

УДК [666.762.11:666.762.64]:666.76:66.040.22:544.3.032.2
<https://www.doi.org/10.47813/dnit-III.2024.11.2004>

EDN [HKYBKJ](#)

Анализ реакционной способности оксидных прекурсоров на синтез магнезиальной шпинели

Н.В. Филатова*, Н.Ф. Косенко, А.С. Артюшин, А.С. Власенков

Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

*E-mail: zyanata@mail.ru

Аннотация. Сопоставлена реакционная способность различных прекурсоров в реакции образования магнезиальной шпинели: периклаза, корунда и продукта горения ксерогеля из нитрата алюминия с лимонной кислотой. Установлено, что продукт горения без отжига является рентгеноаморфным, что предполагает его высокую химическую активность. При его использовании рентгенофазовый анализ показал более низкое содержание исходных реагентов по сравнению со смесью периклаза и корунда. Проанализировано влияние предварительной механической обработки реагентов на выход шпинели. Установлена повышенная результативность совместной механоактивации периклаза и корунда, а также замена периклаза на продукт горения ксерогеля.

Ключевые слова: шпинель, $MgAl_2O_4$, твердофазный синтез, кинетика, механоактивация

Analysis of reactivity of oxide precursors on synthesis of magnesia spinel

N.V. Filatova*, N.F. Kosenko, A.S. Artyushin, A.S. Vlasenkov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky pr.,
Ivanovo, 153000, Russia

*E-mail: zyanata@mail.ru

Abstract. The reactivity of various precursors in the reaction of magnesia spinel formation: periclase, corundum and the combustion product of xerogel from aluminum nitrate with citric acid was compared. It has been established that the product of combustion without annealing is X-ray amorphous, which suggested its high chemical activity. When used, X-ray phase analysis showed a lower content of initial reagents compared to a mixture of periclase and corundum. The effect of mechanical pretreatment of reagents on spinel yield was analyzed. An increased efficiency of joint mechanoactivation of periclase and corundum, as well as the replacement of periclase with a product of xerogel combustion, was established.

Keywords: spinel, $MgAl_2O_4$, solid-state synthesis, kinetics, mechanical activation

1. Введение

В последние десятилетия шпинели получили широкое распространение в различных сферах материального производства, включая керамическую, огнеупорную продукцию, катализ, пигменты, разнообразные композиты и многое другое. Наиболее известной является магнезиальная, или магнезийалюминатная, шпинель $MgAl_2O_4$, для получения которой требуются доступные материалы на основе оксидов магния и алюминия. Эта шпинель характеризуется высокой температурой плавления ($2135\text{ }^\circ\text{C}$), хорошей термостойкостью, механической прочностью, низким коэффициентом термического расширения, отличной устойчивостью к действию кислот и щелочей [1]. Для получения магнезиальной шпинели используют различные способы: керамический синтез [2], соосаждение [1,3], золь-гель метод [4,5], разложение двойных гидроксидов [6], горение [7,8] и др. В промышленности шпинель получают твердофазным спеканием или плавлением смесей корунд + плавленный периклаз, технический глинозем + спеченный периклаз [2].

Известно, что корунд ($\alpha\text{-}Al_2O_3$) и периклаз (MgO) являются термодинамически и кинетически устойчивыми, а следовательно, имеют низкую реакционную способность. В целях интенсификации взаимодействия оксидов корунд и периклаз заменяют более активными формами, а также применяют механохимическую, микроволновую [9] или механическую [2,10,11] обработку.

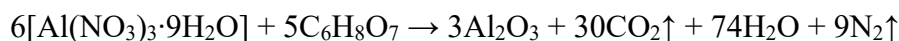
2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью настоящего исследования являлась сравнительная оценка реакционной способности оксидных прекурсоров путем изучения кинетики твердофазного синтеза $MgAl_2O_4$. Впервые в качестве одного из источников Al_2O_3 взят алюмооксидный порошок, полученный методом горения ксерогеля.

3. Методы и материалы исследования

Использовали спеченный периклаз с содержанием не менее 70 % фракции размером 5-15 мкм и порошок плавленного корунда (не менее 80 % частиц с размерами 20-25 мкм).

Для получения алюмооксидного порошка методом горения взяли кристаллогидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в качестве окислителя и лимонную кислоту $C_6H_8O_7$ как топливо в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции:



Концентрированные растворы нитрата и кислоты смешивали до образования прозрачного геля, из которого сушкой при 70-90 °С получали ксерогель. Последний поджигали нагревом на электрической плитке при температуре 200-300 °С. Продукт горения растирали в ступке; часть его отжигали при 500 °С.

Механическую обработку проводили в планетарной мельнице (ПМ) типа АГО-2.

Исходные вещества брали в стехиометрическом соотношении. Из реакционных смесей прессовали таблетки (200 МПа) с использованием 5 % раствора полиакриловой кислоты. Затем образцы обжигали при 1300 °С в течение 30-240 мин. Выход MgAl_2O_4 определяли количественным рентгенофазовым анализом ($d = 0,143$ и $0,105$ нм) с помощью дифрактометра ДРОН-6.

4. Полученные результаты

Рентгенофазовый анализ ксерогеля (рисунок 1) указывает на его высокую рентгеноаморфность, а значит, и высокую химическую активность.

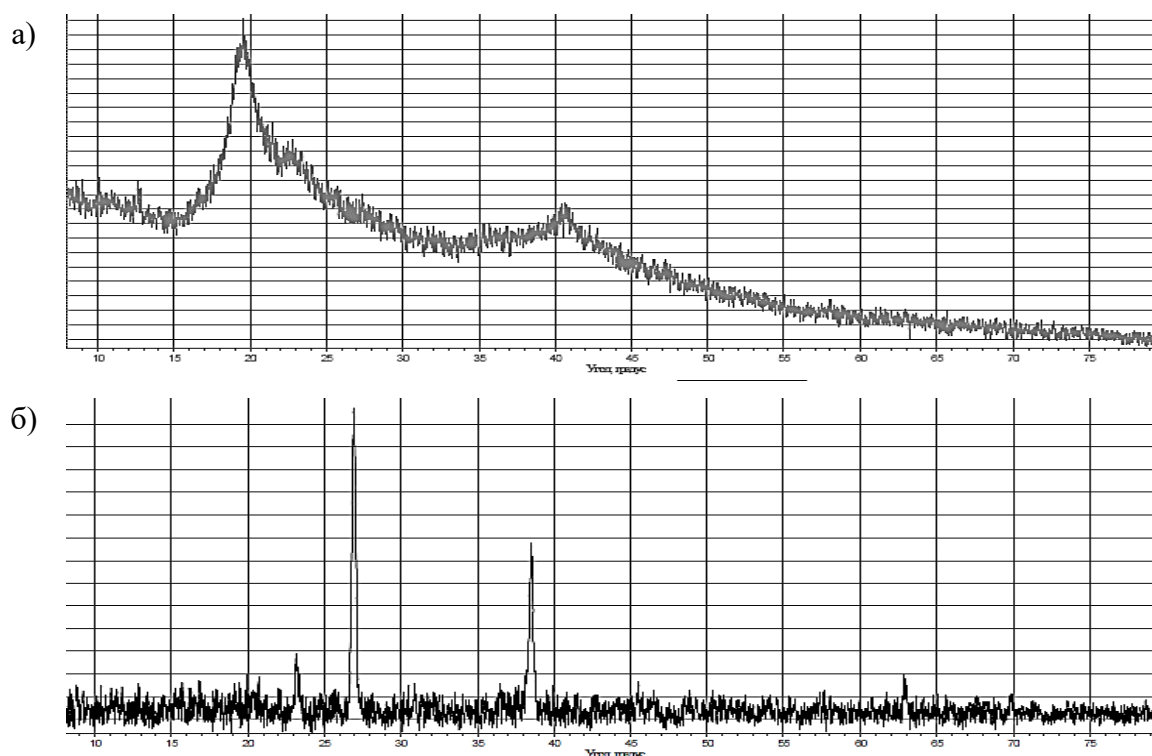


Рисунок 1. Дифрактограммы продукта горения ксерогеля из нитрата алюминия с лимонной кислотой без отжига при соотношении компонентов 1:1 (а) и 1:1,25 (б).

При замене корунда на продукт горения ксерогеля из нитрата алюминия с лимонной кислотой без отжига относительное содержание исходных оксидов, особенно Al_2O_3 , уменьшалось (рисунок 2), что свидетельствует о более полном протекании реакции.

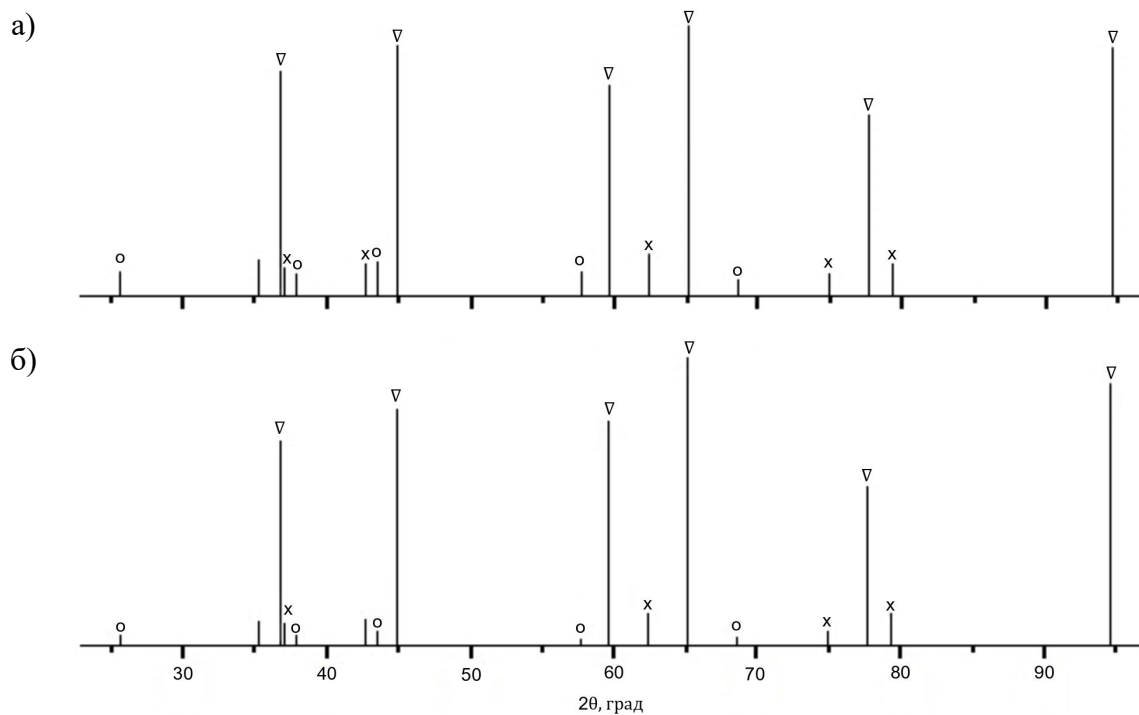


Рисунок 2. Штрих-диаграммы для механически обработанной и обожженной смеси периклаза и корунда (а); для обожженной смеси периклаза и продукта горения нитрата алюминия с лимонной кислотой (1:1) без отжига (б). о – $\alpha-Al_2O_3$; х – MgO ; ∇ – $MgAl_2O_4$.

Был рассчитан выход $MgAl_2O_4$ в процессе обжига при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3).

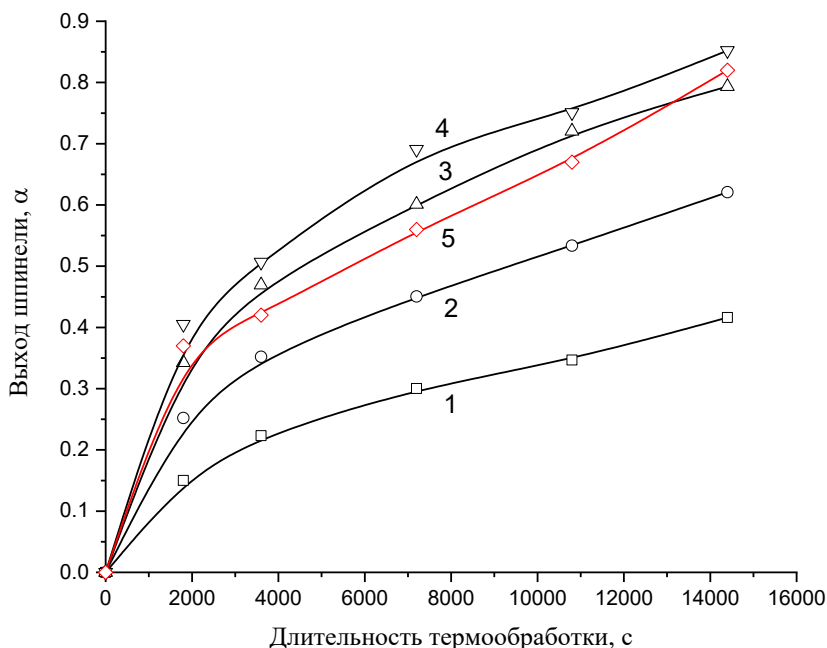


Рисунок 3. Выход шпинели из смеси, приготовленной простым смешением периклаза и корунда (1); из смеси периклаза и корунда, обработанного в ПМ (2); из смеси периклаза, обработанного в ПМ, и корунда (3); из смеси периклаза и корунда, обработанной в ПМ (4); из смеси периклаза и продукта горения ксерогеля (5).

Простое смешение компонентов обеспечивает невысокий выход продукта (до ~40 %, рисунок 3, кривая 1). Если один из реагентов предварительно обработан механически (рисунок 3, кривые 2-3), то продуктивность синтеза существенно повышается (до 60-80 %) за счет активирования твердых фаз путем повышения дефектности их структуры. Большое влияние обработки периклаза по сравнению с корундом ранее [2] объяснено особенностями кристаллической решетки периклаза типа галита, имеющей множество плоскостей скольжения, в которой легче образуются дислокации. Совместное механоактивирование (рисунок 3, кривая 4) дает наилучший результат, поскольку приводит к значительному росту поверхности соприкосновения веществ.

Представляет интерес кривая 5 на рисунке 3, относящаяся к использованию в качестве источника Al_2O_3 продукта горения ксерогеля из нитрата алюминия и лимонной кислоты. Даже в отсутствие механоактивации компонентов смеси удается достичь высокого выхода шпинели (до 80 %). По-видимому, образование оксида алюминия в условиях выделения огромного объема газообразных продуктов (10 моль CO_2 , 24,6 моль H_2O , 3 моль N_2 на 1 моль Al_2O_3) способствует разрыву химических связей и, как

результат, приводит к отсутствию хорошо сформированной кристаллической решетки корунда. Всё это повышает реакционную способность данного реагента.

5. Выводы

Выполнено сравнение результативности твердофазного синтеза магнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$ из оксидов магния и алюминия с применением механоактивации исходных реагентов и использованием в качестве источника Al_2O_3 продукта горения ксерогеля из нитрата алюминия и лимонной кислоты. Показано, что в присутствии продукта горения выход шпинели существенно повышается, приближаясь к продуктивности синтеза после предварительной механической обработки реакционной смеси.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Kafili G. The effects of different precipitant agents on the formation of alumina-magnesia composite powders as the magnesium aluminate spinel precursor / G. Kafili, A. Alhaji // *Advanced Powder Technology*. – 2019. – Vol. 30. – P. 1108-1115. doi.org/10.1016/j.appt.2019.03.007
2. Косенко Н.Ф. Синтез магнезиальноалюминатной шпинели из оксидов с различной предысторией / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2011. – № 9. – С. 3-11.
3. Nam S. Morphology controlled Co-precipitation method for nano structured transparent $MgAl_2O_4$ / S. Nam, M. Lee, B.-N. Kim, Y. Lee, S. Kang // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – Is. 17. – P. 15352–15355. doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.075
4. Sanjabi S. Synthesis and characterization of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel via modified sol–gel method / S. Sanjabi, A. Obeydavi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. 535-540. doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.107

5. Wen, Y. Effect of heat treatment conditions on the growth of $MgAl_2O_4$ nanoparticles obtained by sol-gel method / Y. Wen, X. Liu, X. Chen, Q. Jia, R. Yu, T. Ma // *Ceramics Intern.* – 2017. – Vol. 43. – P. 15246-15253. [dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.061](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.061)
6. Valente, J. S. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides / J.S. Valente, G. Rodriguez-Gattorno, M. Valle-Orta, E. Torres-Garsia // *Materials Chemistry and Physics.* – 2012. – Vol. 133. – P. 621-629. [doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.026](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.026)
7. Rahmat, N. Single step solid-state fusion for $MgAl_2O_4$ spinel synthesis and its influence on the structural and textural properties / N. Rahmat, Z. Yaakob, M. Pudukudy, N.A. Rahman, S.S. Jahaya // *Powder Technology.* – 2018. – Vol. 329. – P. 409-419. doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.007
8. Vahid, B. R. Hybrid-coprecipitation vs. combustion synthesis of Mg-Al spinel based nanocatalyst for efficient biodiesel production / B.R. Vahid, M. Haghghi, J. Toghiani, S. Alaei // *Energy Conversion and Management.* – 2018. – Vol. 160. – P. 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.030>
9. Ganesh, I. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powder / I. Ganesh, R. Johnson, G. Rao, Y. Mahajan, S. Madavendra, B. Reddy // *Ceram. Int.* – 2005. – Vol. 31. – Is. 1. – P. 67–74. doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.03.036
10. Abdi, M. S. Synthesis of nano-sized spinel ($MgAl_2O_4$) from short mechanochemically activated chloride precursors and its sintering behavior / M.S. Abdi, T. Ebadzadeh, A. Ghaffari, M. Feli // *Advanced Powder Technology.* – 2015. – Vol. 26. – P. 175-179. [dx.doi.org/10.1016/j.appt.2014.09.011](https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.09.011)
11. Tavangarian, F. Mechanical activation assisted synthesis of nanostructure $MgAl_2O_4$ from gibbsite and lansfordite / F. Tavangarian, G. Li. // *Powder Technol.* – 2014. – Vol. 267 – P. 333–338. doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.003