

УДК 621.315.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

EDN KPTKXT



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Холодное спекание α - и γ -модификаций оксигидроксида алюминия: низкотемпературный способ получения пористой корундовой керамики

А.А. Холодкова¹, М.В. Корнюшин¹, А.В. Смирнов², Л.А. Арбанас², А.Н. Хрусталеv²,
В.Е. Базарова², А.В. Шумянцев^{3,4}, С.Ю. Купреенко³, Ю.Д. Ивакин^{3,5}

¹ Управление координации научных исследований, Государственный университет управления, Москва, 109542 Россия

² Лаборатория керамических материалов и технологий, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

³ Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

⁴ Всероссийский институт научной и технической информации, Российская академия наук, Москва, 125190 Россия

⁵ Инжиниринговый центр мобильных решений, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: anastasia.kholodkova@gmail.com

Аннотация

Цели. Получить пористую корундовую керамику с помощью инновационного метода холодного спекания с использованием различных фазовых модификаций оксигидроксида алюминия — бемита γ -AlOOH и диаспора α -AlOOH, изучить фазовые и структурные свойства полученных материалов и оценить их проницаемость для воды.

Результаты. С помощью холодного спекания в присутствии 20 мас. % воды при температуре 450°C, механическом давлении 220 МПа и изотермической выдержке 30 мин из исходного порошка бемита с добавлением 5 мас. % корунда была изготовлена однофазная корундовая керамика с открытой пористостью 47.9%. При таких же условиях холодного спекания смесь диаспора и бемита превратилась в керамику α -AlOOH, которая при прокаливании на воздухе при 600°C в течение 1 ч перешла в корунд с открытой пористостью 39%. Полученные материалы обладали проницаемостью для чистой воды более 5000 л/(м²·ч·бар).

Выводы. Холодное спекание является перспективным методом для изготовления пористой корундовой керамики, которая может быть использована в системах фильтрации. По сравнению с традиционной керамической технологией новый подход снижает энергетические, временные и трудовые затраты при изготовлении материала, а также исключает необходимость в использовании вспомогательных веществ (связующих, порообразующих агентов и пр.).

Ключевые слова

холодное спекание, оксид алюминия, оксигидроксид алюминия, корунд, бемит, диаспор, пористая проницаемая керамика

Поступила: 02.05.2024

Доработана: 07.05.2024

Принята в печать: 01.07.2024

Для цитирования

Холодкова А.А., Корнюшин М.В., Смирнов А.В., Арбанас Л.А., Хрусталеv А.Н., Базарова В.Е., Шумянцев А.В., Купреенко С.Ю., Ивакин Ю.Д. Холодное спекание α - и γ -модификаций оксигидроксида алюминия: низкотемпературный способ получения пористой корундовой керамики. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):337–349. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

RESEARCH ARTICLE

Cold sintering of α - and γ -modifications of aluminum oxohydroxides: A low-temperature route to porous corundum ceramics

Anastasia A. Kholodkova¹✉, Maksim V. Korniyushin¹, Andrey V. Smirnov², Levko A. Arbanas², Arseniy N. Khrustalev², Viktoria E. Bazarova², Aleksey V. Shumyantsev^{3,4}, Stepan Yu. Kupreenko³, Yurii D. Ivakin^{3,5}

¹ Department of Scientific Research Coordination, State University of Management, Moscow, 109545 Russia

² Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

³ Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

⁴ All-Russian Institute for Scientific and Technical Information, Moscow, 125190 Russia

⁵ Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: anastasia.kholodkova@gmail.com

Abstract

Objectives. To obtain porous corundum ceramics using an innovative cold sintering process starting from different phase modifications of aluminum oxohydroxide — boehmite γ -AlOOH and diasporite α -AlOOH; to study the phase and structural properties of the resulting materials; and to assess their permeability to water.

Results. Cold sintering enables the formation of single-phase corundum ceramics with an open porosity of 47.9% directly from the initial boehmite powder with the addition of 5 wt % corundum in the presence of 20 wt % water at a temperature of 450°C, mechanical pressure of 220 MPa, and isothermal exposure for 30 min. Under the same conditions of cold sintering, a mixture of diasporite and boehmite was transformed into α -AlOOH ceramics. This then turned into corundum with an open porosity of 39% when calcined in air at 600°C for 1 h. The resulting materials had permeability for pure water above 5000 L/(m²·h·bar).

Conclusions. Cold sintering is a promising approach to producing porous corundum ceramics which can be used in filtration systems. Compared to traditional ceramic technology, the new approach reduces energy, time, and labor costs in the material manufacturing. It also eliminates the need to use auxiliary substances (binders, pore-forming agents, etc.).

Keywords

cold sintering, aluminum oxide, aluminum oxohydroxide, corundum, boehmite, diasporite, porous permeable ceramics

Submitted: 02.05.2024

Revised: 07.05.2024

Accepted: 01.07.2024

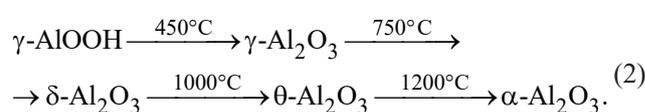
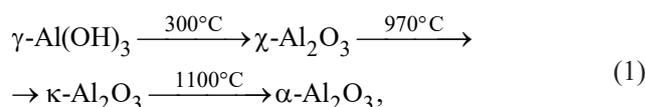
For citation

Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Smirnov A.V., Arbanas L.A., Khrustalev A.N., Bazarova V.E., Shumyantsev A.V., Kupreenko S.Yu., Ivakin Yu.D. Cold sintering of α - and γ -modifications of aluminum oxohydroxides: A low-temperature route to porous corundum ceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):337–349. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-337-349>

1. ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе оксида алюминия α -Al₂O₃ находит широкое применение в различных областях техники благодаря своим механическим характеристикам, химической и температурной стойкости, стабильным диэлектрическим свойствам и совместимости с биологическими тканями [1–3]. Оксид алюминия существует в виде ряда переходных фазовых модификаций, которые в результате последовательных превращений при нагревании переходят

в α -Al₂O₃. Наиболее часто на практике осуществляются следующие цепочки превращений [4, 5] (формулы 1, 2):



Важной проблемой получения α - Al_2O_3 является высокая температура его образования (более 1100°C), а также температура обжига корундовой керамики (более 1500°C). В настоящее время известны методы, основанные на использовании водной реакционной среды для обработки γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ или γ - AlOOH , позволяющие синтезировать однофазный α - Al_2O_3 в автоклаве при температуре 380 – 450°C [6, 7]. Решающую роль в снижении температуры образования корунда в таких условиях играет взаимодействие твердых исходных веществ с молекулами воды из реакционной среды, в результате которого происходит дегидроксилирование γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ с переходом в γ - AlOOH и его превращением в α - Al_2O_3 .

В области технологии керамики в течение последнего десятилетия активно развивается новый подход, известный как холодное спекание (ХС) [8], в котором для получения плотных или пористых керамических материалов реализуются процессы, родственные происходящим с порошками оксидов и гидроксидов в водной среде в закрытом реакторе (автоклаве). Для организации процесса ХС обычно используют пресс-форму, оснащенную нагревателем, в которую помещают исходное сырье в виде порошка и «жидкую фазу». В качестве последней наиболее часто применяется вода, водные растворы кислот или щелочей, а также гидроксиды или соли, в том числе, их гидраты с низкой температурой плавления [9]. ХС осуществляется при приложенном механическом давлении (обычно до 500 МПа) и изотермической выдержке при температурах ниже 500°C от нескольких минут до нескольких часов. Понижение температуры спекания керамики в таких условиях по сравнению с традиционным обжигом основано на взаимодействии частиц исходного порошка с «жидкой фазой». В литературе рассматриваются различные возможные механизмы формирования керамической микроструктуры при ХС, включающие частичное растворение твердого вещества, транспорт ионов через жидкую фазу и осаждение в энергетически более выгодных областях (механизм растворения-осаждения) [10], а также перенос массы и коалесценцию частиц за счет повышения подвижности структуры кристаллов в условиях квазиравновесного гидроксидирования (в случае «жидкой фазы» на водной основе) [11, 12]. Важная роль в процессе ХС отводится поверхностной диффузии [13]. К настоящему времени сообщается более чем о ста различных керамических материалах, изготовленных при помощи метода ХС.

Возможность понижения температуры спекания при помощи ХС представляет особый интерес для огнеупорных составов, в том числе корунда.

Принимая во внимание востребованность корундовой керамики различного назначения, разработка технологии ХС для этого материала обеспечит значительную экономию энергии при его производстве. Начиная с 2020 г., в литературе появилось всего несколько работ, в которых сообщается об успешном получении керамики α - Al_2O_3 с применением метода ХС. Авторам [14] удалось изготовить корундовую керамику в две стадии: путем ХС смеси α - и γ - Al_2O_3 в среде ледяной уксусной кислоты при 300°C и 300 МПа в течение 1 ч и последующего прокаливания образцов на воздухе при температуре выше 1250°C . В работе [15] проведено ХС γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ с получением керамики γ - AlOOH (бемита) в присутствии воды в условиях (450°C , 70 МПа, 20 мин), реализованных в установке для искрового плазменного спекания. Прокаливание полученного бемита на воздухе привело к образованию керамики α - Al_2O_3 с пористостью около 60% . Также в этой работе показано превращение порошка бемита в α - Al_2O_3 в тех же условиях, однако полученный образец корунда не обладал удовлетворительной транспортной прочностью.

Изготовление пористой керамики на основе бемита (пористость около 38%) из γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ описали авторы [16], проводившие ХС при 250°C и 270 МПа с добавлением воды в качестве «жидкой фазы». Авторы отмечают, что переход гидроксида алюминия в оксигидроксид сопровождается значительным увеличением пористости материала. На основе приведенных данных литературы о последовательности превращений γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ – γ - AlOOH – α - Al_2O_3 в водной среде, в том числе, при ХС, можно предположить возможность прямого получения пористой керамики α - Al_2O_3 с помощью ХС. Также известен прямой переход другой модификации оксигидроксида алюминия — диаспора α - AlOOH — в корунд при нагревании до температуры около 500°C [17]. В немногочисленных работах, затрагивающих изготовление алюмооксидной керамики из природного диаспора, отмечается высокая пористость полученных материалов [18]. Таким образом, переход диаспор–корунд может рассматриваться как возможная основа процесса получения корундовой керамики при пониженной температуре, в частности, при ХС.

Целью настоящей работы является получение пористой корундовой керамики с помощью ХС различных фазовых модификаций оксигидроксида алюминия — бемита γ - AlOOH и диаспора α - AlOOH , а также изучение фазовых и структурных свойств полученных материалов и оценка их водопроницаемости.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез оксигидроксида алюминия (α - и γ -AlOOH)

Синтез α -AlOOH (диаспора) осуществлялся в две стадии: (1) получение прекурсора — оксида алюминия — методом осаждения из водного раствора и (2) обработка полученного прекурсора в среде водяного пара. Исходными веществами для синтеза прекурсора служили девятиводный нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч., *Ленреактив*, Россия) и водный раствор аммиака NH_4OH (квалификация ос.ч., опытно-экспериментальный завод «ИРЕА», Россия). Равные объемы приготовленных водных растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ концентрацией 0.15 М и NH_4OH концентрацией 0.30 М прикапывали к 400 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании и температуре 75°C. Полученный осадок оставляли для старения при той же температуре в течение 3 ч, затем фильтровали и промывали большим объемом дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод. Отфильтрованный осадок сушили на воздухе при температуре 50°C в течение 12 ч. Полученный порошок прокаливали на воздухе при 1000°C 30 мин. Синтезированный таким образом прекурсор помещали в контейнер с крышкой, выполненный из тефлона, и размещали внутри лабораторного автоклава (*ИП Вищукаева С.Н.*, Россия) объемом 17 мл, на дно которого предварительно наливали 2 мл дистиллированной воды. Герметично закрытый автоклав нагревали до температуры 200–300°C со скоростью 70°C/ч в сушильном шкафу марки СНОЛ-3.5,3.5,3,5/5-И1 (*НПФ «ТерМИКС»*, Россия) и выдерживали при достигнутой температуре до 260 ч. В ходе обработки прекурсор был отделен стенками контейнера от воды в жидком состоянии и находился в контакте с паровой фазой. Равновесное давление пара воды составляло 3.97 МПа. Затем автоклав охлаждали путем помещения его нижней части в холодную воду вне сушильного шкафа. Синтезированный образец извлекали из автоклава и высушивали на воздухе при температуре 50°C в течение 5 ч.

Для синтеза γ -AlOOH (бемита) в среде водяного пара исходным веществом служил гидроксид алюминия (гидраргиллит) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (марка «МД», *Пикалевский глиноземный завод*, Россия). При обработке $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ в водяном паре использовали оборудование и проводили процедуры, аналогичные описанным выше для обработки прекурсора α -AlOOH. Температура изотермической выдержки в паре воды составляла 270°C, равновесное давление 5.50 МПа, продолжительность 14 ч. Полученный продукт был высушен на воздухе при температуре 50°C в течение 5 ч.

2.2. Изготовление керамики с помощью метода ХС

Лабораторная установка для процесса ХС в водной среде состояла из гидравлического пресса ИП-1250 М-авто (*Завод испытательных приборов и оборудования*, Россия), изготовленной на заказ стальной пресс-формы с двумя составными пуансонами и кольцевого нагревателя, оснащенного контроллером температуры Термодат-17Е6 (*НПП «Системы контроля»*, Россия) с двумя термопарами. Для предотвращения отвода тепла в плиты пресса и окружающую среду под пуансоны подкладывали изготовленные на заказ теплоизоляционные бруски, выполненные из габбродиабаза. Снаружи установка помещалась в кожух из алюминиевой фольги (*РУСАЛ – Саянская фольга*, Россия) и огнеупорной каолиновой ваты МКРВ-200 (*Теплопромпроект*, Россия) для снижения теплообмена с окружающей средой. Герметизация рабочего объема пресс-формы достигалась за счет использования листов графитовой бумаги (*НПО «Унихимтек»*, Россия) и медных уплотняющих колец (*Корпорация металлвест*, Россия) в местах стыка элементов пресс-формы. В порошок γ -AlOOH предварительно было внесено 5 мас. % оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) для индуцирования зародышеобразования последнего при ХС. В рабочий объем пресс-формы для ХС помещалась навеска синтезированного оксигидроксида алюминия массой 1 г, наливалась дистиллированная вода объемом 0.2 мл, после чего к собранной пресс-форме прикладывалось механическое давление 220 МПа. Нагрев осуществлялся со скоростью 10°C/мин до температуры 450°C, изотермическая выдержка составляла 30 мин. Ранее было показано, что при температуре 450°C в условиях ХС происходит образование фазы корунда из порошка бемита [15]. Затем механическое давление сбрасывалось, пресс-форма охлаждалась естественным путем, и керамический образец извлекался из нее. Образец керамики, изготовленный из порошка α -AlOOH, был прокален на воздухе при температуре 600°C в течение 1 ч. Условия изготовления керамических образцов кратко представлены в табл. 1.

2.3. Методы исследования синтезированных порошков и керамики

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и изготовленной керамики проведен с помощью дифрактометра PowDiX 600 (*LINEV ADANI*, Беларусь, 2022 г.) с использованием монохроматического $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучения с $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Ni-фильтр 0.02 мм) на дифрагированном пучке (30 кВ, 10 мА); θ – 2θ , непрерывная съемка

Таблица 1. Условия изготовления керамических образцов с помощью метода ХС (БХС — бемит (холодное спекание), ДХС — диаспор (холодное спекание))**Table 1.** Production conditions of ceramic samples using the CSP method (BCS — boehmite cold sintering, DCS — diaspor cold sintering)

Наименование образца керамики Ceramic sample	Состав сырья (порошок), мас. % Raw material composition (powder), wt %	Условия ХС CSP conditions	Условия прокаливания на воздухе Calcination conditions
БХС BCS	γ -AlOOH/ α -Al ₂ O ₃ = 95 : 5	450°C, 220 МПа, 30 мин 450°C, 220 MPa, 30 min	—
ДХС DCS	α -AlOOH/ γ -AlOOH = 75.3 : 24.7		—
ДХС-600 DCS-600	α -AlOOH/ γ -AlOOH = 75.3 : 24.7		600°C, 1 ч 600°C, 1 h

велась в интервале $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ с шагом 0.01° и скоростью $3.5^\circ/\text{мин}$. Качественное определение фаз выполнено с использованием порошковой базы данных ICDD PDF2¹. Количественный анализ проведен по формуле расчета концентраций C (формула 3):

$$C = \frac{I_{\max i}}{\sum_j I_{\max j}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $I_{\max i}$ — интенсивность рефлекса i -фазы с относительной интенсивностью 100%, $\sum_j I_{\max j}$ — сумма интенсивностей рефлексов с относительной интенсивностью 100% для всех фаз в исследуемом образце. Морфология синтезированных порошков и микроструктура сколов керамики были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 6380 (JEOL, Япония). Термический анализ порошкового образца проводили в потоке газов (80 об. % воздуха, 20 об. % аргона) в диапазоне температур от 40 до 700°C при скорости нагрева 10°C/мин на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Интегральные структурные характеристики керамических образцов (плотность и открытая пористость) были измерены методом керосинонасыщения в соответствии с ГОСТ 2409-2014². Для определения проницаемости керамики измеряли время, необходимое для протекания 100 мл дистиллированной воды через керамический образец при перепаде давления 0.09 МПа. Расчет проницаемости P проводили в соответствии с формулой (4):

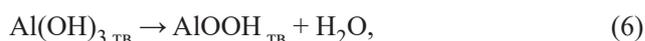
$$P = \frac{V}{St\Delta p}, \quad (4)$$

где V — объем жидкости, прошедший через мембрану площадью S за время t при перепаде давления Δp .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристики синтезированных порошков оксигидроксида алюминия

Синтез прекурсора для получения порошка α -AlOOH сопровождался следующими химическими превращениями в растворе (формулы (5) и (6)), а также при прокаливании (формула (7)):



При медленном смешении растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и аммиака образуется осадок гидроксида алюминия по уравнению (5), который в процессе старения под горячим раствором превращается в бемит γ -AlOOH в соответствии с уравнением (6) [19]. Прокаливание полученного осадка на воздухе при 1000°C приводит к формированию оксида алюминия по уравнению (7). По фазовому составу полученный порошок представляет собой смесь переходных модификаций

¹ База данных ICDD PDF2 (<https://www.icdd.com/pdf-2/>). Дата обращения 29.03.2024. / ICDD PDF2 database (<https://www.icdd.com/pdf-2/>). Accessed March 29, 2024.

² ГОСТ 2409-2014. Межгосударственный стандарт. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартинформ; 2014. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767558.pdf>. Дата обращения 29.03.2024. [GOST 2409-2014. Interstate Standard. Refractories. Method for determination of bulk density, apparent and true porosity, water absorption. Moscow: Standartinform; 2014. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767558.pdf>. Accessed March 29, 2024.]

оксида алюминия (γ -, δ - и θ - Al_2O_3) и корунда (α - Al_2O_3) (рис. 1), образовавшихся при термическом разложении бемита. Неоднородность фазового состава отражается в морфологии продукта. На снимке СЭМ (рис. 1) присутствуют частицы различной формы (округлой, призматической, неправильной) и размеров от 80 нм до 4,6 мкм.

В результате обработки синтезированного порошка оксида алюминия в атмосфере пара воды наблюдается образование смеси оксигидроксидов алюминия: диаспора α - AlOOH и бемита γ - AlOOH . Скорость накопления диаспора в системе проявляет чувствительность к температуре процесса. В результате выдерживания оксида алюминия в водяном паре при температурах 200, 250 и 300°C в течение 20 ч образование наибольшего количества диаспора (28.1 мас. %) отмечается при 250°C (рис. 2а). В литературе описано получение бемита в гидротермальных

условиях при температуре от 150 до 240°C и равновесном давлении водяного пара из аморфного оксида алюминия [20–22]. Образование синтетического диаспора наблюдалось в более жестких гидротермальных условиях при температуре от 300 до 450°C и давлении 6.0–34.5 МПа в случае обработки порошка α - Al_2O_3 более 72 ч [23, 24]. При этом смесь α - и γ -модификаций Al_2O_3 переходит в диаспор через формирование фазы бемита [23]. Образование оксигидроксидов из различных модификаций оксида алюминия в водяном паре наиболее вероятно происходит с сохранением типа плотнейшей упаковки в кристаллах: гексагональной при переходе α - Al_2O_3 в диаспор и кубической при превращении γ - Al_2O_3 в бемит. Переход бемита в диаспор связан с изменением типа упаковки в кристалле, что может объяснять замедленное накопление α - AlOOH в реакционной смеси при ее длительной обработке (более 48 ч, рис. 2б).

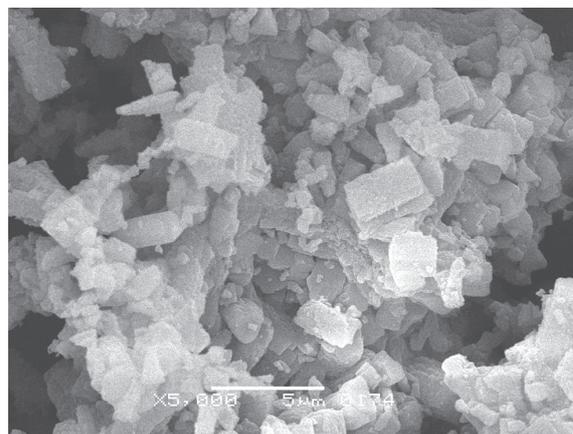
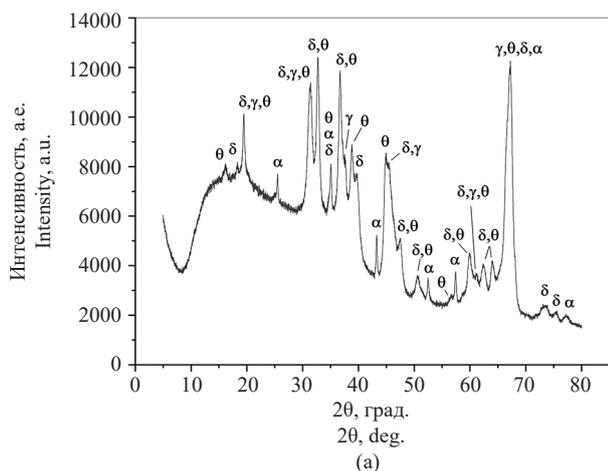


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и снимок СЭМ (б) образца Al_2O_3 , синтезированного методом осаждения с последующим прокаливанием при 1000°C (греческие буквы α , γ , δ , θ указывают рефлексы соответствующих модификаций Al_2O_3)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of Al_2O_3 powder synthesized by precipitation followed by calcination at 1000°C (Greek letters α , γ , δ , θ indicate the peaks of the corresponding Al_2O_3 modifications)

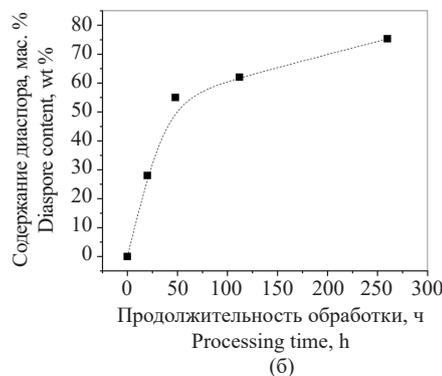
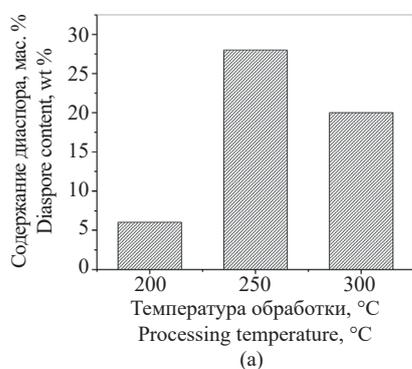


Рис. 2. Содержание диаспора после обработки оксида алюминия в атмосфере водяного пара: (а) обработка при различной температуре в течение 20 ч; (б) обработка при 250°C и равновесном давлении 3.97 МПа различной продолжительности

Fig. 2. Diaspore contents after the treatment of alumina in a water vapor atmosphere: (a) 20 h of treatment at different temperatures; (b) different duration of a treatment at 250°C and an autogenous pressure of 3.97 MPa

Спустя 260 ч обработки синтезированного оксида алюминия в паре воды при 250°C реакционная смесь содержала 75.3% диаспора и 24.7% бемита (рис. 3). В полученном порошке можно выделить два типа частиц: сильно агломерированные размером 0.3–1.4 мкм, а также растущие среди них крупные кристаллы размером до 7 мкм, обладающие ровными гранями. Появление крупных кристаллов является следствием вторичной рекристаллизации в системе.

В результате обработки в водяном паре порошка гидраргиллита γ -Al(OH)₃ при температуре 270°C и равновесном давлении 5.50 МПа образовался однофазный бемит с преимущественно пластинчатой формой частиц (рис. 4). Размер частиц в образце составляет от 0.5 до 2.9 мкм. Подобная форма частиц известна также для бемита, синтезированного в классических гидротермальных условиях (в растворе) [25, 26].

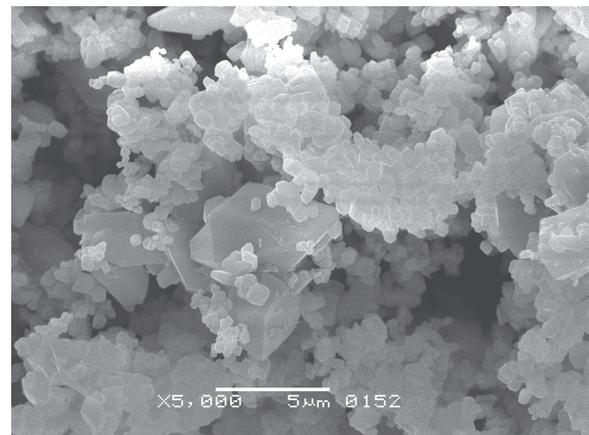
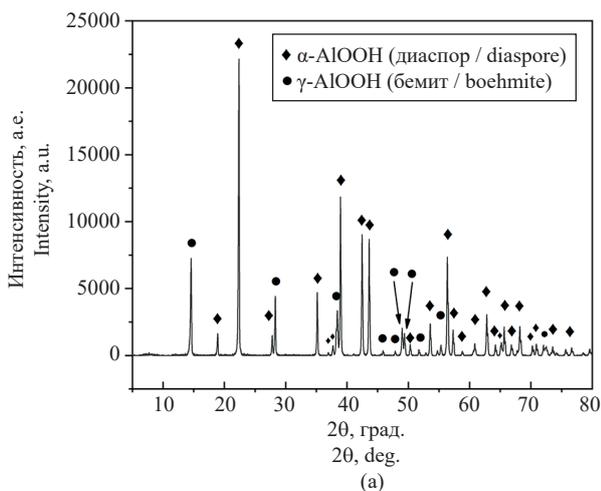


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и снимок СЭМ (б) образца диаспора, синтезированного в среде водяного пара при 250°C и равновесном давлении 3.27 МПа в течение 260 ч

Fig. 3. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of diaspore powder synthesized in a water vapor at 250°C and an autogenous pressure of 3.27 MPa for 260 h

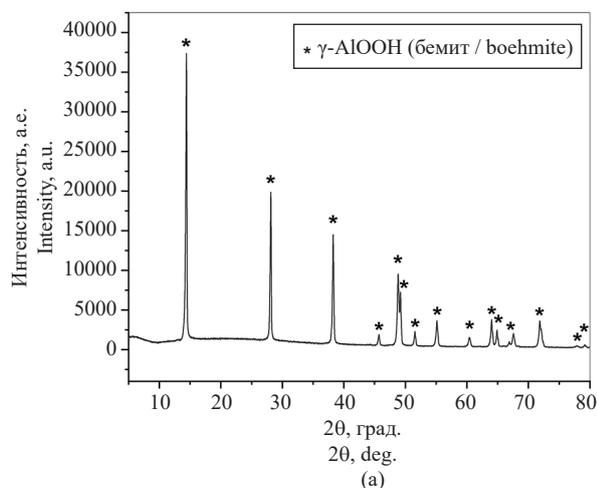


Рис. 4. Дифрактограмма (а) снимок СЭМ (б) порошка бемита, синтезированного в среде водяного пара при 270°C и равновесном давлении 5.50 МПа в течение 14 ч

Fig. 4. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of boehmite powder synthesized in a water vapor at 270°C and an autogenous pressure of 5.50 MPa for 14 h

3.2. Структура и свойства корундовой керамики, изготовленной с применением метода ХС

ХС синтезированных порошков α - и γ -оксигидроксидов алюминия, осуществлявшееся при температуре 450°C и приложенном механическом давлении 220 МПа в течение 30 мин, привело к образованию транспортнопрочных керамических образцов. Фазовый анализ керамики, изготовленной из порошка, состоявшего из смеси 75.3% диаспора и 24.7% бемита, показал, что в ходе ХС завершается фазовый переход бемита в диаспор (рис. 5а). Зерна в полученном материале (рис. 5в) преимущественно близки по форме и размеру с крупными кристаллами, образовавшимися в результате вторичной рекристаллизации в исходном порошке (рис. 4). В процессе

ХС единичные крупные кристаллы, присутствовавшие в порошке, послужили зародышами вторичной рекристаллизации, что привело к существенному увеличению среднего размера зерен керамики по сравнению с исходными частицами (от 0.94 до 2.13 мкм).

С помощью термического анализа керамики, полученной из диаспора, был обнаружен эндотермический эффект около 524°C, сопровождавшийся потерей массы 13.97% (рис. 5б). Новые данные о разложении α -AlOOH хорошо согласуются с ранее известными из литературы для порошка диаспора [17]. При этом общая потеря массы образцом керамики диаспора при нагревании до 700°C составила 14.63%, что соответствует массовой доле воды, выделяющейся из оксигидроксида алюминия при переходе в Al₂O₃ (15%). Основываясь на этих данных, керамику

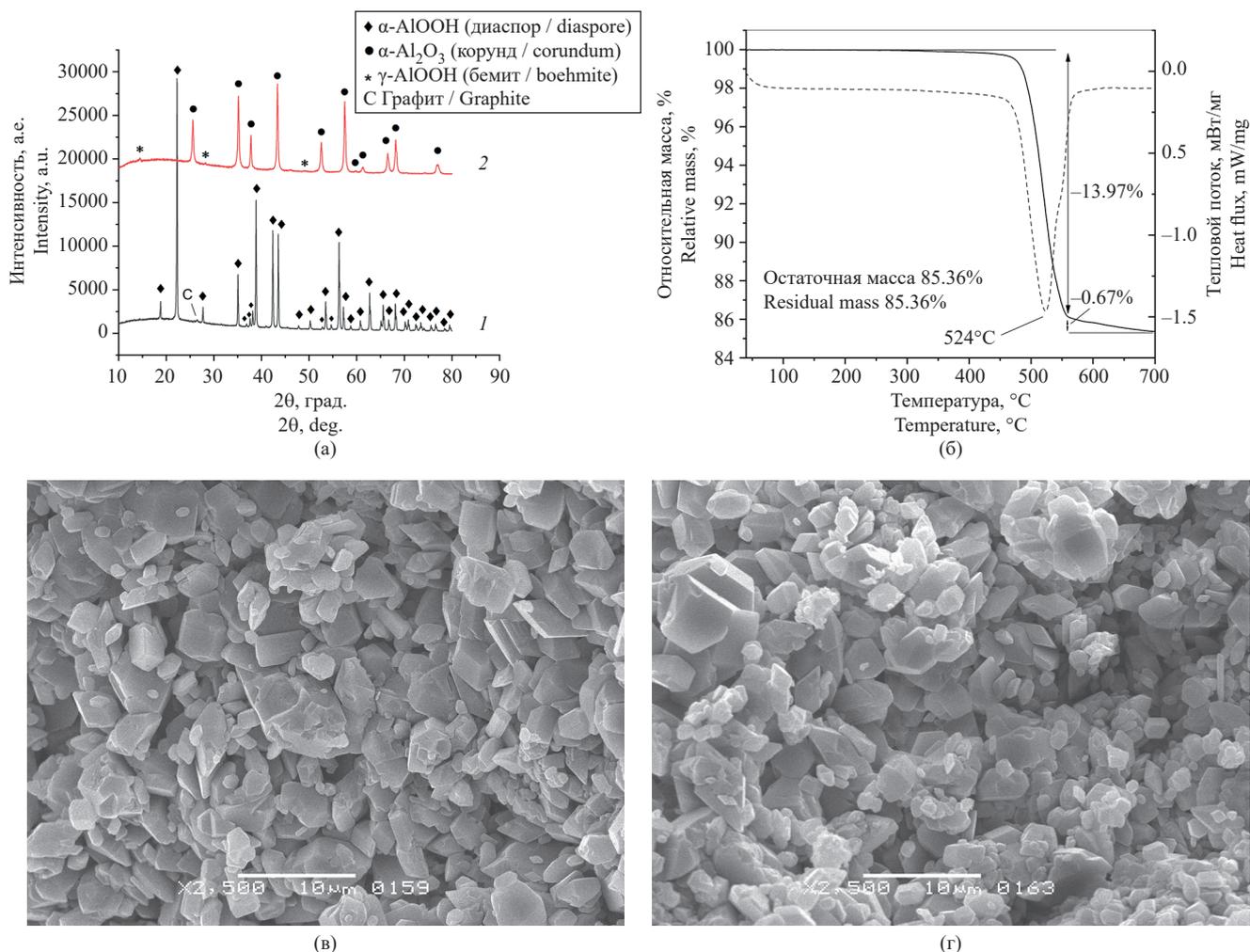


Рис. 5. Исследование керамики, изготовленной на основе порошка диаспора: (а) дифрактограммы образцов, полученных с помощью ХС (1) и последующего прокаливания при 600°C (2); (б) термический анализ образца после ХС; (в) снимок СЭМ образца после ХС; (г) снимок СЭМ образца после ХС с последующим прокаливанием при 600°C

Fig. 5. Study of the ceramics obtained from diaspore powder: (a) X-ray diffraction patterns of the samples manufactured by CSP (1) and CSP with the following calcination at 600°C (2); (b) thermal analysis of the sample after the CSP; (c) SEM image of the sample after CSP; (d) SEM image of the sample after CSP with the following calcination at 600°C

из диаспора прокалили на воздухе при 600°C в течение 1 ч, что привело к ее полному переходу в корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5а). В микроструктуре корундовой керамики сохранился внешний облик зерен, наблюдавшийся в керамике из диаспора (рис. 5г), при этом их средний размер возрос до 2.78 мкм.

ХС порошка бемита в присутствии добавки 5 мас. % корунда привело к формированию однофазной керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 6). На снимке СЭМ скола образца видно, что материал обладает развитым поровым пространством и состоит из изометричных зерен размерами от 0.42 до 4.23 мкм со средним значением 1.42 мкм. Зерна имеют характерную для корунда гексагональную огранку.

Корундовая керамика, полученная из различных по фазовому составу порошков оксигидроксида алюминия, имеет близкие значения относительной плотности в диапазоне 46–48% (табл. 2). При этом в образце, изготовленном в одну стадию ХС из порошка бемита (БХС), практически отсутствует закрытая пористость (5.9%), а открытые поры составляют около половины объема материала (47.9%). Образец ДХС-600, изготовленный из порошка с содержанием

диаспора, обладает более низкой открытой пористостью (39.0%). Следует отметить, что в образце ДХС до прокаливании на воздухе открытая пористость составляла только 9.0%. Прокаливание оказало незначительное влияние на закрытую пористость, наблюдалось ее увеличение от 12.3 до 13.8%. Принимая во внимание различную теоретическую плотность бемита и диаспора (3.08 и 3.38 г/см³ соответственно), можно заключить, что решающую роль в формировании открытой пористости играет фазовый переход оксигидроксида в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий более высокой теоретической плотностью (3.96 г/см³).

Значения открытой пористости, наблюдаемые в изготовленной корундовой керамике, сопоставимы с приводимыми в литературе для керамических подложек, выполненных из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и предназначенных для изготовления фильтрующих мембран (30–40% открытой пористости) [27, 28]. Проницаемость полученных в настоящей работе пористых материалов для чистой воды составляет более 5000 л/(м²·ч·бар) (табл. 2) и согласуется с величиной открытой пористости: корундовая керамика из порошка бемита имеет более высокую открытую пористость

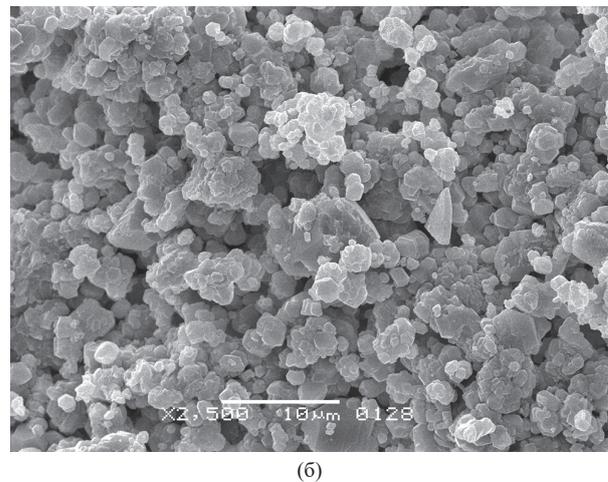
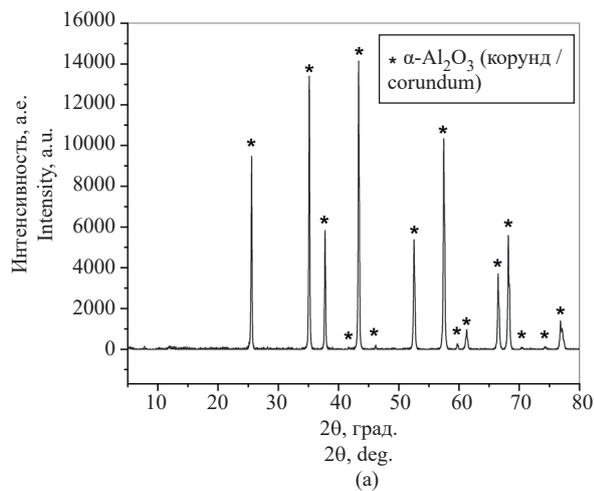


Рис. 6. Дифрактограмма (а) снимок СЭМ (б) керамики, изготовленной методом ХС из порошка бемита

Fig. 6. X-ray diffraction pattern (a) and SEM image (b) of ceramics obtained by a cold sintering processing of a boehmite powder

Таблица 2. Интегральные структурные характеристики и проницаемость корундовой керамики, изготовленной с помощью метода ХС

Table 2. Integral structural characteristics and permeability of corundum ceramics fabricated using the CSP method

Наименование образца керамики Ceramic sample name	Относительная плотность, % Relative density, %	Открытая пористость, % Open porosity, %	Проницаемость, л/(м ² ·ч·бар) Permeability, L/(m ² ·h·bar)
БХС BCS	46.2	47.9	5370
ДХС-600 DCS-600	47.2	39.0	5020

и проницаемость по сравнению с таковыми у керамики из диаспора. Подобные значения проницаемости были указаны различными авторами для керамических фильтрующих мембран из α - Al_2O_3 . Так, в работе [29] корундовые подложки с проницаемостью 4000 л/(м²·ч·бар) погружали в суспензию порошка α - Al_2O_3 с последующей сушкой и обжигом для получения однослойных мембран с проницаемостью около 1000 л/(м²·ч·бар). Аналогично авторы [30], применяя менее проницаемые подложки (614 л/(м²·ч·бар)), изготовили однослойные мембраны с проницаемостью 388 л/(м²·ч·бар), а также двухслойные — с проницаемостью 311 л/(м²·ч·бар). С помощью фильтрации суспензии через подложку с проницаемостью 4700 л/(м²·ч·бар) в работе [31] была получена мембрана с проницаемостью 550 л/(м²·ч·бар). В других исследованиях мембраны для микрофильтрации, полностью состоящие из корунда, обладали проницаемостью для чистой воды от 2150 до 8000 л/(м²·ч·бар) [27, 28, 32]. Проницаемость полученных в настоящей работе пористых керамических изделий при сравнении с литературными данными позволяет рассматривать возможность их использования в качестве компонентов фильтрующих систем. В зависимости от назначения системы (от макро- до нанофильтрации) подобные материалы могут быть перспективны как для самостоятельного применения, так и в качестве подложек для мембран более тонкой очистки воды. Значительным преимуществом такой пористой корундовой керамики перед известными в настоящее время аналогами является высокая энергоэффективность, экспрессность и малая трудоемкость метода ее изготовления — ХС оксогидроксидов алюминия, в том числе, широкодоступного порошка бемита. В дальнейшем развитие данной технологии пористой корундовой керамики предполагает изучение структуры ее порового пространства, механических свойств и возможностей изготовления многослойных материалов с переменной пористостью.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность применения метода ХС для изготовления пористой корундовой керамики, исходя из оксогидроксидов алюминия и воды. ХС порошка бемита γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ с добавкой корунда α - Al_2O_3 в присутствии 20 мас. % воды при температуре 450°C и приложенном механическом давлении 220 МПа в течение 30 мин позволяет напрямую получить однофазную керамику α - Al_2O_3 с открытой пористостью 47.9%. При ХС смеси порошков диаспора α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (75.3%) и бемита (24.3%) образуется однофазная керамика из диаспора, которая

полностью переходит в корундовую с открытой пористостью 39.0% в результате прокаливании на воздухе при 600°C в течение 1 ч. Изготовленная из оксогидроксидов алюминия керамика обладает проницаемостью для чистой воды более 5000 л/(м²·ч·бар), что позволяет рассматривать ее как материал, перспективный для использования в системах фильтрации. Применение ХС обеспечивает повышение эффективности изготовления пористой корундовой керамики по сравнению с традиционной технологией за счет экономии энергии и отсутствия необходимости использования вспомогательных веществ (связующих, порообразующих агентов и пр.).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00318.

Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-73-00318.

Вклад авторов

А.А. Холодкова — общее руководство, сканирующая электронная микроскопия, проведение измерений проницаемости, написание текста статьи.

А.В. Смирнов — научное редактирование, концептуализация.

М.В. Корнюшин, Л.А. Арбанас — проведение экспериментов по холодному спеканию.

В.Е. Базарова — определение интегральных структурных характеристик керамики.

Л.А. Арбанас, А.Н. Хрусталеv — рентгенофазовый анализ.

А.В. Шумянцев, С.Ю. Купреенко — термический анализ.

Ю.Д. Ивакин — концептуализация, синтез порошков оксогидроксидов алюминия.

Authors' contributions

A.A. Kholodkova — general management, scanning electron microscopy, permeability measurements, and writing the text of the article.

A.V. Smirnov — scientific editing, conceptualization.

M.V. Korniyushin, L.A. Arbanas — experiments on the cold sintering.

V.E. Bazarova — density and porosity measurements.

L.A. Arbanas, A.N. Khrustalev — X-ray diffraction analysis.

A.V. Shumyantsev, S.Yu. Kupreenko — thermal analysis.

Yu.D. Ivakin — conceptualization, synthesis of aluminum oxohydroxides.

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

The authors declare no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Amrute A.P., Jeske K., Łodziana Z., Prieto G., Schüth F. Hydrothermal Stability of High-Surface-Area α - Al_2O_3 and Its Use as a Support for Hydrothermally Stable Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Chem. Mater.* 2020;32(10):4369–4374. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01587>
2. Huang C.L., Wang J.J., Huang C.Y. Sintering behavior and microwave dielectric properties of nano alpha-alumina. *Mater. Lett.* 2005;59(28):3746–3749. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.053>
3. Asimakopoulou A., Gkekas I., Kastrinaki G., Prigione A., Zaspalis V.T., Petrakis S. Biocompatibility of α - Al_2O_3 Ceramic Substrates with Human Neural Precursor Cells. *J. Funct. Biomater.* 2020;11(3):65. <https://doi.org/10.3390/jfb11030065>
4. MacKenzie K.J.D., Temuujin J., Okada K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta.* 1999;327(1–2):103–108. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00609-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00609-1)
5. Xie Y., Kocaefe D., Kocaefe Y., Cheng J., Liu W. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. *Nanoscale Res. Lett.* 2016;11(1):259. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1472-z>
6. 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;93(2):399–412. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>
7. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П. Индуцированное формирование кристаллов корунда в сверхкритическом водном флюиде. *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2014;9(3):36–54. [Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Induced formation of corundum crystals in supercritical water fluid. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2015;9(7):1082–1094. <https://doi.org/10.1134/S1990793115070088>] [Original Russian Text: Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Induced formation of corundum crystals in supercritical water fluid. *Sverkhkritischeskie Flyuidy: Teoriya i Praktika.* 2014;9(3):36–54 (in Russ.).]
8. Galotta A., Sglavo V.M. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021;41(16):1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>
9. Ndayishimiye A., Sengul M.Y., Sada T., Dursun S., Bang S.H., Grady Z.A., et al. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways. *Open Ceram.* 2020;2:100019. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>
10. Huang Y., Huang K., Zhou S., Lin C., Wu X., Gao M., et al. Influence of incongruent dissolution-precipitation on 8YSZ ceramics during cold sintering process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022;42(5):2362–2369. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.072>
11. Ndayishimiye A., Fan Z., Mena-Garcia J., Anderson J.M., Randall C.A. Coalescence in cold sintering: A study on sodium molybdate. *Open Ceram.* 2022;11:100293. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100293>
12. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании. *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2021;16(1):17–51. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.002>
- [Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., et al. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid Medium under Cold Sintering. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021;15(8):1228–1250. <https://doi.org/10.1134/S1990793121080054>] [Original Russian Text: Ivakin Yu.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V. Effect of Mechanical Pressure on the Recrystallization of Zinc Oxide in a Water Fluid Medium under Cold Sintering. *Sverkhkritischeskie Flyuidy: Teoriya i Praktika.* 2021;16(1):17–51 (in Russ.). <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.002>]
13. Sengul M.Y., Guo J., Randall C.A., van Duin A.C.T. Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019;58(36):12420–12424. <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>
14. Kang S., Zhao X., Guo J., Liang J., Sun J., Yang Y, et al. Thermal-assisted cold sintering study of Al_2O_3 ceramics: Enabled with a soluble γ - Al_2O_3 intermediate phase. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023;43(2):478–485. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.039>
15. Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Pakhomov M.A., Smirnov A.V., Ivakin Y.D. Water-Assisted Cold Sintering of Alumina Ceramics in SPS Conditions. *Ceramics.* 2023;6(2):1113–1128. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020066>
16. Yamaguchi K., Hashimoto S. Effect of phase transformation in cold sintering of aluminum hydroxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024;44(5):2754–2761. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.054>
17. Klopogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *J. Mater. Sci.* 2002;37(6):1121–1129. <https://doi.org/10.1023/A:1014303119055>
18. Banerjee J.C., De S.K., Nandi D.N. Diaspor as a Refractory Raw Material. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 1966;25(1):80–84. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1966.10855557>
19. Parida K.M., Pradhan A.C., Das J., Sahu N. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* 2009;113(1):244–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>
20. He F., Li W., Pang T., Zhou L., Wang C., Liu H., et al. Hydrothermal synthesis of boehmite nanorods from alumina sols. *Ceram. Int.* 2022;48(13):18035–18047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.212>
21. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Avdeeva V.V., Danchevskaya M.N., Simonenko N.P., et al. Recrystallization of nanosized boehmite in an aqueous medium. *Powder Technol.* 2023;413:118030. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
22. Егорова С.Р., Мухамедьярова А.Н., Чжан Ю., Ламберов А.А. Влияние гидротермальной обработки γ - Al_2O_3 на свойства бемита. *Бутлеровские сообщения.* 2017;51(7):102–114. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-102> [Egorova S.R., Muhamedyarova A.N., Zhang Yu., Lamberov A.A. Effect of hydrothermal treatment of γ - Al_2O_3 on boehmite properties. *Butlerov Commun.* 2017;51(7):102–114 (in Russ.). <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-102>]

23. Torkar K. Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und-oxyde, 5. Mitt.: Darstellung von reinstem α -Aluminiumoxyd und Diaspor. *Monatshefte für Chemie*. 1960;91(5):757–763. <https://doi.org/10.1007/BF00929547>
24. Carim A.H., Rohrer G.S., Dando N.R., Tzeng S., Rohrer C.L., Perrotta A.J. Conversion of Diaspore to Corundum: A New α -Alumina Transformation Sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997;80(10):2677–2680. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03171.x>
25. Oh C.J., Yi Y.K., Kim S.J., Tran T., Kim M.J. Production of micro-crystalline boehmite from hydrothermal processing of Bayer plant alumina tri-hydrate. *Powder Technol.* 2013;235:556–562. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.041>
26. Santos P.D.S., Coelho A.C.V., Santos H.D.S., Kiyohara P.K. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Mater. Res.* 2009;12(4):437–445. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400012>
27. Liu Y., Zhu W., Guan K., Peng C., Wu J. Preparation of high permeable alumina ceramic membrane with good separation performance via UV curing technique. *RSC Adv.* 2018;8(24):13567–13577. <https://doi.org/10.1039/C7RA13195J>
28. Zhu J., Fan Y., Xu N. Modified dip-coating method for preparation of pinhole-free ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 2011;367(1–2):14–20. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.024>
29. Ha J.H., Abbas Bukhari S.Z., Lee J., Song I.H., Park C. Preparation processes and characterizations of alumina-coated alumina support layers and alumina-coated natural material-based support layers for microfiltration. *Ceram. Int.* 2016;42(12):13796–13804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.181>
30. Naseer D., Ha J.H., Lee J., Song I.H. Preparation of Al₂O₃ Multichannel Cylindrical-Tube-Type Microfiltration Membrane with Surface Modification. *Appl. Sci.* 2022;12(16):7993. <https://doi.org/10.3390/app12167993>
31. Song I.H., Bae B.S., Ha J.H., Lee J. Effect of hydraulic pressure on alumina coating on pore characteristics of flat-sheet ceramic membrane. *Ceram. Int.* 2017;43(13):10502–10507. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.098>
32. Feng J., Fan Y., Qi H., Xu N. Co-sintering synthesis of tubular bilayer α -alumina membrane. *J. Membr. Sci.* 2007;288(1–2):20–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.034>

Об авторах

Холодкова Анастасия Андреевна, к.х.н., старший научный сотрудник Управления координации научных исследований, ФГБОУ ВО «Государственный университет управления» (109542, Россия, Москва, Рязанский пр-т, д. 99). E-mail: anastasia.kholodkova@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, Researcher ID M-2169-2016, SPIN-код РИНЦ 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Корнюшин Максим Витальевич, младший научный сотрудник, Управление координации научных исследований, ФГБОУ ВО «Государственный университет управления» (109542, Россия, Москва, Рязанский пр-т, д. 99). E-mail: maksim.korn0312@yandex.ru. Scopus Author ID 57219230569, SPIN-код РИНЦ 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

Смирнов Андрей Владимирович, к.т.н., заведующий Лабораторией керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, SPIN-код РИНЦ 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

Арбанас Левко Андреевич, стажер-исследователь, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: levko.147@icloud.com. Scopus Author ID 58523360800, <https://orcid.org/0009-0005-9813-8829>

Хрусталев Арсений Николаевич, инженер, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lywn@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 6804-4093, <https://orcid.org/0000-0002-5386-7850>

Базарова Виктория Евгеньевна, инженер, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: bazarovave@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0000-8865-2828>

Шумянец Алексей Викторович, к.х.н., научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9); главный специалист подразделения, ФГБН «Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук» (125190, Россия, Москва, ул. Усиевича, д. 20). E-mail: alex-chim@mail.ru. Scopus Author ID 57193644084, <https://orcid.org/0000-0002-0166-4912>

Купреенко Степан Юрьевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9). E-mail: kupreenko@physics.msu.ru. Scopus Author ID 54784525900, SPIN-код РИНЦ 4587-9183, <https://orcid.org/0000-0003-3469-9406>

Ивакин Юрий Дмитриевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Лаборатория катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 9); старший научный сотрудник, Инжиниринговый центр мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ivakin@kge.msu.ru. Scopus Author ID 6603058433, SPIN-код РИНЦ 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>

About the authors

Anastasia A. Kholodkova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Scientific Research Coordination, State University of Management (99, Ryazansky pr., Moscow, 109545, Russia). E-mail: anastasia.kholodkova@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, Researcher ID M-2169-2016, RSCI SPIN-code 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Maksim V. Korniyushin, Junior Researcher, Department of Scientific Research Coordination, State University of Management (99, Ryazansky pr., Moscow, 109545, Russia). E-mail: maksim.korn0312@yandex.ru. Scopus Author ID 57219230569, RSCI SPIN-code 7995-3408, <https://orcid.org/0000-0001-6104-7716>

Andrey V. Smirnov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. ResearcherID J-2763-2017, Scopus Author ID 56970389000, RSCI SPIN-code 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

Levko A. Arbanas, Research Intern, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: levko.147@icloud.com. Scopus Author ID 58523360800, <https://orcid.org/0009-0005-9813-8829>

Arseniy N. Khrustalev, Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lywn@yandex.ru. RSCI SPIN-code 6804-4093, <https://orcid.org/0000-0002-5386-7850>

Viktoriya E. Bazarova, Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: bazarovave@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0000-8865-2828>

Aleksey V. Shumyantsev, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); Chief Specialist of the Department, Russian Institute for Scientific and Technical Information (20, Usievicha ul., Moscow, 125190, Russia). E-mail: alex-chim@mail.ru. Scopus Author ID 57193644084, <https://orcid.org/0000-0002-0166-4912>

Stepan Yu. Kupreenko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: kupreenko@physics.msu.ru. Scopus Author ID 54784525900, RSCI SPIN-code 4587-9183, <https://orcid.org/0000-0003-3469-9406>

Yurii D. Ivakin, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University (1-9, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); Senior Researcher, Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: ivakin@kge.msu.ru. Scopus Author ID 6603058433, RSCI SPIN-code 7337-4173, <https://orcid.org/0000-0002-8416-3071>