

## Low-temperature synthesis of Magnesium aluminate spinel nanopowders using Mg and Al with glycine complex precursor

M.M. Doroshenko

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3, Krzhynanovsky St., Kyiv, 03142, Ukraine*

*Tel.: +380955119822*

*E-mail: Maksym.m.doroshenko@gmail.com*

*Article info: received 28.11.2017, revised 24.12.2017, accepted 29.12.2017*

*Doroshenko M.M. (2017) Low-temperature synthesis of Magnesium aluminate spinel nanopowders using Mg and Al with glycine complex precursor, 4(37), doi: 10.26909/csl.4.2017.1*

Creation of optically transparent materials that are characterized by high durability, hardness and impact viscosity is one of the most urgent tasks of modern material science. Magnesium aluminate spinel is one such compound that corresponds these requirements. A new technology of low-temperature synthesis of spinel nanocrystalline powders using a precursor based on glycine was proposed.

By means of glycine-nitrate method was obtained of precursor xerogel (pH = 5.5) for the synthesis of magnesium aluminate spinel powder. Pyrolysis of xerogel Mg: Al: glycine at  $t^\circ = 240$  °C followed by heat treatment (600 °C, 650 °C, 700 °C) of the obtained MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C composite particles (with and without pre-milling) was carried out. As a result of synthesis, nanopowders MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were obtained.

The method of XRD in samples of synthesized powders established the presence of one cubic phase (Fd-3m) of aluminate spinel without impurities. A static adsorption-structural method based on the interpretation of isotherms of adsorption determined the specific surface of samples of powders. It has been shown that the most developed surface ( $S_{\text{BET}} = 170$  m<sup>2</sup>/g) and the smallest particle size (7 nm) have spinel powders obtained at 700 °C without pre-milling of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C precursor. From the results of studies of nanopowders by the method of transmission electron microscopy (TEM) it follows that the samples are strongly agglomerated, each part connected with adjacent contact isthmus. In general, the particles form a porous structure with an average pore diameter of 400-500 nm. The average size of nanoparticles is 5 - 10 nm. The polycrystalline phase at 700 °C was noted.

Key words: optically transparent ceramics, nanocrystalline powders, magnesium aluminate spinel, glycine nitrate method.

## Низькотемпературний синтез нанопорошків алюмомагнезійальної шпінелі з використанням прекурсору на основі комплексу магнію і алюмінію з гліцином

M.M. Дорошенко

*Інститут проблем матеріалознавства Національної академії наук України ім. І.М. Францевича*

Створення оптично прозорих матеріалів які характеризуються високою міцністю, твердістю і ударною в'язкістю є однією з актуальних задач сучасного матеріалознавства. Алюмоманезійальна шпінель є однією із таких сполук, що відповідають таким вимогам. В роботі запропоновано нову технологію низькотемпературного синтезу нанокристалічних порошків шпінелі з використанням прекурсору на основі гліцину.

Гліцин-нітратним методом отримано ксерогель прекурсору для синтезу порошків алюмомагнезійальної шпінелі. Проведено піроліз ксерогелю Mg:Al:гліцин при  $t^\circ = 240$  °C із наступною термообробкою (600 °C, 650 °C, 700 °C) отриманих композитних частинок MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C і отримано нанопорошки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Методом РФА в зразках синтезованих порошків встановлено присутність однієї кубічної фази (Fd-3m) алюмомагнезійальної шпінелі MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> без домішок. Статичним адсорбційно-структурним методом визначено, що найбільш розвинену поверхню ( $S_{\text{BET}} = 170$  м<sup>2</sup>/г) і найменший розмір частинок (7 нм) мають порошки шпінелі, отримані при температурі 700 °C. Із результатів досліджень нанопорошків методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) випливає, що зразки сильно агломеровані. Середній діаметр пор 400 - 500 нм, а розмір наночастинок складає 5 - 10 нм. Відмічено появу полікристалічної фази при температурі 700 °C.

## Вступ

Прозора кераміка на основі алюмомагнезійальної шпінелі, нарівні з оксидом і оксинітридом алюмінію, є перспективним оптичним матеріалом, який може знайти своє застосування при виготовленні оптично прозорих вікон (в діапазоні від середнього ІЧ до видимого світла). Іншим функціональним призначенням  $MgAl_2O_4$  є її використання у військовій техніці, а саме як прозорий бронезахисний матеріал і при виготовленні ковпаків для бойових ракет. Можливість такого застосування для цих матеріалів обумовлена тим, що вони мають ряд виняткових властивостей, таких як оптична прозорість, висока міцність, твердість і ударна в'язкість.

Важливим етапом при синтезі керамічних матеріалів на основі шпінелі є отримання нанодисперсних порошків. За поширеною методикою твердофазового синтезу порошки  $MgAl_2O_4$  отримують безпосередньо спіканням оксидів магнію і алюмінію при температурі 1100–1600 °С. Для зниження температури синтезу, а також для отримання чистих однорідних та високоякісних порошків часто застосовують хімічні методи. Наприклад золь-гель метод або його різновиди. Так в роботі [1] при температурі 800 °С таким методом отримані нанопорошки шпінелі розміром 15–30 нм. Для синтезу гелю в якості «палива» запропоновані лимонна, щавлева кислоти і сечовина. Зниження температури синтезу досягається, в першу чергу, за рахунок виділення додаткового тепла, при виникненні екзотермічної реакції між вихідними компонентами. У нашій статті запропонован різновид золь-гель технології, так званий гліцин-нітратний метод, де в якості ліганду і пептизатору запропоновано використання

аміноуксусної кислоти (гліцину). Попередні результати представлені в роботі [2].

## Синтез і піроліз ксерогелю Mg:Al:гліцин

Прекурсор для отримання порошків алюмомагнезійальної шпінелі синтезували з використанням золь-гель методу. Вихідними реагентами виступали магній азотнокислий  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , алюміній азотнокислий  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  і гліцин (мольне співвідношення відповідно 1:2:5). рН середовища регулювалося за допомогою 25%-го розчину аміаку. Встановлено, що при рН = 5,5 відбувається процес гелеутворення. Отриманий гель сушили при температурі 80 °С протягом 12 год.

Піроліз ксерогелю Mg:Al: гліцин проведено при  $t^\circ = 240$  °С із наступною термообробкою у печі СНОЛ отриманих композитних частинок  $MgO-Al_2O_3-C$  (з попереднім розмелюванням і без нього) в повітряній атмосфері при температурах 600 °С, 650 °С, 700 °С та витримці 3 год. В результаті синтезу отримано нанопорошки  $MgAl_2O_4$ .

## Термічний аналіз ксерогелю Mg:Al:гліцин

Проведено термічний аналіз зразків отриманого ксерогелю. Показано, що піроліз комплексу відбувається при температурі 240 °С (рис. 1). В інтервалі температур 425 – 550 °С відзначається екзоефект, пов'язаний з декарбонізацією прекурсору  $MgO-Al_2O_3-C$  і утворенням алюмомагнезійальної шпінелі. В подальшому локалізованих теплових ефектів в інтервалі 550 – 800 °С не спостерігається. Втрата маси зразку в інтервалі 25 – 800 °С складає ~ 90%.

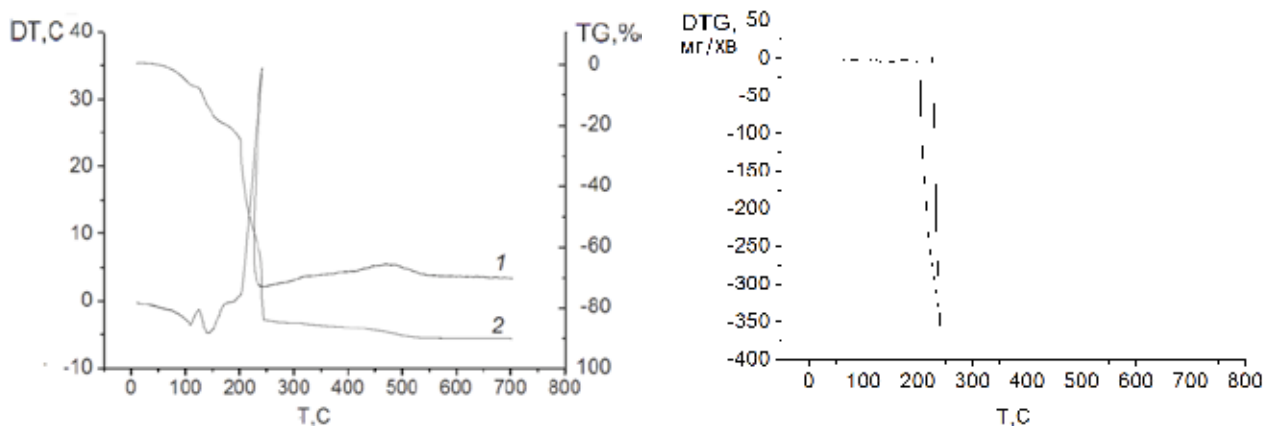


Рис.1. Термічний аналіз ксерогелю на основі комплексу Mg і Al з гліцином. (а) 1- ДТА, 2 –ТГ, (б) ДТГ

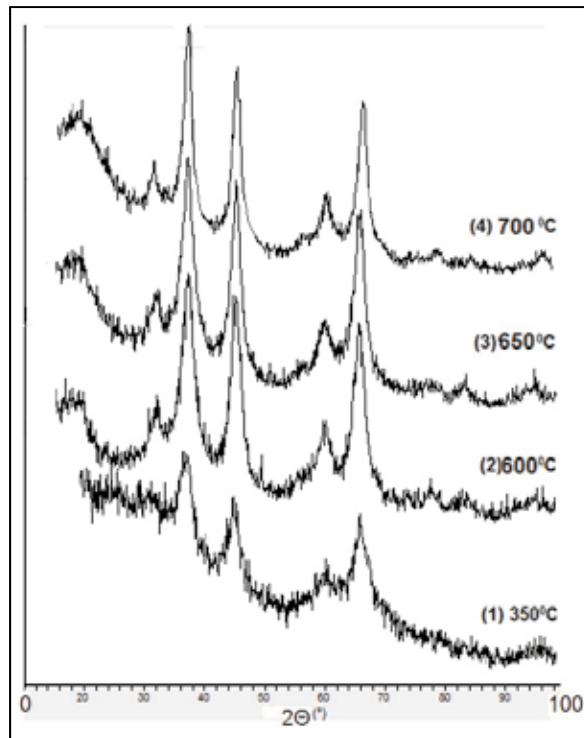


Рис.2. Рентгенограма зразків порошоків прекурсора  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  після піролізу ( $350^\circ\text{C}$ ) ксерогеля комплексу  $\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ : гліцин (1) і його подальшої термообробці в повітряній атмосфері при температурах  $600^\circ\text{C}$  (2),  $650^\circ\text{C}$  (3),  $700^\circ\text{C}$  (4) і витримці 3 ч

### Рентгенофазовий аналіз порошоків прекурсора $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ та алюмомагnezіальної шпінелі

Методом РФА в зразках синтезованих порошоків встановлено присутність однієї кубічної фази (Fd-3m) алюмомагnezіальної шпінелі  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  без домішок (рис. 2). При зміні температури від  $350^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  спостерігається звуження форми дифракційних піків, які належать  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , що може свідчити про зростання кристалічної фази в зразках.

Статичним адсорбційно-структурним методом на основі інтерпретації ізотерм адсорбції визначено питому поверхню зразків порошоків. Показано, що найбільш розвинену поверхню ( $S_{\text{ВЕТ}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і найменший розмір частинок (7 нм) мають порошки шпінелі, отримані при температурі  $700^\circ\text{C}$  без попереднього розмелювання прекурсора  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

### ПЕМ-дослідження морфології та елементного складу нанокристалічних порошоків алюмомагnezіальної шпінелі

Із результатів досліджень нанопорошків методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) випливає, що зразки сильно агломеровані, кожна частка з'єднана з сусідніми контактними перешийками. В цілому, частки формують пористу структуру з середнім діаметром пор  $400 - 500 \text{ нм}$ . Зміна температури синтезу від  $600$  до  $700^\circ\text{C}$  (рис. 3

а, б, в) не призводить до помітних змін в морфології нанопорошків або до змін значень розміру їх пор. Середній розмір наночастинок складає  $5 - 10 \text{ нм}$ .

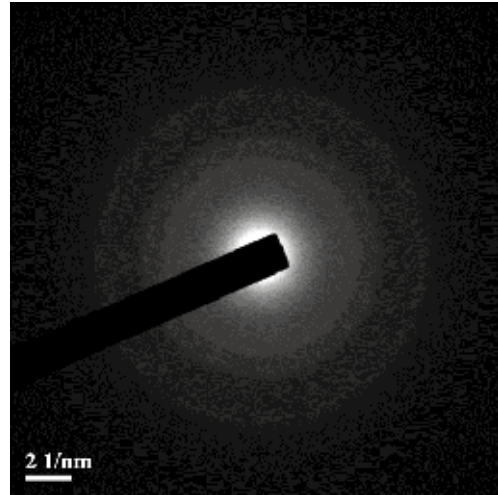
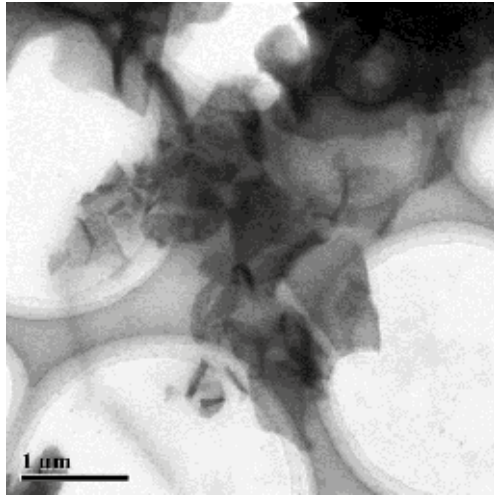
При аналізі електроннограм (SAED - дифракція електронів обраної області), з ростом температури від  $600$  до  $700^\circ\text{C}$  в зразках відзначається перехід від аморфного до полікристалічного стану шпінелі, про що свідчить поява і зростання чіткості кілець та яскравих точок на дифракційних картинах.

Проведено елементний аналіз в 4-х обраних областях зразка, отриманого при температурі  $650^\circ\text{C}$  (рис. 4). Встановлено присутність атомів Mg, Al, O в співвідношенні, відповідному сполучі  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  з незначною домішкою  $\text{SiO}_2$  ( $0,47-1,07\%$ ) в двох областях (таблиця 1).

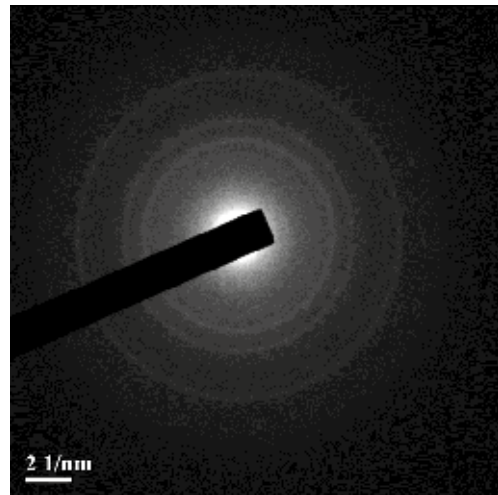
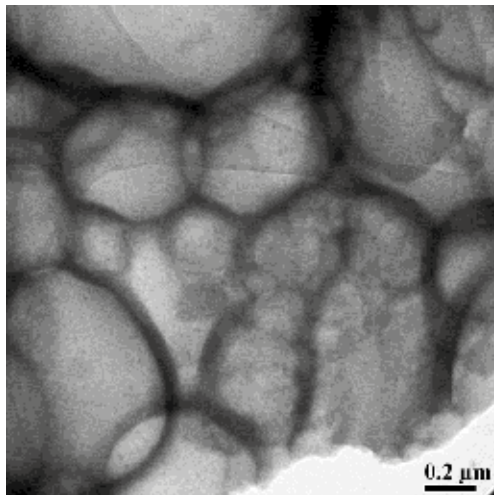
Таблиця 1.

Елементний склад зразка шпінелі, отриманого при температурі  $650^\circ\text{C}$  (атом.%)

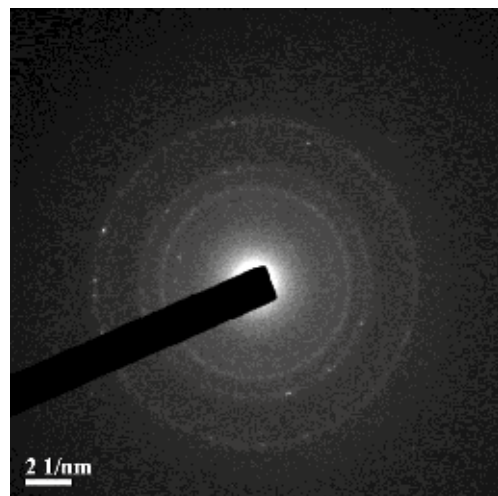
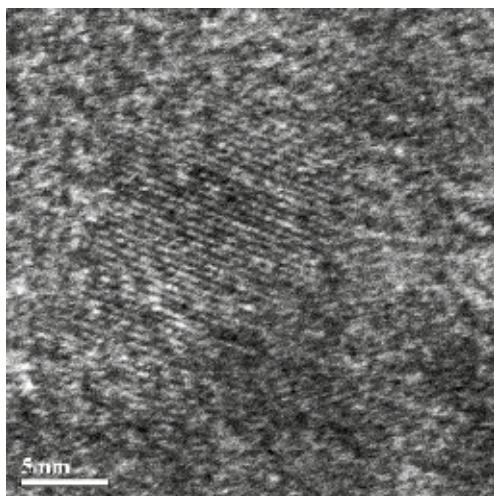
№ спектра	Елемент (атом.%)			
	O	Mg	Al	Si
1	67.50	9.33	22.10	1.07
2	62.81	11.25	25.48	0.47
3	66.92	9.41	23.67	-
4	61.02	11.20	27.78	-



*a*



*б*



*в*

Рис. 3. ПЕМ-зображення і дифракційні картини зразків нанопорошків  $MgAl_2O_4$  після первинної термообробки при температурах: а) 600; б) 650; в) 700 °С

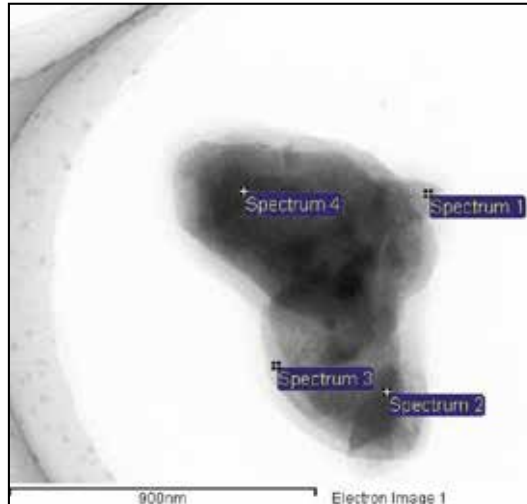


Рис.4. Електронна фотографія зразка шпінелі, отриманого при температурі 650 °С. Відмічені місця опроміненої поверхні зразка для отримання 4-х спектрів елементі

## Висновки

За допомогою методу ПЕМ відмічено появу полікристалічної фази при температурі 700 °С. Встановлено, що використання аміноуксусної кислоти в якості «палива» дозволяє знизити температуру синтезу алюмомагnezіальної шпінелі до 600 °С (аморфна фаза) – 700 °С (полікристалічна фаза) за рахунок виділення додаткового тепла, при виникненні екзотермічної реакції між вихідними компонентами.

Отримані результати роботи можуть бути використанні в технології створення прозорої оптичної кераміки на основі алюмомагnezіальної шпінелі. Очевидно, що з метою підвищення ступеня технологічності отриманих порошків наступною стадією можуть бути додатковий розмел та термообробка. Зокрема, це дозволить зруйнувати утворені при синтезі пори розміром 400 - 500 нм,

що, в свою чергу, призведе до підвищення однорідності і якості порошків шпінелі.

## References

1. *Nassar M.Y.* A novel synthetic route for magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties / M.Y.Nassar, I.S. Ahmed, I. Samir // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 131. – № 15. – P. 329-334.
2. *Дорошенко М.М.* Низькотемпературний синтез нанопорошків алюмомагnezіальної шпінелі з використанням прекурсорів на основі органічних лігандів / М.М. Дорошенко // Сб. тез: Матеріали V Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології». – Україна. – Київ. – 2016 г. – С. 157.