

УДК 546.05

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИГ. П. Панасюк<sup>1,\*</sup>, И. В. Козерожец<sup>1</sup>, М. Н. Данчевская<sup>2</sup>,  
Ю. Д. Ивакин<sup>2</sup>, Г. П. Муравьева<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН А. Д. Изотов<sup>1</sup>

Поступило 04.03.2019 г.

Предложен новый метод синтеза высокочистой мелкокристаллической алюмомагниевои шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  путём обработки смеси тонкодисперсных  $\text{MgO}$  и гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или оксигидроксида алюминия  $\text{AlOOH}$  водным флюидом в сверхкритических условиях ( $T = 380\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 22,8\text{--}23,0\text{ МПа}$ ). Показано, что процесс формирования структуры алюмомагниевои шпинели протекает по твердофазному механизму. Новый метод синтеза позволяет, варьируя условия синтеза, регулировать размер от 20 нм до 5 мкм и форму (сферическая, пластинчатая, бипирамидальная) частиц синтезированной алюмомагниевои шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, алюмомагниевои шпинель, твердофазный механизм.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874387-390>

Алюмомагниевои шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  широко используется для производства высококачественных огнеупорных изделий, в частности для футеровки плавильных печей в цветной металлургии, а также в производстве устойчивых керамических красок и различных видов керамики. Особую актуальность в настоящее время приобрело производство порошковой алюмомагниевои шпинели как исходного сырья для получения оптически прозрачной керамики, которая обладает уникальным сочетанием свойств: устойчивостью к воздействию агрессивных сред, высокой термостойкостью, высокими прочностью и ударной вязкостью, механической прочностью и огнеупорностью. Это позволяет использовать керамику из алюмомагниевои шпинели в аэрокосмической и лазерной технике, в качестве прозрачной брони и в оптическом приборостроении. Однако существующие в настоящее время методы синтеза сырья для производства такой прозрачной керамики — мелкокристаллической алюмомагниевои шпинели — являются высокоэнергетическими, требуют сложного дорогостоящего оборудования и не позволяют лимитировать примесный состав в конечном продукте [1].

Широко используемый высокотемпературный твердофазный способ получения алюмомагниевои шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  заключается в смешивании ме-

ханически активированных гидроксидов магния и алюминия  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , загрузке их в печь с последующим прогревом при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и охлаждением на воздухе [2]. Полученный дисперсный порошок шпинели недостаточно чистый для изготовления из него высококачественной прозрачной керамики.

В последнее время широкое распространение приобрёл метод синтеза порошковых функциональных материалов путём обработки прекурсоров сверхкритическим водным флюидом. Благодаря эффективности, технологической доступности и экологической безопасности этот метод используется не только для синтеза неорганических веществ, но и для получения различных органических соединений путём дегидратирования и декарбоксилирования спиртов или органических кислот под действием сверхкритической воды [3–5]. В работах [6–8] было показано, что и в докритических условиях, при температуре и давлении пара воды ниже критических значений ( $T = 374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 22,4\text{ МПа}$ ), т.е. в атмосфере пара воды, также достаточно интенсивно протекают процессы преобразования структуры и взаимодействия простых и сложных порошковых оксидов.

В настоящей работе предлагается новый метод синтеза мелкокристаллической алюмомагниевои шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  путём термообработки смеси тонкодисперсных  $\text{MgO}$  и гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или оксигидроксида алюминия  $\text{AlOOH}$  в среде водного флюида.

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*E-mail: [panasyuk@igis.ras.ru](mailto:panasyuk@igis.ras.ru)

Синтез в атмосфере пара воды является высокопроизводительным, экономически выгодным, позволяет в процессе синтеза регулировать размеры получаемых микрокристаллов и снижать содержание примесей [9].

Сущность этого метода заключается в обработке смеси тонкодисперсных  $MgO$  и  $Al(OH)_3$  или оксигидроксида алюминия  $AlOOH$  сверхкритическим водным флюидом при температуре в интервале  $380\text{--}400\text{ }^{\circ}C$  и давлении пара воды  $20\text{--}23\text{ МПа}$ . Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия исходных реагентов показали, что сначала при нагреве до  $230\text{ }^{\circ}C$  и давлении пара воды  $2,2\text{ МПа}$  образуются бёмит, гидроксид магния и промежуточный продукт — двойной гидроксид магния и алюминия. Этот слоистый продукт имеет широкое межслоевое пространство, заполненное молекулами воды и гидроксильными группами, связанными с ионами алюминия и магния. Согласно данным базы порошковых дифрактограмм неорганических веществ JCPDS структура промежуточного двойного гидроксида может быть отнесена к фазе состава  $[Mg_xAl_y(OH)_n](NOH)_m$ , изменяющегося по мере протекания процесса синтеза. На рис. 1 приведена электронно-микроскопическая фотография образующегося при  $270\text{ }^{\circ}C$  продукта, состоящего в основном из пластинок слоистого двойного гидроксида  $[Mg_2Al(OH)_7](H_2O)_2$ . В зависимости от условий синтеза (температуры и давления пара воды) соотношение элементов структурных форм двойного гидроксида изменяется. С повышением температуры гидратные формы  $MgAl$ -гидроксида теряют координационно связанную воду с поверхности и из межслоевого пространства, в результате чего расстояние

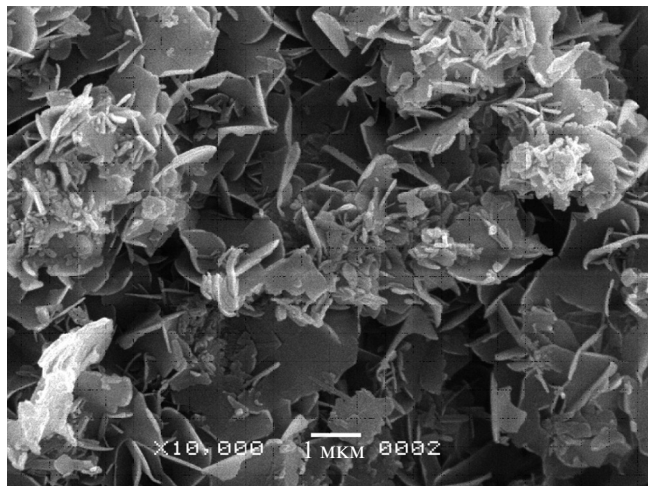


Рис. 1. СЭМ-изображение продукта обработки смеси  $AlOOH$  и  $MgO$  при  $T = 270\text{ }^{\circ}C$  и давлении пара воды  $5,5\text{ МПа}$  в течение  $20\text{ ч}$ .

между слоями уменьшается и возникают оксигидроксидные и оксидные формы структуры. При обработке смеси реагентов ( $MgO$  и  $Al(OH)_3$  или  $AlOOH$ ) сверхкритическим водным флюидом при  $T > 370\text{ }^{\circ}C$  происходит полная перестройка промежуточных соединений с образованием алюмината магния со структурой шпинели. При этом из их структуры удаляются примесные ионы, захваченные молекулами выделяющейся воды, и повышается чистота синтезированной мелкокристаллической шпинели. Электронно-микроскопическая фотография (рис. 2) показывает, что в этих условиях образуются хорошо сформированные ограниченные кристаллы субмикронного размера со средним размером  $0,4\text{ мкм}$ . Результаты анализа содержания минеральных примесей в полученном порошке шпинели приведены в табл. 1.

Синтезированная мелкокристаллическая алюмомагнетическая шпинель была опробована как сырьё для получения оптически прозрачной керамики.

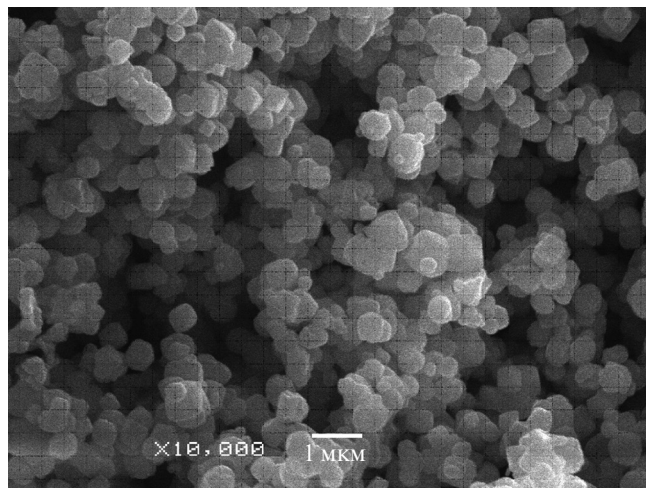
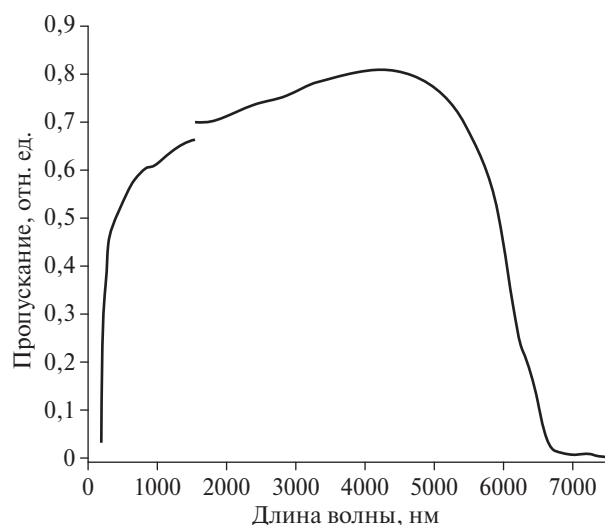


Рис. 2. Алюмомагнетическая шпинель  $MgAl_2O_4$ , синтезированная из смеси  $AlOOH$  и  $MgO$  при  $T = 380\text{ }^{\circ}C$  и давлении пара воды  $22,8\text{ МПа}$ ,  $8\text{ ч}$  обработки.

Таблица 1. Результаты анализа примесей в алюмомагнетической шпинели, синтезированной в атмосфере водного флюида при  $T = 400\text{ }^{\circ}C$  и  $P_{H_2O} = 23\text{ МПа}$  (метод измерения: атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой)

№ п/п	Массовая доля, %	Содержание примесей, %
1	Калий (K)	$3 \cdot 10^{-4}$
2	Натрий (Na)	$2 \cdot 10^{-3}$
3	Железо (Fe)	$1 \cdot 10^{-4}$
4	Кальций (Ca)	$1 \cdot 10^{-4}$
5	Хром (Cr)	$7 \cdot 10^{-5}$
6	Титан (Ti)	$5 \cdot 10^{-5}$
7	Медь (Cu)	$3 \cdot 10^{-5}$



**Рис. 3.** Спектр пропускания пластины керамики, изготовленной из порошка синтезированной шпинели. Толщина пластины 1,5 мм.

Керамика изготавливалась методом изостатического прессования при температуре 1700 °С и давлении аргона 2000 атм. На рис. 3 приведён спектр оптического пропускания полученной керамики. В инфракрасной области спектра светопропускание достигает 82%.

Таким образом, в работе предложен новый метод синтеза мелкокристаллической алюмомагниево-шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Метод позволяет получать частицы алюмомагниево-шпинели размером от 20 нм до 5 мкм различной формы (сферической, пластинчатой, бипирамидальной). Полученная оптически прозрачная керамика из синтезированной шпинели обладает высоким светопропусканием, механической прочностью и термостойкостью, что позволяет использовать её для остекления аэрокосмической и подводной техники, прозрачной брони и в качестве защитного средства для оптических приборов.

**Источники финансирования.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и в рамках государственного задания МГУ АААА–А16–116092810057–8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganesh J.A. Review on Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel: Synthesis, Processing and Applica-

- tions // *Int. Materials Revs.* 2013. V. 115. № 16. P. 63–112.
2. Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б., Гусев А.А. Шпинелеобразование при термической обработке механически активированных смесей брусита и гидрагиллита // *ЖНХ.* 2005. Т. 50. № 10. С. 1612–1616.
3. Cansell F., Aymonier C. Design of Functional Nanostructured Materials Using Supercritical Fluids // *J. Supercritical Fluids.* 2009. V. 47. № 3. P. 508–516.
4. Levy C., Watanabe M., Aizawa Y., Inomata H. Synthesis of Nanophased Metal Oxides in Supercritical Water // *J. Appl. Ceram. Technol.* 2006. V. 3. № 5. P. 337–344.
5. Заленугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2006. Т. 1. № 1. С. 27–51.
6. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. The Solid-Phase Synthesis in Water Fluid // *Isha Newsletter.* 2008. V. 3. № 1. P. 12–21.
7. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Luchkov I.V. Synthesis and Doping of Fine-Crystalline Corundum in Sub- and Supercritical Conditions // *J. Phys. Conf. Ser.* 2008. V. 121. № 082001. P. 1–5.
8. Danchevskaya M.N., Martynova L.F., Torbin S.N., Muravieva G.P. Role of Intermediate Solid Phase in the Process of Magnesium and Lanthanum Aluminates Formation in the Sub- and Supercritical Water // *High Pressure Res.* 2001. V. 20. P. 109–119.
9. Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N., Pershikov E.A., Semenov S.A., Danchevskaya M.N., Voroshilov I.L., Kozerozhets I.V. Preparation of Fine-Grained Corundum Powders with Given Properties: Crystal Size and Habit Control // *Theor. Foundations Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 5. P. 903–910.
10. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. Technological Capability of Synthesis of Inorganic Oxides in Water Fluid in Neighborhood of Critical Point // *J. Supercritical Fluids.* 2008. V. 46. P. 358–364.
11. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Torbin S.N. Synthetic Magnesium Spinel — Raw Material for Optical Ceramics. 14th European Meeting on Supercritical Fluids. Marseille (France). 18 May — 21 May. 2014.

## NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF FINE CRYSTALLINE MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL

G. P. Panasyuk<sup>1</sup>, I. V. Kozerozhets<sup>1</sup>, M. N. Danchevskaya<sup>2</sup>,  
Yu. D. Ivakin<sup>2</sup>, G. P. Muravieva<sup>2</sup>, Corresponding Member of the RAS A. D. Izotov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

Received March 4, 2019

A new method for the synthesis of high-purity fine-crystalline aluminum-magnesium spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  was been proposed. The procedure includes treatment of mixture finely dispersed  $\text{MgO}$  and hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or aluminum oxyhydroxide  $\text{AlOOH}$  by water fluid under supercritical conditions ( $T = 380\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 22,8\text{--}23,0\text{ MPa}$ ). It was been shown that the process of formation of the structure of aluminum-magnesium spinel proceeds through a solid-phase mechanism. By varying the conditions of synthesis, the new method of synthesis allows to adjust the size (from 20 nm to 5  $\mu\text{m}$ ) and shape (spherical, lamellar, bipyramidal) of particles of synthesized aluminum-magnesium spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

**Keywords:** aluminum-magnesium spinel, synthesis in supercritical fluid, solid-phase mechanism.