

KİMYA

УДК 621.375.826:546.54

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА
 $MgAl_2O_4:Ce$ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

*А.А.АЛИ, **М.Р.АЛЛАЗОВ, **Т.М.ИЛЬЯСЛЫ

* Университет Бенха, Египет

** Бакинский Государственный Университет

Ayman_ali23@yahoo.com

Методом горения металлокомплексных предшественников, полученных смешением стехиометрических количеств растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и азотнокислого церия (III) с дигидразидами малоновой кислоты, синтезированы неорганические пигменты с шпинельной структурой при относительно низкой температуре. Установлено, что металлокомплексные предшественники разлагаются уже при 250-300°C с горением органической части и образованием легированных материалов с аморфной структурой. Рентгенографическим исследованием установлено, что при 800°C полностью формируется кристаллическая структура $MgAl_2O_4:Ce$ и при этом размер наночастиц составляет в среднем 21,5 нм. С ростом концентрации церия, край поглощения смещается от 300 нм (для чистого $MgAl_2O_4$) до 475 нм (для $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$), то есть в сторону желтого спектра.

Ключевые слова: неорганические пигменты, синтез горением, дигидразидные комплексы малоновой кислоты.

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 получаются, 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 такой устойчивой фазой является фаза со шпинельной структурой $A''B_2'''O_4$, особенно $MgAl_2O_4$. В них хромофорный эффект появляется за счет прямых электронных переходов внутри энергетической щели, соответствующий 5 эВ [10]. Как известно, шпинельная структура состоит из октаэдров и тетраэдров. Например, нормальные шпинели достаточно устойчивы по отношению к температуре, свету и другим параметрам. Существует еще обращенные шпинели, где катионы А и половины катионов В находятся в октаэдрических, а другая половина катионов В в тетраэдрических пустотах.

Шпинельная фаза $MgAl_2O_4$ в основном получается керамическим методом. Свежеприготовленные Al_2O_3 с MgO смешивают в стехиометрическом количестве и вместе стирают в планетарной мельнице или же агатовой ступке, прессуют и пресшайбу спекают при 1200-1300°C. Этот метод обладает несколькими недостатками: во-первых, реакция идет в твердой фазе, поэтому скорость синтеза низкая; во вторых, нет гарантии о полноте протекания реакции; в-третьих, часто получается неомогенный по составу продукт, даже если реакция идет до конца. Для преодоления указанных недостатков керамического метода и получения мелкозернистых и более гомогенных фаз используются различные его модификации [11-17]. Один из них - это метод горения предшественника, при нагревании котором органическая часть горит без остатка и образуются бинарные и более сложные окислы.

Метод горения удачно применяется для получения неорганических пигментов нанометрического размера.

Экспериментальная часть

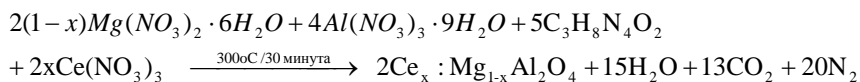
Исходными реактивами для синтеза были следующие:

- алюминий азотнокислый 9-водный, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- магний азотнокислый 6-водный, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- церий карбонат (III), $Ce_2(CO_3)_3$
- диетилмалонат $C_7H_{12}O_4$
- гидразин моногидрат $NH_2NH_2 \cdot H_2O$
- спирт абсолютный C_2H_5OH
- азотная кислота HNO_3 с концентрацией 65%.

В работе пользовались данными рентгенофазового и спектрального анализов. Дифрактограммы порошков были сняты на дифрактометре XRD D8 фирмы «Broker» на CuK_α излучении. Спектральный анализ полученных неорганических пигментов проведен на приборе фирмы Перкин-Элмер марки UV-VIS с диапазоном измерения от 190 до 1100 нм.

Известно, что дигидразид малоновой кислоты, необходимый для приготовления предшественника производится как химический реактив. Однако свежеприготовленный дигидразид малоновой кислоты легко вступает в реакцию образования металлокомплексных соединений.

Для получения дигидразида малоновой кислоты необходимо перемешивание диетилмалоната с гидразин моногидратом в мольных соотношениях 1:2. Процесс протекает по химической реакции:



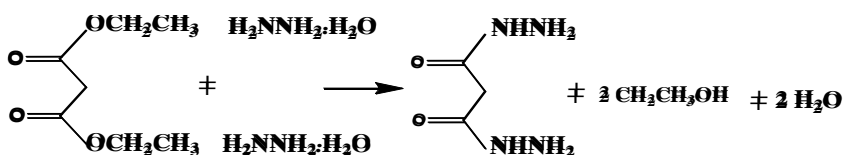
Для осуществления процесса в круглодонную колбу емкостью 1000 мл наливают 25,8 мл (25,04 г) гидразин моногидрата, затем по каплям добавляют 42,3 мл (40,05 г) диетилмалонат и разбавляют содержимое с 350 мл абсолютным спиртом. Смесь кипятят на водяной бане в течение 5 часов в колбе с обратным холодильником. Осаждаются белые кристаллы, которые фильтруют и сушат. Выход составляет 23,5 г, то есть 70% от теоретического. Эмпирическая формула соответствует к $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$.

Вторым этапом работы является приготовление металлокомплексных соединений алюминия, магния и церия в отдельности и их раствора с определенными соотношениями катионов. В литературе металлокомплексные соединения дигидразида малоновой кислоты известен для многих элементов [17]. Они сгруппированы по брутто-формулам: $\text{M}(\text{Lig})\text{XYnH}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{Lig})_2\text{XYnH}_2\text{O}$, где $\text{M}(\text{II}) = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sr}$; (где Lig-дигидразид (ДГ); X, Y = NO₂, NO₃ и др.) - одинаковые или разные ацидолиганды, $n = 0-4$. Подобные комплексы известны и для металлов с другой степенью окисления. Соединения с дигидразидами карбоновых кислот классифицируются по признаку перераспределения исследуемых лигандов в связях -ДГ-М-ДГ- в зависимости от соотношения М:ДГ и природы ацидолиганда. Разделение на две группы выполнено по признакам: 1) пары атомов металла с одинарными бис-бидентатными мостиками; 2) пары атомов металла с двойными бис-бидентатными мостиками. Химические формулы для них расшифрованы в следующем виде $\text{Mg}(\text{ДГ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{ДГ})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n количество молекул воды. Возможно в нитратных комплексах $n=2$.

Они получают взаимодействием дигидразида малоновой кислоты с растворимыми солями соответствующих металлов. В ходе получения дигидразидов малоновой кислоты магния, алюминия и церия лучшие результаты получаются при использовании азотнокислых солей. При этом раствор азотнокислого церия получен растворением карбоната церия (III) в концентрированной азотной кислоте при комнатной. После прекращения выделения CO₂ раствор концентрировали до определенной кондиции выпариванием при 60-80°C. Таким образом, приготовлены водные растворы азотнокислых солей магния, алюминия и церия. Затем смешали

эти растворы с таким расчетом, чтобы мольные соотношения были $\text{Ce}:\text{Mg}:\text{Al}=\text{x}:(1-\text{x}):2$ (где x -мольная доля церия), если конечный состав неорганического пигмента соответствует $\text{Ce}_x:\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Нами синтезированы составы, где $\text{x}=0.03, 0.05, 0.10$ и нелегированный шпинель MgAl_2O_4 . Приготовление предшественников для синтеза указанных составов осуществлены простым перемешиванием трехкатионного (церия, магния и алюминия) раствора с дигидразидом малоновой кислоты.

Полученные жидкие предшественники нагревают в сушильном шкафу до 300°C . При этом сперва выпаривается раствор, затем образуется плотный слой на его поверхности, далее он разлагается (горением) и одновременно расширяется как пустотелые пузыри. Таким образом, до 300°C органическая часть горит, а неорганическая часть вся собирается на поверхностном слое пузыря. В общем виде процесс можно представить так:



Сухой остаток процесса термически обрабатывают при $500, 600, 700, 800, 1000^\circ\text{C}$. На рисунке 1 представлены дифрактограммы порошка, полученного от предшественников нелегированного MgAl_2O_4 , термически обработанные при различных температурах в течение 2 часов.

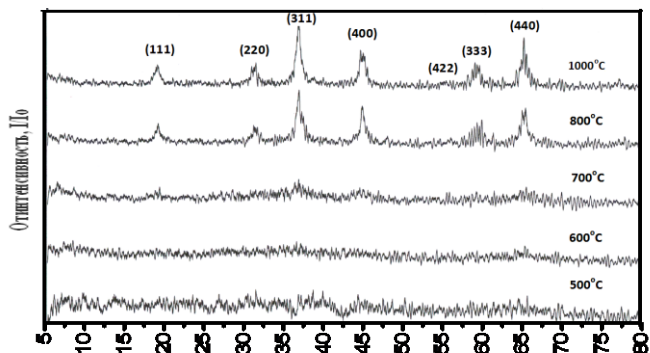


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, соответствующего составу MgAl_2O_4 и полученные методом горения и оттоженные при разных температурах в течение 2 часов.

Как видно из рис.1, кристаллическое состояние шпинели формируется в оттоженных при 700°C образцах и достигают совершенства при 800°C . Набор ренгенорефлексов полностью соответствуют рентгенодифракционным данным MgAl_2O_4 со шпинельной структурой [11].

Анализ дифрактограммы порошков, полученных спеканием при 600 и 700°C не позволяют сказать наличие рентгеноданных соответствующих бинарных окислов, т.к. интенсивности ренгенорефлексов их примерно в

20 раз слабее по отношению к рентгенрефлексам шпинели $MgAl_2O_4$. Однако, на дифрактограмме спеканием при $700^\circ C$ образцов четко прослеживаются рефлексы, характерные для шпинельной структуры.

Дифрактограммы легированных церием продуктов синтеза на основе $MgAl_2O_4$ имеют аналогичное расположение рефлексов. При $x=0,1$ в дифрактограмме $Ce_x:Mg_{1-x}Al_2O_4$ четко появляются рентгенрефлексы CeO_2 или другой тройной фазы (например, $CeAlO_3$). Растворимость оксидов церия в шпинельной фазе $MgAl_2O_4$ рентгенографически не определяется, так как смешение рефлексов шпинельной фазы экспериментально не определяется.

На рисунке 2 представлены дифрактограммы легированных церием $MgAl_2O_4$.

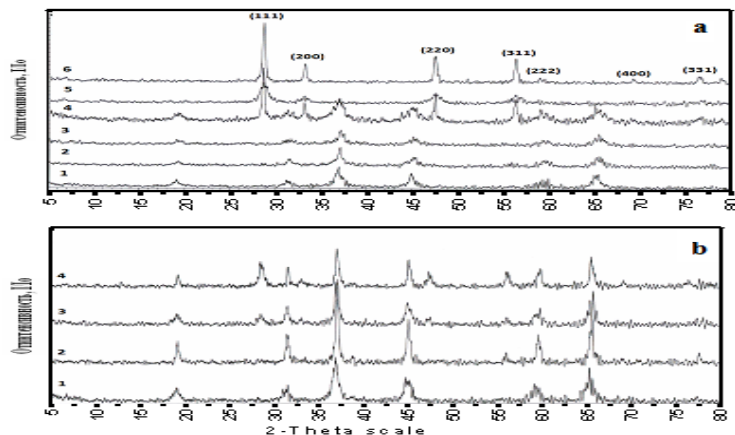


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $MgAl_2O_4:Ce$, полученных методом горения и термическоообработанные при $800^\circ C$ (а) и при $1000^\circ C$ (б) в течение 8 часов. Состав: 1- $MgAl_2O_4$; 2- $Ce_{0,03}Mg_{0,97}Al_2O_4$; 3- $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$; 4- $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$; 5- $CeAlO_3$; 6- CeO_2 .

На дифрактограмме $Ce_{0,03}Mg_{0,97}Al_2O_4$ образца, термообработанного при $800^\circ C$ и при $1000^\circ C$ отмечается присутствие рентгеновских линий только магний-алюминиевой шпинели (рис.2. а, б). Рентгеновских линий оксидов магния, алюминия и церия не наблюдается. Отсутствие рентгенрефлексов оксидов церия в $Ce_{0,03}Mg_{0,97}Al_2O_4$ указывает на возможность образования твердых растворов на основе шпинельной фазы. Однако, смещение рефлексов по углу отражения не наблюдается. С другой стороны отсутствие рентгенрефлексов оксидов церия можно объяснить с предельно малым количеством их в составе, т.е. ниже концентрации чувствительности измерения.

Размеры частиц порошка $Ce_x:Mg_{1-x}Al_2O_4$ спеченной при $800^\circ C$ в течение 2 часов определены по ширине рефлексов шпинельной фазы, согласно уравнению Шерера, если используется $CuK\alpha$ ($\lambda=0,154$ нм) излучении используется формула $D \sim 10/\Delta$.

D-диаметр частиц, nm

Δ -средняя ширина рефлексов при 2θ (град)

При учете полуширины всех рефлексов шпинельной структуры размер частиц термообработанных при 800°C составляет в среднем 9,95÷21,5 нм, а при 1000°C 10,5÷22,5 нм.

Таблица 1

Размер частиц оксидов подготовленных на 800°C и 1000°C

фаза	Размер частиц, нм	
	Оттоженный при 800°C	Оттоженный при 1000°C
MgAl ₂ O ₄ ;	9.95	10.5
Ce _{0,03} Mg _{0,97} Al ₂ O ₄	10.65	16.6
Ce _{0,05} Mg _{0,95} Al ₂ O ₄	11.5	17
Ce _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	21.5	22.5
CeAlO ₃	10.20	-
CeO ₂	20.5	-

В образцах Ce_{0,03}Mg_{0,97}Al₂O₄ и Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ присутствуют рентгенорефлексы оксидов церия. Наибольшую вероятность образования при разложении церия содержащих предшественников, имеют CeO₂ и CeAlO₃. Чтобы определить какой из этих оксидов церия образуется в действительности на рисунке представлены их рентгенограммы. Следует отметить, что соединения CeO₂ и CeAlO₃ синтезированы нами по низкотемпературной методике, разложением соответствующих предшественников. Простым сравнением дифрактограммы (рис.2) установлено, что в образцах в основном формируется окисная фаза CeO₂, а не CeAlO₃.

Были сняты три серии спектров отражения образцов термически обработанных при 600, 800 и 1000°C. Результаты представлены на рисунке 3.

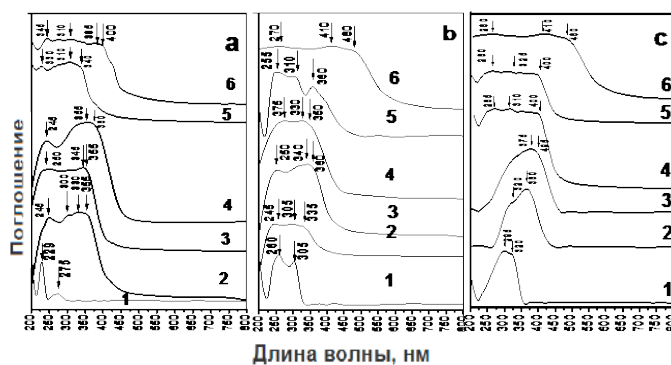


Рис. 3. Спектры поглощения образцов Ce_x:Mg_{1-x}Al₂O₄ термически обработанные при 600 (а), 800(б) и 1000 (с) в течение 2 часов. Состав: 1- нелегированный шпинель MgAl₂O₄; 2- Ce_{0,03} Mg_{0,97}Al₂O₄; 3- Ce_{0,05} Mg_{0,95}Al₂O₄; 4- Ce_{0,1} Mg_{0,9}Al₂O₄; 5- CeAlO₃; 6- CeO₂.

Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации церия в составе Ce_x:Mg_{1-x}Al₂O₄ край поглощения смещается в стороны более длинных

волн. На рисунке указаны максимумы электронных переходов.
Полученные пигменты имеют желтый цвет.

ЖИТЕПАТЫРА

1. Patil K.C., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications: Nanocrystalline Oxide Materials, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2008, p.1-335.
2. Patil K.C., Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties // Bull. Mater. Sci., 1993, v.16, №6, p.533-541.
3. Ahmed I.S., Shama S.A., Dessouki H.A., Ali A.A. 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. Mater //Chem Phys 2011, v.125, No.3, pp.326–33.
4. Robert I., Paul B. Characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ solid solutions prepared by combustion synthesis //J. Eur Ceram Soc, 2011, v.31, No.5, pp.739–743.
5. Duan X., Yuan D., Luan C., Sun Z., Xu D., M. Lv. Microstructural evolution of transparent glass-ceramics containing Co^{2+} : MgAl_2O_4 nanocrystals //J. non-crystalline solids, 2003, 328, pp.245-249.
6. Nagaveni K., Hegde M.S, Ravishankar N., Subbanna G.N., Madras G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO_2 with lower band gap showing high photocatalytic activity, Langmuir 2004, No.20, pp.2900–2907
7. Nagaveni K, Hegde M.S, Madras G. Structure and photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}$ and Cu) synthesized by solution combustion method //J Phys Chem. 2004, B 108, pp.20204–20212.
8. Aruna S.T, Patil K.C. Combustion synthesis and properties of nanostructured Ceria-Zirconia solid solutions //Nanostruct Mater 1998, v.10, № 6, pp. 955–964.
9. Dohmalova Z., Sulcova P., Trojan M.. Effect of Er^{3+} substitution on the quality of Mg–Fe spinel pigments //Dyes and Pigments, 2009, №80, pp.22–25.
10. Sampath S.K., Kanhere D.G., Pandey R. Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate //J. Phys.: Condens. Matter, 1999, №11, pp.3635–3644.
11. Pacurariu C., Lazau I., Ecsedi Z., Lazau R., Barvinschi P., Marginean G. New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel //Journal of the European Ceramic Society 2007, 27, pp.707–710.
12. Ganesh I., Srinivas B., Johnson R., Saha B. P. and Mahajan Y.R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised MgAl_2O_4 powders //Br. Ceram. Trans., 2002, 101, pp.247–254.
13. Ganesh I., Johnson R., Rao G.V. N., Mahajan Y. R., Madavendra, S. S., Reddy B. M. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 powder //Ceram. Int., 2005, №31, p. 67–74.
14. Adak A.K., Saha S.K. and Pramanik P., Synthesis and characterization of MgAl_2O_4 spinel by PVA evaporation technique //J. Mater. Sci. Lett., 1997, №16, pp.234–235.
15. Ganes I., Bhattacharjee S., Saha B. P., Johnson R. and Mahajan, Y. R., A new sintering aid for magnesium aluminate spinel. Ceram. Int., 2001, №27, p.773–779.
16. Pati, R.K., Pramanik P. Low-temperature chemical synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powder. //J. Am. Ceram. Soc., 2000, №83, pp.1822–1824.
17. Томилов Н.П., Девяткина Е.Т. Синтез MgAl_2O_4 из соосажденных гидроксидов // Неорг. мат. 1990, т. 26, № 12, с. 2556-2560.
18. Zinkle S.J., Matzke H., Skuratov V.A. Microstructure of swift heavy ionirradiated MgAl_2O_4 spinel // Mat. Res. Soc. Symp.Proc. 1999, v. 540, p. 299-304.
19. Ishimaru M., Hirotsu Y., Afanasyev-Charkin I.V., Sickafus K.E. Atomistic structures of metastable and amorphous phases in ion-irradiated magnesium aluminate spinel // J. Phys., Condens.Matter, 2002, v.14, pp. 1237-1247.
20. Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennari F.C. Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature // J. Am. Ceram. Soc. 2004, v.87, p. 2020-2024.
21. Pati R.K., Pramanik P. Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline

- MgAl₂O₄ Spinel Powder // J. Am. Ceram. Soc. 2000, v. 83, p. 1822-1824.
22. Сокол В.А., Рохленко Д.А. и др. Алюмомагниева шпинель для прозрачной керамики // Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1981, т. 17, № 5, с. 896-901.

YANMA METODU İLƏ Ce:MgAl₂O₄ KERAMİK PİQMENTİNİN NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN SİNTEZİ

Ə.Ə.ƏLİ, M.R.ALLAZOV, T.M.İLYASLI

XÜLASƏ

Al(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O və serium 3-nitratın malon turşusunun dihidrazidi ilə əmələ gətirdiyi metalkompleks birləşmələrin stexiometrik qarışıqlarından ibarət məhlulun aşağı temperaturlu yandırılmasından MgAl₂O₄ əsaslı, şpinel tipli qeyri-üzvi piqmentlər alınmışdır. Məlum olmuşdur ki, alınmış metal komplekslər 250–300°C-də parçalanır və bu zaman onun üzvi hissəsi yanır, qeyri-üzvi hissəsi isə amorf kütlə əmələ gətirir. Rengenografik tədqiqatla müəyyən edilmişdir ki, Ce:MgAl₂O₄-ün kristallik strukturu 800°C-də tam formalaşır və bu zaman əmələ gələn nanohissəciklərin ölçüləri təqribən 9,95÷ 21.5 nm olur. Tərkibdə seriumun qatılığı artdıqca, spektral udma sərhəddi 300 nm-dan (təmiz MgAl₂O₄ üçün) 475 nm-ə (Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ üçün) kimi sürüşür.

Açar sözlər: qeyri-üzvi piqment, yanma sintez metodu, malon turşusunun dihidrazit kompleksi.

SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF CERAMIC PIGMENT Ce:MgAl₂O₄ BY A COMBUSTION METHOD

A.A.ALI, M.R.ALLAZOV, T.M.ILYASLI

SUMMARY

By the method of combustion of metal complex precursors, obtained by mixing solutions of stichiometric amounts of Al(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O and cerium (III) nitrate with malonic acid dihydrazide, we synthesized inorganic pigments based on the spinel structure at relatively low temperatures. It is established that the metal complex precursors decompose already at 300 °C with combustion of the organic part and the formation of doped spinel materials with the formula of the amorphous structure. The X-ray investigation found out that at 800 °C the crystal structure of Ce:MgAl₂O₄ is fully formed and the average size of nanoparticles is 9,95÷21.5 nm. By increasing the concentration of cerium, the absorption edge is shifted from 300 nm (for pure MgAl₂O₄) to 475 nm (for Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄), that is in the direction of yellow spectrum.

Key words: Inorganic pigments, combustion synthesis, dihydrazide complexes of maleic acid.

Поступила в редакцию: 10.02.2012 г.

Подписано к печати: 31.05.2012 г.