

# Синтез форстерита и муллита алкоксидным золь-гель методом

А. В. Беляков, Н. А. Попова, Е. Е. Гринберг, И. Е. Стрельникова,  
А. Е. Амелина, Ю. И. Левин

---

Рассмотрено получение однофазных порошков форстерита и муллита золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров сложных алкоксидов. Алкоксиды готовили растворением магния или алюминия в смеси этилцеллозольва и тетраэтилоксисилана при использовании в качестве катализаторов йода или трихлорида галлия. Определены условия гидролиза алкоксида азеотропной смесью "Н<sub>2</sub>О – С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН" (12,3 масс. % Н<sub>2</sub>О) в зависимости от соотношения "азеотропная смесь : алкоксид". Количество воды, вводимое в виде азеотропной смеси "спирт – вода", существенно влияло на соотношение фаз в продукте, и на размер кристаллов. Однофазные кристаллические порошки чистого муллита и форстерита были получены при температурах 1030 и 830 °С, соответственно. Показано, что примеси из исходных металлов почти количественно переходят в конечные продукты и определяют их чистоту.

**Ключевые слова:** форстерит, муллит, сложные алкоксиды, гидролиз, чистые порошки.

---

## Введение

Технологии получения многих современных функциональных материалов, таких, например, как форстерит или муллит, предъявляют повышенные требования к используемому порошковому сырью (чистота, соответствие стехиометрии, дисперсность и др.). Порошки должны иметь заданный фазовый состав, и характеризоваться равномерным распределением компонентов и добавок.

Для получения порошков, удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям, широко применяют химические методы, которые не требуют механического дробления, грубого и среднего помола, приводящих к загрязнению материала. При этом данные методы позволяют получать порошки с размером частиц менее 1 мкм. Керамика из них обладает высокими физико-химическими свойствами и спекается при пониженных температурах. Химическими методами можно получать нанопорошки с размером частиц менее 100 нм [1].

Методы изготовления ультрадисперсных порошков представляют собой варианты известных

химических методов получения керамических порошков. Их можно классифицировать по среде (жидкость, газ, плазма), в которой происходит основной физико-химический процесс. Это вполне оправдано тем, что частицы активно взаимодействуют с окружающей средой. В жидкой среде проводят осаждение, гетерофазный синтез, золь-гель и гидротермальный метод; в газовой фазе — осаждение, взаимодействие "твердое – газ", процессы разложения солей, гидроксидов, элементоорганических соединений. Плазмохимический, электроэрозионный, ударно-волновой и механохимический методы осуществляются с применением низкотемпературной плазмы [2 – 5].

В последнее время широкое распространение получил золь-гель метод [6]. Золь-гель метод реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов, занимающего промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими суспензиями [7].

Исходные вещества, используемые при получении золь-гелей оксидов можно, в основном, разделить на две группы:

1. органометаллические соединения металлов, например, алкоксиды, карбоксилаты, ацетилацетонаты, оксалаты металлов;

2. неорганические соединения металлов, например, нитраты, хлориды, оксохлориды, способные при гидролизе или сольволизе образовывать частицы твердой фазы разного состава.

Интенсивно развивающийся в настоящее время алкоксидный золь-гель гидролизный способ основан на применении в качестве сырья алкоколятов элементов.

Возможным вариантом применения золь-гель метода на основе нитратов металлов является использование ионообменных смол [8].

Преимущества золь-гель метода:

возможность изменения свойств и структуры конечных продуктов путем изменения условий синтеза,

большая степень однородности при получении порошков сложных оксидов (в случае использования алкоксидов металлов её можно реализовать на молекулярном уровне),

высокая степень чистоты конечных продуктов, за счет использования сырья повышенной чистоты, исключением загрязняющих операций на стадиях гелеобразования и термообработки,

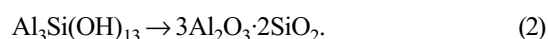
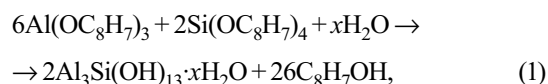
снижение температуры синтеза и уменьшения длительности термообработки,

возможность синтеза новых кристаллических продуктов и получение порошков ультравысокой дисперсности.

В [9] форстерит стехиометрического состава синтезировали из сложного алкоксидного прекурсора, получаемого смешением растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) в 2-метоксиэтаноле и HCl (ТЭОС: H<sub>2</sub>O:HCl = 1:2:0,1 — предгидролизированный ТЭОС) с Mg(OEt)<sub>2</sub> в соответствии со стехиометрией форстерита и гидролизовали избытком воды. Синтез муллита описан в [10, 11]. Можно выделить три группы золь-гель процессов, рассчитанных на использование разных типов прекурсоров для синтеза, при которых образуются полимерные гели, характеризующиеся гомогенностью на атомном уровне. Полимерная сетка –Al–O–Si– формируется в них при гидролизе алкоксидов алюминия и кремния. Однородные на нанометровом уровне (1 – 100 нм) коллоидные гели — смеси оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> готовят, смешивая соответствующие золи. Гибридные гели, которые по масштабу однородности занимают промежуточное положение между двумя предыдущими группами материалов, готовят с помощью смешением фрагментов полимерных гелей и зольей.

Формирование муллита происходит при температурах [3]: около 980 °С — в полимерных гелях, при 1250 – 1350 °С — в коллоидных гелях. Получение муллита путем спекания высокодисперсных порошков (1 – 2 мкм) оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> требует температур 1600 °С и выше. Проявляется явная тенденция понижения температуры образования муллита по мере повышения степени однородности и размеров частиц смеси оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в исходных материалах.

В [12] дана примерная классификация методов, показывающих принципиальную возможность получения муллита, содержащего малое количество примесей металлов. В работах [13 – 16] сообщается о получении высокочистого кристаллического муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>). В качестве одного или нескольких компонентов для синтеза использованы органические соединения, при разложении которых получают активные продукты:



Такие материалы имели субмикронный размер частиц и чистоту 99,999% по содержанию примесей металлов. Полученные гидролитическим разложением алкоксидов порошки имели удельную поверхность вплоть до 280 – 550 м<sup>2</sup>/г, а и сравнительно невысокую температуру синтеза ~ 1200 °С. В [17 – 20] рассмотрены методы синтеза тонкодисперсного порошка муллита высокой чистоты. При использовании γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и геля SiO<sub>2</sub> после синтеза при температуре 1420 °С были получены порошки муллита с размером частиц около 1 мкм [18].

Перспективным направлением является синтез порошков сложных оксидов стехиометрического состава из алкоксидов, содержащих связи между катионами металлов через анионы кислорода. Однако при традиционном гидролизе избытком воды происходит неконтролируемый разрыв связей, и образуется большое количество индивидуальных и смешанных гидроксидов металлов. В процессе прокалывания они не только реагируют между собой с образованием сложного оксида, но и образуют побочные фазы. При этом из исходных частиц сначала образуется твердый раствор оксида катиона, имеющего при условиях синтеза меньшую скорость диффузионного массопереноса и образуется оксид этого металла или обогащенная им фаза [17].

Повысить вероятность сохранения химических связей через анионы кислорода между катионами металлов, входящих в сложный алкоксид можно,

уменьшив степень неравновесности процесса гидролиза, например, использованием в качестве гидролизанта азеотропных составов системы “спирт – вода”, а также изменением соотношения “гидролизант: прекурсор”.

Цель работы — получение однофазных форстерита и муллита золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров сложных алкоксидов элементов.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали: ТЭОС (“осч”, ООО “Вектон”); магний металлический (марка МПФ-3, ООО “НеваРеактив”); алюминий металлический (марка А999, ООО “ТПК “РосМетСплав”); этилцеллозольв (ЭЦ) (“ч”, ООО “Вектон”).

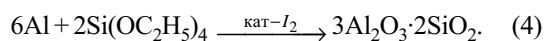
Рентгенофазовый анализ порошков проводили на приборе ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, 35 кВ, 20 мА, длина волны 1,54187 Å) в диапазоне углов  $2\theta$  8 – 108°. Термический анализ осуществляли на дериватографе QD-1500 системы Паулик, Паулик, Эрдей в интервале температур 25 – 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, в интервале 25 – 1500 °С — 7,5 °С/мин. В качестве эталона использовали  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  прокаленный до температуры 1600 °С. Применяли иммерсионный анализ на поляризационном микроскопе “Полам Р-211” по методике, которая включала определение фазового состава, формы и размера частиц. Микроструктуру порошков исследовали на бинокулярном стереоскопическом микроскопе марки МБС-2.

Прекурсор муллита готовили растворением металлического алюминия в избытке ЭЦ в смеси с ТЭОС. Для синтеза прекурсора форстерита порошок металлического магния также растворяли в смеси ЭЦ с ТЭОС. В качестве катализаторов реакции использованы йод или трихлорид галлия.

Смеси для синтеза нагревали до начала газовой выделения, что соответствовало началу реакции, которая в дальнейшем шла без нагрева. Полученный раствор прекурсора форстерита имел зеленый цвет. Соотношение между металлом и ТЭОС было таким, чтобы отношение Mg:Si в прекурсоре было равно 2:1, как и в форстерите:



Расчет количества исходных реагентов для прекурсора муллита (Al, ТЭОС и ЭЦ) проведен на заданное мольное соотношение алюминия и кремния в 3:2 муллите в соответствии со стехиометрией:



Гидролиз синтезированных прекурсоров муллита и форстерита проводили при комнатной температуре добавлением растворов прекурсоров к азеотропной смеси “ $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ” (12,3 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Полученные осадки сушили при температуре 100 – 110 °С.

Высушенные порошки геля состава форстерита прокаливали в тиглях на воздухе при 850 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 ч. Полученные образцы геля состава муллита были отожжены на воздухе при  $T_{\text{обж}} = 1000$  °С также в течение 1 ч. После термообработки порошки имели белый цвет.

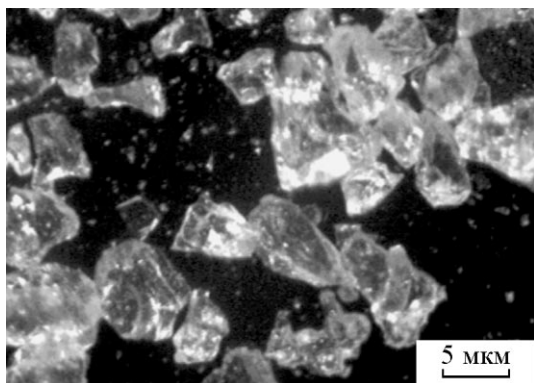
Прекурсоры муллита добавляли к азеотропной смеси в соотношении, при котором в ней содержится количество воды, необходимое для образования гидроксидов металлов при гидролизе (отношение “гидролизант:прекурсор” равно 1:1 по объему (или 0,43:0,57 по массе) (М3), либо при нарушении стехиометрии (отношение гидролизант: прекурсор 0,5:1 по объему (или 0,27:0,73 по массе) (М1), 0,7:1 по объему (или 0,34:0,66 по массе) (М2), 2:1 по объему (или 0,6:0,4 по массе) (М4).

Для получения форстерита прекурсор также добавляли к азеотропной смеси в соотношении, при котором в ней содержится количество воды, необходимое для образования гидроксидов металлов при гидролизе “гидролизант: прекурсор” 1:1 по объему (или 0,45:0,55 по массе) (образцы Ф3), либо 0,5:1 по объему (или 0,29:0,71 по массе) (Ф1), либо 0,7:1 по объему (или 0,36:0,64 по массе) (Ф2), либо 2:1 по объему (или 0,63:0,37 по массе) (Ф4), либо 2:5 по объему (или 0,67:0,33 по массе) (Ф5), либо 3:1 по объему (или 0,71:0,29 по массе) (Ф6).

### Обсуждение результатов

На кривых ДТА всех исследованных образцов муллита имеется один характерный эндотермический эффект 167 – 215 °С, который связан с удалением физически связанной воды. Экзоэффекты от 350 до 700 °С обусловлены окислением органических остатков, при этом теряется основная масса материала. Последний экзоэффект при температуре 1030 °С соответствует кристаллизации муллита, то есть муллитообразование происходит практически при одной температуре, что указывает на то, что его состав близок к составу муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

По данным петрографического анализа при температуре термообработки 1000 °С в образцах М1 происходит образование двух кристаллических фаз. Первая фаза — муллит состава 3:2, который кристаллизуется в виде изометричных кристаллитов с размером  $\ll 1$  мкм. Кристаллиты объединяются в

Рис. 1. Микроструктура порошка М3 —  $\text{Al}_6\text{Al}_2\text{O}_{13}$ .

агрегаты плотного беспористого строения. Вторая кристаллическая фаза —  $\alpha$ -кварц. Он кристаллизуется по периферии изометричных кристаллов муллита, образуя сетчатую структуру. Содержание  $\alpha$ -кварца ~ 12 об.%, размер кристаллов — до 2 мкм.

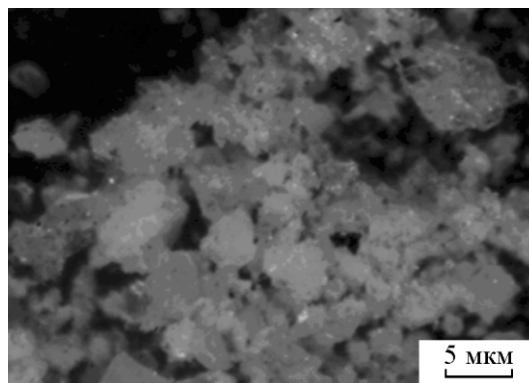
В образцах М1 и М2 при температуре термообработки (1000 °С) характерно образование 2 фаз. Основная фаза — муллит состава 3:2. Вторая фаза —  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , образует по периферии сетчатую структуру.

Образцы М3 представлены одной фазой — муллит состава 3:2. Порошок, состоящий из однофазного муллита, получен при соотношении “гидролизант:прекурсор” = 1:1 по объему. В данном образце практически отсутствует остаточный углерод, который придавал частицам серую окраску (рис. 1).

Образцы М4 также состоят из муллита состава 3:2. При данном соотношении “гидролизант:прекурсор” муллит образует две формы кристаллов: изометричные кристаллы (размер < 1 мкм); игольчатые кристаллы (размер по длинной оси 2–3 мкм). Обе кристаллические формы агрегированы: изометричные объединены в беспористые прозрачные, а игольчатые — в непрозрачные агрегаты с открытой пористостью.

Кривые ДТА продуктов гидролиза прекурсора форстерита похожи. На кривых имеется эндотермический эффект при температуре 170 °С. Он связан с удалением физически-связанной воды. Экзотермический эффект в интервале 450–650 °С определяется экзотермической реакцией окисления органических остатков  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ . Экзоэффект при температуре 830 °С связан с кристаллизацией форстерита. В результате экспериментов установлено, что разное количество воды, вводимое в виде азеотропной смеси “спирт–вода”, влияет и на соотношение фаз в продукте, и на размер кристаллов.

В образцах Ф1 в процессе термообработки идет процесс рекристаллизации и образуются плотные

Рис. 2. Микроструктура порошка Ф5 —  $\text{Mg}_6\text{SiO}_4$ .

агрегаты, не обладающие прозрачностью, поскольку кристаллы разориентированы относительно друг друга. Количество прозрачных кристаллов форстерита — < 1 об.%, размер —  $\leq 0,3$  мкм. Кристаллы прозрачны, так как составляющие их кристаллиты ориентированы вдоль своей главной оси, габитус близок к изометричному. При объединении в агрегаты эти прозрачные кристаллы оказываются разориентированными, и прозрачность исчезает. Размер 99% кристаллов колеблется от 3 до 8 мкм (по длинной оси).

Образцы Ф2 после термообработки представляют собой порошки форстерита черного цвета, поскольку все кристаллы погружены в каркас из углерода и органических остатков. Габитус первичных кристаллов близок к изометричному, а размер первичных кристаллов значительно меньше 1 мкм.

В образцах Ф3 появляется тенденция к увеличению количества прозрачных кристаллов (до 5–7%). Эти кристаллы состоят из форстерита стехиометрического состава с бездефектной кристаллической решеткой, размер кристаллов —  $\ll 0,3$  мкм. Присутствуют агрегаты, в которых размер первичных кристаллов форстерита составляет по длинной оси — 2–8 мкм. В плотных агрегатах сохранились остатки органических соединений из прекурсора, то есть образовавшаяся при синтезе структура агрегатов не позволила проникнуть в них достаточного количества кислорода, необходимого для окисления и полного разрыва в органике связей С–С и С–Н.

Образцы Ф4 аналогичны по строению образцам Ф3. Тенденция к увеличению содержания прозрачных кристаллов продолжается. Это позволило предположить, что для получения однофазного прозрачного порошка следует увеличить соотношение “гидролизант:прекурсор”.

Были получены еще два состава: образцы Ф5 (соотношение “гидролизант:прекурсор” = 2,5:1) и об-

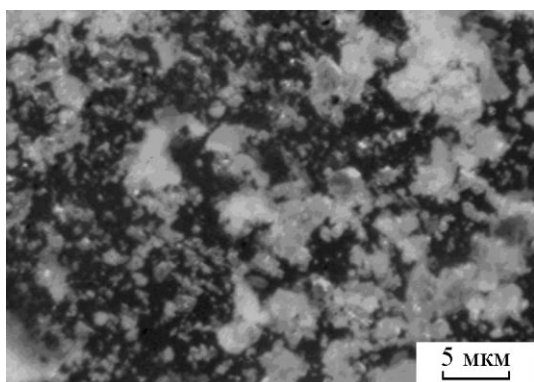


Рис. 3. Микроструктура порошка Ф6 —  $Mg_2SiO_4$ .

разцы Ф6 (соотношение “гидролизант:прекурсор” = 3:1). Образцы Ф5 — прозрачные, состоят из мелких агрегатов форстерита стехиометрического состава. В агрегатах присутствуют остатки органической части прекурсора. Видимо, подъем температуры следует проводить медленно с дополнительной подачей воздуха или кислорода, чтобы удалить углерод до его запыления в закрытых порах агрегатов. Размер кристаллитов (первичных) форстерита изменяется в пределах от  $\ll 1$  до 2 мкм; размер агрегатов 40 – 60 мкм (рис. 2).

В образцах Ф6 также как и в Ф5 образуются прозрачные кристаллы, по границам которых находятся менее прозрачные области (рис. 3). Скорее всего, это примеси непрореагировавших исходных оксидов и остатков алкоксидных групп. Их присутствие, видимо, является причиной образования кристаллов форстерита разного размера (1 – 5 мкм). Возникновение плотных агрегатов затрудняет удаление органические остатки, что приводит к образованию углерода в закрытых порах; размер агрегатов — 40 – 160 мкм.

Таким образом, для получения однофазных порошков из сложных алкоксидов перспективно использование в качестве гидролизанта азеотропных смесей “спирт – вода”, которая замедляет скорость гидролиза и создает предпосылки для сохранения фрагментов  $-Al-O-Si-$  и  $-Mg-O-Si-$ , присутствующих в алкоксидах. Замедление гидролиза увеличивает возможность удаления значительно большей части алкоксидных групп из структуры агрегатов, чем при использовании чистой воды.

При гидролизе сложного алкоксида изменением соотношения “гидролизант:прекурсор” возможно получение однофазных порошков муллита и форстерита без примесей фаз исходных оксидов и углерода.

В таблице 1 представлены результаты анализов исходных веществ и полученных из них образцов

Таблица 1

Содержание примесей металлов в исходных соединениях и порошках (масс. %,  $10^3$ )

Вещество	Содержание примеси, $10^3$ , масс. %			
	Fe	Cr	Ni	Cu
ТЭОС	< 0,01	< 0,005	< 0,003	< 0,001
ЭЦ	< 0,01	< 0,003	< 0,001	< 0,001
Магний	1	0,2	0,1	0,2
Алюминий	0,5	0,8	0,5	0,6
Форстерит	0,8	0,1	0,1	0,15
Муллит	0,4	0,5	0,05	0,5

форстерита и муллита на содержание примесей ряда металлов.

Как следует из полученных данных, примеси из исходных металлов почти количественно переходят в конечные продукты и определяют их чистоту. Таким образом, для получения более чистых порошков муллита и форстерита необходимо использование металлов высокой степени чистоты.

## Выводы

1. Показана возможность получения однофазных порошков муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$  с использованием гидролиза сложных элементоорганических прекурсоров, содержащих в молекулах сформированные фрагменты  $-Al-O-Si-$  и  $-Mg-O-Si-$ .

2. Получены прекурсоры синтеза муллита и форстерита в форме сложных алкоксидов путем каталитического растворения алюминия и магния в смеси ТЭОС с ЭЦ при использовании в качестве катализаторов йода или трихлорида галлия.

3. Показано, что фазовый состав форстерита и муллита, получаемых после термообработки твердых продуктов гидролиза сложных алкоксидов, зависит от соотношения “прекурсор:гидролизант”. Определены соотношения прекурсора и гидролизанта на основе азеотропной водно-спиртовой смеси, обеспечивающие получение однофазных продуктов.

4. Установлено, что образование однофазных кристаллических муллита и форстерита из твердых продуктов гидролиза сложных алкоксидов происходит при температурах 1030 и 830 °С, соответственно.

## Литература

1. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В. и др. Химическая технология керамики. Под ред. И. Я. Гузмана. М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2012, – 493 с.
2. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть IV.

- Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов для многокомпонентной оксидной керамики. Огнеупоры и техническая керамика, 1996, № 9, с. 2 – 10.
3. Балкевич В. Л., Беляков А. В., Сафронова Т.А. Синтез дезагрегированного тонкодисперсного муллита химическими методами. Стекло и керамика, 1985, № 5, с. 25 – 27.
  4. Беляков А.В. Твердые растворы оксида кремния в муллите. Стекло и керамика, 2003, № 12, с. 17 – 20.
  5. Беляков А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003, 80 с.
  6. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998, 178 с
  7. Попович Н.В. Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокристаллических силикатных материалов. Стекло и керамика, 1993, № 9 – 10, с. 11 – 14.
  8. Фролов Ю. Г. Теоретические основы синтеза гидрозоль кремнезёма. В кн.: Труды МХТП им. Д.И.Менделеева. М.: МХТП им. Д.И.Менделеева, 1979, вып. 107, с. 3 – 20.
  9. Mitchell M. B. D., Jackson D., James P.F. Preparation and characterization of forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) xerogels. J. of Sol-Gel Sci. and Tech., 1998, v. 13, no. 1 – 3, p. 359 – 364.
  10. Вольхин В. В., Казакова И. Л., Понгратц П., Хальфакс Э. Синтез муллита из высокоомогенных смесей оксидов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Неорганические материалы, 2000, т. 36, № 4, с. 464 – 469.
  11. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н. Влияние добавок  $Y_2O_3$  на прочность керамики на основе муллита. Неорганические материалы, 2003, т. 39, № 12, с. 1532 – 1535.
  12. Балкевич В.Л., Менькова Е.Р. К вопросу о синтезе и спекании чистого муллита. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983, вып. 128, М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, с. 54 – 59.
  13. San Zhuang Wang et al. Seamless master and method of making same. Patent USA, № 2678282. 14.02.2012
  14. Mazdiyasi K. S, Leanne M. Brown Process for preparing mullite powder and fabrication of structural bodies therefrom. U.S. Pat. No. 3,922,333. 25.11.1975.
  15. Harold G.E., Kenneth J., Jonathon M.B. Improvements in the formation of gels and fibers. EP № 0197686 A2 20.03.1986
  16. Belussi G. et al. Catalytically active silica and alumina gel and process for preparing it EPO Patent № 0340868, 01.05.1989.
  17. Louis C Bearer. Process for manufacturing mullite-containing refractories. Patent USA, № 2641044. 09.06.1953.
  18. Беляков А.В. Влияние различий в коэффициентах диффузии катионов на отклонение от стехиометрии в сложных оксидах. Стекло и керамика, 1997, № 10, с. 18 – 20.
  19. Komameni S. Some significant advances in sol-gel processing of dense structural. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996, v. 6, iss. 2, p. 127 – 138.
  20. Yoldas B.E., Partlow D.P. Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and microstructural effects. Journal of Materials Science, 1988, v. 23, iss. 5, p. 1895 – 1900.
  21. Rundell Clark Ace. A process for the production of synthetic mullite. Patent DE, № 1952575. 03.09.1970

## References

1. Andrianov N.T., Balkevich V.L., Belyakov A.V. et al. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki* [Chemical technology of ceramics], ed. Guzman I.Ya. Moscow, 2012, RIF Stroymaterialy Publ., Moscow, 493 p.
2. Lukin E.S. Modern high-density oxide ceramics with a controlled microstructure. Part IV. Technological methods for manufacturing highly disperse oxide powders for multicomponent oxide ceramics. Refractories and Industrial Ceramics, 1996, vol. 37, iss. 9 – 10, pp. 295 – 302.
3. Balkevich V.L., Belyakov A.V., Safronova T.A. Synthesis of disaggregated finely dispersed mullite by chemical methods. Glass and Ceramics, 1985, vol. 42, iss 5, pp. 235 – 238.
4. Belyakov A.V. Solid solution of silicon oxide in mullite. Glass and Ceramics, 2003, vol. 60, no. 11 – 12, pp. 402 – 405.
5. Belyakov A.V. *Metody polucheniya neorganicheskikh nemetallicheskih nanochastits* [Methods of obtaining of inorganic non-metallic nano-particles]. Moscow: Mendeleyev RChTU Publ., 2003, 80 p.
6. Gusev A.I. *Nanokristallicheskiye materialy: metody polucheniya i svoystva* [Nano-crystal materials: obtaining and properties]. Yekaterinburg, Russia, Ural Branch RAN Publ., 1998, 178 p.
7. Popovich N.V. Low-temperature synthesis of amorphous and glass ceramic silicate materials (Review). Glass and Ceramics, 1993, vol. 50, iss. 9 – 10, pp. 380 – 383.
8. Frolov Yu.G. *Teoreticheskiye osnovy sinteza gidrozoley kremnezyoma* [Theoretical basics of silica hydro-sols synthesis]. Proc. of Mendeleev Moscow Chemical-Technology Institute, Moscow, 1979, iss. 107, pp. 3 – 20.
9. Mitchell M.B.D., Jackson D., James P.F. Preparation and characterization of forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) xerogels. J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 1998, vol. 13, no. 1 – 3, pp. 359 – 364.
10. Vol'khin V.V., Kazakova I.L., Pongratz P., Halwax E. Mullite formation from highly homogeneous mixtures of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . Inorganic Materials, 2000, vol. 36, iss. 4, pp. 375 – 379.
11. Dudkin B.N.; Bugaeva A.Yu.; Zainullin G.G.; Filippov V.N. Effect of  $Y_2O_3$  additions on the strength of mullite ceramics. Inorganic Materials, 2003, vol. 39, iss. 12, pp. 1329 – 1333.
12. Balkevich V.P, Men'kova E.R. *K voprosu o sinteze i spekanii chistogo mullita* [Synthesis and sintering of pure mullite]. Proc. of Mendeleev Moscow Chemical-Technology Institute, Moscow, 1983, iss. 128, pp. 54 – 59.
13. San Zhuang Wang et al. Seamless master and method of making same. Patent USA, no. 2678282. 14.02.2012.

14. Mazdiyasi K. S, Leanne M. Brown Process for preparing mullite powder and fabrication of structural bodies therefrom. U.S. Pat. No. 3,922,333. 25.11.1975.
15. Harold G.E., Kenneth J., Jonathon M.B. Improvements in the formation of gels and fibers. EP no. 0197686 A2, 20.03.1986.
16. Belussi G., Clerici M.G., Carati A., Cavani F. Catalytically active silica and alumina gel and process for preparing it. EP patent no. 0340868 A1, 01.05.1989.
17. Louis C Bearer. Process for manufacturing mullitecontaining refractories. Patent USA, no. 2641044, 09.06.1953.
18. Belyakov A.V. The effect of a difference in the diffusivity of cations on the deviation from stoichiometry in complex oxides. Glass and Ceramics, 1997, vol. 54, no. 9 – 10, pp. 317 – 319.
19. Komameni S. Some significant advances in sol-gel processing of dense structural. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996, vol. 6, iss. 2, pp. 127 – 138.
20. Yoldas, B.E., Partlow, D.P. Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoхидes and resultant ultra- and microstructural effects. Journal of Materials Science, 1988, vol. 23, iss. 5, pp. 1895 – 1900.
21. Rundell C.A. A process for the production of synthetic mullite. Patent DE, no. 1952575, 03.09.1970.

*Статья поступила в редакцию 26.08.2014 г.*

**Беляков Алексей Васильевич** — Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (г. Москва), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области получения и исследования высокотемпературных керамических функциональных и конструкционных материалов. E-mail: av\_bel@bk.ru.

**Попова Нелля Александровна** — Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (г. Москва), кандидат технических наук, доцент, специалист в области исследования керамических материалов. E-mail: av\_bel@bk.ru.

**Гринберг Евгений Ефимович** — ООО “Кристаллические материалы групп” (п. Катынь, Смоленской обл.), научный консультант, доктор химических наук, профессор, специалист в области получения и применения веществ особой чистоты в микроэлектронике и оптическом стекловарении. E-mail: ireon@mail.ru.

**Стрельникова Инна Евгеньевна** — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО) (г. Санкт-Петербург), кандидат химических наук, специалист в области синтеза и применения особо чистых алкохидов элементов. E-mail: iestrelikova@mail.ru.

**Амелина Анна Евгеньевна** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ “ИРЕА” (ФГУП “ИРЕА”) (г. Москва), младший научный сотрудник, специалист в области золь-гель технологии оксидных материалов. E-mail: aniksonriza@mail.ru.

**Левин Юрий Исаакович** — НЦ “Малотоннажная химия” (г. Москва), кандидат технических наук, зав. лабораторией, специалист в области технологии особо чистых неорганических веществ. E-mail: jura\_levin@mail.ru.

## **Forsterite and mullite synthesis by alcoxide sol-gel method**

**A. V. Belyakov, N. A. Popova, E. E. Grinberg, I. E. Strel'nikova,  
A. E. Amelina, Yu. I. Levin**

The article deals with obtaining single-phase powder of forsterite and mullite by sol-gel method using as precursors of complex alkoxides. Alkoxides was prepared by dissolving magnesium or aluminum in a mixture of tetraethyloxysilane and ethylcellsolve using iodine as a catalyst or gallium trichloride. The conditions for hydrolysis of an alkoxide by azeotropic mixture "H<sub>2</sub>O – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH" (12.3 wt.% H<sub>2</sub>O) depending on the ratio "azeotropic mixture : alkoxide". The amount of water added in the form of an azeotropic mixture of "alcohol – water" greatly influenced by the ratio of phases in the product and the size of the crystals. Single-phase pure crystalline powder of mullite and forsterite has been obtained at temperatures 1030 and 830°C respectively. It is shown that the metal impurities from the starting nearly quantitatively transformed into the final products and determine their purity.

**Key words:** forsterite, mullite, complex alcoholates, hydrolysis, pure powders.

---

**Belyakov A.** — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, DrSci (Chem), professor, head of the department, e-mail: av\_bel@bk.ru.

**Popova N.** — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, PhD, associate professor, e-mail: av\_bel@bk.ru.

**Greenberg E.** — JSC Crystal Materials Group, DrSci (Chem), professor, scientific consultant, e-mail: ireon@mail.ru.

**Strel'nikova I.** — ITMO University, St. Petersburg, PhD, the tutor, iestrelnikova@mail.ru.

**Amelina A.** — Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances, Moscow, junior researcher, e-mail: aniksonriza@mail.ru.

**Levin Yu.** — SC Low-tonnage Chemistry, Moscow, PhD, head of laboratory, e-mail: jura\_levin@mail.ru.