

УДК 546.54-542.65.664

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ШПИНЕЛЬНЫХ ФАЗ $Dy_xMg_{1-x}Al_2O_4$

МАХМУДОВА НАТАВАН ИБРАГИМ кызы

Бакинский государственный университет, диссертант

[natavan.maxmudova@mail.ru](mailto:natavan.maxmudova@mail.ru)

*Ключевые слова:* стабилизация, фазы, рентгенографический анализ, интенсивность, структура, термическая обработка.

Получение керамических пигментов является одной из актуальных задач. Некоторые бинарные оксиды и оксиды сложных составов  $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $FeAl_2O_4$ , без добавок легирующих элементов обладают пигментными свойствами [1-7]. Для многих сложных составов хромофорными элементами являются d и f элементы, а иногда используют одновременно смещающие хромофорные элементы [8-10]. В настоящей работе мы использовали редкоземельный элемент диспрозий как допинговый элемент.

**Цель исследования.** Целью настоящего исследования является снижение температуры синтеза керамических пигментов на основе  $MgAl_2O_4$ , легированных диспрозием и исследование их физико-химических свойств.

**Материалы и методы исследования.** Для синтеза предшественника применяли свежеприготовленный дигидразид малоновой кислоты и азотокислые соли алюминия и магния. ДТА проводился на приборе STD-296 с помощью термоанализатора марки DT-50, в качестве эталона использовали  $\alpha$ -модификации оксида алюминия. Рентгенографический анализ проводили с помощью дифрактометра марки XRD8 "Broker" на  $CuK_\alpha$  излучении при комнатной температуре в диапазоне 20-80  $^\circ A^0$ .

**Результаты и их обсуждения.** Исходным реактивом для получения азотнокислого раствора диспрозия ( $Dy^{3+}$ ) был особо чистый оксид состава  $Dy_2O_3$ . Смешивание раствора азотнокислого диспрозия с растворами азотнокислых солей магния и алюминия проводили с расчетом получения кристаллов заданного состава. Наноразмерность полученных образцов обеспечивалась смешиванием металлокомплексов дигидразидов малоновой кислоты. При выпаривании массы растворов не происходит агрегация отдельных реагентов. Распределения достигается металлокомплексными соединениями или же образованием двухъядровых или трехъядровых комплексов.

Высушенные аморфные предшественники в количестве 110 мг подвергали термогравиметрическому анализу. Результаты представлены на рис.1. в виде кривых ТГ, ДТГ и ДТА. По наклону кривой ТГ отличаются три стадии протекания процесса образования кристаллических наночастиц порошка со шпинельной структурой. Первая стадия охватывает температурный интервал 50-190 $^\circ C$ , где испаряется свободная и связанная вода. Вторая стадия процесса, протекающие в интервале температур 100-605 $^\circ C$  связана разложением предшественника и одновременным сгоранием органических веществ с образованием газов, а также выходом из состава летучих молекул органического происхождения. Горение происходит при 370 $^\circ C$  и 390 $^\circ C$ , наблюдаемые как две сливающиеся экзоэффекта на термограммах. Двойные дифференциальные эффекты наблюдаются и на кривой ДТГ. В третьей стадии (610-910 $^\circ C$ ) интенсивность потери веса резко уменьшается. Начиная с 695 $^\circ C$  вновь скорость потери веса резко увеличивается и при 905 $^\circ C$  начинается стабилизация массы образца. На последнем этапе обнаружены один эндоэффект на ДТА и два эндоэффекта на ДТГ.

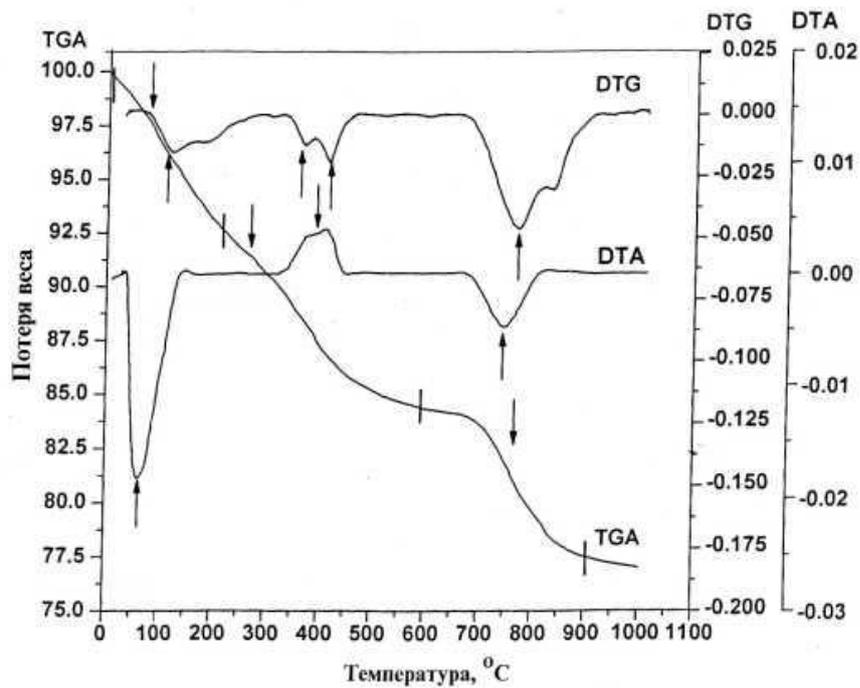


Рис.1. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) процесса получения  $Du_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ .

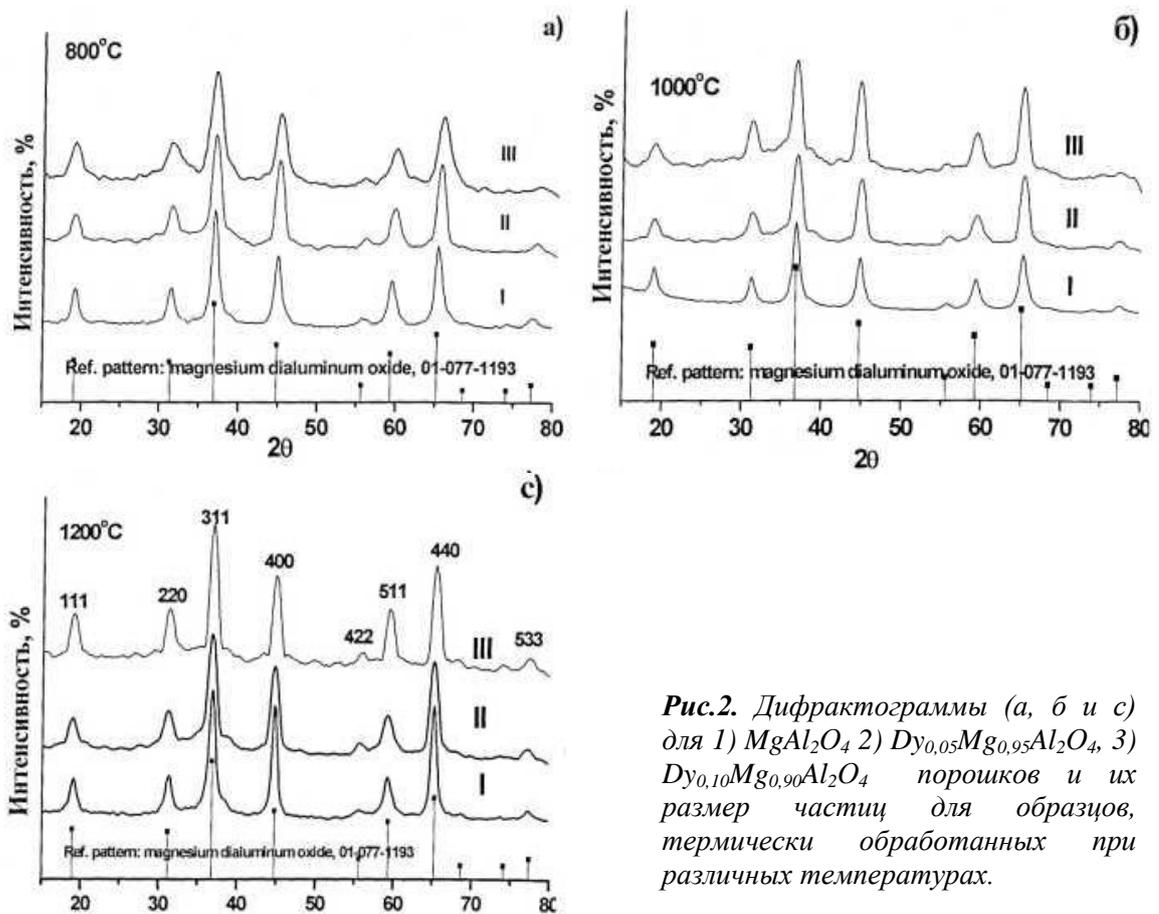


Рис.2. Дифрактограммы (а, б и с) для 1)  $MgAl_2O_4$  2)  $Du_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ , 3)  $Du_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$  порошков и их размер частиц для образцов, термически обработанных при различных температурах.

Видимо, на этом этапе здесь происходят кристаллизация и разложение. Однако, процесс кристаллизации должен был сопровождаться выделением определенных количеств тепла. При такой высокой температуре не может оставаться органическая часть комплексных соединений. Видимо, разлагаются свободные, не образующие комплексные соединения нитраты металлов [1-4].

Рентгенограммы для  $Dy_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ ,  $Dy_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$  и  $MgAl_2O_4$  изучены при различных температурах отжига и представлены на рис.2 (а,б,с) соответственно. Интенсивности дифракционных линий дают возможность понаблюдать образования кристаллитов после отжига при  $800^\circ C$ , которые согласуются с данным термического анализа. Это указывает на формирования стабильной фазы шпинелей при  $750^\circ C$ . Дифрактограммы образцов:  $MgAl_2O_4$ ,  $Dy_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ ,  $Dy_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$  снимались после термической обработки при различных температурах в течение 2 часов (рис.2 а,б,с). На рисунке представлены дифрактограммы образцов, относящихся до  $1200^\circ C$ .

**Таблица 1.**

*Составы и некоторые физико-химические свойства термически обработанных образцов при  $800^\circ C$ ,  $1000^\circ C$  и  $1200^\circ C$  в течение 2-х часов.*

Вещество	Температура термической обработки, $^\circ C$	Размеры наночастиц, нм	Параметр кубической ячейки, нм	Плотность рентгенографический, $г/см^3$
$MgAl_2O_4$	800	10	0,805	3,62
	1000	10,5	0,8063	3,399
	1200	12,5	0,8082	3,57
$Dy_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$	800	9,2	0,8064	3,88
	1000	9,93	0,8069	3,87
	1200	11	0,8078	3,86
$Dy_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$	800	6,5	0,8044	4,15
	1000	8	0,8061	4,12
	1200	1150	0,8069	4,14

Однако, следует отметить, что в порошках, отаженных при  $800^\circ C$  в течение 2 часов появляются рентгенорефлексы с большой шириной и малой интенсивностью. Значит, кристаллизация аморфного субстрата начинается около  $800^\circ C$ . При этом размеры кристалликов составляет меньше 10 нм (таб.1).

ИК-спектры образцов снимались в диапазоне  $800-4000\text{ см}^{-1}$ . Результаты ИК-исследования представлено в таб.2.

**Таблица 2.**

*Результаты ИК-исследования образцов при  $750^\circ C$  и термически обработанных при  $950^\circ C$*

Состав	Т, $^\circ C$	Частоты колебания предполагаемых групп, $см^{-1}$				
		-ОН	-СН	О-Н	N=O	МО
$MgAl_2O_4$	300	3456	-	1635	1382	683-451
	1000	3448,5	-	1639	1400	698-513
$Dy_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$	300	3452	-	1612	1435	839-708
	1000	3445	-	1639	1404	694-505
$Dy_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$	300	3240	-	1643	1458	628-556-421
	1000	3460	-	1639	1408	687-498-417
$Dy_2O_3$	300	3429	2927-2858	1643	1384-1466	670-450
	1000	3456	-	1635	1400	670-450

Интенсивность пика при 1385-1466  $cm^{-1}$  свидетельствует о наличии частиц колебания групп  $NO_3$  или  $NO_x$ , интенсивность которых постепенно уменьшаются с повышением температуры отжига.

Полосы пропускания на наблюдаемых в интервале частот 3456-3240 и 1635-1643  $cm^{-1}$  связаны наличием влаги или поверхностных гидроксильных групп. Полосы пропускания при 1380-1408  $cm^{-1}$  соответствуют резонансному колебанию  $[M-O]$  групп для октаэдрических  $[AlO_6]$  и тетраэдрических  $[MgO_4]$  расположенных в шпинельных структурах. Полосы пропускания при 698-513  $cm^{-1}$ , 694-517  $cm^{-1}$ , 679-513  $cm^{-1}$  относятся к  $MgAl_2O_4$ ,  $Du_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ ,  $Du_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$  соответственно.

#### **Выводы.**

1. Методом низкотемпературного горения синтезированы наночастицы состава  $Du_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$  и  $Du_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$
2. Установлено, что начиная с 800  $^{\circ}C$  образуются кристаллиты полученных фаз.
3. Установлены размеры наночастиц, которые меняются в интервале 6,5-10 нм при температуре 890C.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Ahmed I.S., Dessouki H.A., Ali A.A. Synthesis and characterization of new nno-particles as blue ceramic pigments. // Spectrochimic Act Part A. v.71, 2008, pp.616-620
2. Ahmed I.S., Shama S.A., Dessouki H.A., Ali A.A. Synthesis, thermal and spectral characterization of nanosized  $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$  powders as new ceramic pigments via combustion route using 3-methylpyrozole -5-one as fuel // Spectrochimica Acta Part A, v.81,2011, pp.324-333
3. Ahmed I.S. Dessouki H.A., Ali A.A. Synthesis and characterization of  $Ni_xMg_{1-x} Al_2O_4$  nano ceramic pigments via combustion route // Polyhedron, v.30, 2011, pp.584-591
4. Dohnalova Z., Sulcova P., Trojan M. Effect of  $Er^{3+}$  substitution on the quality of Mg-Fe spinel pigments // Dyes and pigments, v.80, 2009, pp.22-25
5. Visnescu D., Praschiv C., Ianculescu A., Jurca B., Vasile B., Carp O. The environmentally benign synthesis of nanosized  $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$  blue pigments // Dyes and Pigments, v.87, 2010, pp. 125-131.
6. Costa A.F., Pimentel P.M., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Gelatin I.M.F. Synthesis of  $Cu_2Fe_2O_4$  and  $CuFeCrO_4$  ceramic pigments // Materials Letters, v.112, 2013, pp. 58-61
7. Costa A.F., Pimentel P.M., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Gelatin I.M.F. Synthesis of  $Cu_2Fe_2O_4$  and  $CuFeCrO_4$  ceramic pigments // Materials Letters, v.112, 2013, p.58-61
8. Kumari L.S., George G., Rao P.P., Reddy M.L.P. The synthesis and characterization of environmentally benign praseodymium -doped  $TiCeO_4$  pigments //Dyes and Pigments, v.77, 2008, pp.427-431
9. Ali A.A., Karasu B., Allazov M.R. and Ilyasli T.M. Synthesis, Characterization and study of the effect of  $Yb^{3+}$  on  $MgAl_2O_4$  spinel structure via combustion method // Chemistry Journal, v.3, №5, 2013, pp.133-138
10. Ali A.A., Karasu B., Allazov M.R. and Ilyasli T.M. Study of ceramic pigments based on  $CexPr_xSm_xMg_{1-3x}Al_2O_4$  system Using Combustion Synthesis // The Proceedings of the 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition conference, PPM, 2013, pp.971-975

**XÜLASƏ**  
**Dy<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ŞPİNEL FAZALARININ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN SİNTEZİ**  
**VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**  
**Mahmudova N.İ.**

*Açar sözlər: sabitləşmə, faza tərkibi, rentgenoqrafik analiz, intensivlik, quruluş, termiki emal.*

Aşağı temperaturda yanma metodu ilə Dy<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x=0,05, x=0,10 tərkibli nanohissəciklər sintez edilmişdir. Sintez edilmiş nanohissəciklər termogravimetrik, rentgen faza, diferensial istilik analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. DTA və DTG-nin nəticələri 370<sup>0</sup>C, 390<sup>0</sup>C temperaturda nümunələrdə müxtəlif dəyişikliklərin baş verdiyini göstərdi. Üçüncü mərhələdə nümunə kütləsinin sabitləşməsi 605-905<sup>0</sup>C-də baş verir. Kristallar 800<sup>0</sup>C-də dəmləndikdən sonra yaranır. Şpinel fazanın əmələ gəlməsi 750<sup>0</sup>C-dən başlayır.

**SUMMARY**  
**SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**  
**OF NANOPARTICLES OF SPINEL PHASES Dy<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**  
**Mahmudova N.I.**

*Key words: stabilization, phase composition, x-ray analysis, intensity, structure, heat treatment.*

Low-temperature combustion methods applied to synthesize ceramic nanosized particles of the composition Dy<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, x=0.05; x=0.10. Thermogravimetric, X-ray, differential thermal analyses (DTA) methods used to explore obtained particles. The results of DTA and DTG showed that various transformations occur in the samples at temperatures of 370<sup>0</sup>C, 390<sup>0</sup>C. Stabilization of the sample mass in the third stage occurs at 605-905<sup>0</sup>C temperature. Crystallites formed after the samples annealed at 800<sup>0</sup> C. The formation of the spinel phase begins at 750<sup>0</sup>C.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	11.12.2019
	Son variant	10.06.2020