium alums between 300 and 1200 cm^{-1} . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, p. 1655–1664. DOI: 10.1039/DT9820001655.
30. *Adams D.M., Hills D.J.* Single-crystal Raman and infrared study of aluminium trichloride hexa-hydrate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, p. 782–788. DOI: 10.1039/DT9780000782.
31. *Addison C.C.* *Inorganic Chemistry of the Main-group Elements. Vol. 2. The Chemical Society Burlington House, London. 1974. 742 p.*
32. *Frink C.R., Peech M.* Hydrolysis of the Aluminum Ion in Dilute Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* 1963, Vol. 2, № 3, pp. 473–478 DOI: 10.1021/ic50007a011.
33. *Akitt J.W.* Proton chemical shifts of aqueous aluminium salt solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, p. 1177–1181. DOI: 10.1039/DT9730001177.
34. *Turner R.C.* Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, Vol. 54, p. 1528–1534.
35. *Turner R.C.* A second species of polynuclear hydroxyaluminum cation, its formation and some of its properties. *Canadian Journal of Chemistry*. 1976, Vol. 54, N 12, p. 1910–1915.
36. *Ohman L.-O., Forsling W.* Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous Solution. 3. Potentiometric Study of Aluminium(III) Hydrolysis and Aluminium(III) Hydroxo Carbonates in 0.6 M Na(Cl). *Acta Chem. Scand, Ser. A*, 1981, Vol. 35, pp. 795–802.
37. *Eremin N.I., Volokhov Yu.A., Mironov V.E.* Structure and Behavior of Aluminate Ions in Solution, *RUSS. CHEM. REV.*, 1974, Vol. 43, № 2, pp. 92–106. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1974v043n02ABEH001792>.
38. *Akitt J.W., Farthing A.* Notes. Hydrolysis of hexa-aqua-aluminium(III) in organic media. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1233–1234. DOI: 10.1039/DT9810001233.
39. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 2. Gel-permeation chromatography. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1606–1608. DOI: 10.1039/DT9810001606.



40. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 3. Stopped-flow kinetic studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1609–1614. DOI: 10.1039/DT9810001609.
41. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, p. 1617–1623. DOI: 10.1039/DT9810001617.
42. *Akitt J.W., Farthing A.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1981, p. 1624–1628. DOI: 10.1039/DT9810001624.
43. *Akitt J.W., Milić N.B.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 6. Hydrolysis with sodium acetate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, p. 981–984. DOI: 10.1039/DT9840000981.
44. *Teagarden D.L., Kozlowski J.F., White J.L. and Hem S.L.* Aluminum chlorohydrate I: Structure studies. *J. Pharm. Sci.* 1981, Vol.70, p. 758–761. DOI: 10.1002/jps.2600700711.
45. *Teagarden D.L., Radavich J.F., White J.L., Hem S.L.* Aluminum chlorohydrate II: Physicochemical properties. *J. Pharm. Sci.* 1981, Vol. 70, N 7, p. 762–764. DOI: 10.1002/jps.2600700712.
46. *Waters D.N., Henty M.S.* Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium(III) salts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, p. 243–245. DOI: 10.1039/DT9770000243.
47. *Müller D., Gessner W., Schönherr S., Görz H.,* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. X. NMR-Untersuchungen am tridekameren Al-oxo-hydroxo-Kation. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 483, N 12, pp. 153–160. DOI: 10.1002/zaac.19814831219.
48. *Schönherr, S., Görz, H., Müller, D., Gessner, W.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VI. Darstellung und Charakterisierung eines wasserlöslichen $Al_{13}O_{40}$ -Chlorides. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 476, N 5, pp. 188–194. DOI: 10.1002/zaac.19814760522.
49. *Schönherr S., Görz H., Gessner W., Winzer M., Müller D.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. VII. Zum Einfluß der Herstellungsbedingungen, der Konzentration und der Alterungszeit auf die Zusammensetzung von Lösungen basischer Aluminiumsalze. *Z. anorg. allg. Chem.* 1981, Vol. 476, N 5, p. 195–200. DOI: 10.1002/zaac.19814760523.
50. *Schönherr, S., Görz, H.* Darstellung und Eigenschaften von Heteropolykationenverbindungen. I. Über das Dodekaaluminogermaniumsulfat $[GeO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_4 \cdot xH_2O$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 503, N 8, pp. 37–42, DOI: 10.1002/zaac.19835030805.
51. *Lampe, F., Müller, D., Gessner, W., Grimmer, A.-R., Scheler, G.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XI. Vergleichende ^{27}Al -NMR-Untersuchungen am Mineral Zunytit und basischen Aluminium-Salzen mit tridekameren Al-oxo-hydroxo-



- aquo-Kationen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1982, Vol. 489, N 1, pp. 16–22. DOI: 10.1002/zaac.19824890104.
52. *Schönherr, S., Görz, H., Bertram, R., Müller, D., Gessner, W.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XII). Vergleichende Untersuchungen an unterschiedlich dargestellten Basischen Aluminiumchloridlösungen. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1983, Vol. 502, N 7, pp. 113–122. DOI: 10.1002/zaac.19835020715.
53. *Brand, P., Seltmann, U.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. (XIII). Kristalline basische Aluminiumchloride als Produkte der Rehydratisierung und Hydrochlorierung von Übergangstonerden. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 502, № 7, pp. 123–131. DOI: 10.1002/zaac.19835020716.
54. *Brand, P., Seltmann, U., Müller, D., Büchner, U.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XIV. Zur Strukturellen Funktion des Wassers in basischen Aluminiumchloriden. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 502, № 7, p. 132–140, DOI: 10.1002/zaac.19835020717.
55. *Schönherr, S., Bertram, R., Görz, H.* Über basische Aluminiumsalze und ihre Lösungen. XVI. Kinetische Untersuchungen an niederbasischen Aluminiumchloridlösungen. *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, Vol. 503, N 8, pp. 193–200. DOI: 10.1002/zaac.19835030820.
56. *Kühling M., Röbisch G.* Kinetische Untersuchungen zum Abbau von $Al_{13}O_{40}$ -Kationen durch Salzsäure. *Z. anorg. allg. Chem.* 1991, Vol. 603, N 1, pp. 137–143. DOI: 10.1002/zaac.19916030118.
57. *Mesmer R.E., Baes C.F. Jr.* Acidity measurements at elevated temperatures. V. Aluminium ion hydrolysis. *Inorg. Chem.* 1971, Vol. 10, № 10, pp. 2290–2296. DOI: 10.1021/ic50104a040.
58. *Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever L.D.* 1. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH. *The Journal of Physical Chemistry.* 1970, Vol. 74, № 20, p. 3629–3636. DOI: 10.1021/j100714a014.
59. *Szabó Z. G., Wajand J., Ruff I. and Burger K.* Investigation of Aluminate Solutions by water activity measurement. *Z. anorg. allg. Chem.* 1978, Vol. 441, p. 245–251. DOI: 10.1002/zaac.19784410128.
60. *Akitt J.W., Gessner W.* Aluminium-27 nuclear magnetic resonance investigations of highly alkaline aluminate solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, pp. 147–148. DOI: 10.1039/DT9840000147.
61. *McIntyre J.F., Foley R.T., Brown B.F.* Ultraviolet spectra of aluminum salt solutions. *Inorg. Chem.*, 1982, Vol. 21, № 3, pp. 1167–1172. DOI: 10.1021/ic00133a056.
62. *Veillard H.* Hydration of the cations aluminum(3+) and copper. A theoretical study, // *J. Am. Chem. Soc.* 1977, Vol. 99, № 22, pp. 7194–7199. DOI: 10.1021/ja00464a016.
63. *Hill R.J., Gibbs G.V., Peterson R.C.* A Molecular Orbital Study of the Stereochemistry of Pentacoordinated Aluminium. *Aust. J. Chem.* 1979, Vol. 32, pp. 231–241. DOI: 10.1071/CH9790231.



64. *Gropen O., Johansen R., Haaland A., Stokkeland O.* Ab initio molecular orbital calculations on H_3AlOH_2 , $(H_2AlOH)_2$, and some related species. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1975, Vol. 92, №2, P. 147–156. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92083-7.
65. *Hange R.H., Kaufman J.W., Margrave J.L.* Infrared matrix-isolation studies of the interactions and reactions of Group 3A metal atoms with water. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, Vol. 102, № 19, p. 6005–6011.
66. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е.* Справочник химика. – М.: Химия, 1965. – Том 3. – 1005 с.
67. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
68. *Криворучко О.П., Буянов Р.А.* Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов // Всесоюз. школа по катализаторам. – Новосибирск: ИК СО АН, 1982. – С. 122–150.
69. *Власов Е.А., Башмакова О.А., Дерюжкина В.И.* Формирование пористой структуры $\gamma-Al_2O_3$ из псевдобемитной гидроокиси // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53, № 12. – С. 2741–2743.
70. *Власов Е.А., Башмакова О.А., Дерюжкина В.И. и др.* Формирование структуры $\gamma-Al_2O_3$ из псевдобемита разной степени кристалличности // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 3. – С. 502–506.
71. *Власов Е.А., Александрова Ю.В., Шигорин Д.М.* Формирование пористой структуры $\gamma-Al_2O_3$ из псевдобемита // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2011. – № 12, вып. 38. – С. 13–16.
72. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания // Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта». – 2010. – 288 с.
73. *Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Кудрявцев П.Г., Федосеев М.С.* Способ получения гидрозоля гидроксида алюминия // А.С. СССР № 1778069. – Заявл. № 4869115/02 от 25.09.90, опубл. БИ № 44 от 30.11.92.
74. *Басинский А.В.* Процессы синтеза золь гидроксидов железа, алюминия, хрома на ионитах // Химический ежегодник. – 1966. – Вып. 29. – С. 656–660.
75. *Вулих А.И.* Ионообменный синтез. – М., Химия, 1973. – 232 с.
76. *Chao T.-H.* Preparation of alumina hydrosol from aluminum sulfate solution // United States Patent 4,447,351. International Class: B01J 21/04., C01F 7/56, January 12, 1983.
77. *Nakahara K., Yamada K., Hirano H., Matsubara T.* Alumina sol, alumina hydrate powder and processes for their production. United States Patent 6,342,29. International Class: C01F 7/02; C01F 7/00; B32B 005/1. January 29, 2002.
78. *Конаков Е.В., Аввакумова Т.В., Меркушев О.М., Прокофьев М.Ю., Тюльменкова Е.В.* Способ получения гидрозоля гидроксида алюминия // Авторское свидетельство СССР № 1263629, кл. C01F7/02, заявл. № 3837639, 04.01.1985.



79. Дудкин В.Н., Канева С.И. Изучение процессов гелеобразования оксидов алюминия и титана с привлечением ИК-спектроскопии // Золь-гель процессы получения неорганических материалов. – Екатеринбург. – 1996. – С. 6–8.
80. Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, № 11. – С. 1397–1423.
81. Коробова Н.Е., Пак С.П., Меркушев О.М. Исследование органозолой на основе изопророксида алюминия // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51, № 4. – С. 770–773.
82. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Структурные превращения и кристаллообразование корунда при термообработке // ЖНХ. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 2464–2472.
83. Ермоленко Н.Ф. Регулирование пористой структуры оксидных сорбентов и катализаторов. – Минск. – 1978.
84. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 559 с.
85. Harding R. D. Heterocoagulation in mixed dispersion-effect of particle size, size ratio, relative concentration and surface potential of colloidal components. Colloid and Interface Sci. 1972. V. 10, N 2, P. 164–173.
86. Кuo J.F., Yen T.F. Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide systems. Colloid and Interface Sci. 1988, Vol. 121, № 1, pp. 220–225.
87. Получение и применение гидрозолой кремнезема / Под ред. Ю.Г. Фролова: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М. – 1978. – С. 137.
88. Чупин А.И., Полежаев Ю.М., Микшевич М.В., Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Пермикина Н.М. Способ получения гидрозоля оксида алюминия // Авторское свидетельство СССР № 1133232, кл С01F7/34, заявл. № 3566542, 13.12.1983.
89. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы. – М.: Химия, 1982.
90. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 260 с.
91. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
92. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – С. 58.
93. Кудрявцев П.Г., Клячкин Ю.С. Модифицирование поверхности материалов за счет осаждения частиц золя // Тез. докл. республиканской научно-технической конференции «Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композициях». – Ижевск. – 1987. – С. 11–13.
94. Кудрявцев П.Г., Клячкин Ю.С. Математическое моделирование процессов модифицирования поверхностей материалов за счет осаждения коллоидных частиц // Тез. докл. областной научно-технической конференции «Математическое моделирование в процессах производства и переработки полимерных материалов». – Пермь. – 1908. – С. 17–18.
95. Кропачева М.В. Изучение процессов гомогенного осаждения оксигидрата алюминия // Композиционные материалы на основе дисперсных систем. – Екатеринбург. – 1994. – С. 41–46.



96. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 154 с.
97. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 342 с.
98. Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. Активная окись алюминия // Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Н. Линсена. – М.: Мир, 1973. – С. 190–284.
99. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: МГУ, 1971. – 357 с.
100. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд. АН СССР, 1947. – 237 с.
101. Гунько В.М., Роев Л.М., Чукин Г.Д., Сергиенко С.А. Электронная структура адсорбционных комплексов пиридина и аммиака на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 1989. – Т. 30, № 2. – С. 49.
102. Improvements in or relating to the preparation of metal salts, GB Application, GB1082436A, Priority date: 1964-08-17.
103. Basinski A., Sierocka M. Sol-formation of ferric, aluminium and chromium hydroxides with ion-exchangers. Roczn. Chem. 1955, Vol. 29, p. 656–663.
104. Higgins, I.R. and Roberts, J.T. A Counter-current Solid Liquid Contactor for Continuous Ion-Exchange. Chemical Engineering Progress Symposium, Ser. 14, 1954, Vol. 50, p. 87.
105. Higgins I.R. Counter-Current Liquid Solid Mass Transfer Method and Apparatus. U.S. Patent 2815322, 1957.
106. Вулих А.И., Жердиденко Л.П., Короткевич Б.И., Казьминская В.А. Десорбция катионов с сильнокислотного катионита // Промышленность химических реактивов. – М.: Изд. ИРЕА, 1965. – № 1 (7). – С.13.
107. Glover E.D. Method of producing hydrous metal oxide sols. Pat. US 3,098,044, 1955.
108. Линдсей Ф., Брейтуэйт Д. Ионный обмен. – М.: Издательство, 1951. – С. 370.
109. Кузнецов С.И., Серебренникова О.В., Кожевников Г.Н. Синтез алюминатов щелочных металлов // Журнал прикладной химии. – 1961. – № 34. – С. 2342.
110. Евтеева О.Г., Коцупало Н.П. Гидролиз гидроалюмината лития // Редкие щелочные элементы. – Пермь. – 1969. – С. 50.
111. Gustavson, K.H. The chemistry of tanning process. Academic press Inc., New York, 1956.
112. Ryznar J.W. Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers. Ind. Eng. Chem. 1944, Vol. 36, № 9, p. 821–823. DOI: 10.1021/ie50417a013.
113. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
114. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II / Под ред. К.А. Большакова. – М: Высшая Школа, 1976. – 2-е изд. – 360 с.
115. NanoPlus. Zeta Potential and Nano Particle Analyzer. Micromeritics Instrument Corp. http://www.particulatesystems.com/Repository/Files/NanoPlus_Brochure_Final_v8.pdf.



116. *Кетов А.А., Фазлеев М.П., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Кудрявцев П.Г.* Способ получения оксидных катализаторов. А.С. СССР № 1615945. Заявл. № 4644450/04 от 29.12.88.
117. *Megaw H.D.* Die Untersuehung der Strucktur $Al(OH)_3$. Zeite. Krist. 1934, Vol. 87, P. 185.
118. *Степин Б.Д.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. – Л.: Химия, 1969.
119. *Брэг У.Л., Кларингоулл Г.Ф.* Структура минералов. – М.: Мир, 1967. – С. 390.
120. *Kaduk J.A., Pei S.*, The Crystal Structure of Hydrated Sodium Aluminate, $NaAlO_2 \cdot 5/4H_2O$, and Its Dehydration Product. Journal of Solid State Chemistry. 1995, Vol. 115, № 1, p. 126–139. DOI:10.1006/jssc.1995.1111.
121. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 27–45. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
122. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Неорганические термостойкие связующие // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 2. – С. 66–81. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 55–92. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Kudryavtsev N.P., Figovsky O.L. The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part III. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 3, pp. 55–92. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92. (In Russian).

