



УДК 54.057:544.452.14

SYNTHESIS OF ZINC SPINEL BY MEANS OF CITRATE XEROGEL COMBUSTION**СИНТЕЗ ЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ ЦИТРАТНОГО КСЕРОГЕЛЯ****Filatova N.V. / Филатова Н.В.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-7552-3496

Kosenko N.F. / Косенко Н.Ф.*/ d.t.s., prof. / д.т.н., проф*

ORCID: 0000-0001-8806-7530

Vasiliev A.D. / Васильев А.Д.*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetev avn. 7, 153000**Ивановский государственный химико-технологический университет,**Иваново, Шереметевский просп., 7, 153000*

Аннотация. Исследован процесс синтеза шпинели $ZnAl_2O_4$ (ганита) горением ксерогеля, исходя из нитратов цинка, алюминия и лимонной кислоты в качестве топлива (восстановителя). Выполнено физико-химическое исследование полученного продукта методами рентгенофазного и энергодисперсионного анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: синтез шпинели, ганит, $ZnAl_2O_4$, синтез горением растворов, горение ксерогеля

Вступление. Простые и сложные оксиды используют в разработках и производстве функциональных материалов для различных областей науки и техники. Их совершенствование требует не только создания новых композиций, составов, рецептур, но и поиска новых методов синтеза, режимов термообработки. К новым технологиям предъявляются требования сокращения энергетических затрат, уменьшения или исключения вредных газовых выбросов и жидких вторичных отходов, снижения трудоемкости.

Востребованность высокодисперсных материалов и снижение материалоемкости добавляют к этому перечню такие требования, как возможность регулирования процесса синтеза, достижение требуемых размеров, морфологии и степени дефектности частиц, выявление возможности использования процессов самосборки.

Синтез в реакциях горения растворов неорганических солей-окислителей / их смесей с органическими восстановителями (топливом), отвечает большинству вышеперечисленных требований. Со времени появления в печати работы [1] по синтезу $\alpha-Al_2O_3$ из нитратного раствора с мочевиной в соответствии с реакцией: $2Al(NO_3)_3 + 5(NH_2)_2CO \rightarrow Al_2O_3 + 8N_2 + 5CO_2 + 10H_2O$ выполнено большое количество исследований по синтезу в реакциях горения растворов (solution combustion synthesis, SCS, impregnation combustion synthesis, heterogeneous combustion synthesis) [2-6]. Несмотря на устоявшееся название данного метода синтеза, подчеркивающее факт горения раствора, фактически горению подвергается не раствор, а ксерогель, полученный высушиванием последнего.

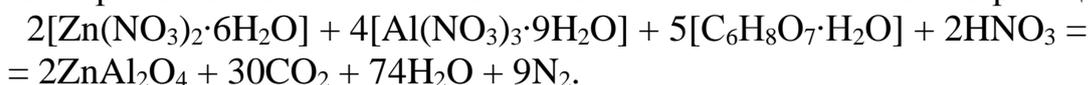


В качестве топлива могут быть выбраны различные органические соединения: карбамид (мочевина), глицин (аминоуксусная кислота), карбоновые кислоты, углеводы и т.п. Одним из требований к органическим восстановителям является низкая температура возгорания реакционной смеси, как правило, не выше 250–300 °С.

В данной работе изучен синтез цинковой шпинели (ганита) $ZnAl_2O_4$ горением ксерогеля, полученного из нитратов цинка, алюминия и окситрикарбоновой лимонной кислоты. Выбранная кислота способна образовывать цитратные комплексы со многими катионами металлов, предотвращая выпадение в осадок компонентов реакционных растворов при выпаривании воды.

Экспериментальная часть.

В работе были использованы следующие химические реактивы: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации "ч.д.а.", лимонная кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ($CH_2(COOH)C(OH)(COOH)CH_2COOH$) "ч." Компоненты брали в количествах, обеспечивающих соотношение $ZnO:Al_2O_3=1:1$ в продукте при стехиометрическом отношении восстановителя и окислителей по реакции:



Ниже представлена схема синтеза цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$.



Рис. 1. Схема синтеза цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$ методом горения

Авторская разработка



ИК-спектры были получены на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet"). Рентгенофазный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение: $\lambda=0,154051$ нм). Микрофотографии и данные элементного анализа получали на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 SBH.

Результаты и их обсуждение.

При иницировании путем поджига окислительно-восстановительной реакции происходило возгорание ксерогеля при умеренных температурах (100–300 °С). Затем горение самостоятельно поддерживалось (беспламенно или с открытым пламенем) до окончания реакции.

ИК-спектры свидетельствуют о неполном восстановлении нитрат-ионов из исходных солей Zn и Al (рис. 2). Наиболее интенсивные полосы поглощения ($3445\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1615\text{ см}^{-1}$) характерны для валентных колебаний свободной и адсорбированной воды, т.е. несмотря на то, что температура при горении составляет 500–650 °С, часть влаги сохраняется.

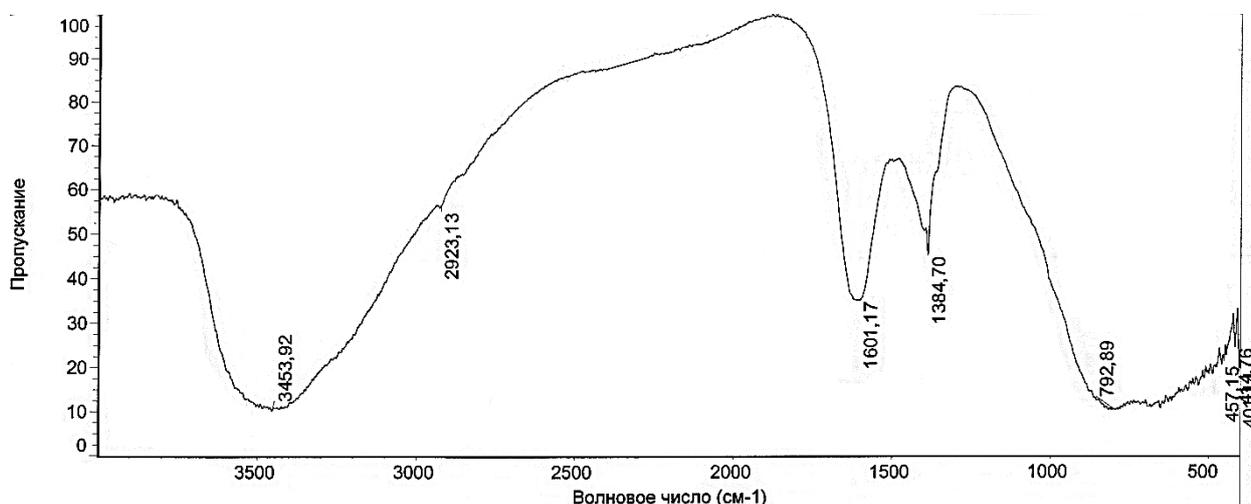


Рис. 2. ИК-спектр продукта горения смеси нитратов Zn и Al с лимонной кислотой

Авторская разработка

Сдвоенная полоса при $1380\text{--}1390\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей N – O. Однако их количество, вероятно, невелико, т.к. энергодисперсионный анализ азота не обнаруживает (рис. 3).

После отжига продукта горения при 800–1000 °С нитрат-анионы удаляются полностью, и начинают проявляться полосы, характерные для колебаний катионов (рис. 4).

На спектре шпинели есть полосы ($3511, 1677\text{ см}^{-1}$), соответствующие валентным колебаниям OH-групп адсорбированной воды. В коротковолновой области присутствуют сильные полосы, предположительно отвечающие координационным многогранникам AlO_6 (576 см^{-1}) и связям Zn – O ($\sim 740\text{ см}^{-1}$).

Дифрактограмма продукта горения (рис. 5) свидетельствует о его выраженной рентгеноаморфности. Тем не менее, основные рефлекссы ($2\theta = 37^\circ$ (100 % пик) и 31°) относятся именно к цинковой шпинели.

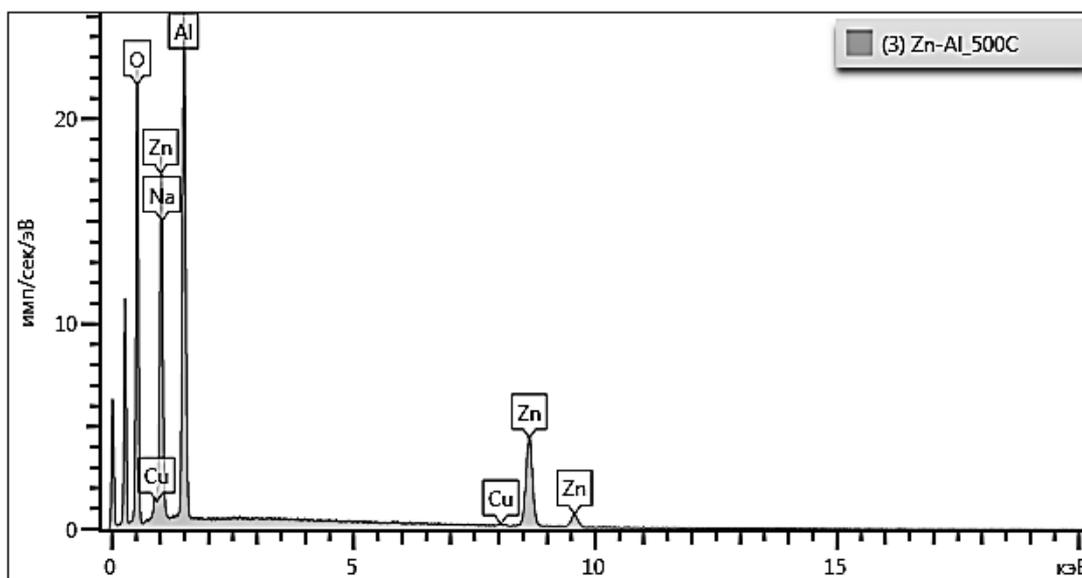


Рис. 3. Энергодисперсионный анализ продукта, полученного горением смеси нитратов цинка и алюминия в лимонной кислоте

Авторская разработка

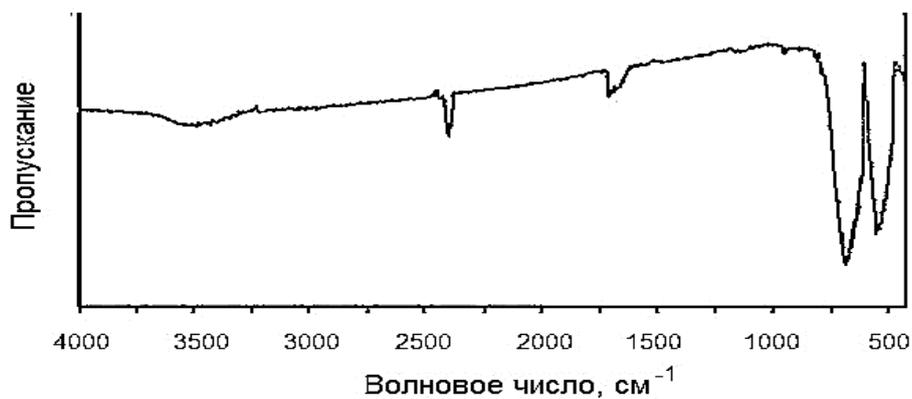


Рис. 4. FTIR-спектр шпинели $ZnAl_2O_4$, полученной после обжига (1000 °C)

Авторская разработка

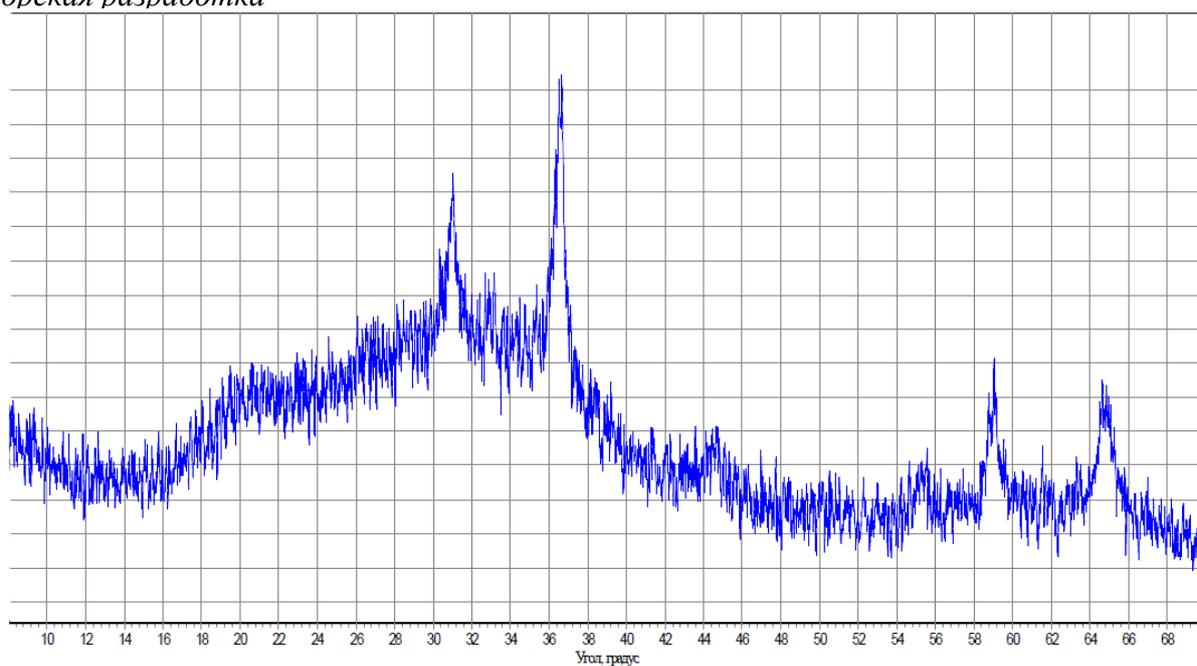


Рис. 5. Дифрактограмма продукта горения

Авторская разработка



После отжига продукта (1000 °С) он является монофазным (рис. 6) и хорошо закристаллизованным. Все пики соответствуют цинковой шпинели.

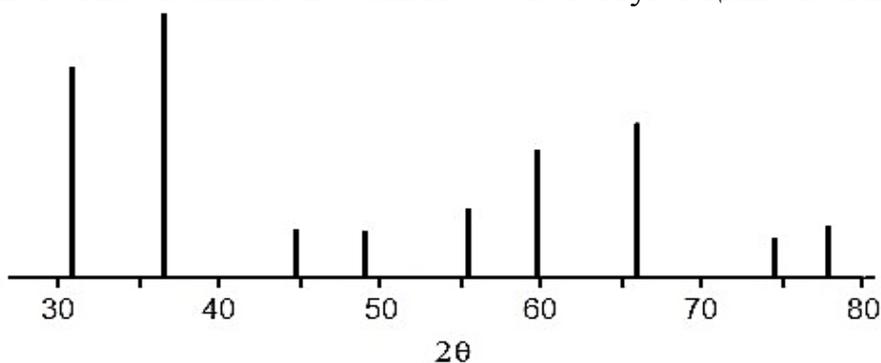


Рис. 6. Штрих-диаграмма продукта, полученного горением ксерогеля из нитратов цинка и алюминия с лимонной кислотой после обжига (1000 °С)
Авторская разработка

На рис. 7 представлено СЭМ-изображение полученного продукта горения.

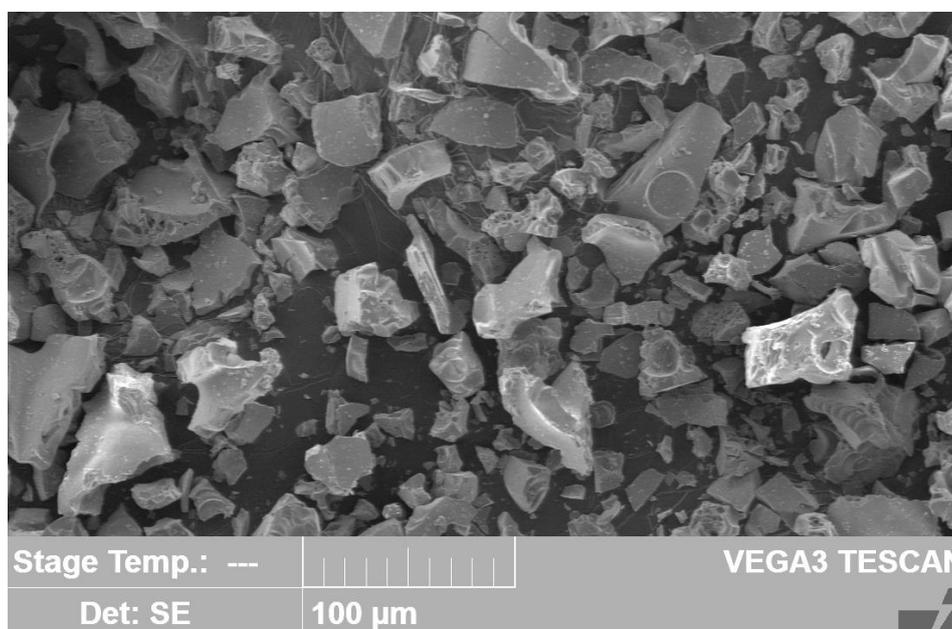


Рис. 7. Микрофотография продукта горения

Авторская разработка

Порошок является микродисперсным с преимущественно изометрической формой частиц, имеющих в основном размер 20-30 мкм.

Заключение и выводы.

Методом горения ксерогеля, составленного нитратами цинка и алюминия (окислители) и лимонной кислотой (восстановителем) синтезирована цинковая шпинель (ганит) $ZnAl_2O_4$ в виде микродисперсного порошка (20-30 мкм). Продукт становится однородным и хорошо закристаллизованным после отжига при 1000 °С.

Литература:

1. Kingsley, J.J. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -



alumina and related oxide materials / J.J. Kingsley, K.C. Patil // Mater. Lett. 1988. V.6. N. 11-12. P. 427-432.

2. Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proc. Combustion Institute. 2007. V. 31. P. 1789-1795.

3. Boobalan, K. Facile, scalable synthesis of nanocrystalline calcium zirconate by the solution combustion method / K. Boobalan, [et al] // Ceram. Intern. 2014. V. 40. P. 5781-5786. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.017

4. Zhuravlev, V.D. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea / V.D. Zhuravlev, [et al] // Ceram. Intern. 2013. V. 39. N. 2. P. 1379-1384. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.078

5. Kingsley, J.J. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates / J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil / J. Mater. Sci. 1990. V. 25. N. 2. P. 1305-1312.

6. Subramania, A. Combustion synthesis of inverse spinel LiNiVO₄ nanoparticles using gelatin as the new fuel / A. Subramania, N. Angayarkanni, S.N. Karthick, T. Vasudevan // Mater. Lett. 2006. V. 60. N. 24. P. 3023-3026. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.02.094

Abstract. *Introduction.* Many simple and complex oxides can be obtained by combustion synthesis. In this paper, ZnAl₂O₄ (gahnite) synthesis by the combustion of xerogel obtained from zinc and aluminum nitrates and citric acid was studied.

Main text. ZnAl₂O₄ spinel in the form of micropowder (20-30 μ m) was synthesized. Some data on physical and chemical methods was analyzed.

Summary and Conclusions. The combustion product contained required spinel, but it was rather amorphous from XRD data. Spinel turned to well-crystalized substance after an annealing under 1000 °C.

Key words: spinel synthesis, gahnite, ZnAl₂O₄, solution combustion synthesis, xerogel combustion

Статья отправлена: 22.01.2020 г.

© Филатова Н.В.