

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. Хомидов<sup>1</sup>\*, З. Р. Кадырова<sup>1</sup>, Х. Л. Усманов<sup>1</sup>, Ш. М. Ниязова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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 смесь 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  $V_2O_5$ ,  $V_4C$ ,  $BeO$  и др. [20–23].

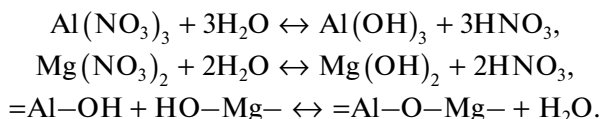
Цель настоящей работы – синтез алюмомагнезиальной шпинели золь–гель-методом с использованием минерализующих добавок – оксидов европия ( $Eu_2O_3$ ) и иттрия ( $Y_2O_3$ ).

### 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 $\alpha$ -излучение, Ni- $\beta$ -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<sup>-1</sup>.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1.0–1.5 мас. % Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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:

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

где  $\alpha$  – степень превращения;  $K_{ГБ}$  – эффективная константа скорости, с<sup>-1</sup>;  $\tau$  – 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которого характерен сложный полиморфизм. В состоянии полиморфного превращения решетка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становится временно нестабильной, что способствует повышению скорости реакции. Так, гидроксид алюминия испытывает при нагревании целый ряд фазовых превращений: Al(OH)<sub>3</sub> → бемит AlO(OH) (~180°C) →  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (300–500°C) →  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (850°C) →  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1050°C) →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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

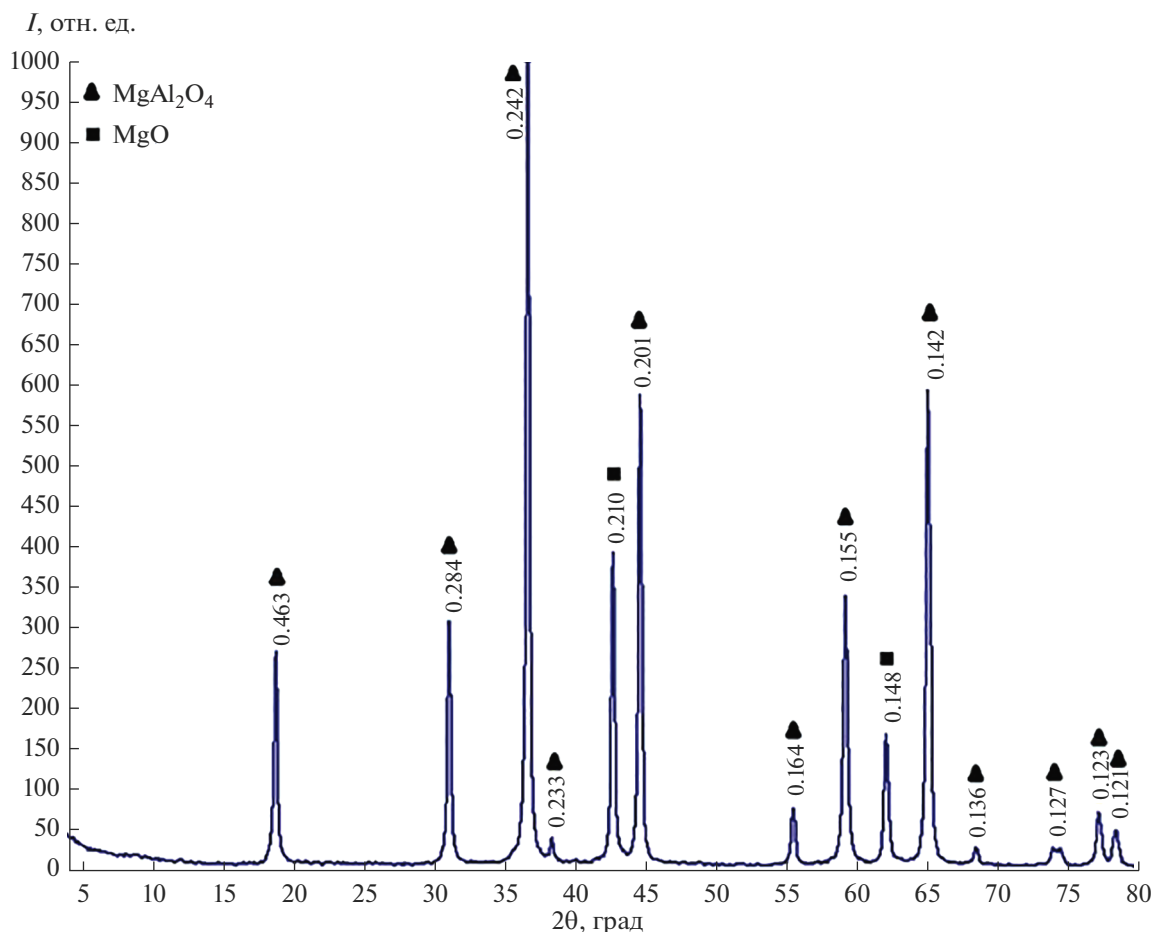


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , обожженного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с выдержкой 240 мин (у пиков указаны  $d$  в нм).

реакции образования шпинели обратно пропорциональна количеству образовавшейся шпинели.

В смеси  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5$  мас. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  реакция шпинелеобразования при  $1000^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$  требуется 240 мин.

В алюмомagneзиевой шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее, чем катионы магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые приводят к повышению скорости спекания. Ионы  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5\%$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , обожженного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с выдержкой 60 мин (рис. 5), видно,

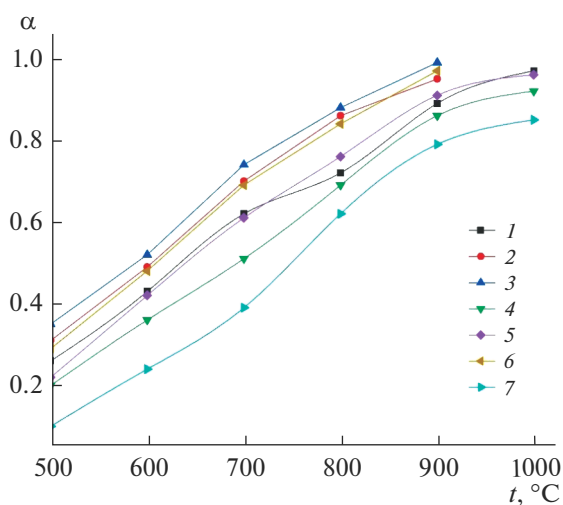
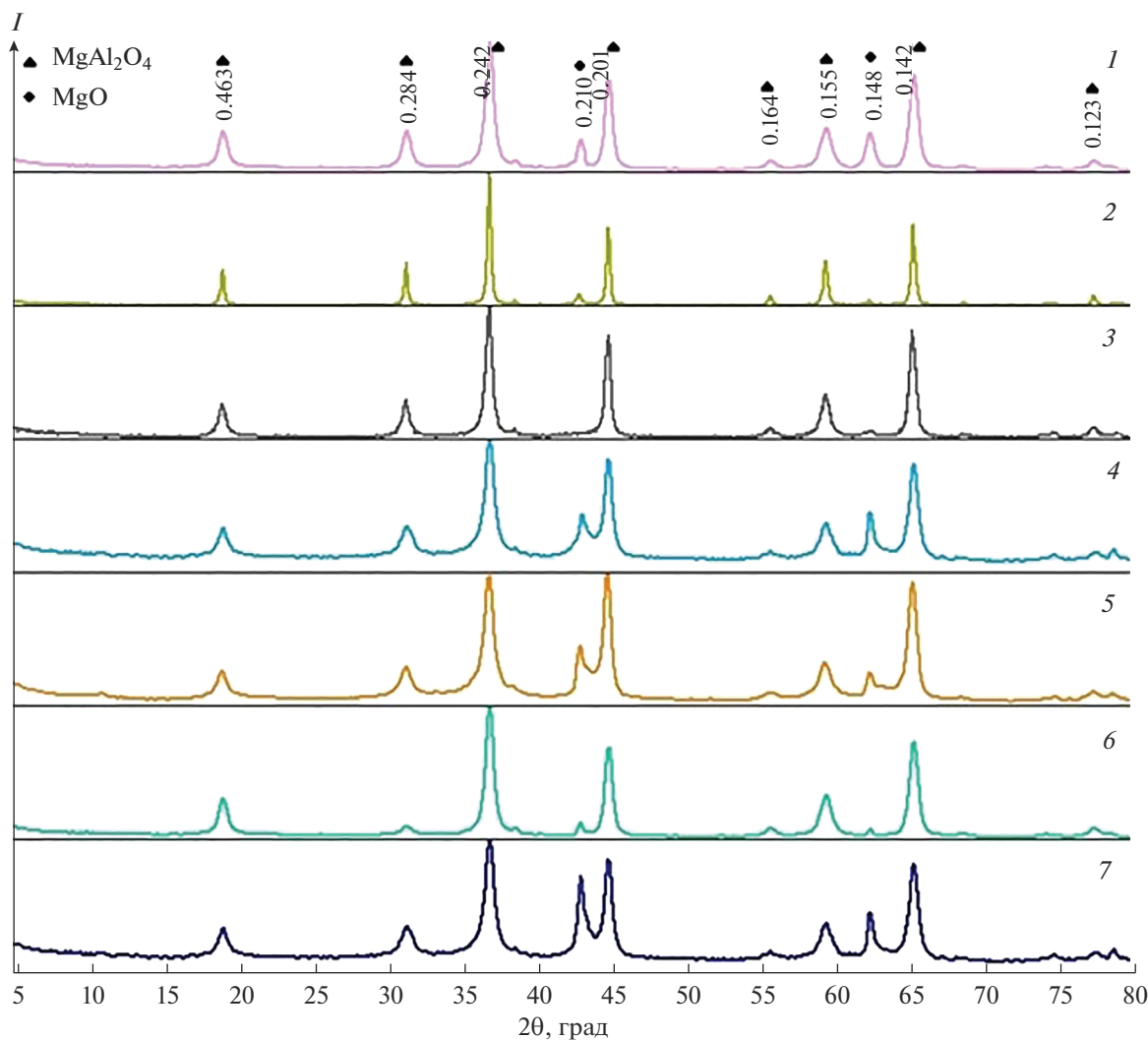


Рис. 2. Влияние содержания (мас. %) минерализующих оксидов на степень образования алюмомagneзиевой шпинели в зависимости от температуры обжига: 1 – 0.5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 2 – 1.0  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 3 – 1.5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 4 – 1.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 5 – 2.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 6 – 3.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 7 – без добавки.



**Рис. 3.** Рентгенограммы синтезированных образцов шпинели (900°C, 4 ч), содержащих добавки (мас. %) оксидов РЗЭ: 1 – 0.5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – 1.0 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – 1.5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – 1.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – 2.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 – 3.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*a* = 8.0780 Å) при добавлении 1.5 мас. % Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний групп –ОН [28] и связана с адсорбированной водой в Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и бемите (AlOOH) [29, 30]. Максимум при 1640 см<sup>-1</sup> относится к деформационному колебанию воды в бемите. В спектре также наблюдаются характерные полосы поглощения нитрат-ионов: в области 1418 см<sup>-1</sup> – симметричное валентное колебание ν<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1075 см<sup>-1</sup> – ν<sub>1</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и 827 см<sup>-1</sup> – ν<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [31].

В образцах, термообработанных при 1000°C (рис. 7, спектр 1), наблюдаются полосы поглощения 671, 541 и 418 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям [MgO<sub>4</sub>] и [AlO<sub>6</sub>] [32–34].

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

Состав	Время выдержки, мин	$K_{ГБ} \times 10^5, c^{-1}$	Степень превращения
$MgAl_2O_4 + 0.5 \text{ мас. \% } Eu_2O$	20	41.2	0.72
	40	19.1	0.79
	60	12.1	0.83
	120	8.51	0.88
$MgAl_2O_4 + 1.0 \text{ мас. \% } Eu_2O$	20	37.3	0.81
	40	16.8	0.89
	60	9.63	0.98
	120	6.94	1.0
$MgAl_2O_4 + 1.5 \text{ мас. \% } Eu_2O$	20	36.4	0.83
	40	16.0	0.92
	60	9.26	1.0
	120	—	
$MgAl_2O_4 + 1.0 \text{ мас. \% } Y_2O_3$	20	42.7	0.68
	40	20.0	0.75
	60	12.4	0.81
	120	8.63	0.87
$MgAl_2O_4 + 2.0 \text{ мас. \% } Y_2O_3$	20	39.1	0.77
	40	18.7	0.81
	60	11.7	0.86
	120	7.88	0.93
$MgAl_2O_4 + 3.0 \text{ мас. \% } Y_2O_3$	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	$a, \text{ \AA}$	
	$MgAl_2O_4$	$MgAl_2O_4 + 1.5 \text{ мас. \% } Eu_2O_3$
900/240	8.0981	8.0910
1000/60	8.0870	8.0801
1000/240	8.0780	8.0712

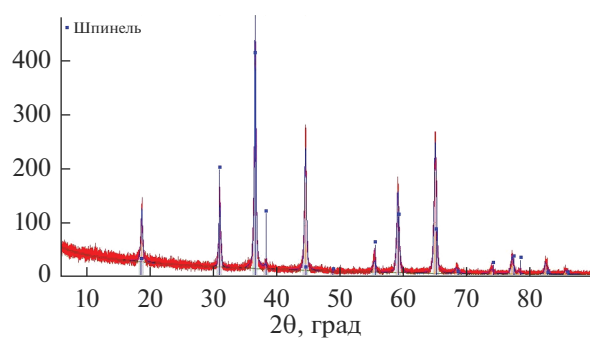


Рис. 4. Рентгенограмма образца  $MgAl_2O_4 + 1.5 \text{ мас. \% } Eu_2O_3$ , синтезированного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выдержке 60 мин.

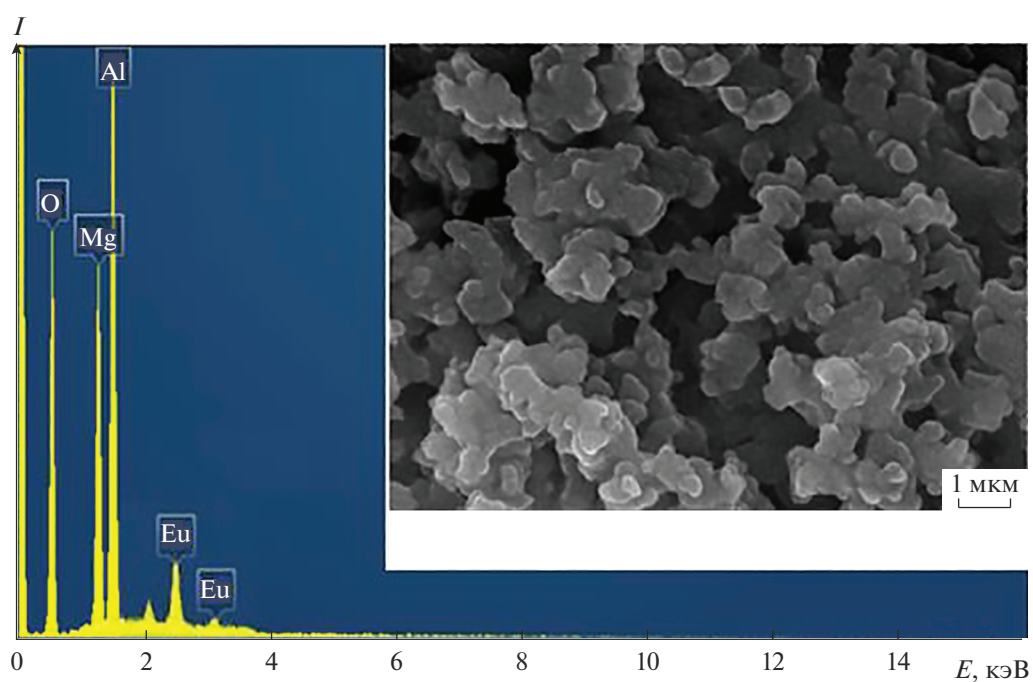


Рис. 5. СЭМ-снимок и спектр характеристического рентгеновского излучения образца  $MgAl_2O_4 + 1.5\% Eu_2O_3$ , синтезированного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выдержке 60 мин.



Рис. 6. Микрофотографии синтезированного образца  $MgAl_2O_4 + 1.5\% Eu_2O_3$ ;  $\times 4500$ .

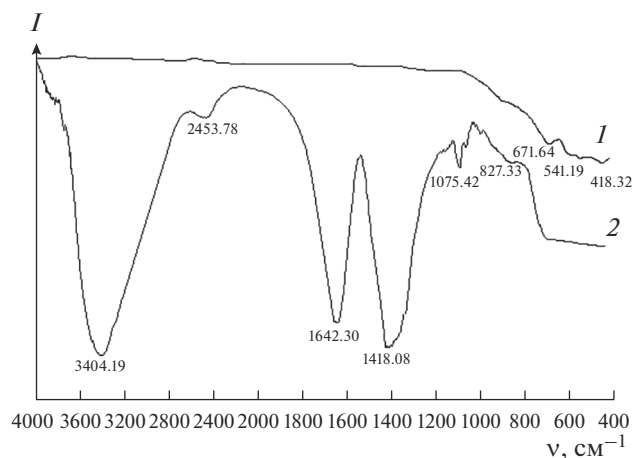


Рис. 7. ИК-спектры синтезированной шпинели (1), высушенного ксерогеля (2).

### 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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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., Gavriishchuk E.M., Drobotenko V.V., Evdokimov I.I., Novikova A.V., Palashov O.V., Permin D.A., Pimenov V.G. Fabrication of Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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 алюмомагнезиальной 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Particles in Al–Mg Alloy Using  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) // *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. *Hoа В.Т., 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 алюмомагниевого 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // 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  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  on the Sintering of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  from a Pre ceramic 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., Ашма-  
пин А.А.* Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагниевого керамики // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 547–558.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22050166>
28. *Assih T., Ayrat A., Abenzoza 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Nanoparticles by a Reverse Microemulsion Method // J. Ceram. Process. Res. 2010. V. 11. P. 96–99.