

УДК [544.2+544.46]: 549.731.11

EDN: [JSSPFP](#)



## Активированный синтез шпинели $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Н.В. Филатова\*, Н.Ф. Косенко, И.И. Зонина, М.С. Малоиван

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000, Россия

\*E-mail: [zyanata@mail.ru](mailto:zyanata@mail.ru)

**Аннотация.** Исследован синтез алюмината никеля, исходя из оксидов, гидроксидов и нитратов никеля и алюминия. Реакционная способность прекурсоров сопоставлена с помощью эффективных констант скорости. Оксидные прекурсоры вступали во взаимодействие с существенно меньшей скоростью по сравнению с гидроксидами и солями, что объяснимо с точки зрения эффекта Хедвалла. Проанализировано влияние предварительной механической активации преимущественно ударного типа (планетарная мельница) и истирания (шаро-кольцевая мельница), а также микроволновой обработки (2,45 ГГц). Установлено, что наиболее эффективным является комбинированный метод, состоящий из механической обработки реакционной смеси нитратов Ni и Al в планетарной мельнице с последующим обжигом в термической печи, так как он приводил к получению практически однофазного продукта. Микроволновая обработка заняла промежуточное положение между планетарной и шаро-кольцевой мельницами по эффективности. Максимальный выход шпинели был получен при использовании нитратов никеля и алюминия в качестве прекурсоров. Проанализированы структурные характеристики (размеры кристаллитов, параметр кристаллической решетки), удельная поверхность и размер пор  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** шпинель,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , твердофазный синтез, механоактивация, микроволновая обработка

## Activated synthesis of $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ spinel

N.V. Filatova\*, N.F. Kosenko, I.I. Zonina, M.S. Maloivan

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky pr.,  
Ivanovo, 153000, Russia

\*E-mail: [zyanata@mail.ru](mailto:zyanata@mail.ru)

**Abstract.** Nickel aluminate spinel synthesis from oxides, hydroxides and nitrates of nickel and aluminum was investigated. The precursors reactivity was compared by means of effective rate constants. Oxide precursors reacted with the substantially less rate in comparison with hydroxides and salts that is explainable from the point of view of Hedwall effect. The influence of a preliminary mechanical activation by mainly impact (planetary mill) and attrition (ball-ring mill) action as well as a microwave treatment (2.45 GHz) was analyzed. The combined method consisted of a mechanical treatment of Ni and Al nitrates mixture in a planetary mill and the subsequent burning in a thermal oven was considered as the most effective because it resulted in the practically single product. The microwave treatment took up an intermediate position by the effectiveness. The maximum yield was under using nickel and aluminum nitrates as precursors. Structural characteristics (crystallite sizes, lattice parameters), specific surface area, and pore size of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  were analyzed.

**Keywords:** spinel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , solid-state synthesis, mechanical activation, microwave treatment

## 1. Введение

Механический и микроволновый виды обработки неорганических смесей относятся к числу интенсивно изучаемых и перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов, таких как высокотемпературные реакции, спекание керамики. Такая обработка ускоряет и инициирует физико-химические процессы в гетерогенных системах, изменяет реакционную способность твердых тел. Механоактивация вызывает, как правило, устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя. Микроволновый нагрев вызывает равномерное нагревание образцов во всем объеме вещества. В качестве его достоинств следует отметить высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ.

Шпинели составляют важную группу материалов, широко используемых в современной технологии. Смешанные металл-оксидные шпинели с общей формулой  $AB_2O_4$  давно привлекают к себе внимание из-за возможности их применения в качестве магнитных материалов, пигментов, катализаторов, огнеупоров и т.д. В данной статье рассмотрено образование алюмината никеля  $NiAl_2O_4$ . Эта шпинель – единственное соединение, образующееся в системе  $NiO - Al_2O_3$ , которое устойчиво до  $2110\text{ }^\circ\text{C}$  [1].

## 2. Постановка задачи (Цель исследования)

В данной статье рассмотрено образование алюмината никеля  $NiAl_2O_4$ . Эта шпинель – единственное соединение, образующееся в системе  $NiO - Al_2O_3$ , которое является огнеупорным (до  $2110\text{ }^\circ\text{C}$ ). Устойчиво к щелочам, является магнитным и фотокаталитическим материалом.

## 3. Методы и материалы исследования

Реагенты  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2O_3$  (в  $\gamma$ -форме),  $Al(OH)_3$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  квалификации «ч.д.а.». Реакционные смеси готовили простым смешением исходных веществ, а также с использованием механической / микроволновой обработки. Соотношение между  $NiO/Al_2O_3$  соответствовало стехиометрическому составу  $NiAl_2O_4$ . Смеси для изучения кинетики шпинелеобразования готовили смешением компонентов с последующим холодным прессованием. Полученные

таблетки обжигали в печах MP 2UM и MF-1700M. Механическую обработку смесей выполняли в течение 20 мин в лабораторной шаро-кольцевой мельнице (ШКМ) и в планетарной мельнице (ПМ) типа АГО-2. Микроволновую обработку осуществляли в СВЧ-печи BOSCH HMT72M420.

Пробы характеризовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с медным анодом. ИК-спектр поглощения записан с помощью спектрофотометра Bruker FTIR IFS-88 (пробы с KBr). Электронный спектр поглощения получен на приборе Shimadzu UV/3101 PC в интервале 400–750 нм. Измерения удельной поверхности порошка, объема и диаметра пор выполнены на приборе Autosorb-1 Quantachrome. Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Распределение пор оценивали методом ВЖ.

#### 4. Полученные результаты

Величины степени превращения (содержание  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )  $\alpha$  при различной длительности синтеза  $\tau$  были обработаны по уравнению Гинстлинга-Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{ГБ}\tau, \quad (1)$$

где  $k_{ГБ}$  – эффективная константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ .

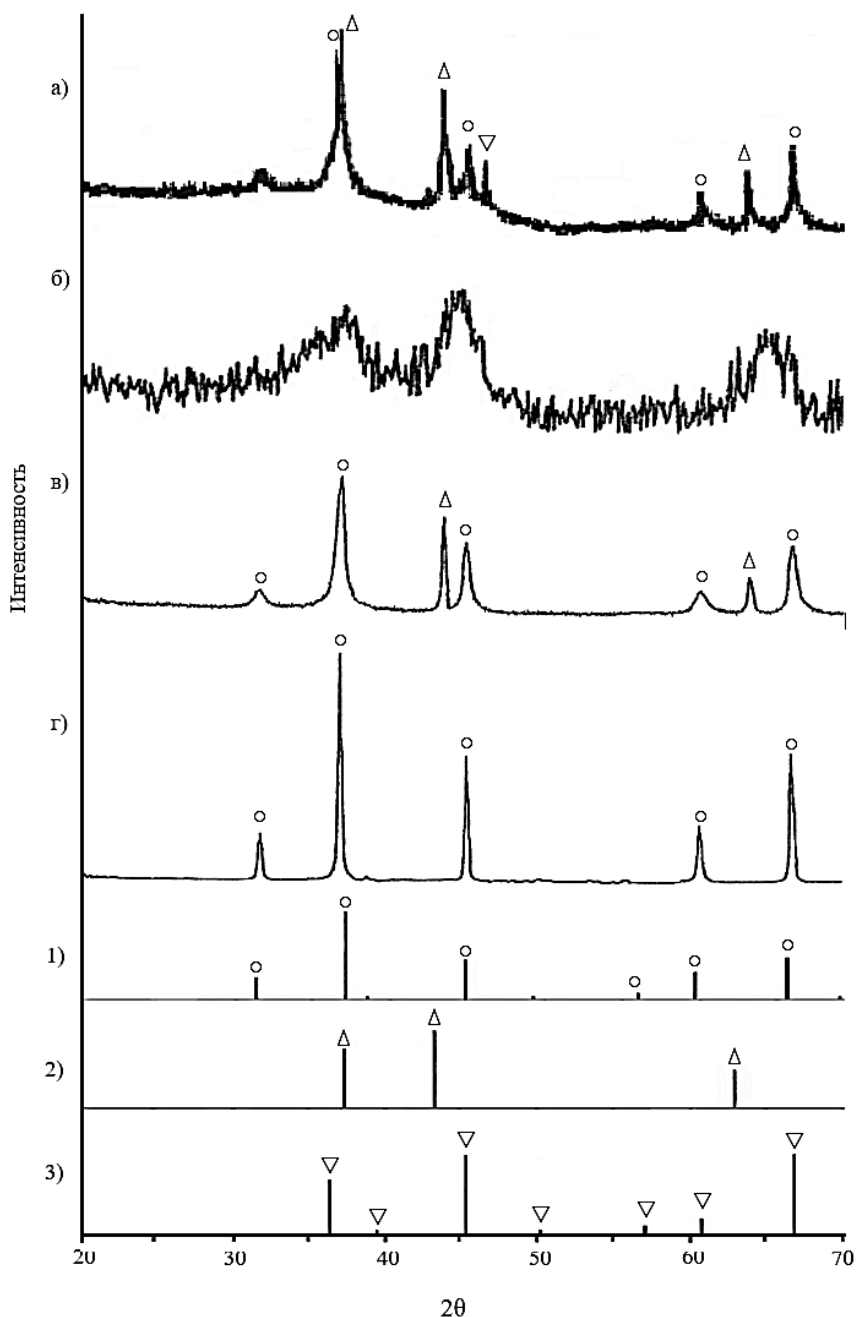
Оксидные прекурсоры реагировали значительно медленнее, чем гидроксиды и соли (таблица 1). Во время пиролиза гидроксидов и нитратов вещество находилось в активном состоянии из-за появляющихся напряжений и последующей перестройки кристаллической решетки (эффект Хэдвалла). Решетка временно становилась нестабильной, что повышало скорость реакции. Впоследствии для синтеза шпинели использовались гидроксиды и нитраты никеля и алюминия.

**Таблица 1.** Эффективные константы скорости образования  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  из различных прекурсоров (1000 °С).

Прекурсоры	Эффективная константа скорости $k_{ГБ} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,8 \pm 0,3$
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$21 \pm 4$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$33 \pm 4$

Смеси прекурсоров после МВО так же, как смеси после МО в мельницах, подвергали термической обработке. На рисунке 1 представлены дифрактограммы для

продуктов, полученных из гидроксидов никеля и алюминия. Во всех случаях образовывался целевой продукт  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , но его количество и степень закристаллизованности отличались.



**Рисунок 1.** Дифрактограммы обожженного продукта (900 °С) из смесей  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , полученных без предварительного воздействия (а), после обработки в микроволновой печи (б), ШКМ (в) и ПМ (г). Условные обозначения: ○ -  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , Δ -  $\text{NiO}$ , ▽ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

После простого смешения и микроволновой обработки присутствовали исходные оксиды ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рисунок 1, а, б): высота пика  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  сопоставима с рефлексом  $\text{NiO}$ . Во время МВО в решетках соединений происходили определенные изменения, сопровождавшиеся накоплением дефектов. В результате такой обработки продукт реакции не имел хорошо сформированной кристаллической решетки (рисунок 1. б). Четко видно, что интенсивная подготовка в ПМ при обжиге давала практически монофазную шпинельную фазу. В то же время более слабое воздействие в ШКМ и в отсутствие обработки (рисунок 1, в, а) приводило к наличию в продукте значительного количества исходных оксидов.

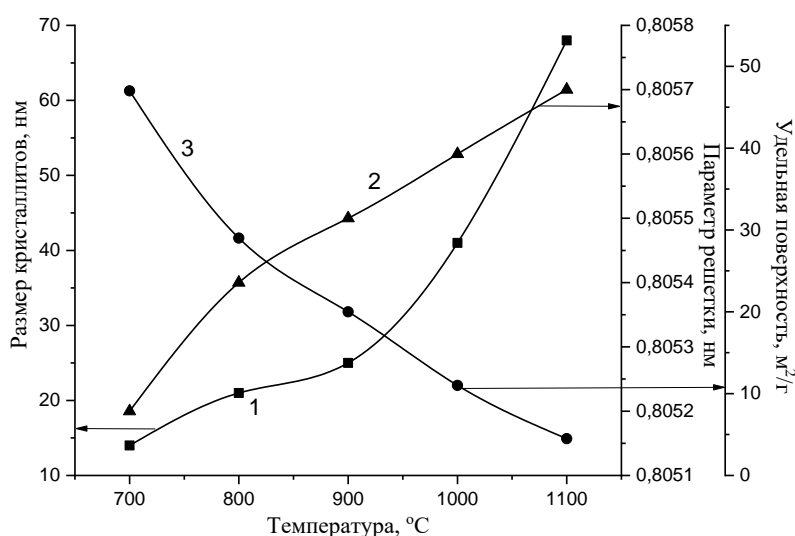
Микроволновая или механическая обработка ударного типа позволяла осуществлять основную часть термолиза на подготовительной стадии, таким образом, соединения подходили к обжигу в активной форме. Свежеобразованные оксиды имели повышенную реакционную способность; значительная часть дефектов удалялась на заключительной стадии обжига. Величины выхода  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и различных сочетаний прекурсоров и разных способов обработки реакционных смесей перед обжигом приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Выход  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  после обжига ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) из смесей, подготовленных микроволновой и механической обработкой.

Прекурсоры	Выход шпинели, %, без обработки	Выход шпинели, %, после обработки		
		в СВЧ-печи	в ШКМ	в ПМ
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$45 \pm 5$	$50 \pm 6$	$54 \pm 6$	$78 \pm 6$
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$49 \pm 6$	$66 \pm 5$	$59 \pm 5$	$84 \pm 5$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$44 \pm 4$	$71 \pm 8$	$61 \pm 7$	$86 \pm 7$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$54 \pm 6$	$99 \pm 3$	$81 \pm 9$	$100 \pm 6$

Комбинированный метод, состоящий из механической обработки смеси нитратов никеля и алюминия в планетарной мельнице с последующим обжигом в термической печи, был признан наиболее эффективным, так как он позволял получить практически однофазный продукт. Микроволновое воздействие занимало промежуточное положение по результативности. Полученные данные показали, что максимальный выход шпинели был получен при использовании нитратов  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$  как прекурсоров. Любой вид их активации повышал выход продукта до 81–100 %. Вероятно, это связано с высокой

степенью гидратации исходных нитратов, поэтому предварительная обработка приводила к значительным изменениям в структурах соединений в ходе удаления воды. Интенсивная механическая обработка в ПМ была наиболее эффективной для всех смесей. При ударном воздействии накапливалось большое количество вакансий, включая те, которые появлялись при дегидратации. Истирание в ШКМ сопровождалось меньшими энергозатратами и менее результативно. Повышение температуры обжига приводило к залечиванию дефектов; размеры кристаллитов увеличивались (рисунок 2), а удельная поверхность порошка закономерно уменьшалась.



**Рисунок 2.** Структурные характеристики и удельная поверхность  $NiAl_2O_4$  из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

Проанализированы изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  для обожженного продукта. В соответствии с классификацией ИЮПАК, эти изотермы можно отнести к IV типу, так как они имели петлю гистерезиса, характерную для мезопористых структур. Мезопористость образцов была подтверждена анализом распределения пор по среднему размеру, используя метод ВЖ. Размеры принадлежат диапазону для мезопористого материала ( $2 \div 50$  нм), а именно 2–15 нм.

## 5. Выводы

Сопоставлена реакционная способность оксидов, гидроксидов и солей (нитратов) никеля (II) и алюминия в процессе образования шпинели  $NiAl_2O_4$  с помощью эффективных констант скорости реакции и величин выхода продукта в различных условиях. Изучено влияние предварительной микроволновой и механической

(истирающей, ударно-истирающей) обработки смесей реагентов. Определены удельная поверхность получаемого порошка, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки синтезированной шпинели при разных температурах.

### Список литературы

1. Fadhil, F. H. The study of the thermal properties of spinel nickel aluminate / F. H. Fadhil., M. A. Aswad, A. O. Al-Roubaiy // The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering. – 2016. – V.16. – N.1. – P. 45-59.