

# Mechanochemické premeny v zmesi hydroxidov horčíka a hliníka

Nadežda Številová<sup>1</sup> & Mária Luxová<sup>1</sup>

## *Mechanochemical changes in mixture of magnesium and aluminium hydroxides*

*Complex oxides with the spinel structure often called "spinel" belong to the group of strategic materials which are used in the wide area of modern technologies. They exhibit excellent magnetic, refractory, semiconducting, catalytic and sorption properties. Spinel based on magnesium aluminate (MA spinels) are used for the preparation of refractory ceramic materials and bricks. Due to its good properties MA spinel is predestinated for special applications in electronics.*

*Several methods and precursors for the synthesis of MA spinel have been studied experimentally. The conventional process of MA spinel preparation based on the high temperature solid state reaction of precursors is connected with the difficulty to obtain the high spinel phase purity required for its special applications. From the viewpoint of final material properties and of intensification of solid state reactions, the non-standard mechanochemical techniques are suitable.*

*In the paper, results of the mechanochemical modification of the mixture of crystalline hydroxide precursors caused by the high-energy milling and subsequent heating in the temperature range 300-1500 °C are presented.*

*Mixtures of brucite and gibbsite in the molar ratio 1:2 were submitted to grinding in a planetary mill using the corundum chamber for various milling times (0.5-12 hours). The specific surface area of the milled samples was determined by the BET method. Changes in the structure of mechanothesized products and the evolution of the spinel phase during the subsequent calcination of both mechanothesized samples and reference homogenised mixtures were monitored by the X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. The degree of conversion of hydroxide mixture to the MA spinel was determined by chelatometry.*

*During the early stage of grinding (up to 1 hour), a considerable refinement of hydroxide mixture occurs. With the increasing grinding time, amorphisation of structure as well as a gradual mechanochemical dehydration and formation of aggregates take place. A structural metastability of high reactive products of dehydration and a large area of particle contacts lead to the solid state mechanochemical reaction with the formation of nucleation centres of amorphous magnesium aluminate. By the combination of mechanochemical synthesis with the subsequent thermal treatment, crystalline magnesium aluminate with the spinel structure is prepared at temperatures which are by 300 K lower than those at which the spinel is synthesized by conventional ceramic method.*

**Key words:** amorphisation, mechanochemical synthesis, mechanochemical dehydration, spinel.

## Úvod

Komplexné oxidy so spinelovou štruktúrou, často nazývané „spinely“, sa radia ku skupine strategických materiálov, ktoré sa používajú v širokej oblasti moderných technológií. Vyznačujú sa výbornými magnetickými, žiaruvzdornými, polovodičovými, katalytickými a sorpčnými vlastnosťami. Zo spinelov sa najväčší dôraz kladie v materiálovom inžinierstve na ferity a hlinítany. Spinely na báze hlinitanu horečnatého (MA spinely) nachádzajú priame uplatnenie v priemysle žiaruvzdorných keramických materiálov a stavív. Moderné aplikácie MA spinelov sa uplatňujú pri výrobe katalyzátorov, článkov a vlhkosťných senzorov (Yamazoe et al., 1986). Pre ich vynikajúce optické vlastnosti sú MA spinely úspešným substrátom pre tenké polovodičové filmy (Gusmano et al., 1993).

Nevýhody konvenčného vysokoteplotného postupu prípravy MA spinelu pre jeho špeciálne aplikácie sú spojené s obtiažnym získaním vysokej fázovej čistoty spinelu. Z hľadiska intenzifikácie tuhých reakcií a dosiahnutia cieľových vlastností materiálov nadobúdajú neštandardné mechanochemické postupy čoraz väčší význam (Tkáčová et al., 1993). Ich aplikácia pre tuhých reakcií syntézu v porovnaní s chemickými metódami v kva-palnej fáze je z environmentálneho hľadiska výhodnejšia.

Cieľom tejto práce je študovať mechanochemickú modifikáciu štruktúry zmesi prekursorov hydroxidového typu v zariadení intenzívneho mletia a vývoj spinelovej štruktúry pri následnom ohreve mechanosyntetizovaných vzoriek.

## Materiál a metódy

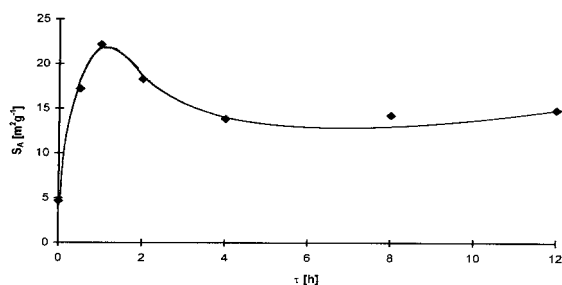
Zmes štartujúcich práškov gibbsitu (Lachema) a brucitu (Fluka) vysokej čistoty a jemnosti v molárnom pomere 2:1 sme homogenizovali v planetárnom mlyne Pulverisette 4 (Fritsch, Nemecko) v achátových komorách. Zhomogenizované vzorky sme potom podrobili mletiu vo volfrámkarbidovej komore pri relatívnom zrýchlení 12,9 g a pomere hmotností mlecej náplne a zmesi hydroxidov 20 :1 v časoch mletia 0,5 až 12 hodín. Produkty mechanosyntézy i neaktivovanej (homogenizovanej) zmesi sme podrobili výpalu v rozmedzí teplôt 500 - 1300°C v muflovej peci po dobu 3 hodín.

<sup>1</sup> Doc. RNDr. Nadežda Številová, PhD. & RNDr. Mária Luxová, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: [stevula@saske.sk](mailto:stevula@saske.sk)  
(Recenzované v roku 2000)

Zmeny štruktúry a vývoj novej fázy počas mletia a v kombinácii s výpalom zmesi prekursorov sme sledovali röntgenograficky na difraktometri DRON 2,0 (Techsnabexport, Rusko) s goniometrom GUR 5. Infračervené spektrá boli merané na zariadení Specord 75 (Carl Zeiss, Nemecko) metódou prípravy tabletiiek skúmaných látok v zmesi s KBr. Stupeň konverzie zmesi hydroxidov na MA spinel sa určil chelatometricky stanovením obsahu voľného MgO vo vypálených vzorkách.

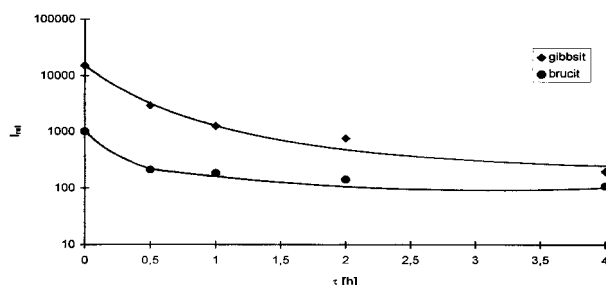
### Výsledky a ich diskusia

Počas počiatočného štádia planetárneho mletia zmesi hydroxidov (do 1 hodiny) prebieha výrazné zjemňovanie, ako to je zrejme z obrázku 1. S predlžujúcim sa časom mletia dochádza k poklesu a ustáleniu hodnôt špecifického povrchu pravdepodobne v dôsledku mechanochemickej dehydratácie hydroxidov a tvorbe zhlukov jemných častíc. Súbežne s tvorbou nových povrchov prebieha porušovanie štruktúry východiskových zložiek. Z obrázku 2 vyplýva, že integrálna intenzita difrakčných línií, prislúchajúcich východiskovým fázam brucitu a gibbsitu, s časom mletia prudko klesá. Zároveň dochádza aj k rozširovaniu píkov prislúchajúcich týmto kryštalickým fázam, čo svedčí o amorfizácii štruktúry. Po 8 hodinách mletia sa na RTG záznamoch pozorovalo už len amorfné haló s náznakom píkov MA spinelu, čo dokazuje, že systém sa nachádza v štruktúrne neusporiadanom stave, vyznačujúcim sa vysokou metastabilitou (Številová et al., 1999).



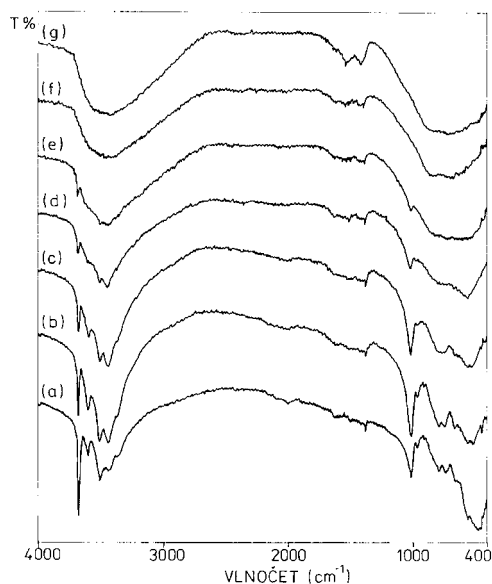
Obr.1. Špecifický povrch zmesi gibbsitu a brucitu v závislosti od času mletia.

Fig 1. Specific surface area of the mixture of gibbsite and brucite vs. milling time.



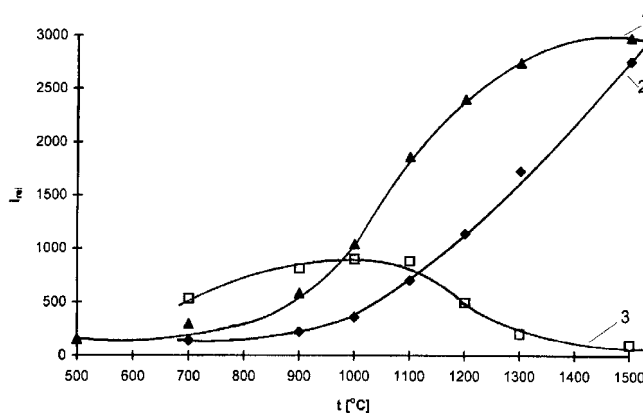
Obr.2. Integrálna intenzita difrakčnej línie gibbsitu a brucitu v závislosti od času mletia.

Fig.2. The X-ray diffraction line intensity of gibbsite and brucite vs. milling time.



Obr.3. IČ spektrá neaktivovanej zmesi gibbsitu a brucitu (a) a zmesi mletej 0,5 (b), 1 (c), 2 (d), 4 (e), 8 (f), 12 h (g).

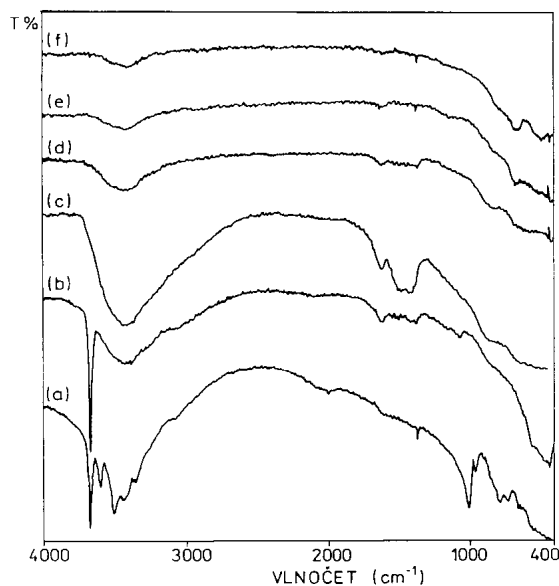
Fig.3. IR spectra of non-activated mixture of gibbsite and brucite (a) and of the mixture milled for 0,5 (b), 1 (c), 2 (d), 4 (e), 8 (f) a 12 h (g).



Obr.4. Integrálna intenzita difrakčnej línie MA spinelu mechanosyntetizovanej (1) a neaktivovanej (2) zmesi hydroxidov a integrálna intenzita difrakčnej línie periklasu (3) u neaktivovanej zmesi hydroxidov v závislosti od teploty kalcinácie.

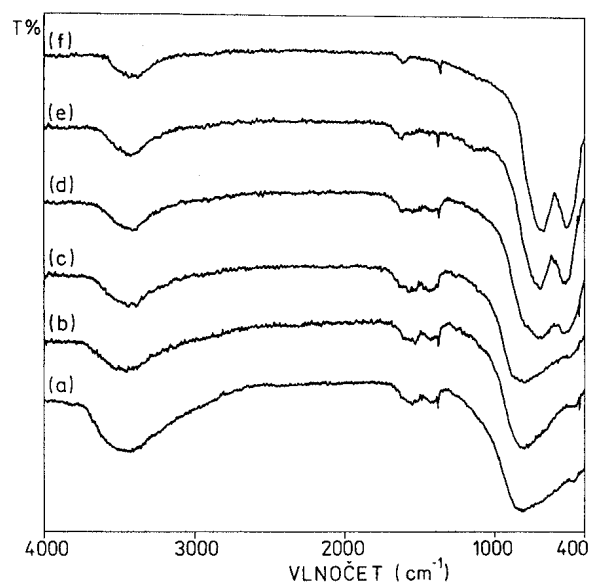
Fig.4. X-ray intensity of MA spinel diffraction lines of mechanosynthesized (1) and non-activated (2) mixture of hydroxides and X-ray intensity of periclase diffraction line (3) for non-activated mixture at different calcination temperature.

Obrázok 3 ilustruje zmeny na IČ spektrách, ku ktorým dochádza počas intenzívneho mletia zmesi hydroxidov. Intenzita výrazného absorpčného pásu s maximom pri  $3680\text{ cm}^{-1}$  (valenčná vibrácia -OH skupiny) a ostrého pásu (deformačná vibrácia -OH skupiny) pri  $1015\text{ cm}^{-1}$  klesá s predlžujúcim sa časom mletia. Po 8, resp. 4 h mletia tieto píky vymiznú. Táto skutočnosť dokazuje, že počas mletia dochádza k mechanochemickej dehydratácii, ktorej stupeň konverzie rastie s časom mletia a dehydratácia je úplná po 8 hodinách mletia. Uvoľnenie molekúl vody z porušenej štruktúry hydroxidov a ich následná adsorpcia na povrchu častíc produktov dehydratácie je pozorovateľná na pásoch strednej intenzity pri  $3510, 3430$  a  $3370\text{ cm}^{-1}$ . Po 2 h mletia tieto pásy splyvajú a vytvára sa široký asymetrický pás s maximom pri  $3400\text{ cm}^{-1}$  (valenčná vibrácia -OH skupiny pochádzajúcej z vody) (Lepkova et al., 1991), ktorého plocha a intenzita s predlžujúcim sa časom mletia rastie. Za pozorované rozšírenie môže byť zodpovedná vzájomná interakcia adsorbovaných molekúl vody na povrchu častíc. V širokom páse slabej intenzity v oblasti vlnočtu  $1600-1420\text{ cm}^{-1}$  (deformačná vibrácia -OH skupiny adsorbovanej vody) (Horák et al., 1976) je možné pozorovať po 12 hodinách mletia rozštiepenie na 2 pásy s maximom pri  $1530$  a  $1420\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti vlnočtov  $900-400\text{ cm}^{-1}$  je možné pozorovať viaceré maximá, ktoré splynú po 4 h mletia do širokého pásu s maximom pri  $560\text{ cm}^{-1}$ . S predlžujúcim sa časom mletia sa toto maximum posúva na  $700\text{ cm}^{-1}$ . Tieto výsledky spolu s RTG potvrdzujú, že zmes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je jednoduchou fyzikálnou zmesou častíc zložiek len v počiatočnom štádiu mletia, po ktorom nasleduje amorfizácia štruktúry, mechanochemická dehydratácia hydroxidov a reakcia vysokoreaktívnych produktov dehydratácie za vytvorenia zárodokov amorfného hlinitanu horečnatého.



Obr.5. IČ spektrá neaktívovanej zmesi gibbsitu a brucitu kalcinovanej pri 200 (a), 300 (b), 500 (c), 700 (d), 900 (e), 1100 °C (f).

Fig.5. IR spectra of non-activated mixture of gibbsite and brucite calcined at 200 (a), 300 (b), 500 (c), 700 (d), 900 (e), 1100 °C (f).



Obr. 6. IČ spektrá mechano-syntetizovanej vzorky zmesi gibbsitu a brucitu kalcinovanej pri 200 (a), 300 (b), 500 (c), 700 (d), 900 (e), 1100 °C (f).

Fig. 6 IR spectra of mechano-synthesized mixture of gibbsite brucite calcined at 200 (a), 300 (b), 500 (c), 700 (d), 900 (e), 1000 °C (f).

Vplyv teploty kalcinácie na konverziu zmesi hydroxidov na MA spinel sme študovali u neaktívovanej a mechano-syntetizovanej vzorky zmesi (mletá 8 h) (pozri obrázky 4-6). Ako je zrejme zo závislosti integrálnej intenzity píky MA spinelu s narastajúcou teplotou (krivka 1 a 2 na obrázku 4), intenzívna kryštalizácia spinelovej fázy u mechano-syntetizovanej vzorky začína pri  $700^\circ\text{C}$ , zatiaľ čo u neaktívovanej zmesi až pri  $1100^\circ\text{C}$ . Zatiaľ čo aktívovaná zmes hydroxidov pri teplotách kalcinácie do  $600^\circ\text{C}$  zostávala röntgenamorfná, na RTG záznamoch neaktívovanej zmesi boli pozorované fázy aj produktov dehydratácie - böhmit a periklas (Številová et al., 1999). V prípade aktívovanej zmesi vzrastá pri teplotách  $> 700^\circ\text{C}$  intenzita difrakčných línií sprevádzaná ich zužovaním, čo indikuje vzrast množstva spinelovej fázy. Zatiaľ čo u neaktívovanej vzorky bol stupeň konverzie na MA spinel až do teploty  $900^\circ\text{C}$  nulový, u aktívovanej zmesi sme s rastúcou teplotou pozorovali výrazné zmeny. Stupeň konverzie vzrástol z hodnoty 0,34 pre východiskovú aktívovanú vzorku pri jej ohreve na teplotu  $1000^\circ\text{C}$  až na 0,95, kým homogenizovaná zmes vykazovala stupeň premeny na spinelovú fázu len 0,17.

Krivka 3 na obrázku 4 ilustruje priebeh zmien intenzity RTG línie periklasu s rastúcou teplotou v neaktívovanej zmesi. Vzrast integrálnej intenzity periklasu do teplôt  $1100^\circ\text{C}$  je spojený s jeho kryštalizáciou

a pokles s priebehom tuhofázovej reakcie Mg a Al zložiek. Kalcinát z neaktivovanej zmesi pri 1300°C ešte stále obsahuje nezreagované produkty dehydratácie, zatiaľ čo difraktogram kalcinátu mechanosyntetizovanej vzorky dokazuje vysokú homogenitu spinelovej štruktúry. Pri teplote 1500 °C bol obsah MA spinelu v mechanosyntetizovanej vzorke stanovený 99 %, čo je o 10% viac ako u neaktivovanej zmesi.

Výsledky RTG analýzy kalcinovaných vzoriek potvrdzujú aj IČ merania (obrázky 5 a 6). Z porovnania spektier je evidentné, že kalcinácia pri teplotách nižších ako 500°C u neaktivovanej vzorky (obrázok 5) je sprevádzaná dehydratáciou. Na rozdiel od mechanosyntetizovanej vzorky sú pozorovateľné pásy, charakteristické pre -OH skupinu a/alebo pre adsorbovanú vodu (3450, 1150 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ ), intenzita ktorých klesá s rastúcou teplotou. Pri úplnej dehydratácii, resp. uvoľnení adsorbovanej vody tieto pásy vymiznú. V oblasti vlnočtu 1200-400  $\text{cm}^{-1}$  sa vytvára u neaktivovanej zmesi rameno píku vysokej intenzity, zatiaľ čo u mechanosyntetizovanej vzorky (obrázok 6) plocha širokého asymetrického pásu s maximom pri 800  $\text{cm}^{-1}$  rastie s rastúcou teplotou a pri 700°C sa vytvárajú dve maximá pri 560 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Pri vyšších teplotách sa stávajú píky ostrejšie, sú vyššej intenzity a pri 1100°C je poloha týchto maxim posunutá - 540 a 680  $\text{cm}^{-1}$ . Tieto pásy sú charakteristické pre vibrácie Mg-O a Al-O skupín zo spinelovej štruktúry, ktorá je jedinou kryštalickou fázou na RTG zázname kalcinovanej mechanosyntetizovanej zmesi. Naopak u neaktivovanej vzorky kalcinovanej pri 1100°C sa na IČ spektre pozoruje len náznak pásov typických pre spinelovú štruktúru.

### Záver

Získané výsledky vedú k nasledovným záverom:

1. Zmes brucitu a gibbsitu je jednoduchou fyzikálnou zmesou častíc zložiek len v počiatočnom štádiu mletia. Pri intenzívnom mletí zmesi hydroxidov  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dochádza k ich amorfizácii a mechanochemickej dehydratácii, pričom súčasne vznikajú vysokoreaktívne produkty, reakciou ktorých po 8 h mletia vzniká amorfný hlinitan horečnatý.
2. Porovnávacie štúdium vývoja spinelovej štruktúry pri následnom ohreve neaktivovanej a mechano-syntetizovanej vzorky zmesi (mletá 8 h) potvrdilo priaznivý vplyv reaktívnych produktov mechanochemickej dehydratácie a zárodokov amorfného spinelu na vývoj kryštalickej spinelovej fázy. Kryštalizácia amorfnej mechanosyntetizovanej metastabilnej fázy na MA spinel prebieha pri teplote, ktorá je o 300°C nižšia ako v prípade neaktivovanej zmesi hydroxidov.

*Táto práca vznikla pri riešení grantu VEGA č. 2/7040/20.*

### Literatúra

- GUSMANO, G., MONTESPERELLI, G. & TRAVERSA, E. 1993. Microstructure and electrical properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thin films for humidity sensing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, no. 3, p.743-750.
- HORÁK, M. & PAPOUŠEK, D. 1976. *Infračervená spektra a štruktúra molekúl*. Praha: Academia.
- LEPKOVA, D., BATARJAV, A., SAMUNEVA, B., IVANOVA, Y. & GEORGIEVA, L. 1991. Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel sol-gel technology. *Journal of Materials Science*, 1991, vol. 26, p. 4861-4864.
- ŠTEVULOVÁ, N., LUXOVÁ, M., BOLDIŽÁROVÁ, E. & PLEŠINGEROVÁ, B. 1999. Štúdium dehydratácie prekurzorov v procese mechanochemickej syntézy hlinitanu horečnatého. In: *Zb. III. Seminár „Príprava keramických materiálov“*, 9.-11. jún 1999. Košice: HF TU, s. 51-56.
- TKÁČOVÁ, K. & ŠTEVULOVÁ, N. 1992. Mechanická aktivácia tuhofázových procesov mletím a jej význam pre vyspelé technológie výroby keramických materiálov. *Ceramics-Silikáty*, 1992, vol. 36, no. 2, p. 109-117.
- YAMOZOE, Y. & SHIMIZU, Y. 1986. Humidity sensors: Principles and applications. *Sens. Actuators*, 1986, vol.10, p. 379-398.