

УДК 546/46+05

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Y_2O_3 И Eu_2O_3 НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

© 2023 г. Ф. Г. Хомидов¹, *, З. Р. Кадырова¹, Х. Л. Усманов¹, Ш. М. Ниязова¹

¹Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
ул. Мирзо Улугбек, 77А, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: faha0101@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Синтезирована алюмомагнезиальная шпинель с использованием золь–гель-метода. Изучено влияние оксидов европия и иттрия на синтез и кинетику формирования алюмомагнезиальной шпинели при термической обработке в интервале температур 500–1000°C. Методами рентгенофазового и химического анализов установлено, что формирование алюмомагнезиальной шпинели происходит при температуре 1000°C и выдержке 240 мин ксерогеля, полученного на основе смеси соединений $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$ при соотношении 2 : 1 соответственно. Полученный продукт содержит примесь несвязанного MgO . Добавка минерализующего оксида Eu_2O_3 в количестве 1.5 мас. % от общей массы исходной смеси при выдержке 240 мин снижает температуру максимального формирования шпинели до 900°C. В случае Y_2O_3 для максимального формирования шпинели при этой же температуре требуется добавка в количестве 3 мас. %.

Ключевые слова: фазообразование, гомогенизация, обжиг, минерализующие добавки, ускорение реакций

DOI: 10.31857/S0002337X23060167, **EDN:** EWFQQC

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алюмомагнезиальная шпинель $MgAl_2O_4$ имеет большое значение для технологий специальных высокоогнеупорных, диэлектрических, абразивных материалов и является ценным сырьем в производстве оптически прозрачных поликристаллических материалов. Кроме того, материалы на основе шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов, занимают значительное место в оптической промышленности для производства люминесцентных ламп и светодиодов [1–5].

В промышленности более 70–80% шпинели $MgAl_2O_4$ производится методом твердофазной реакции. Для синтеза шпинели по классической технологии требуются гомогенные, высоко реакционноспособные и неагломерированные порошки исходных компонентов с температурой обжига более 1600°C, которая необходима для завершения шпинелизации посредством твердофазных реакций [6, 7].

За последние годы было разработано и использовано множество способов синтеза нанопорошка алюмомагнезиальной шпинели, включая гидротер-

мальные методы [8], метод Печини [9], лиофилизацию (Freeze-Drying) [10], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [11], метод *in situ* [12], синтез сжиганием [13], литье из геля [14], осаждение из геля [15], а также золь–гель-метод [16–19]. При этом следует отметить, что год за годом снижение температуры синтеза шпинели $MgAl_2O_4$ становится очень важной актуальной проблемой материаловедения. В качестве минерализующих добавок при синтезе шпинели в основном используются B_2O_3 , B_4C , BeO и др. [20–23].

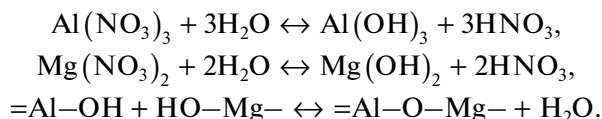
Цель настоящей работы – синтез алюмомагнезиальной шпинели золь–гель-методом с использованием минерализующих добавок – оксидов европия (Eu_2O_3) и иттрия (Y_2O_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использованы следующие химические реактивы: гексагидрат нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации “х. ч.” и нонагидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ “ч. д. а.”, в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – моногидрат

лимонной кислоты, гидролизующим агентом служила дистиллированная вода.

На первой стадии синтеза начальный раствор алюмината магния получали растворением нитрата магния, нитрата алюминия и лимонной кислоты в дистиллированной воде по отдельности. Реакции, происходящие между гидроксидами алюминия и магния, могут быть представлены следующим образом:



Молярное соотношение лимонной кислоты и ионов металлов в растворе составляло 3 : 1. Готовый раствор непрерывно перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60–70°C до получения желтоватого гелеобразного золя. Затем стабилизированный нитрат-цитратный золь быстро нагревали до 100°C при постоянном перемешивании до образования прозрачного геля, который выдерживали в сушильном шкафу в температурном интервале 120–130°C в течение 8 ч. Затем для изучения кинетики образования шпинели высушенный ксерогель обжигали в интервале 500–1200°C в течение 240 мин. В полученные образцы ксерогелей добавляли 0.5–1.5% оксида европия и 1–3% оксида иттрия.

Для идентификации фазового состава используемых компонентов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ, который выполняли на дифрактометре LABX XRD-6100 SHIMADZU (CuK_α -излучение, Ni- β -фильтр, длина волны 1.5418 Å, режим тока 30 мА, напряжение трубки 30 кВт, постоянная скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0.02°, угол сканирования изменялся от 4° до 80°). В расчетах и при идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-2 (2007) [24]. Количество образовавшегося продукта определяли с использованием программы Crystall impact match (версия 3) в ICDD PDF-2 и программы FullProf (версия 3). Параметры элементарной ячейки определяли с помощью программы Bruker TOPAS 4.2 по методу Ритвельда.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Irtacer 100 (Shimadzu, Япония) в области частот 400–4000 см^{-1} .

Размер и форму кристаллов синтезированной шпинели определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Phillips CM 12 и TESLA-242E. Испытуемые пробы предварительно подвергались напылению в вакуумной установке ВУП-4К с использованием графитового стержня. Элементный состав полученных мате-

риалов определяли на рентгеновском микроанализаторе INCA Energy-350 (Oxford Instruments), а морфологию — на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6460 LV (JEOL).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показали (рис. 1), что формирование алюмомагнезиальной шпинели с использованием нитратов магния и алюминия в присутствии несвязанного оксида магния ($d = 0.210, 0.148$ нм) происходит при температуре 1000°C с выдержкой в течение 240 мин.

На рис. 2 показано влияние минерализующих оксидов европия и иттрия на степень формирования алюмомагнезиальной шпинели в зависимости от температуры обжига при постоянной выдержке 240 мин. Видно, что при температуре 700°C в образцах без добавки образуется 39.0 мас. % шпинели, с добавкой 3.0 мас. % оксида иттрия — до 68 мас. %, а с добавлением 1.0 и 1.5% оксида европия — до 74–76 мас. %. Максимальное образование шпинели в образцах с 3.0 мас. % Y_2O_3 и 1.0–1.5 мас. % Eu_2O_3 происходит при 900°C (рис. 3).

Константы скорости реакции фазообразования алюмомагнезиальной шпинели при температуре 1000°C с различными временами выдержки (табл. 1) рассчитали с использованием уравнения Гинстлинга–Броунштейна:

$$1 - \frac{3}{2}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{3}{2}} = K_{\text{ГБ}}\tau,$$

где α — степень превращения; $K_{\text{ГБ}}$ — эффективная константа скорости, с^{-1} ; τ — время, с.

В смесях солей металлов и оксидов редкоземельных элементов наблюдается высокая эффективность образования фазы шпинели за счет проявления эффекта Хедвалла [25–27], имеющего важное значение в реакциях с участием Al_2O_3 , для которого характерен сложный полиморфизм. В состоянии полиморфного превращения решетка Al_2O_3 становится временно нестабильной, что способствует повышению скорости реакции. Так, гидроксид алюминия испытывает при нагревании целый ряд фазовых превращений: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ ($\sim 180^\circ\text{C}$) $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (300–500°C) $\rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (850°C) $\rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1050°C) $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200°C).

Полученные результаты показали, что при температуре 1000°C и выдержке 20 мин реакция образования шпинели протекает с большой скоростью, при дальнейшей выдержке с увеличением количества образовавшейся шпинели константа скорости естественно снижается. То есть константа скорости

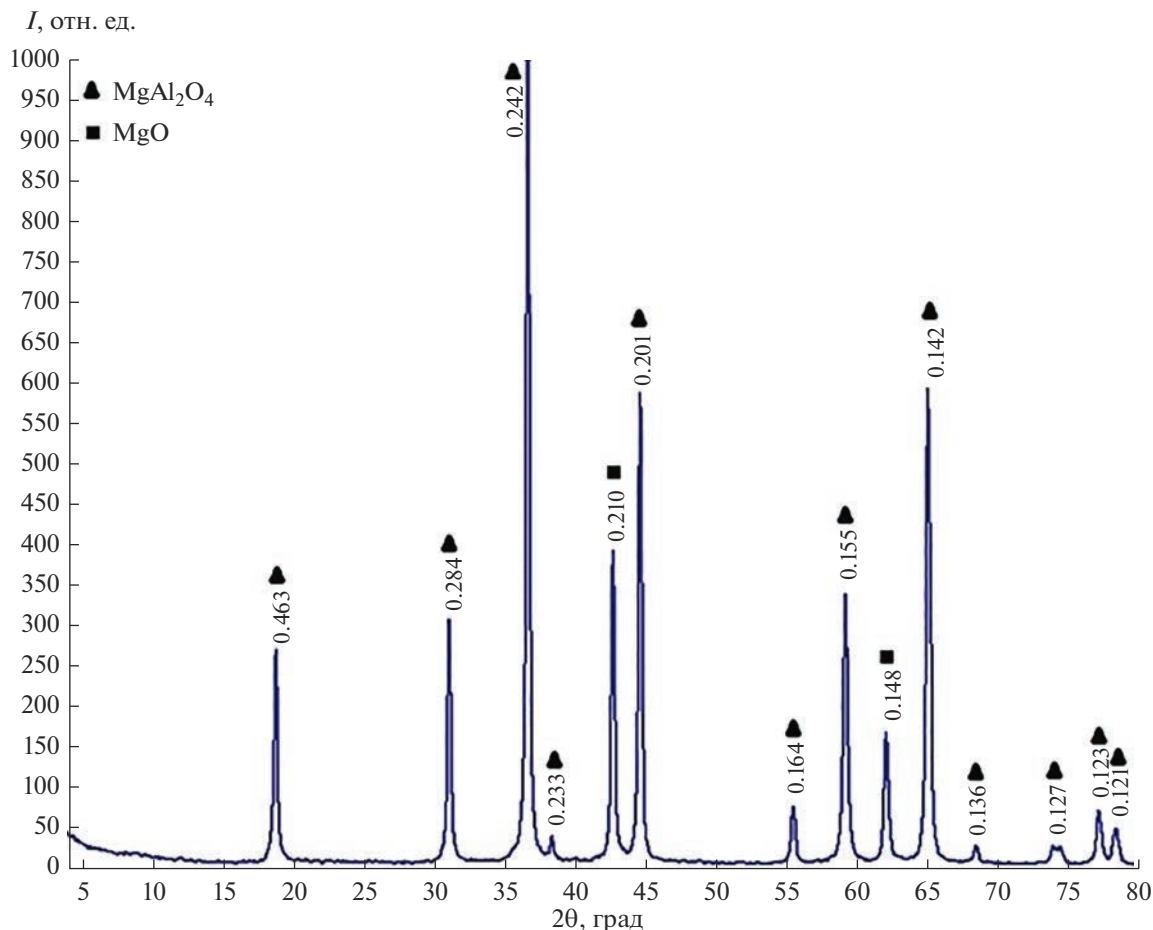


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца MgAl_2O_4 , обожженного при температуре 1000°C с выдержкой 240 мин (у пиков указаны d в нм).

реакции образования шпинели обратно пропорциональна количеству образовавшейся шпинели.

В смеси $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5$ мас. % Eu_2O_3 реакция шпинелеобразования при 1000°C заканчивается уже за 60 мин. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что все дифракционные максимумы соответствуют шпинели. При этом следует отметить, что для шпинелеобразования при температуре 900°C требуется 240 мин.

В алюмомагниево-шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее, чем катионы магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые приводят к повышению скорости спекания. Ионы Y^{3+} и Eu^{3+} замещают Al^{3+} в структуре шпинели, вызывая деформацию решетки из-за различия в ионных радиусах, что облегчает перенос массы за счет диффузии в твердом состоянии.

На снимке синтезированного образца состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5\%$ Eu_2O_3 , обожженного при температуре 1000°C с выдержкой 60 мин (рис. 5), видно,

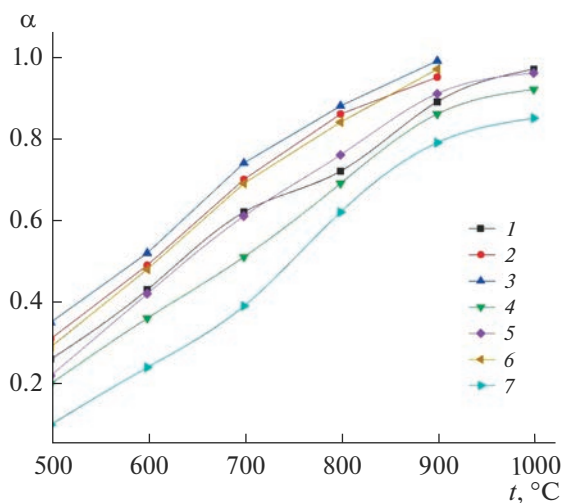


Рис. 2. Влияние содержания (мас. %) минерализующих оксидов на степень образования алюмомагнетиальной шпинели в зависимости от температуры обжига: 1 – 0.5 Eu_2O_3 , 2 – 1.0 Eu_2O_3 , 3 – 1.5 Eu_2O_3 , 4 – 1.0 Y_2O_3 , 5 – 2.0 Y_2O_3 , 6 – 3.0 Y_2O_3 , 7 – без добавки.

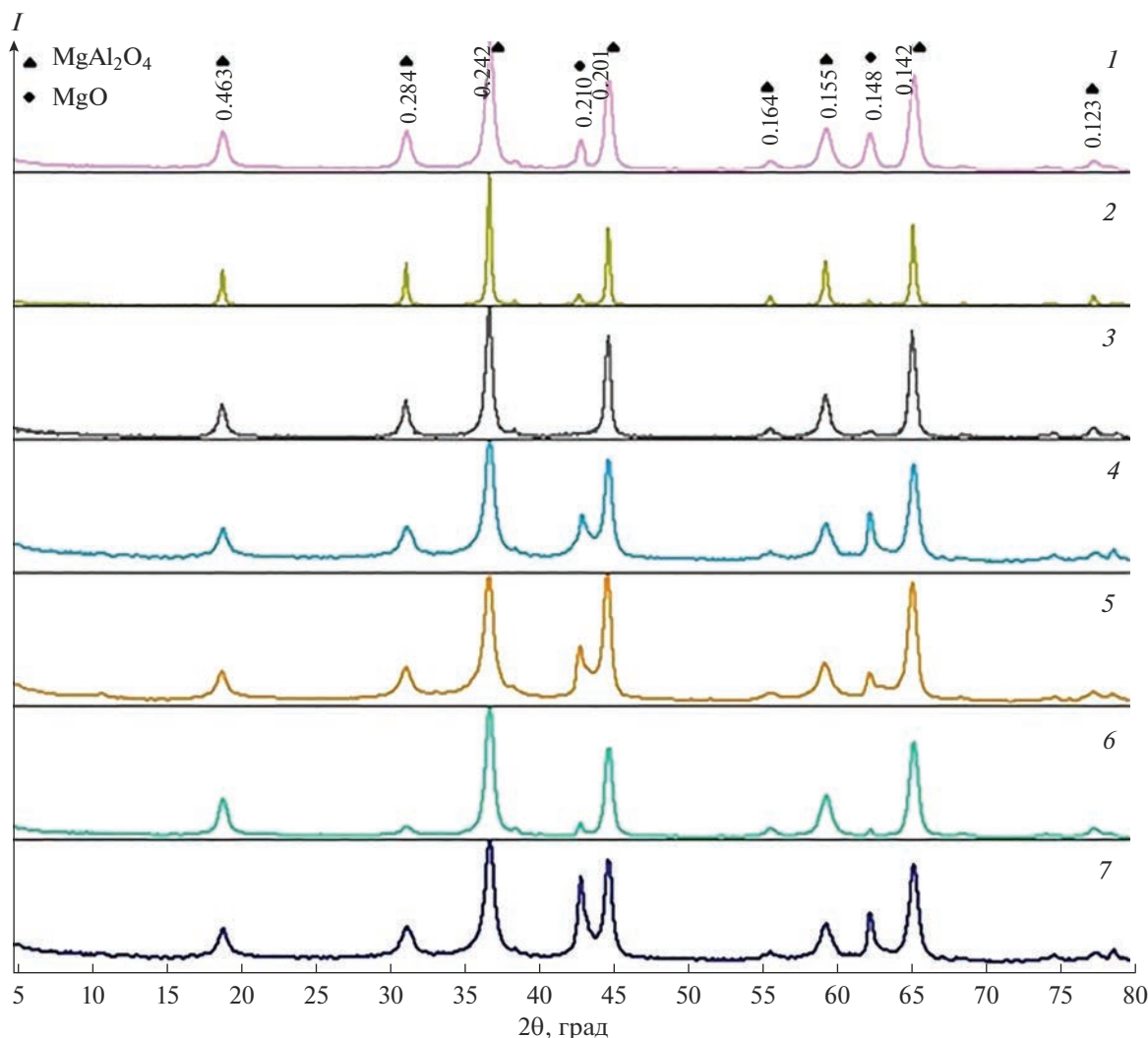


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных образцов шпинели (900°C, 4 ч), содержащих добавки (мас. %) оксидов РЗЭ: 1 – 0.5 Eu_2O_3 , 2 – 1.0 Eu_2O_3 , 3 – 1.5 Eu_2O_3 , 4 – 1.0 Y_2O_3 , 5 – 2.0 Y_2O_3 , 6 – 3.0 Y_2O_3 , 7 – без добавки (на дифрактограмме 1 указаны a в нм).

что он в основном состоит из крупных (<1 мкм) и слабо агломерированных частиц размером 500–700 нм. Спектр характеристического рентгеновского излучения показал, что оксид европия участвует в реакции структурообразования и распределен равномерно по кристаллической решетке синтезированной шпинели. Параметр решетки MgAl_2O_4 ($a = 8.0780$ Å) при добавлении 1.5 мас. % Eu_2O_3 уменьшается до значения 8.0712 Å. Но следует отметить, что изменение времени выдержки и температуры существенно влияет на значение параметра элементарной ячейки (табл. 2).

Электронно-микроскопические исследования (рис. 6) показали, что синтезированная шпинель с 1.5 мас. % оксида европия состоит из кристаллов с ярко выраженной кубической формой.

ИК-спектры высушенного ксерогеля (рис. 7, спектр 2) можно интерпретировать следующим образом: полоса поглощения 3404 см^{-1} характерна для валентных колебаний групп $-\text{OH}$ [28] и связана с адсорбированной водой в $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бемите (AlOOH) [29, 30]. Максимум при 1640 см^{-1} относится к деформационному колебанию воды в бемите. В спектре также наблюдаются характерные полосы поглощения нитрат-ионов: в области 1418 см^{-1} – симметричное валентное колебание $\nu_3(\text{NO}_3^-)$, 1075 см^{-1} – $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и 827 см^{-1} – $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ [31].

В образцах, термообработанных при 1000°C (рис. 7, спектр 1), наблюдаются полосы поглощения 671 , 541 и 418 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $[\text{MgO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$ [32–34].

Таблица 1. Рассчитанные константы скорости реакции образования шпинели с минерализующими оксидами европия и иттрия

Состав	Время выдержки, мин	$K_{ГБ} \times 10^5, \text{с}^{-1}$	Степень превращения
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 0.5 \text{ мас. \% Eu}_2\text{O}_3$	20	41.2	0.72
	40	19.1	0.79
	60	12.1	0.83
	120	8.51	0.88
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.0 \text{ мас. \% Eu}_2\text{O}_3$	20	37.3	0.81
	40	16.8	0.89
	60	9.63	0.98
	120	6.94	1.0
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5 \text{ мас. \% Eu}_2\text{O}_3$	20	36.4	0.83
	40	16.0	0.92
	60	9.26	1.0
	120	—	
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.0 \text{ мас. \% Y}_2\text{O}_3$	20	42.7	0.68
	40	20.0	0.75
	60	12.4	0.81
	120	8.63	0.87
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2.0 \text{ мас. \% Y}_2\text{O}_3$	20	39.1	0.77
	40	18.7	0.81
	60	11.7	0.86
	120	7.88	0.93
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3.0 \text{ мас. \% Y}_2\text{O}_3$	20	36.9	0.82
	40	16.8	0.89
	60	9.81	0.97
	120	6.94	1.0

Таблица 2. Параметры решетки образцов шпинели при различных температурах синтеза

Температура, °С/выдержка, мин	$a, \text{\AA}$	
	MgAl_2O_4	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5 \text{ мас. \% Eu}_2\text{O}_3$
900/240	8.0981	8.0910
1000/60	8.0870	8.0801
1000/240	8.0780	8.0712

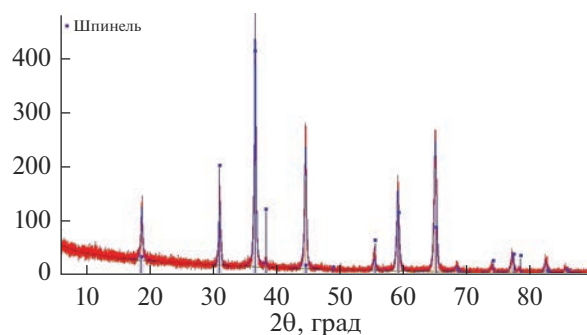


Рис. 4. Рентгенограмма образца $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5 \text{ мас. \% Eu}_2\text{O}_3$, синтезированного при температуре 1000°C и выдержке 60 мин.

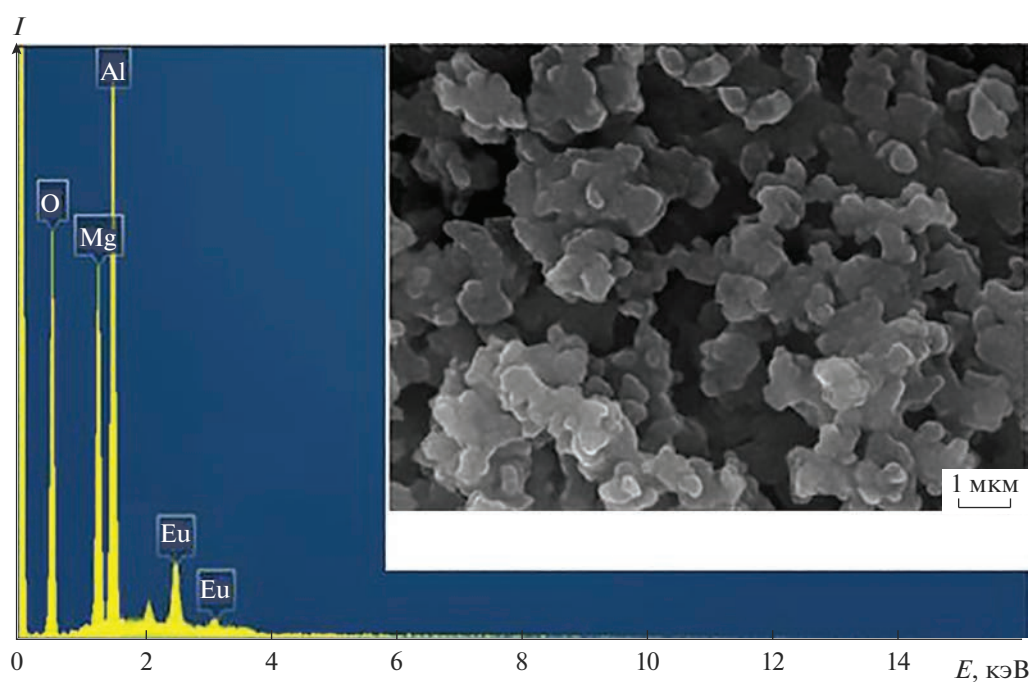


Рис. 5. СЭМ-снимок и спектр характеристического рентгеновского излучения образца $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5\% \text{ Eu}_2\text{O}_3$, синтезированного при температуре 1000°C и выдержке 60 мин.



Рис. 6. Микрофотографии синтезированного образца $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5\% \text{ Eu}_2\text{O}_3$; $\times 4500$.

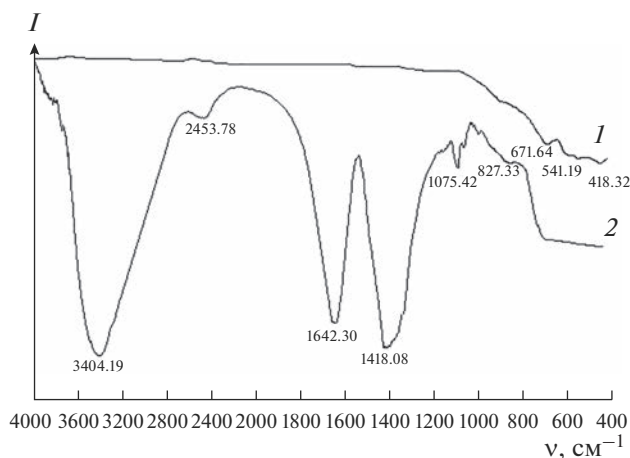


Рис. 7. ИК-спектры синтезированной шпинели (1), высушенного ксерогеля (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована алюмомагнезиальная шпинель с использованием золь–гель-метода. Изучено влияние оксидов европия и иттрия на синтез, кинетику реакции фазообразования алюмомагнезиальной шпинели при спекании в интервале температур 500–1000°C.

Установлено, что при температуре 1000°C и выдержке 240 мин без добавки минерализатора наряду со шпинелью присутствует несвязанный MgO. Добавка 1.5 мас. % минерализующего оксида Eu_2O_3 снижает температуру образования шпинели до 900°C при выдержке 240 мин. При увеличении температуры синтеза до 1000°C время синтеза шпинели сокращается от 240 до 60 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ćirić A., Ristić Z., Periša J., Antić Ž., Dramićanin M.D. $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ Luminescence Thermometry Probe in the Physiological Temperatures Range // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 19. P. 27151–27156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.131>
2. Ganesh I. A Review on Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
3. Wang C., Zhao Z. Transparent MgAl_2O_4 Ceramic Produced by Spark Plasma Sintering // *Scr. Mater.* 2009. V. 61. P. 193–196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.039>
4. Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Kurochkin A.V., Mikhailov M.D. Structural and Luminescence Properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanopowders // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 654. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.122>
5. Balabanov S.S., Yavetskiy R.P., Belyaeva A.V., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Evdokimov I.I., Novikova A.V., Palashov O.V., Permin D.A., Pimenov V.G. Fabrication of Transparent MgAl_2O_4 Ceramics by Hot-Pressing of Sol-Gel-Derived Nanopowders // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 133661–13371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.123>
6. Knyazeva S.S., Chernorukov N.G., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Korokin V.Zh., Baidakov K.V. Low-Temperature Studies of Spinel // *Physics Days 2015*. Helsinki, Finland. 2015. P. 137–139.
7. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М., Сабиров Б.Т. Особенности синтеза алюмомагнезиальной шпинели золь–гель-методом // *Стекло и керамика*. 2021. № 6. С. 48–52.
8. Zhang X. Hydrothermal Synthesis and Catalytic Performance of High-Surface-Area Mesoporous Nanocrystallite MgAl_2O_4 as Catalyst Support // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 116. P. 4154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.012>
9. Sanjabi S., Obeydavi A. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline MgAl_2O_4 Spinel via Modified Sol–Gel-Method // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 645. P. 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.107>
10. Wang C.T., Lin L.S., Yang S.J. Preparation of MgAl_2O_4 Spinel Powders via Freeze-Drying of Alkoxide Precursors // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. P. 2240–2243. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04490.x>
11. Чижииков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамического материала на основе алюмомагниевого шпинели и диборида титана // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002–1008. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080031>
12. Raghu R., Nampoothiri J., Kumar T.S. In-Situ Generation of MgAl_2O_4 Particles in Al–Mg Alloy Using H_3BO_3 Addition for Grain Refinement Under Ultrasonic Treatment // *Measurement*. 2018. V. 129. P. 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.07.056>
13. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. Solution Combustion Synthesis of MgAl_2O_4 Using Fuel Mixtures // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 3408–3415. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.003>
14. Shahbazi H., Tataei M. A Novel Technique of Gel-Casting for Producing Dense Ceramics of Spinel (MgAl_2O_4) // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 8727–8733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.196>
15. Adison S., Sirithan J., Supatra J., Karn S. Synthesis and Sintering of Magnesium Aluminate Spinel Nanopowders Prepared by Precipitation Method using Ammonium Hydrogen Carbonate as a Precipitant // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 690. P. 224–229. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.690.224>
16. Страумал Е.А., Гожикова И.О., Котцов С.Ю., Лермонтов С.А. Влияние концентрации золя на основные характеристики аэрогелей оксида алюминия // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 10. С. 1485–1491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100208>
17. Zarazúa V.L., Téllez J.L., Vargas B.N. Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Nanopowder by Sol–Gel and Low-Temperature Processing // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 110–120. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4526-5>

18. Морозова Л.В. Синтез нанокристаллических порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{--Al}_2\text{O}_3$ цитратным золь–гель-методом // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 163–172.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020093>
19. Hoa B.T., Phuc L.H., Hien N.Q. et al. Synthesis of Silver-Containing Bioactive Glass Material by an Improved Sol–Gel Method // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. (Suppl 1). P. 63–70.
<https://doi.org/10.1134/S003602362260160X>
20. Бюхель Г., Гири Д., Бур А. Шпинельные алюмомагние-вые материалы для стойких футеровок сталеразливочных ковшей // Новые огнеупоры. 2009. № 4. С. 117–123.
21. Кащеев И.Д., Каменских В.А., Земляной К.Г. Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 8. С. 17–21.
22. Кащеев И.Д., Земляной К.Г. Производство шпинели // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 127–133.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-3-127-133>
23. Kim T., Kim D., Kang Sh. Effect of Additives on the Sintering of MgAl_2O_4 // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 594–599.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250>
24. X-Ray ASTM Standards Part 17. “Refractories, Glass, Ceramic Materials, Carbon and Graphite Products”. ASTM. Philadelphia. 2005. P. 7–9, 51–61.
25. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Родионова В.И., Егорова А.А. Твердофазный синтез цинковой шпинели // Научные труды SWORLD. 2017. № 3. С. 35–39.
26. Titov D.D., Shcherbakova G.I., Gumennikova E.A. et al. Effect of the Addition of Sm_2O_3 on the Sintering of MgAl_2O_4 from a Preceramic Al, Mg Oligomer // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1141–1147.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080295>
27. Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Титов Д.Д., Ашмарин А.А. Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагние-вой керамики // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 547–558.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22050166>
28. Assih T., Ayral A., Abenoza M., Phalippou J. Raman Study of Alumina Gels // J Mater Sci. 1988. V. 23. P. 3326–3331.
<https://doi.org/10.1007/BF00551313>
29. Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L. An in Situ ATR-IR Spectroscopy Study of Aluminas under Aqueous Phase Reforming Conditions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 23795–23804.
<https://doi.org/10.1039/C5CP02168E>
30. Chang T.C., Irish D.E. Raman and Infrared Studies of Hexa-, Tetra-, and Dihydrates of Crystalline Magnesium Nitrate // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 118–125.
<https://doi.org/10.1139/v73-017>
31. Al-Abadleh H.A., Grassian V.H. Phase Transitions in Magnesium Nitrate Thin Films: a Transmission FT-IR Study of the Deliquescence and Efflorescence of Nitric Acid Reacted Magnesium Oxide Interfaces // J. Phys. Chem. Bull. 2003. V. 107. P. 10829–10839.
<https://doi.org/10.1021/jp0275692>
32. Jayarambabu N., Siva Kumari B., Venkateswara Rao K., Prabhu Y. Enhancement of Growth in Maize by Biogenic-Synthesized MgO Nanoparticles // Int. J. Pure Appl. Zool. 2016. V. 4. P. 262–270.
33. Boumaza A., Favaro L., Lédion J. Transition Alumina Phases Induced by Heat Treatment of Boehmite: an X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Study // J. Solid. State Chem. 2009. V. 182. P. 1171–1176.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>
34. Chandradass J., Kim K.H. Effect of Precursor Ratios on the Synthesis of MgAl_2O_4 Nanoparticles by a Reverse Microemulsion Method // J. Ceram. Process. Res. 2010. V. 11. P. 96–99.