НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ им.акад.М.Ф.НАГИЕВА

На правах рукописи

АЙМАН АВАД АЛИ АБДЕЛ РАЗИК

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ТИПА $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$, (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb)

Специальность: 2303.01– Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертация на соискание ученой степени
доктора философии по химии

БАКУ-2014

Работа выполнена на кафедре “Общая и неорганическая химия” Химического факультета Бакинского государственного университета, в проблемной лаборатории "Неорганическое материаловедение".

Научные руководитель:

-Доктор химических наук, проф. **Т.М.ИЛЬЯСЛЫ**

Официальные оппоненты:

- Доктор химических наук, проф. **М.М.АГАГУСЕЙНОВА**

- Доктор химических наук, проф. **О.М.АЛИЕВ**

Ведущая организация: Азербайджанский Технический Университет, Кафедра “Химия”

Защита диссертации состоится “___” _____ 2014 в____ часов на заседании Диссертационного Совета Д 01021 при Институте Химических Проблем им. М.Ф. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес : Аз 1143, г. Баку, проспект Г Джавида, 29

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке института Химических Проблем.

Автореферат разослан “____” _____ 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
к.х.н.,доц **С. А. АЛИЕВА**

Введение

Актуальность темы. Керамические пигменты широко применяются в фарфорофаянсовом производстве для декорирования изделий, окрашивания масс и глазурей. Их также используют в пластмассах, полимерах, стеклах в качестве красителей, пигментов, устойчивых к воздействию внешней среды. Керамические пигменты обычно классифицируют по типу кристаллической структуры. Широко исследованы кристаллические структуры типа шпинели, корунда, циркона, граната. Их синтезируют керамическим способом-спеканием шихты из оксидов и солей различных элементов при высоких (1000-1400°С) температурах. При этом легирующие элементы вводят в состав синтезируемых пигментов во время их шихтовки. Сырьём для получения керамических пигментов являются природные минералы высокой чистоты, очищенные и обогащенные минеральные ресурсы или химические реактивы высокой чистоты. Инородные элементы и неконтролируемые, случайные примеси ухудшают качество пигментов. Природные шпинели, корунды, цирконы, гранаты имеют белый цвет и в таком виде не пригодны для применения в качестве пигментов поэтому с целью придания им пигментных свойств их легируют цветообразующими элементами. В качестве легирующего элемента обычно применяют различные d- и f- переходные элементы. Введение таких хромофоров до 5 мас.% позволяет получить неорганические пигменты с определенным цветом или же происходит интенсификация хромофорных свойств. Устойчивость керамических пигментов к длительному воздействию внешней среды имеет важное значение и является одним из основных свойств пигментов. С другой стороны, гамма цветов и их тональность в различных спектрах видимой области является важными показателями керамических пигментов. Получения устойчивых керамических пигментов с интенсивными цветовыми оттенками является актуальной задачей, помимо этого важно получение керамических пигментов в кристаллическом виде с развитой поверхностью и в наномаштабных размерах.

Диссертаунонная работа является частью работ проводимые в научно исследовательской лаборатории «Неорганическое материаловедение» при кафедре общей и неорганической химии Бакинского Государственного Университета согласно плану работы на 2011-2014 годы (Номер государственной регистрации №0199 Az.00383).

Цель работы. Целью настоящей работы является получение наноразмерных частиц керамических пигментов на основе шпинели, легированных редкоземельными элементами и разработка научной основы их синтеза.

Для достижения поставленной цели перед диссертацией поставлены следующие задачи:

-методом горения предшественника, предварительно приготовленных из соответствующих металлокомплексов-дигидразидов малоновой кислоты синтезировать наноразмерные кристаллики порошков состава $Mg_{1-x}(Ln_x)Al_2O_4$, $Mg_{1-2x}[Ce_xLn_x]Al_2O_4$ и $Mg_{1-3x}[Ce_xPr_xLn_x]Al_2O_4$.

-Провести дериватографический и рентгенографический анализ образцов, находящихся в различных стадиях, установить механизм процесса синтеза и оптимальный режим термической обработки.

-определить степень кристалличности и рассчитать средние размеры кристаллов методом Шерера, а также установить долю наночастиц различного размера с помощью электронного микроскопа.

-определить оптические свойства как ширина запрещенной зоны с помощью спектров поглощения или УФ и видимой области спектра.

-установить пигментное качество полученных образцов до и после глазуирования.

-изучить цвета керамических пигментов с использованием отражательной спектроскопии и спектральных данных, анализированных с помощью CIE-L*a*b* программа цветового анализа, дающих информацию о качестве пигмента в виде порошка и глазури. Изучить влияние кислот и оснований на цветную глазурь и порошок.

-установить зависимость некоторых физических свойств от размеров наночастиц.

Научные новизны. В диссертационной работе получены следующие важные научные результаты:

методом горения предшественника впервые синтезированы более 400 образцов, модифицированных нанокристаллов шпинели состава $Mg_{1-x}(Ln_x)Al_2O_4$, $Mg_{1-2x}[Ce_xLn_x]Al_2O_4$ и $Mg_{1-3x}[Ce_xPr_xLn_x]Al_2O_4$, где Ln–Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Yb, x=0,00, 0,05 и 0,1. С помощью дериватографического и рентгенографического анализов установлено, что температура горения металлокомплексных композиций достигает до 350°С, а кристаллизация происходит выше 700°С, более совершенные кристаллы шпинельной стуктуры формируются выше 1000°С. При термической обработке с ростом температуры размеры наночастиц увеличиваются до 25 нм. Установлена размерная доля наночастиц термически обработанных (в течении 2 часов) при 800, 1000 и 1200^{o}С образцов. С помощью спектров пропускания в видимой и УФ области определены ширина запрещенной зоны по краю поглощения. Ширина запрещенной зоны легированных нанокристаллов уменьшается с ростом линейных размеров кристалликов. В ИК спектрах определены частоты колебаний, характерных для колебательных спектров для октаэдрически $[AlO_6]$ и тетраэдрически $[MgO_4]$ расположенных группировок. Установлены параметры глазуирования и нанесения пигментов на поверхности керамических глазурей.

Практическая значимость работы. Полученные в работе некоторые составы (особенно с участием церия) могут непосредственно применяться в глазуировании. Состав $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ имеют белый цвет, кроме соединения $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$, который производит желтый и желтоватый цвета. Состав $Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ придают желтоватый цвет, кроме двух-составов $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ и $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$, которые имеют красно-оранжевые цвета. Соединения $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ имеют красно-оранжевый цвет для всех составов.

Апробация. Основные результаты диссертации доложены и

обсуждены на следующих научных конференциях: Первой международной конференции по науке дипломатии и разработке в химии (Александрия, Египет, 2012); VI и VII Республиканских научнцх конференциях докторантов, магистров и молодых исследователей Актуальные проблемы химии, посвященной 89 и 90 летию рождения общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, Азербайджан, 2012 и 2013); Первой международной конференции по химии и химической технологии (Baky, Азербайджан, 2013); Первом международном симпозиуме по пористым и порошковым материалам выставке и конференции (PPM 2013, Турция, 2013); VI Всероссийской конференции, Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах, Фагран-2012 (Воронеж, 2012); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», (Санкт-Петербург, 2013); и "XVII Всероссийской молодежной научной конференции, Молодежь и наука на Севере (Сыктывкар, 2013).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, 51 таблицы, 101 рисунков, выводов, списка литературы из 129 наименованиих. Работа написана на 183 страницах, где объем текста без рисунков и таблиц составляет 100 страниц.

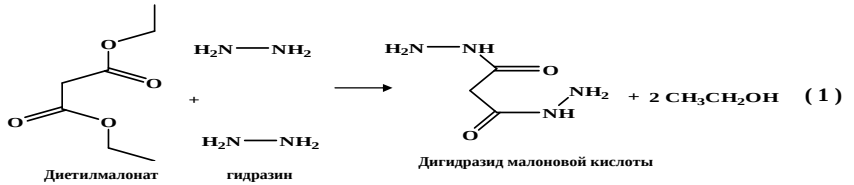
В первой главе представлен литературный обзор по керамическим пигментам, полученным за последние 10 лет. Приводится классификация пигментов на идиохроматические (самоцвет) и аллохроматические (окрашенные с помощью различных хромофоров) и по матрицам. По матрицам керамические пигменты делят на бинарные оксиды (например, SnO_2, TiO_2 и ZnO) и на более сложные оксиды (например, $ZrSiO_4$, $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ и др.). В качестве хромофоров используют оксиды d и f элементов. Приводятся также примеры цветных пигментов, формируемых легированием d-переходными металлами как Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, V и др. И f-переходными металлами как Ce, Pr, Nd, Eu, Sm и др. Приводятся примеры о том, что одни и те же хромофорные элементы могут

давать различные окраски в зависимости от концентрации и матрицы. Более детально анализируются пигменты на основе шпинельной структуры как $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$, $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, $MgFe_2O_4$ и $M(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ и на основе других составов как $TiCe_{1-x}Pr_xO_{4-\delta}$, $CeO_2–Fe_2O_3–Pr_6O_{11}$, $Mn_{2-x}Mg_xP_2O_7$ и других, которые нашли применение в качестве керамических пигментов.

Во второй главе представлены чистоты реактивов, которые непосредственно используются при синтезе образцов и для исследований. Описываются методы приготовления растворов отдельных солей и смешанных растворов. Как известно, качество и цветовая гамма пигментов зависит от способа их приготовления, совершенства поверхности, однородности и от размера частиц. Анализируются некоторые методы синтеза, наиболее применяемые в практике получения керамических пигментов. Приводится сущность метода химического осаждения, гидротермального метода, золь-гель метода, метода цитрат гель и метода низкотемпературного горения с указанием их преимуществ и недостатков. В результате анализа выбирается низкотемпературный метод горения, предварительно приготовленных металлорганических соединений. Данный метод позволяет получить однородные порошки сложных оксидов, легированных различными хромофорами в виде наночастиц с совершенными поверхностями, а также ультрадисперсные наночастицы с большой удельной поверхностью.

Этот метод синтеза осуществляется в несколько стадии. На первой стадии приготавливаются растворы азотнокислых солей основных и легирующих металлов с определенной концентрацией и спиртовый раствор дигидразида малоновой кислотых:

Дигидразид малоновой кислоты $C_3H_8N_4O_2$ получают интенсивным перемешиванием 1 моля диэтилового малоната с 2 молями гидразингидрата



Диетилмалонат гидразин Дигидразид малоновой кислоты

Раствор нитратов лантаноидов приготовили растворением расчитанных количеств оксидов лантаноидов в азотной кислоте (65%) при температуре 50-60°С, а растворы $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ растворением солей в дистиллированной воде. на втором этапе растворы нитратов смешивали с спиртовым раствором дигидразида малоновой кислоты при соотношениях:

$$2Mg(NO_3)_2 : 4Al(NO_3)_3 : 5C_3H_8N_4O_2$$
$$2(1-x)\ Mg(NO_3)_2 : 4Al(NO_3)_3 : 2xLn(NO_3)_3 : (5+5x/8)C_3H_8N_4O_2$$
$$2(1-2x)\ Mg(NO_3)_2 : 4Al(NO_3)_3 : 2xCe(NO_3)_3 : 2xLn(NO_3)_3 : (5+5x/4)C_3H_8N_4O_2$$

или же

$$2(1-3x)\ Mg(NO_3)_2 : 4Al(NO_3)_3 : 2xCe(NO_3)_3 : 2x\,\mathrm{Pr}(NO_3)_3 : 2xLn(NO_3)_3 : (5+15x/8)C_3H_8N_4O_2$$

Количество дигидразида малоновой кислоты было взято несколько (~5%) больше стехиометрического. В случае легирования двумя или тремя лантаноидами, их сумма молей составляет *Mx*. При нагревании приготовленных водно-спиртовых растворов происходят следующие реакции:

$$2Mg(NO_3)_2.6H_2O + 4Al(NO_3)_3.9H_2O + 5C_3H_8N_4O_2 \rightarrow 2MgAl_2O_4 + 68H_2O + 15CO_2 + 18N_2 \quad (2)$$

$$2(1-x)\ Mg(NO_3)_2.6H_2O + 4Al(NO_3)_3.9H_2O + 2xLn(NO_3)_3.6H_2O + (5+5x/8)C_3H_8N_4O_2 \quad (3)$$
$$\rightarrow 2Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4 + (68+5x/2)H_2O + (15+15x/8)CO_2 + (18+9x/4)N_2$$

$$2(1-2x)\ Mg(NO_3)_2.6H_2O + 4Al(NO_3)_3.9H_2O + 2xCe(NO_3)_3.6H_2O + 2xLn(NO_3)_3.6H_2O + \quad (4)$$
$$(5+5x/4)C_3H_8N_4O_2 \rightarrow 2Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4 + 68H_2O + (15+15x/4)CO_2 + (18+11x/2)N_2$$

$$2(1-3x)Mg(NO_3)_2.6H_2O + 4Al(NO_3)_3.9H_2O + 2xCe(NO_3)_3.6H_2O + 2x\,\mathrm{Pr}(NO_3)_3.6H_2O + \quad (5)$$
$$2xLn(NO_3)_3.6H_2O + (5+15x/8)C_3H_8N_4O_2 \rightarrow 2Ce_x\,\mathrm{Pr}_x\,Ln_xMg_{1-3x}Al_2O_4 + (68+15x/2)H_2O$$
$$+ (15+45x/8)CO_2 + (18+27x/2)N_2$$

На данном этапе получается аморфный порошок с валовым составом $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$, $Mg_{1-2x}Ce_xLn_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-3x}Ce_xPr_xLn_xAl_2O_4$. На третьем этапе происходит кристаллизация аморфных порошков при 800, 1000 и 1200°С. Во второй главе также описываются методики проведения анализа образцов и необходимые приборы для их осуществления. Синтезированные образцы исследовались с помощью термогравиметрического (термограф SDT2960, марки Шимадзу DT-50), рентгенографического (дифрактометр XRD D8 фирмы «Broker» на CuKα излучении), микроскопического (просвечивающий

электронный микроскоп, марки Zeiss EM 10, при 60 кВ) анализов, а также снятием спектров пропускания в ИК-области (ИК Jasco плюс-460) и спектров поглощения в УФ-видимой области (JASCO V530 УФ-видимой области спектра в диапазоне 200-800 нм) и спектра диффузного отражения в видимой области (JASCO УФ-видимый спектрофотометре в 200-800 нм) электромагнитных волн. Размеры частиц порошков рассчитывали по ширине рентгенорефлексов согласно уравнению Шерера. Для определения цветовых параметров $CIE-L^*a^*b^*$ применяли специальную цветометрическую программу.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию легированным лантаноидами шпинельных фаз состава: $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (где Ln-Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} и Yb^{3+}); x=0,05 и 0,1). Условия синтеза идентичны, однако для образцов, легированных отдельными лантаноидами процесс протекает с некоторым отличием. Ход протекания процесса синтеза записаны TG, DTA и DTG кривыми на термогравиметре и по результатам определялись температуры улетучивания свободных и связанных вод, температура разложения сухого субстрата, характер процесса (эндотермический или экзотермический), температуры окончательного формирования шпинельной фазы.

Установлено, что формирование кристаллической фазы шпинелей из металлокомплексов дигидразида малоновой кислоты происходит в три этапа: выделение свободной и связанной воды; разложение комплекса и горение органической части; формирование кристаллической фазы с шпинельной структурой. Последнее стадии процесса происходят выше 700^oC. Чистые и легированные образцы шпинельных фаз подвергались термической обработке при 800, 1000 и 1200^oC в течение 2-х часов и в каждом случае были сняты дифрактограммы и спектры пропускания в ИК, УФ–видимой области. На рис.1(а, б и с) и рис.2(а, б и с) представлены дифрактограммы образцов состава $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$, отожженных при различных температурах. Как видно из

рисунка полученные образцы имеют шпинельную структуры без каких либо включений. Только в легированных церием образцах кроме шпинельной фазы наблюдаются слабые рефлексы, относящиеся к CeO_2 фазы. С увеличением содержание церия в составе интенсивности рентгенорефлексов, приписанных к CeO_2 увеличиваются (рис.2).

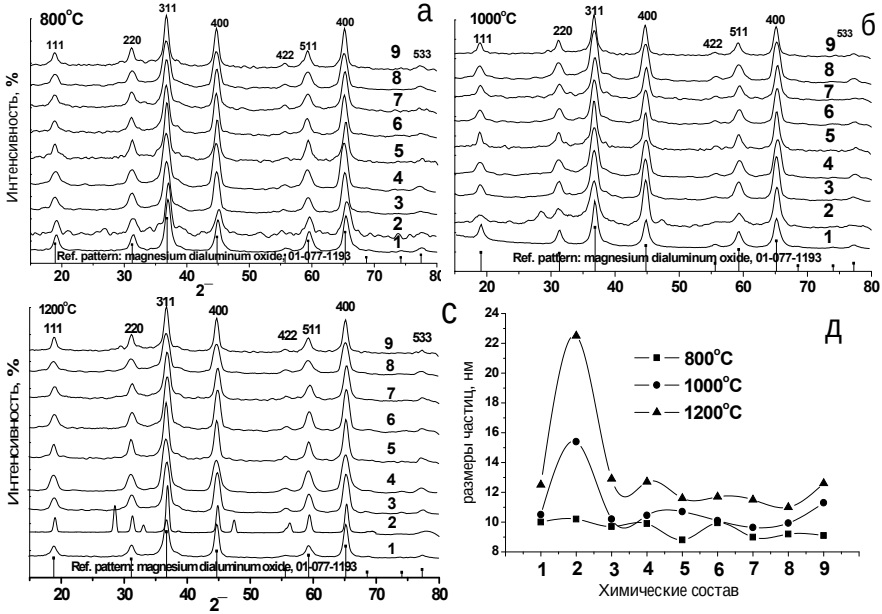


Рис.1. Дифрактограммы порошков (а, б и с) состава $MgAl_2O_4$ (1) и $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (где Ln-Ce^{3+} (2), Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9) и размеры кристалликов отожженных при различных температурах в течение 2-х часов.

На рис.1(д) и рис.2(д) также представлены размеры частиц, рассчитанные по формуле Шерера.

$$D = (0.9\lambda)/(\beta \cos\theta) \qquad (6)$$

где $D_{рен}$-размер кристаллитов (нм), λ-длина волны излучения (0,15406 нм), β-половина ширины рентгенорефлесков

определенные на полувысоте рефлексов (радианах), θ–углы отражаеения ренгеневских лучей или углом Брэгга (градусы).

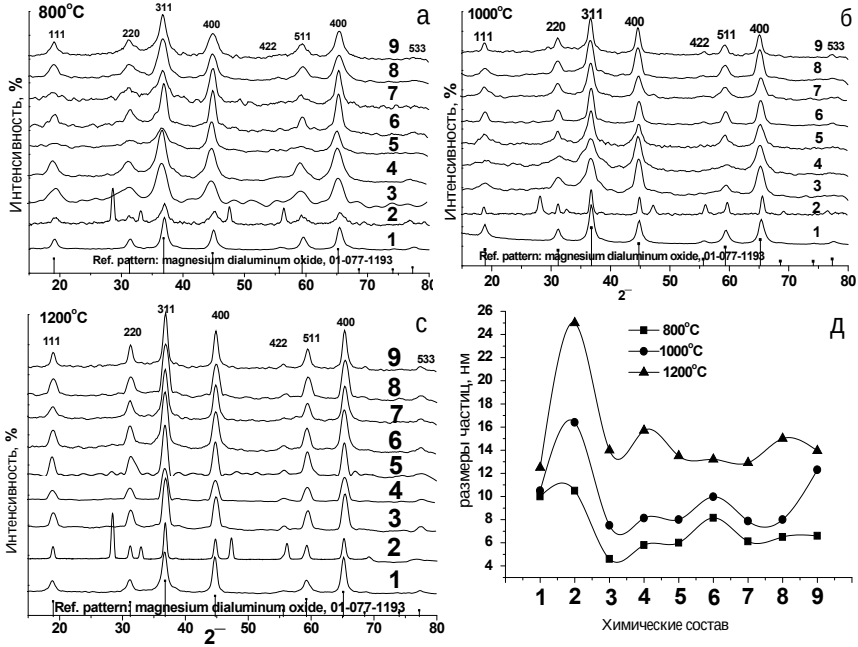


Рис.2. Дифрактограммы порошков (а, б и с), соответствующего составу $MgAl_2O_4$ (1) и $Ln_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ (где Ln-Ce^{3+} (2), Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9)) и (д) размеры кристалликов отожженных при разных температурах в течение 2 ч.

Как видно, чем выше температура термической обработки, тем больше размеры наночастиц. Размеры частиц образцов, легированных церием и отожженных при 800 и 1000°C аномально высокие. ПЭМ микрофотографий имеют плоскую и сферической форму для всех образцов. Размеры частиц, определенных с помощью ПЭМ микрофотографий хорошо согласуются с размерами частиц, определенных на основе дифрактограмм, расчитанных по методу Шерера. Характерные колебания для октаэдрически (AlO_6) и тетраэдрически (MgO_4) расположенных M-O групп в шпинельной структуре соответствуют полосам пропускания: для чистого $MgAl_2O_4$ при 698-513 $см^{-1}$; для $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ при 694-517 $см^{-1}$; для $Ln_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ при 679-521 $см^{-1}$. Согласно спектрам

поглощения в УФ-видимой области с увеличением размеров наночастиц край собственного поглощения $MgAl_2O_4$ и легированных образцов смещаются в стороны красного цвета и одновременно в наноразмерных масштабах происходят уменьшения ширины запрещенных зон. По длинам волны края собственного поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны согласно известной формуле:

$$\Delta E = \frac{1{,}240}{\lambda} \text{ эВ}$$

Ширина запрещенной зоны для образцов $MgAl_2O_4$, $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ и $Ln_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ с ростом температуры термической обработки представлены на рис.3(а и б). Следовательно, процесс формирования энергетической структуры нанокристаллов $MgAl_2O_4$ шпинелей и легированных ее кристаллов зависит от размера наночастиц. В аморфном состоянии ширина запрещенной зоны $MgAl_2O_4$ составляет 5,8 эВ и с увеличением размеров частиц в наноразмерных масштабах происходит уменьшение ширины запрещенных зон.

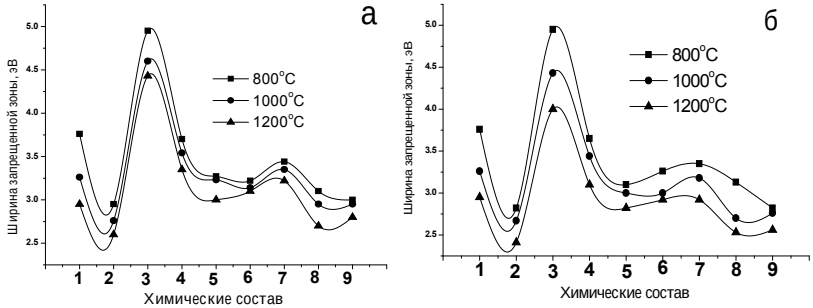


Рис.3. Оптическая ширина запрещенной зоны образцов $MgAl_2O_4$, $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (а) и $Ln_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (где Ln-Ce^{3+} (2), Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9)) (б) термически обработанных при 800, 1000 и 1200°C в течение 2 ч.

В четвертой главе приводятся результаты синтеза и исследования легированных одновременно церием и лантаноидами (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} и Yb^{3+}) составов $Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ где x=0,05 и 0,01. Синтез и приготовление образцов осуществляли так, как однозамещенных образцов,

описанных в III главе. Стехиометрические смешанные азотнокислые растворы соответствующих металлов и дигидразиды малоновой кислоты выпаривали досуха. Затем 100 мг сухового состава подвергнуты термогравиметрическому анализу. Из кривых TG, DTA и DTG установлено, что процесс синтеза происходит в 3 этапя. На первом этапе выделяются свободные и связанные воды; на втором этапе происходит разложения металлокомплексов и горения органической части комплексов с выделением CO, CO_2, NO_x и N_2. Третьей этап охватывает процессы кристаллизации и формирования шпинельной фазы. Согласно TG после 800^0C происходит стабилизации веса образца и термические эффекты не наблюдаются. После предварительного синтеза образцы термически обработаны при 800, 1000 и 1200^0C в течение 2 часа.

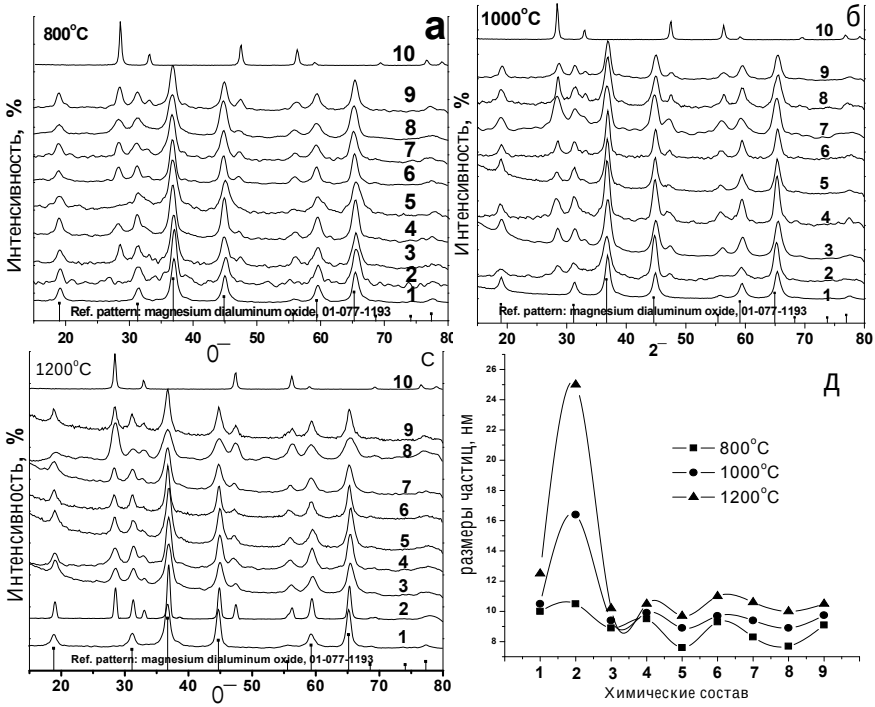


Рис.4. Дифрактограммы порошков (а, б и с), соответствующего составу (1) $MgAl_2O_4$, (2) $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ и $Ce_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (где Ln-Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9), CeO_2(10) и (д) размеры кристалликов оттоженны при разных температурах в течение 2 ч.

Согласно снятым дифрактограммам образцы представляют собой шпинельной фазы с некоторым включением второй фазы, по-видимому CeO_2 фазы, либо $Ce_{1-y}Ln_yO_{2-y/2}$ фазы на рис. 4(а, б и с). и рис. 5(а, б и с). По ширине рентгенорефлексов, соответствующих шпинельной фазе расчетным методом Шерера определены размеры частиц. Изменение средних размеров образцов от температуры термической обработки представлены на рисунках 4д и 5д в графической зависимости.

С помощью микрофотографии, снятых на электронном микроскопе, определены доли наночастиц с определенными размерами. Установлено, что во всех случаях образцы имеют плоскую и сферическую форму и наблюдаемые размеры хорошо согласуются с средними размерами частиц, определенных методом Шерера.

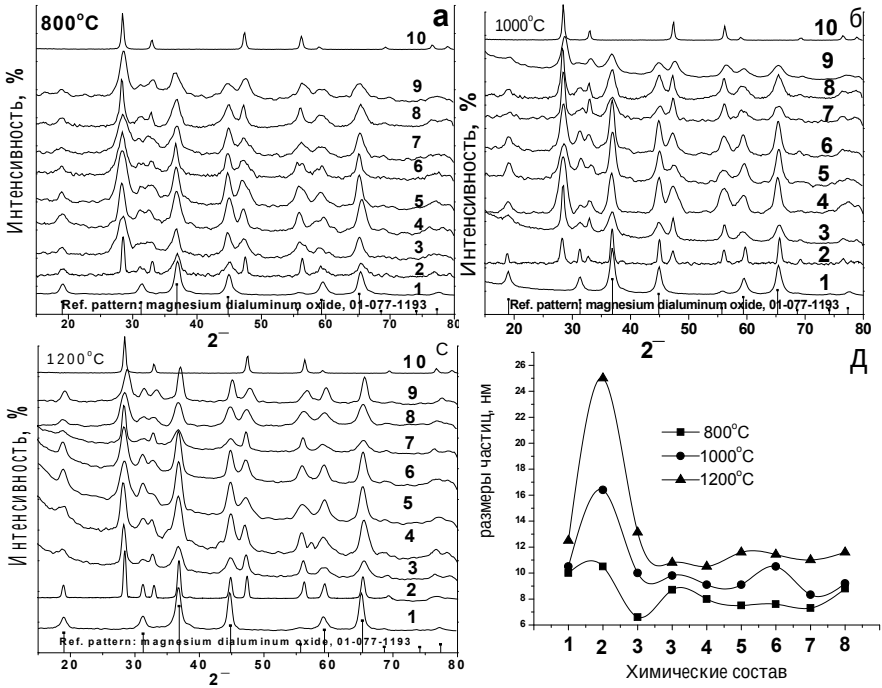


Рис.5. Дифрактограммы порошков (а, б и с), соответствующего составу 1) $MgAl_2O_4$, $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ (2) и $Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$ (где Ln-Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9)), CeO_2(10) и (д) размеры кристалликов оттоженны при разных температурах в течение 2 ч.

Спектры поглощение в УФ-видимой области изучены для образцов $Ce_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,90}Al_2O_4$ и $Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$ отожженных при 800, 1000 и 1200^oC в течение 2 часа. Известно, что с увеличением температуры термической обработки линейные размеры наночастиц увеличиваются и с увеличением размеров ширины запрещенной зоны уменьшаются, т.е. край собственного поглощения смешается в сторону красного цвета. У нелегированного шпинеля $MgAl_2O_4$ смещения происходит от 300 до 350 нм. А у легированных кристаллов смещение края собственного поглощения достигает 450-500 нм. На рисунке 6(а, б) представлены зависмости ширины запрещенных зон образцов от температуры термической обработки.

Как видно, на сдвиг края поглощения больше всего влияет присутствие празеодима и тербия, совместно введенных в состав шпинели с церием. Так, введением в состав ионов Pr^{3+} и Tb^{3+} цвет образцов смешается до красного (до оранжевого) цвета. Здесь приводятся также спектры диффузного отражения порошков пигментов $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ и $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ отожженных при разных температурах (на рис. 7а и б).

По спектрам диффузного отражения были определены цветовые параметры образцов. Для этого использовали специальную программу CIE-L*a*b*, подробно описанную в главе II. Установлено, что цветовые параметры a^* и b^* для всех образцов имеют положительные значения и это означает, что цвет образцов находится между желтым и красном. Действительно, эти образцы имеют оранжевый цвет.

Соответствующий оранжевому цвету ($\lambda \approx 540$ нм) электронный переход может быть связан переходом 4f электронов церия из несвязывающей орбитали в зону проводимости с увеличением температуры отжига и содержания празеодима и тербия цвет образцов, которых более смещается в стороны красного цвета. Кроме того при этом увеличивается и яркость цвета, т.е. цветовой параметр c^*. Как видно, из рис. 8(а,б) параметр интенсивности (h^*) цвета для $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ больше, чем для $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$.

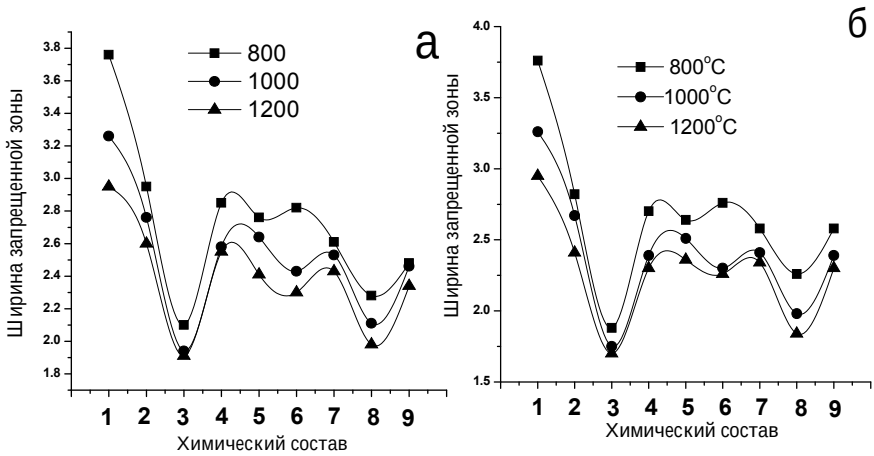


Рис.6. Зависимость ширины запрещенной зоны от химические состав для образцов $MgAl_2O_4$, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ и $Ce_xLn_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (где Ln-Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9), x=0,05(а) и 0,10 (б)), термически отработанных при 800, 1000 и 1200 в течение 2-х часов.

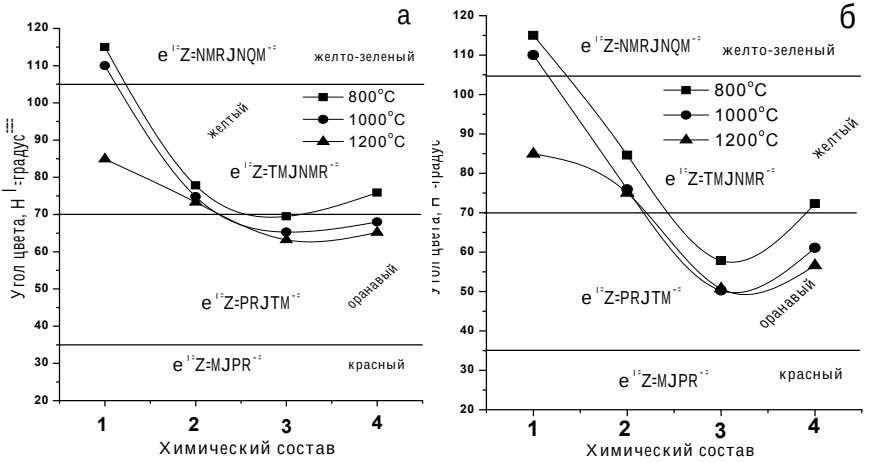


Рис.7. Зависимость угол цвета для образцов $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ и $Ce_xLn_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (где Ln-Pr^{3+}(3), Tb^{3+}(4), x=0,05(а) и 0,10 (б)), термически отработанных при 800, 1000 и 1200°C в течение 2-х часов.

В пятой главе представлены результаты синтеза и исследования составов $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ где $x = 0{,}05$ и $0{,}10$; (Ln-Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} и Yb^{3+}). Некоторые образцы состава $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,7}Al_2O_4$ после горения соответствующих

субстратов при 250-300°С изучены с помощью термогравиметрического анализа. По характеру и температуры термических и гравиметрических эффектов определен ход процесса формирования наночастиц с шпинельной структурой. Установлено, что кристаллические фазы образуются после 700°С и при 800°С вес образцов стабилизируются. Все образцы термически обработаны при 800, 1000 и 1200°С в течение 2-х часов. При этом получены мелко дисперсные порошки с кристаллической структурой и с различными линейными размерами.

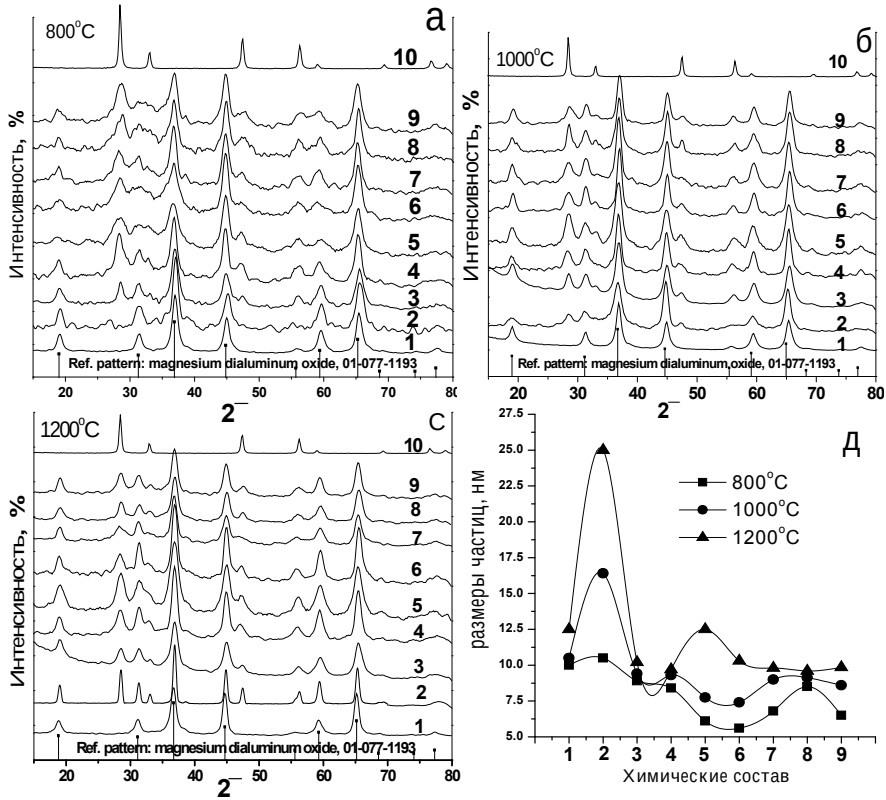


Рис.8. Дифрактограммы порошков (а, б и с), соответствующих составу $MgAl_2O_4$(1), $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (2), $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Mg_{0,90}Al_2O_4$(3), $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,85}Al_2O_4$, (где Ln- Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9)), CeO_2(10) и (д) размеры кристалликов, оттоженных при разных температурах в течение 2 ч.

На дифрактограммах образцов $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,85}Al_2O_4$ (рис. 8, а, б и с) и $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,7}Al_2O_4$ (рис. 9 а, б и с) четко прослеживается дифракционная картина, характерная для шпинельной фазы. Однако, наблюдается и рентгенорефлексы другой фазы (по всей вероятности CeO_2, PrO_2, Ln_2O_3 или $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2}$ фазы). С увеличением температуры термической обработки рентгенорефлексы шпинельной фазы становятся более четким и интенсивным. Это связано с увеличением размеров кристаллов, которые рассчитаны по методу Шерера и представлены на рисунках 8(д) и 9(д).

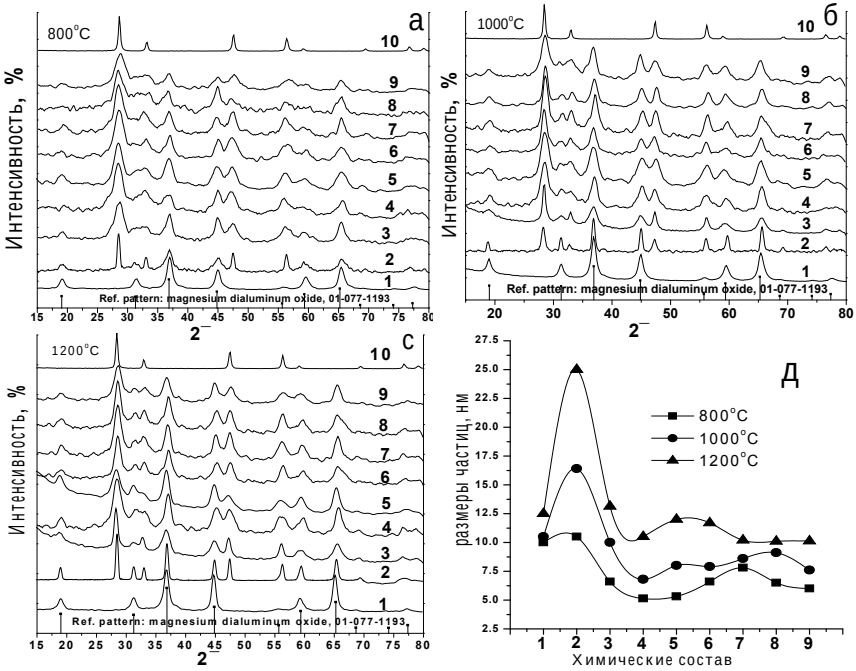


Рис.9. Дифрактограммы порошков (а, б и с), соответствующих составу $MgAl_2O_4$(1), $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ (2), $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$(3), $Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$, (где Ln- Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9)), CeO_2(10) и (д) размеры кристалликов отоженных при разных температурах в течение 2 ч.

По данным инфракрасной спектроскопии определены характерные колебания для октаэдрически AlO_6 и тетраэдрически MgO_4 расположенных групп в шпинельной

структуре. Полосы пропускания для $MgAl_2O_4$ (698-513 $см^{-1}$), $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,85}Al_2O_4$ (694-517$см^{-1}$) и $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,7}Al_2O_4$ (679-521 $см^{-1}$) мало отличаются между собой.

Для всех образцов сняты спектры поглошения в УФ–видимой области и по краю собственного поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны (рис. 10). Как видно, с увеличением температуры отжига ширина запрещенной зоны уменьшается. ΔE уменьшается и введением в состав шпинели редкоземельных элементов. Порошки из диэлектрического состоянии переходят в полупроводниковое состояние. Как известно из собственного исследования (гл.III) образцы легированные только церием имеет желтый цвет. Введение в состав шпинельной фазы наряду с церием других редкоземельных элементов смещает цвет в более длинноволновой область и интенсифицируют их.

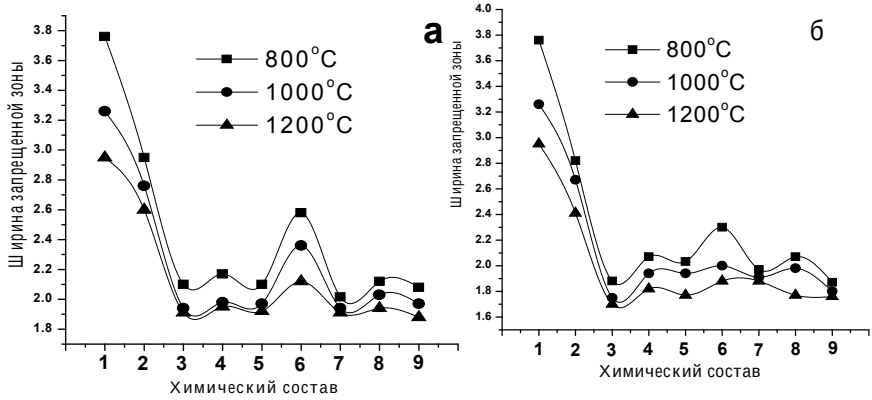


Рис.10. Зависимость ширины запрещенной зоны от химические состав для образцов $MgAl_2O_4$(1), $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$(2), $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$(3) и $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ (где Ln- Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8) и Yb^{3+}(9), x=0,05(а) и 0,10 (б)), термически отработанных при 800, 1000 и 1200 в течение 2-х часов.

Для определения цветовых характеристик пигментов шпинельной фазы с тремья редкоземельными элементами одновременно использовали кривые диффузного отражения порошков $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,85}Al_2O_4$ и $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,7}Al_2O_4$ в видимой области спектра (рис. 11а и б). С помощью цветовой

программы CIE-$L^*a^*b^*$ определены цветовые параметры. Установлено, что дополнительное легирование церий содержащих составов элементами от празеодима и третьих лантаноидов смешает цвет пигментов от желтого до красного.

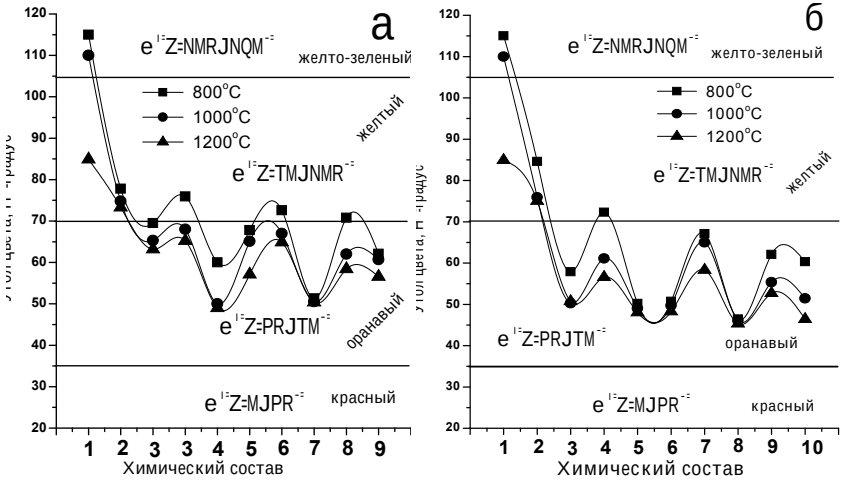


Рис.11. Зависимость угла цвета для образцов, $MgAl_2O_4$(1), $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$(2), $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$(3), $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$(4) и $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ (где Ln-Nd^{3+}(5), Sm^{3+}(6), Eu^{3+}(7), Gd^{3+}(8), Tb^{3+}(9) и Yb^{3+}(10), x=0,05(а) и 0,10 (б)), термически отработанных при 800, 1000 и 1200 в течение 2-х часов.

Выводы

1. Методом низкотемпературного горения с дополнительной термической обработкой синтезированы $MgAl_2O_4$ шпинели и его легированные нанокристаллы состава $Mg_{1-x}(Ln_x)Al_2O_4$, $Mg_{1-x}[(Ln_1 \cdot Ln_2)_x]Al_2O_4$ и $Mg_{1-x}[(Ln_1 \cdot Ln_2 \cdot Ln_3)_x]Al_2O_4$.
2. Однозамещенные кристаллы состава $Mg_{1-x}(Ln_x)Al_2O_4$ кроме $Mg_{1-x}Ce_xAl_2O_4$ состоят только из шпинельной фазы. В двух- и трех-замещенных составах $Mg_{1-2x}[(CeLn)_x]Al_2O_4$ и $Mg_{1-3x}[(CePrLn)_x]Al_2O_4$ существуют рентген рефлексы шпинели и рефлексы фаз CeO_2, PrO_2 и Ln_2O_3.
3. Термогравиметрическим и рентгенографическим анализом установлено, что кристаллизация происходит выше 700°C, а более совершенные кристаллы получаеюся при термической обработке прошков выше 1000°C. Методами Шерера и

прямым фотографированном на просвечивающем электронной микроскопе определены размеры наночастиц равная 10-33 нм.

4. По краю собственного поглощения в УФ и видимой области определены ширина запрещенной зоны, которая уменьшается с ростом температуры термической обработки и легированием лантаноидами.
5. В ИК спектрах утановлены полосы пропускания, характерные для колебательного октаэдрически AlO_6 и тетраэдрически MgO_4 расположенных М-О групп, которые являются элементами шпинельной структуры.
6. Однозамещенных образцы состава $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ имеют белый цвет, кроме церием производит желтьтый цвет. Установлено, что составы $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ и $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ имеют красно-оранжевый и желтый цвета. Составы $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ имеют красно-оранжевый цвета.
7. Установлено, что полученные пигменты образуют легкоплавкие смеси и после глазуирования, имеют желто-оранжевый цвет. Агрессивная среда (кислоты и основания) не влияют на цветную глазурь и порошок.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез наночастиц керамического пигмента $MgAl_2O_4$:Ce методом горения.//Вестник Бакинского Университета,серия естественных наук, 2012, № 2, с. 5-12.
2. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Получение нано-композитов $MgAl_2O_4$:Ln и $MgAl_2O_4$:Ce, Ln посредством металлорганических предшественников./Тезисы VI Всеросс. конференции по физико-химическим процессам в конденсированных средах и на межфазных границах, Фагран-2012, Воронеж, 2012, с. 281-283.
3. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Неорганические наноразмерные пигменты $MgAl_2O_4$:РЗЭ./Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Kimyanın aktual prob-

lemləri VI Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2012, s. 7.
4. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез наночастиц $Pr_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (x=0-0,05-0,1) методом горения и исследование их свойств.//Азербайджанский химический журнал, 2012, № 4, с. 61-66.
5. Ali A. A., Allazov M.R., Ilyasli T. M. Synthesis and characterization Studies of inorganic pigment based on rare earth doped magnesium aluminates using combustion synthesis./1st international conference on science diplomacy and developments in chemistry, Alexandria, Egypt, 2012, p. 180.
6. Ali A. A., Allazov M. R., Ilyasli T. M. Synthesis and characterization of magnesium aluminates spinel via combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2013, v. 2(2), p. 85-90.
7. Ali A. A., Allazov M. R., Ilyasli T. M. Fabrication and study Tb^{3+}:$MgAl_2O_4$ by combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2013, v. 3, № 1, p. 358-367.
8. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез и исследования наночастиц $Nd_xMg_{1-x}Al_2O_4$.//I Международная конференция по химии и химической технологии, Баку, 2013, с. 380-386.
9. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Зависимость ширины запрещенной зоны $Pr_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (x=0, 0.05, 0.1) от размеров наночастиц./VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам, Санкт-Петербург, 2013, с.15-16
10. Ибрагимова Ф.С., Мамедов С. Г., Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез и иследования наночастиц Ce:$MgAl_2O_4$ со шпинельной структурой./Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Kimyanın aktual problemləri VI Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s. 122-123.

11. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез шпинели и ее легированных редкоземельными элементами наночастиц методом горения./ Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции, Молодежь и наука на Севере, Сыктывкар, 2013, с. 4-5.
12. Ali A. A., Karasu B., Allazov M. R. and Ilyasli T. M. Study of ceramic pigments Based On $Ce_xPr_xSm_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ system using combustion synthesis.//The Proceedings of the 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition conference, PPM 2013, p. 971-975.
13. Ali A. A., Karasu B., Allazov M. R. and Ilyasli T. M. Synthesis and study of $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ ceramic pigment by combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//International Journal of Scientific &Engineering Research, 2013, № 4(8), p. 1686-1690.
14. 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, 2013, № 3(5), p. 133-138.
15. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Получение нанокомпозитов $Sm_xMg_{1-x}Al_2O_4$ методом низкотемпературного горения.//Kimya problemləri, 2013, № 3, s. 389-393.

AYMAN AVAD ALI ABDEL RAZIK

$Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb) tipli keramiki piqmentlərin sintezi və xassələrinin tədqiqi

XÜLASƏ

Nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb və Yb) tərkibli şpinel əsaslı qeyri-üzvi piqmentlər aşağıtemperaturlu yanma üsulu ilə sələfi maddələrdən sintez edilmişdir. Sələfi maddə kimi müvafiq metallarin malon turşusunun dihidrazid efiri ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrdən istifadə olunmuşdur. Parçalanma (yanma) məhsulu olan amorf kütlə 800, 1000 və 1200^0C-də 2 saat müddətində termiki emal edilməklə kristallaşdırılmışdır. 5-25 nm ölçüdə alınmış nano-hissəciklər termoqravimetrik, rentgenoqrafik, spektrometrik (İQ, görünən və ultrabənövşəyi oblastda və görünən oblastda diffuzion əks olma spektri), elektron mikroskopik analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Termoqravimetrik analiz nəticələrinə görə nümunələrin kristallaşma temperaturunun aşağı sərhədinin 700^0C-dən yuxarı olduğu təyin edilmişdir. Mükəmməl kristallar almaq üçün nümunələr 800, 1000 və 1200^0C-də 2 saat müddətində termiki emal edilmiş-dir.Nümunələrin ölçülərinin orta qiyməti Şerer metodu ilə, hissəciklərin ölçülərinə görə paylanması qistoqramması işıqlandırıcı elektron mikroskopiya üsulu ilə təyin edilmişdir. Məxsusi udma sərddinə görə nümunələrin qadağan olunmuş zolaqlarının eni təyin edilmiş və nanohissəciklərin böyüməsi ilə ΔE-nin xeyli kiçildiyi aşkar edilmişdir. Aşqarlanmış nümunələrdə məxsusi udma səddi qırmızı işığa tərəf sürüşür. Seriumla leginlmuş şpinel fazaları sarı rənglidir. Rəng parametrlərinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, iki əvəzli $Ce_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ (Ln-Pr^{3+},Tb^{3+}) və üç əvəzli $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ (Ln: Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} və Yb^{3+}) nümunələr sarı-çəhrayı rəngli olur. Rəngli piqmentlər əsasında mineral tərkiblər hazırlanmış və keramik səthlər şirələnmişdir. Şirələnmiş səthlərin temperatura (1000^oC) qarşı davamlılığı (45 dəq), turşu və qələvilərə qarşı indifferentliyi təcrübi təsdiq edilmişdir.

AYMAN AWAD ALI ABDEL RAZIK

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF CERAMIC PIGMENTS $Ln_XMg_{1-X}AL_2O_4$ TYPE (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb)

SUMMARY

Inorganic ceramic materials based on spinel structure doped with rare-earth elements (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Yb) were synthesized by combustion methods. Malonic acid dihydrazide have been used to form the corresponding metal complexes as the precursor. The combustion of precursor was produced an amorphous material which following by annealing at different calcination temperature (800, 1000 and 1200^oC) for 2 h. Nanoparticle size was produced with 5-33 nm and studied by using different tools such as thermal analysis, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, uv-visible spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy. According to the result of thermogravimetric analysis, the phase crystallization was started at temperature higher than 700^oC and the perfect crystals were formed after annealing at 800, 1000 and 1200^oC. The average crystal size calculated from x-ray diffraction using Scherrer equation and transmission electron microscopy using photograph and histogram distribution. Optical band gap was determined by the edge of absorption band. Band gap was reduced with increasing particle size of material and calcination temperatures. In doped samples, absorption edge shifted to the red side. Infrared spectra gave us two bands after annealing at 1000^oC for 2 h. between 400-700 cm^{-1} which characterized for tetrahedral and octahedral in spinel structure. The doping of spinel sturcture by cerium, shifted the band gap to yellow region. The doping of spinel sturcture by Ce^{3+} and Ln^{3+} shifted the band gap to orange region (as Ln-Pr^{3+} and Tb^{3+}) and to yellow region (as Ln: Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} and Yb^{3+}). The doping of spinel strcture by Ce^{3+}, Pr^{3+} and Ln^{3+} shifted the band gap to orange region (as Ln: Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} and Yb^{3+}). Orange ceramic pigment characterized by diffuse reflectance spectroscopy. Samples with composition $Ce_{0.1}Ln_{0.1}Mg_{0.8}Al_2O_4$ (as Ln: Pr^{3+} and Tb^{3+}) and $Ce_{0.1}Pr_{0.1}Ln_{0.1}Mg_{0.7}Al_2O_4$ (Ln: Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} and Yb^{3+}) give yellow-orange color on glaze annealing at 1000^oC for 45 min. The acid and base don't affect the powder and colored glaze.

Kağız formatı 60x84 1/16
Sayı 100

‹‹Bakı Universiteti›› nəşriyyati,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov Küçəsi, 23.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Akad.M.F.NAĞIYEV ad. KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

AYMAN AVAD ALI ABDEL RAZIK

$Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb) tipli keramiki piqmentlərin sintezi və xassələrinin tədqiqi

2303.01 - Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2014