

Кристалізація аморфної маси і формування шпінельної структури починається при 800 °С. При цьому розміри знов утворюваних кристаліків складають менше 6 нм. Введення неодиму практично не впливає на кристалографічні параметри чистої шпінелі. Термічно оброблені при 800 °С і при більш високих температурах зразки мають, в основному, шпінельну структуру. Однак, в спечених до 1000 °С зразках складу $Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ і $Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ виявляються слабкі не ідентифіковані рефлекси

Ключові слова: наночастинки, неорганічні пігменти, спектроскопія, шпінелі, аморфна маса, рефлекси, кристали, кристалізація, термічна обробка

Кристаллизация аморфной массы и формирование шпинельной структуры начинается при 800 °С. При этом размеры вновь образующихся кристалликов составляют меньше 6 нм. Введение неодима практически не влияет на кристаллографические параметры чистой шпинели. Термически обработанные при 800 °С и при более высоких температурах образцы имеют, в основном, шпинельную структуру. Однако, в спеченных до 1000 °С образцах состава $Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ и $Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ обнаруживаются слабые не идентифицированные рефлексы

Ключевые слова: наночастицы, неорганические пигменты, спектроскопия, шпинели, аморфная масса, рефлексы, кристаллы, кристаллизация, термическая обработка

УДК 666.291.3:621.039:546.6556

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55547

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНОЙ ФАЗЫ $ND_xMG_{1-x}AL_2O_4$

Т. М. Ильяслы

Доктор химических наук, профессор*

E-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

М. Р. Аллазов

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: allazov_m@mail.ru

З. И. Исмаилов

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: zakir-51@mail.ru

Г. А. Гусейнова

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: humay.huseynova.46@mail.ru

Р. Ф. Аббасова

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: rena63@mail.ru

Л. А. Мамедова

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: lala_m@mail.ru

С. М. Вейсова

Кандидат химических наук, доцент*

E-mail: veysova_s@mail.ru

*Кафедра общей и неорганической химии

Бакинский государственный университет

ул. З. Халилова, 23, г. Баку, Азербайджан, AZ1148

1. Введение

Неорганические пигменты применяются для окрашивания полимеров, керамических плит и фарфоровых изделий. Матрицы неорганических пигментов составляют простые и сложные оксиды, способные изменять свой цвет под действием легирующих элементов. В качестве легирующих элементов (хромофоров) часто используют переходные элементы с частично заполненной d- или f- электронной оболочкой. Хорошие результаты получают, если в качестве матрицы используются SnO_2 , TiO_2 , $ZrSiO_4$ и $MgAl_2O_4$ [1,2]. Известны неорганические пигменты с хромофорами переходных элементов, как например, Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, V и др. [3–6] и редкоземельных элементов, как например, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm и др. [7–9]. Они должны сохранять химическую стабильность при высоких температурах и должны быть индифферентными по отношению к компонентам расплавленной глазури и абсолютно нетоксичными во время нанесения и использования. Одной из таких устойчивых фаз является $MgAl_2O_4$. В них хромофорный эффект появляется за счет прямых электронных переходов внутри энергетической щели, соответствующий 5 эВ [10–17]. Шпинельная

фаза $MgAl_2O_4$ в основном получается керамическим методом. Этот метод обладает несколькими недостатками: во-первых, реакция идет в твердой фазе, поэтому скорость синтеза низкая; во-вторых, нет гарантии в полноте протекания реакции; в-третьих, часто получается негомогенный по составу продукт, даже если реакция идет до конца.

Из этого следует, что актуальным является синтез шпинельных фаз методом низкотемпературного горения металлокомплексных соединений [18–20].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Анализируя литературные данные, пришли к выводу, что все методы синтеза получения шпинельных фаз относятся к керамическим высокотемпературным методам [1–7]. Поэтому интересной как в теоретическом, так и в практическом аспектах, представляется задача снижения температуры синтеза шпинельных фаз, а также его модифицированного состояния с неодимом [18–20].

Существующие высокотемпературные методы обладают рядом недостатков, создающих реальные сложно-

сти в реализации [1–3] и не обеспечивающие высокую скорость синтеза [4, 5]. Еще одним препятствием на пути эффективного осуществления процесса является неполное протекание реакции, затратность технологии [6, 7], сводящая «на нет» его научную высокотехнологическую составляющую.

Для преодоления выше указанных недостатков керамического метода и получения мелкозернистых и более гомогенных фаз используются различные его модификации. Один из них – это метод горения предшественника, при нагревании которого органическая часть горит без остатка и образуются бинарные и более сложные окислы. Метод горения удачно применяется для получения неорганических пигментов нанометрического размера [19–20].

Температура горения зависит в частности от природы органических лигандов и от структурной устойчивости самих металлокомплексов. В качестве лигандов используются мочевины, глицин, дигидразид щавелевой кислоты, дигидразид малоновой кислоты и другие [18, 19].

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является получение наноразмерных частиц керамических пигментов на основе шпинели, легированных редкоземельными элементами.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- методом горения предшественника, предварительно приготовленного из соответствующих металлокомплексов-дигидразидов малоновой кислоты, синтезировать наноразмерные кристаллы;
- провести дериватографический и рентгенографический анализы образцов и установить оптимальный режим термической обработки;
- определить степень кристалличности и рассчитать средние размеры кристаллов методом Шерера.

4. Экспериментальная часть исследования

Неодим вводили в раствор в виде нитрата $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, полученный выщелачиванием Nd_2O_3 концентрированной (65 %) азотной кислотой. Растворение проводили при 25–30 °С, с постепенным добавлением азотной кислоты по рассчитанному количеству оксида неодима. Затем маточный раствор азотнокислых солей магния, алюминия и неодима смешали предварительно приготовленным гидразингидратом малоновой кислоты и после интенсивного смешивания, с постепенным нагреванием до 100 ± 5 °С, выпаривали их до сухого состояния. Для прослеживания хода процессов получения легированных неодимом шпинельной фазы из сухого субстрата в количестве 100 мг (усредненный образец) анализирован термогравиметрическим методом.

5. Обсуждение результатов эксперимента

Полученные кривые (TG, DTG, DTA) представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, на кривой TG в интервале температур 400–600 °С наблюдается почти горизонтальный участок, то есть в данном диапазоне температур не происходит потери веса образца.

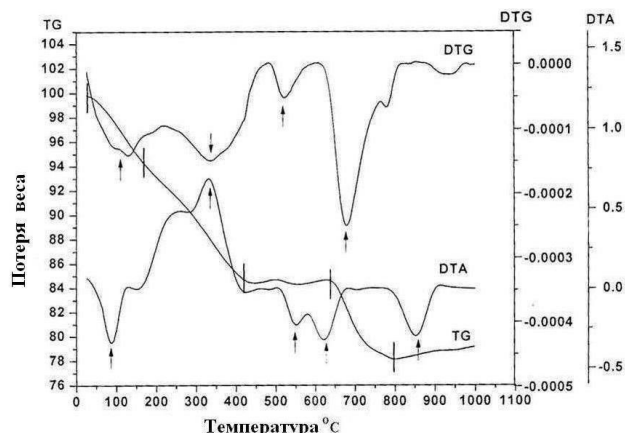


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) процесса получения $\text{Nd}_{0.10}\text{Mg}_{0.90}\text{Al}_2\text{O}_4$

Однако в этом температурном интервале наблюдается один интенсивный дифференциальный пик на кривой DTG и две эндотермические эффекты на кривой DTA. Механизм протекания в этом участке не выяснен. Видимо здесь с выделением части разлагающихся (остаток органики) фаз одновременно происходит карбонизации за счет поглощения CO_2 воздуха. Возможны другие варианты протекания процесса. Однако аморфность образцов в этом участке не позволил установить фазовый состав методом РФА. Интерес представляет также второй участок, охватывающий интервал температуры 210–400 °С.

В этом температурном интервале происходит известные процессы горения образца с выделением CO , CO_2 и NO_x газов. Процесс горения сопровождается с двумя экзотермическими эффектами при 250 и 340 °С. Одновременно на кривой DTG имеется растянутый эффект, доходящий до 200 °С, который соответствует началу потери веса. Во втором участке при 340 °С потери веса составляет 9,5 %. На первом участке (до 210 °С) происходят процессы выделения свободных и связанных вод. Эти процессы сопровождаются некоторыми влияющими эндотермическими эффектами на DTA и DTG. На четвертом участке (650–790 °С) вновь происходит интенсивная потеря веса на 5 %.

На кривой DTA практически отсутствует термические эффекты. Видимо здесь происходит испарение остатков органической части комплексов. Достаточно глубокий эндотермический эффект наблюдается на DTA при 850 °С. Выше 790 °С до 1000 °С вес образца увеличивается примерно на 1 %. Таким образом, можно прийти к выводу, что малые добавки редкоземельных элементов значительно влияют на кинетику процесса синтеза шпинельных фаз [20, 21].

На рис. 2 приводятся дифрактограммы легированных неодимом порошков шпинельных фаз $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, термически отработанных при 800, 1000 и 1200 °С в течение 2 часов.

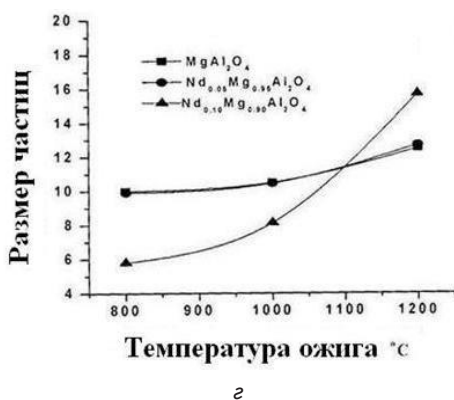
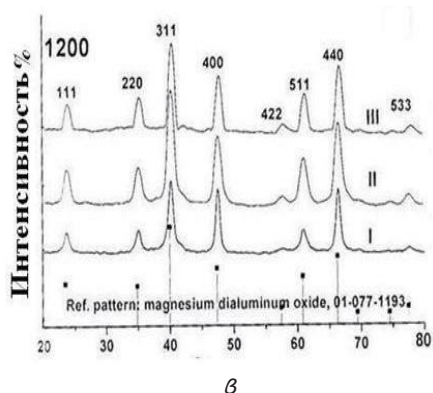
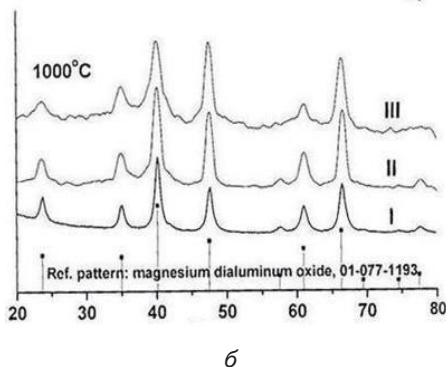
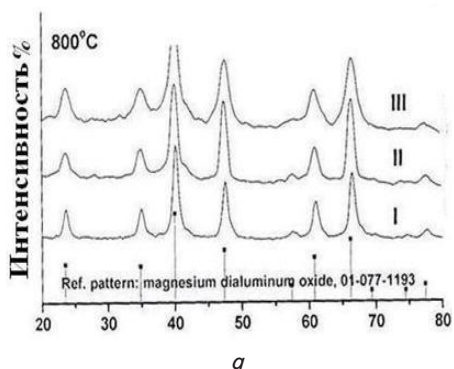


Рис. 2. Дифрактограммы порошков, соответствующих составу $Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ (1) и $Nd_{0.10}Mg_{0.90}Al_2O_4$ (2), полученных методом горения и отожженных при разных температурах в течение 2 ч: а – при 800 °С, б – при 1000 °С, в – при 1200 °С, г – изменения размера частиц от температуры отжига

Как видно, кристаллизация аморфной массы и формирование шпинельной структуры начинается при

800 °С. При этом размеры вновь образующихся кристалликов составляют меньше 6 нм. Из табл. 1 можно видеть, что введение в состав неодима практически не влияет на кристаллографические параметры чистого шпинеля.

Таблица 1
Рентгенографические данные кристаллов $Nd_xMg_{1-x}Al_2O_4$, термически обработанных при 800, 1000 и 1200 °С в течение 2-х часов

Показатели				
Температура термической обработки, °С	Размер частиц, (нм)	Параметр элементарной решетки, (нм)	Объем элементарной ячейки, нм ³	Рентгенографическая плотность ρ, г/см ³
MgAl₂O₄				
800	10	0.805	0.522	3.62
1000	10.5	0.8063	0.524	3.599
1200	12.5	0.8082	0.528	3.57
Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al₂O₄				
800	9.9	0.8070	0.526	3.832
1000	10.45	0.8069	0.5254	3.84
1200	12.7	0.8071	0.526	3.83
Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al₂O₄				
800	5.8	0.80421	0.520	4.13
1000	8.13	0.8068	0.5252	4.08
1200	15.7	0.8062	0.524	4.09

Как видно, термически обработанные при 800 °С и при более высоких температурах образцы имеют, в основном, шпинельную структуру. Однако в спеченных до 1000 °С образцах состава $Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ и $Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ обнаруживаются слабые не идентифицированные рефлексы. В термически обработанных при 1200 °С легированных неодимом образцах наблюдаются только рефлексы шпинельной структуры. Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2
Значения полос пропускания в ИК-спектрах для $MgAl_2O_4$, $Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$, $Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ и Nd_2O_3 , непосредственно после горения предшественника при 300 °С и термически обработанных при 1000 °С

Состав фазы	Т, °С	Частоты колебания предполагаемых групп, см ⁻¹				
		-OH	-CH	O-H	N=O	M-O
$MgAl_2O_4$	300	3456	-	1635	1382	683-451
	1000	3448.5	-	1639	1400	698-513
$Nd_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$	300	3452	-	1612	1435	839-708
	1000	3445	-	1639	1404	694-505
$Nd_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$	300	3240	-	1643	1458	628-556
	1000	3460	-	1639	1408	687-498
Nd_2O_3	300	3429	2927-	1643	1384-	670-450
	1000	3456	-	1635	1400	670-450

Из табл. 2 видно, что полосы пропускания, наблюдаемые в интервале частот 3240-3456 и 1635-1643 см⁻¹, связаны с наличием влаги или поверхностных гидроксильных групп.

По-видимому, вода адсорбируется при стоянии образцов в атмосфере лаборатории. Полосы пропускания

при $1384\text{--}1466\text{ см}^{-1}$ соответствует резонансному колебанию в NO_x^- группах.

В образцах, полученных непосредственно после низкотемпературного горения предшественника при 300 °C , имеются заметные интенсивности полосы пропускания группы NO_x , которые резко уменьшаются при повышении температуры отжига образцов, а при отжиге 1200 °C они полностью исчезают (2–4). Наблюдаемые полосы пропускания при $2927\text{--}2858\text{ см}^{-1}$ у образцов состава Nd_2O_3 , по-видимому, связаны с наличием органических остатков, не сгоревших при относительно низких температурах. Характерные колебания для октаэдрических $[\text{AlO}_6]$ и тетраэдрических $[\text{MgO}_4]$ группировок в шпинельной структуре следующие: MgAl_2O_4 при $698\text{--}513\text{ см}^{-1}$; для $\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ при $694\text{--}505\text{ см}^{-1}$; для $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ при $687\text{--}498\text{--}417\text{ см}^{-1}$.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) были определены формы, размеры и число частиц одиночного размера из определенной области съемки. Например, на рис. 3 представлены фото термически обработанного при 1000 °C образца $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, где установлены сферичные кристаллики со средним размером 11 нм . Близкий результат ($8,13\text{ нм}$) был получен методом расчета по методу Шерера [18].

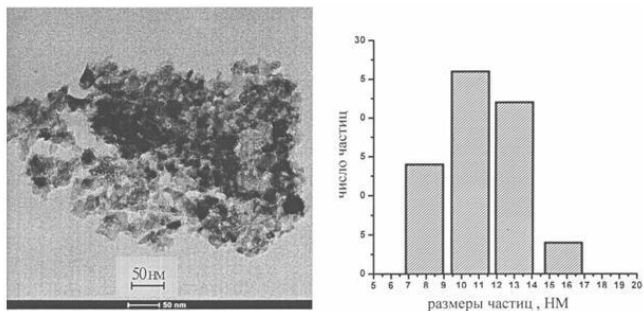
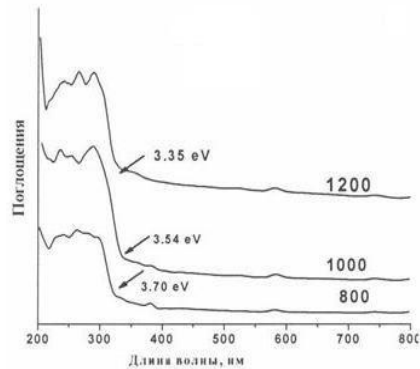


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия а и б количество число частиц определенного размера для образца состава $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, термически обработанного при 1000 °C

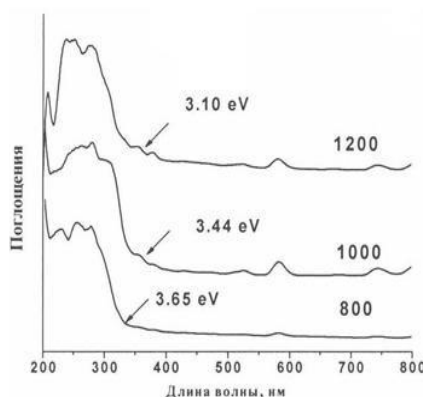
УФ и видимые спектры MgAl_2O_4 и легированных его кристаллов представлены на рис. 4, а, б. По краю собственного поглощения определены оптические ширины запрещенной зоны для MgAl_2O_4 и его легированных кристаллов, термически обработанных при различных температурах.

Как видно (рис. 4, в), с ростом температуры термической обработки ширина запрещенной зоны уменьшается: для MgAl_2O_4 от $3,76$ до $2,95\text{ эВ}$, для $\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$ от $3,70$ до $3,35\text{ эВ}$ и для $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ от $3,65$ до $3,10\text{ эВ}$. Это показывает, что чем выше температура отжига образцов, тем больше кристалличность и размер кристалликов.

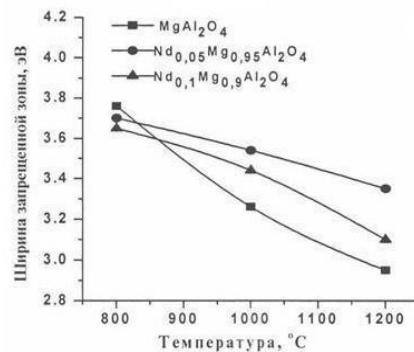
Следовательно, процесс формирования энергетической структуры нанокристаллов MgAl_2O_4 шпинелей и легированных ее кристаллов зависит от размера и совершенства наночастиц. Согласно существующим данным, в аморфном состоянии ширина энергетической зоны MgAl_2O_4 составляет $5,8\text{ эВ}$ и уменьшается с увеличением размеров наночастиц [19–22].



а



б



в

Рис. 4. Спектры поглощения образцов: а – $\text{Nd}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$, б – $\text{Nd}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, в – зависимость ширины запрещенной зоны для образцов, термически обработанных при различных температурах в течение 2 часов

6. Выводы

В результате проведенных исследований:
 – методом горения предшественника впервые синтезированы образцы, модифицированной нанокристаллом шпинели состава $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$;
 – с помощью дериватографического и рентгенографического анализов установлено, что температура горения металлокомплексных композиций достигает до 350 °C , а кристаллизация происходит выше 700 °C , а более совершенные кристаллы шпинельной струк-

туры формируются выше 1000 °С; при термической обработке с ростом температуры размеры наночастиц увеличиваются до 25 нм;

– установлена размерная доля наночастиц термически обработанных (в течение 2 часов) при 800, 100 и 1200 °С образцов.

Литература

1. Patil, K. C. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications [Text] / K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna. – London : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. – 364 p. doi: 10.1142/6754
2. Patil, K. C. Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties [Text] / K. C. Patil // Bulletin of Materials Science. – 1993. – Vol. 16, Issue 6. – P. 533–541. doi: 10.1007/bf02757654
3. Ahmed, I. S. Low temperature combustion synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano pigments using oxalyl dihydrazide as a fuel [Text] / I. S. Ahmed, S. A. Shama, H. A. Dessouki, A. A. Ali // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 125, Issue 3. – P. 326–333. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.009
4. Robert, I. Characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ solid solutions prepared by combustion synthesis [Text] / I. Robert, B. Paul // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, Issue 5. – P. 739–743. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.011
5. Duan, X. Microstructural evolution of transparent glass-ceramics containing Co^{2+} : MgAl_2O_4 nanocrystals [Text] / X. Duan, D. Yuan, C. Luan, Z. Sun, D. Xu, M. Lv // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 328, Issue 1–3. – P. 245–249. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.045
6. Nagaveni, K. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO_2 with lower band gap showing high photocatalytic activity [Text] / K. Nagaveni, M. S. Hegde, N. Ravishankar, G. N. Subbanna, G. Madras // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, Issue 7. – P. 2900–2907. doi: 10.1021/la035777v
7. Nagaveni, K. Structure and photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{MxO}_2 \pm \delta$ ($\text{M}=\text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}$ and Cu) synthesized by solution combustion method [Text] / K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madras // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, Issue 52. – P. 20204–20212. doi: 10.1021/jp047917v
8. Aruna, S. T. Combustion synthesis and properties of nanostructured CeriaZirconia solid solutions [Text] / S. T. Aruna, K. C. Patil // Nanostructured Materials. – 1998. – Vol. 10, Issue 6. – P. 955–964. doi: 10.1016/s0965-9773(98)00131-7
9. Dohnalova, Z. Effect of Er^{3+} substitution on the quality of Mg–Fe spinel pigments [Text] / Z. Dohnalova, P. Sulcova, M. Trojan // Dyes and Pigments. – 2009. – Vol. 80, Issue 1. – P. 22–25. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.04.003
10. Sampath, S. K. Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate [Text] / S. K. Sampath, D. G. Kanhere, R. Pandey // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 11, Issue 18. – P. 3635–3644. doi: 10.1088/0953-8984/11/18/301
11. Pacurariu, C. New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel [Text] / C. Pacurariu, I. Lazau, Z. Ecsedi, R. Lazau, P. Barvinschi, G. Marginean // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, Issue 2–3. – P. 707–710. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.050
12. Ganesh, I. Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised MgAl_2O_4 powders [Text] / I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B. P. Saha, Y. R. Mahajan // British Ceramic Transactions. – 2002. – Vol. 101, Issue 6. – P. 247–254. doi: 10.1179/096797802225004063
13. Ganesh, I. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 powder [Text] / I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra, B. M. Reddy // Ceramics International. – 2005. – Vol. 31, Issue 1. – P. 67–74. doi: 10.1016/j.ceramint.2004.03.036
14. Adak, A. K. Synthesis and characterization of MgAl_2O_4 spinel by PVA evaporation technique [Text] / A. K. Adak, S. K. Saha, P. Pramanik // Journal of Materials Science Letters. – 1997. – Vol. 16. – P. 234–235.
15. Ganesh, I. A new sintering aid for magnesium aluminate spinel [Text] / I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha, R. Johnson, Y. R. Mahajan // Ceramics International. – 2001. – Vol. 27, Issue 7. – P. 773–779. doi: 10.1016/s0272-8842(01)00029-3
16. Pati, R. K. Low-temperature chemical synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powder [Text] / R. K. Pati, P. Pramanik // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83, Issue 7. – P. 1822–1824. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01473.x
17. Томилов, Н. П. Синтез MgAl_2O_4 из соосажденных гидроксидов [Текст] / Н. П. Томилов, Е. Т. Девяткина // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 12. – С. 2556–2560.
18. Patil, K. C. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications [Text] / K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna. – London : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. – 364 p. doi: 10.1142/6754
19. Ali, A. A. Fabrication and study $\text{Tb}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ by combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel [Text] / A. A. Ali, M. R. Allazov, T. M. Ilyasli // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. – 2013. – Vol. 1, Issue 3. – P. 358–367.
20. Ali, A. A. Synthesis and characterization of magnesium aluminates spinel via combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel [Text] / A. A. Ali, M. R. Allazov, T. M. Ilyasli // Caspian Journal of Applied Sciences Research. – 2013. – Vol. 2, Issue 2. – P. 85–90.
21. Wade, J. An investigation of $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for Visible Light Photocatalysis [Text] / J. Wade // Master thesis in Master of Science in Electrical Engineering, department of Electrical Engineering. – Tampa : University of South Florida College of Engineering, 2005. – P. 1–105.
22. Li, F. Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl_2O_4 nanopowders [Text] / F. Li, Y. Zhao, Y. Liu, Y. Hao, R. Liu, D. Zhao // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 173. – P. 750–759. doi: 10.1016/j.cej.2011.08.043