

УДК 661.1.038+54.057+536.46
DOI 10.26456/vtchem2025.2.7

Влияние температуры отжига на размеры частиц сложных оксидов типа шпинелей, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В.О. Громенко, А.В. Кара, А.А. Берестовая

*ФГБНУ «Научно-исследовательский институт "Реактивэлектрон"»,
г. Донецк*

В данной работе рассмотрено образование алюмината кобальта со структурой шпинели, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующим отжигом в муфельной печи с длительностью выдержки 2 часа, при температурах: 550, 750, 950 и 1100°C. Изучено влияние температуры отжига на структуру и размер частиц. Было установлено, что с увеличением температуры отжига происходит укрупнения частиц с 2,2 мкм до 2,4 мкм. Варьируя температуру отжига, можно изменять цветовые характеристики исследуемой шпинели. Так, алюминат кобальта приобретает зеленую окраску при температуре отжига равной 950°C, и синюю при 1100°C. В результате проведенных исследований, так же было отмечено увеличение кристаллической фазы CoAl_2O_4 с ростом температуры отжига в диапазоне от 950 до 1100°C. Последующее увеличение температуры отжига ведет к разрушению кристаллической структуры и появлению рыхлой составляющей в структуре исследуемых образцов.

Ключевые слова: Алюминат кобальта, шпинель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, седиментация, отжиг, наноразмерные частицы.

Сложные оксиды со структурой шпинели, представляют собой класс химически и термически стабильных материалов, которые подходят для широкого спектра применений, таких как магнитные, оптические, керамические и катализ. Алюминат кобальта используют в качестве пигмента синего цвета для окрашивания красок, керамики, эмалей стекла и т.д. Ранее, было установлено, что температура синтеза сильно влияет на цветовые характеристики CoAl_2O_4 . При относительно низкотемпературном процессе синтеза (<1000°C), полученная шпинель будет иметь зеленый цвет, но, если температура синтеза будет подниматься выше 1000°C цвет будет меняться на синий. Изменение окраски связано с координационным положением катиона Co^{2+} и Co^{3+} . В случае, когда Co^{2+} находится в тетраэдрической координации,

шпинель будет приобретать синий цвет, а зеленый оттенок алюмокобальтовой шпинели связан с октаэдрической координацией Co^{2+} и Co^{3+} [1].

На сегодняшний день, особый интерес представляют нанокристаллические алюминаты металлов, из-за их технологических применений в качестве катализаторов окисления [2-4]. Однако основной проблемой при синтезе наноразмерных шпинелей является агрегация частиц, что приводит к уменьшению площади удельной поверхности и как следствие, снижению каталитической активности. Основными параметрами, влияющими на формирование структуры шпинели, являются температура и продолжительность нагрева после проведения синтеза. В работе [5] авторами было исследовано влияние температуры отжига на размер частиц медно-хромовой шпинели, полученной методом растворного СВС, выяснили, что в диапазоне температур от 550° до 750°С наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, но с повышением температуры отжига до 900°С происходит рост зерна, который при температуре 950°С сменяется на снижение размеров. При этом, повышение температуры отжига ведет к увеличению содержания кристаллической фазы шпинели. В работе [1], описан метод получения нанокерамического пигмента $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ гибридным методом путем совместного осаждения-сжигания с использованием мочевины в качестве топлива при 500°С в открытой печи в воздушной атмосфере с последующей прокалкой до температуры 1200°С. В результате проведенных исследований, так же было отмечено рост зерен при повышении температуры отжига, однако увеличение доли кобальта в исходной смеси, привело к уменьшению размера частиц пигмента в диапазоне от 46,33 до 43,58 нм.

В настоящее время, одним из самым перспективных и простых способов получения наноразмерных алюминатов металлов со структурой шпинели является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, за счет простоты аппаратного оформления и возможности получения целевого продукта в одну стадию [7].

В связи с вышесказанным, изучение влияния температуры отжига на структуру и размер частиц алюмината кобальта со структурой шпинели имеет важное практическое и научное значение, так как варьируя такими параметрами как состав и температура, можно получать шпинели с заданными характеристиками, которые находят широкое применения в различных областях.

По результатам, представленным в статье [6], авторами была получена алюмо-кобальтовая шпинель в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ методом СВС. Установлено, что достаточно высокая температура, которая достигается во фронте самораспространяющегося

взаимодействия (СРВ), перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода способствуют образованию оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц.

Целью работы является изучение влияния температуры отжига на размер частиц алюмо-кобальтовой шпинели, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов, для получения алюмо-кобальтовой шпинели, использовали гептагидрат сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), алюминий сернокислый 18-водный ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) и пероксид натрия (Na_2O_2). Поскольку пероксид натрия является высокореакционным соединением и взаимодействуя с водой разлагается на гидроксид натрия, перед проведением СРВ кристаллогидраты кобальта и алюминия высушивали в вакуумно-сушильном шкафу. Условия сушки, подбирали индивидуально для каждого вещества и строго контролировали процесс. О полноте сушки судили по данным дифференциально-термического анализа (ДТА).

Для достижения однородного смешения компонентов шихты, безводные сульфаты металлов подвергали помолу в течение 10 минут каждый компонент индивидуально. Дисперсность и однородность гранулометрического состава шихты определялась седиментационным анализом.

После проведенного синтеза, полученный продукт содержит в себе порядка 70% примеси сульфата натрия, который является побочным продуктом реакции. С целью выделить основное вещество, полученную после СРВ таблетку измельчали в течении 15 минут в шаровой барабанно-валковой мельнице и проводили отмывку дистиллированной водой, степень отмывки контролировали качественной реакцией на сульфат ионы с использованием 10%-го хлористого бария (BaCl_2). Отмытый продукт высушивали до полного удаления воды и усредняли с последующим исследованием размера частиц и морфологии синтезированной шпинели с использованием седиментационного анализа и растровой электронной микроскопии.

В целях исследования влияния температуры отжига на размеры частиц полученных продуктов, был проведен отжиг образцов порошка в муфельной печи при различных температурах: 550°C, 750°C, 950°C и 1100°C. Отжиг, применяемый в качестве последующей термообработки, призван стабилизировать структуру, кристаллизацию и контролировать размер зерна.

Процесс седиментации производили в равномерно перемешанной разбавленной суспензии твердой фазы в дисперсионной

жидкости, фиксируя изменения по интенсивности света, проходящего сквозь суспензию. Измерения оптической плотности суспензии осуществляется на определенном расстоянии от уровня поверхности дисперсионной жидкости фотоэлементом освещаемым лазером. По времени прохождения частиц через лазерный луч и характеристикам твердой фазы и дисперсионной жидкости оценивается размер частиц, а по оптической плотности их концентрация.

После ввода образца и остановки мешалки, через заданное время фиксируется исходная оптическая плотность, которая принимается за 100% содержания суспензии и начинается запись данных. Результаты измерений обрабатываются по уравнению Стокса и сохраняются в цифровом и графическом формате [8].

Микрофотографии образцов были получены на растровом электронном сканирующем микроскопе TESCAN AMBER GMH (ИОНХ РАН, г. Москва), позволяющем получать изображения поверхности образца с большим разрешением (менее микрометра). Для съемки использовался детектор обратно отраженных электронов LE BSE для получения изображений поверхности непроводящих материалов с высоким разрешением, контрастностью и без артефактов, вызванных накоплением заряда.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования было установлено, что температура отжига оказывает значительное влияние на цвет алюмо-кобальтовой шпинели. Анализ образцов, прошедших термическую обработку при различных температурах, выявил четкую зависимость между температурным режимом и цветовой гаммой. В частности, при низких температурах отжига (550 и 750°C) характерных цветовых изменений не происходит. Повышение температуры до 950-1100°C приводило к формированию более насыщенных сине-зеленых и синих цветов, обусловленных диффузией ионов кобальта, что согласуется с литературными данными [1].

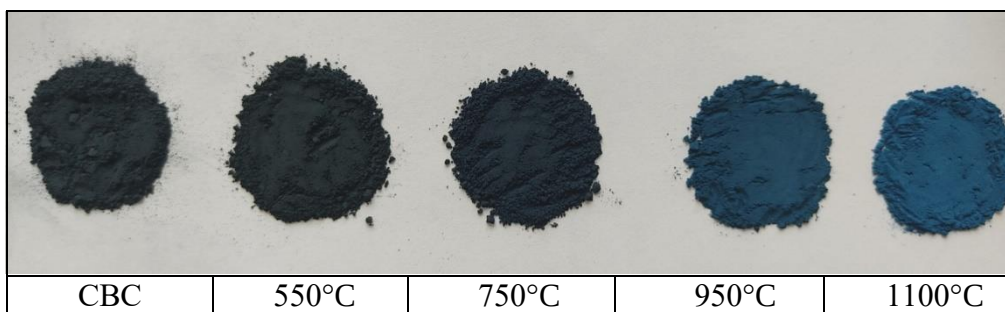


Рис. 1. Вид порошков шпинели кобальта после отжига при разных температурах

По седиментационным данным отображена зависимость содержания суспензии от диаметра частиц после СВС и прокалки, представлена в виде графиков на рисунке 2 и 3.

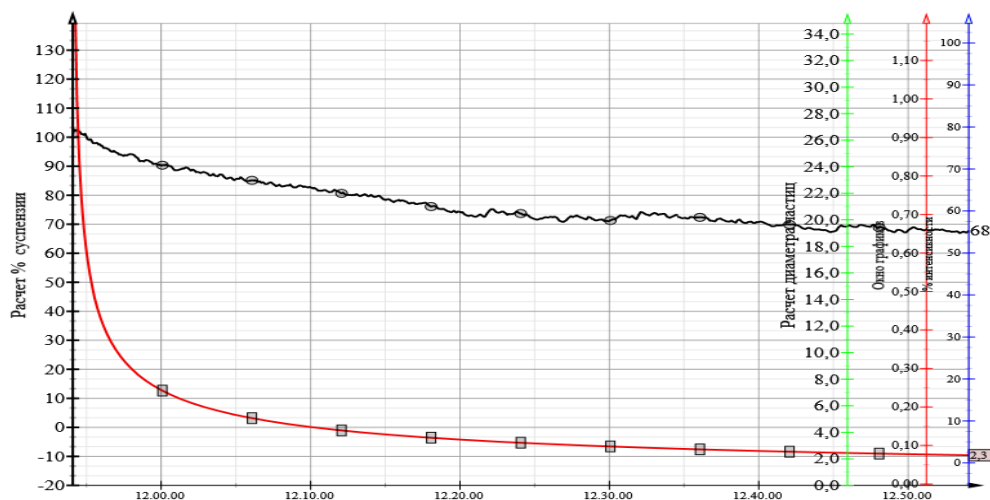


Рис. 2. Седиментационная кривая образца алюмо-кобальтовой шпинели после СВС. Верхняя кривая содержание частиц, нижняя – размер

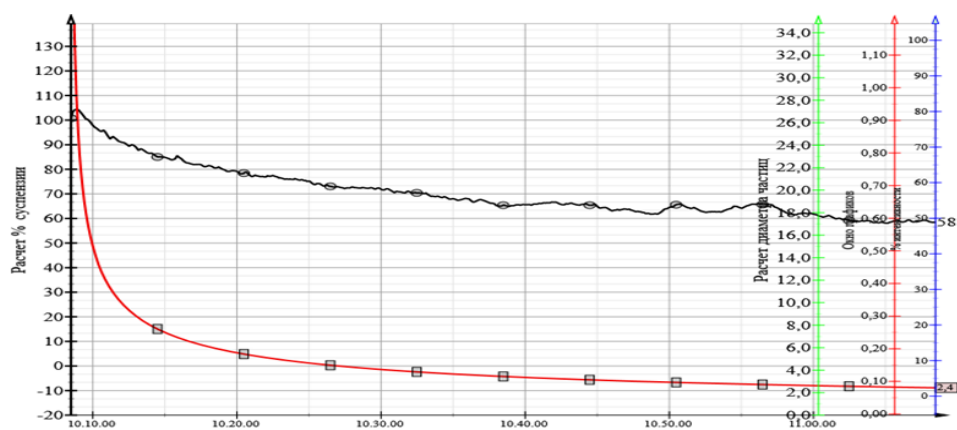


Рис. 3. Седиментационная кривая образца алюмо-кобальтовой шпинели после прокалки при 950°C

Седиментационный анализ показал, что после отжига более 58% частиц имеют эффективный диаметр менее 2,4 мкм (рис.3, табл.1). Стоит также отметить, что суспензия не осветлилась и через 48 часов после прекращения измерений. Что может свидетельствовать о том, что в образовании шпинели кобальта участвуют, по крайней мере, частицы микронного, субмикронного и, вероятно, наноразмерного диапазона.

Таблица 1

Распределение по размерам частиц в образце порошка кобальтовой шпинели

Вид обработки	Длительность осаждения, мин	Диаметр зерна, мкм	Вид обработки	Длительность осаждения, мин	Диаметр зерна, мкм
Отжиг $t=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=2\text{ч}$	10	5,8	Отжиг $t=550^{\circ}\text{C}$, $\tau=2\text{ч}$	10	5,4
	20	4,1		20	3,8
	30	3,4		30	3,1
	60	2,4		60	2,2
Отжиг $t=1100^{\circ}\text{C}$, $\tau=3\text{ч}$	10	5,8	Отжиг $t=750^{\circ}\text{C}$, $\tau=2\text{ч}$	10	5,3
	20	4,3		20	3,8
	30	3,6		30	3,1
	60	2,5		60	2,2
После СВС	10	5,2	После СВС	30	3,0
	20	3,9		60	2,2

Отжиг образцов положительно повлиял на количество целевой фазы продукта, однако с увеличением целевой фазы, происходит укрупнение частиц, что подтверждено проводимым седиментационным анализом (табл. 1).

При увеличении температуры отжига $550^{\circ}\text{C} \rightarrow 750^{\circ}\text{C}$ характерных изменений не наблюдается; далее в интервале роста температур $750^{\circ}\text{C} \rightarrow 950^{\circ}\text{C}$ происходит рост $2,2\text{ мкм} \rightarrow 2,4\text{ мкм}$ (табл. 1), который продолжается при температуре 1100°C .

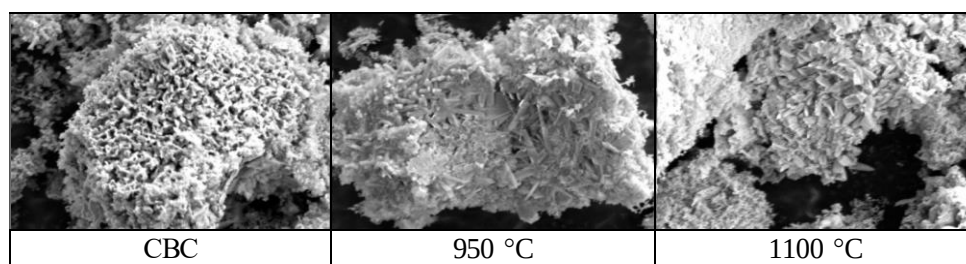


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение кобальтовой шпинели при различных температурах отжига

Из результатов, представленных в таблице 1 и на рисунке 4 видно, что влияние температуры отжига на структуру шпинели проявляется в изменении фазового состава и степени кристаллизации. При низких температурах (до 800°C) происходит постепенное упорядочение кристаллической решетки и снижение дефектности. Повышение температуры отжига до оптимального диапазона ($950\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) способствует активному росту зерен и формированию ограненных кристаллов, что свидетельствует о завершении процессов кристаллизации.

Однако дальнейшее повышение температуры может привести к нежелательным последствиям, таким как термическое разложение шпинели и образование вторичных фаз. В результате происходит разрушение кристаллической структуры и появление рыхлой составляющей, что негативно сказывается на свойствах материала.

Таким образом, выбор оптимального температурного режима отжига является критически важным для получения кобальтовой шпинели с заданными структурными характеристиками и, соответственно, функциональными свойствами. Контроль времени выдержки и скорости охлаждения также играет существенную роль в формировании конечной микроструктуры порошков.

Выводы

Варьируя температуру, можно влиять на распределение катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в структуре шпинели, что напрямую отражается на ее цвете. Более высокие температуры отжига способствуют формированию более крупных кристаллитов, что может привести к изменению цвета и снижению нанодисперсности. С другой стороны, более низкие температуры отжига могут способствовать сохранению наноразмерных характеристик, но при этом могут не обеспечить требуемой однородности цвета. Таким образом, оптимальный выбор температуры отжига является ключевым фактором для достижения желаемых свойств шпинелей.

Благодарность. Коллектив авторов выражает благодарность научному сотруднику ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова Никифоровой Галине Евгеньевне за помощь в проведении исследований структуры полученных продуктов, с помощью растровой электронной сканирующей микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (номер госрегистрации 1023110100083-4).

Список литературы:

1. Ahmed, I. S. Synthesis and spectral characterization of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment / I.S. Ahmed, S.A. Shama, M.M. Moustafa, H.A. Dessouki, A.A. Ali // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. – Т. 74. – №. 3. – С. 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.07.024>
2. Патент № 2 656 463 Российская Федерация, МПК C02F 1/72 (2006.01); B01J 23/75 (2006.01); B01J 21/04 (2006.01). Способ деструкции органических красителей в сточных водах: № 2017146074: заявлено 27.12.2017: опубл. 05.06.2018 Бюл. № 16 / Конькова Т.В., Алехина М.Б., Колесников В.А. – 6 с.

3. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Nanostructured CuAl₂O₄: Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, R. Pournajaf, A. Moradi-Faradonbeh, S. Sadeghinejad // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – Is. 12. – P. 14121 – 14125. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.026>
4. Патент № 2 559 878 Российская Федерация, МПК B01J 23/755 (2006.01); B01J 23/84 (2006.01); B01J 21/04 (2006.01); B01J 37/02 (2006.01); B01J 37/08 (2006.01); C01B 3/26 (2006.01). Никель-алюминиевая шпинель в качестве катализатора парциального окисления метана и способ ее получения: № 2014123850/04: заявлено 10.06.2014: опубл. 20.08.2015 Бюл. 23 / Ушаков А.Е., Марков А.А., Леонидов И.А., Патракеев М.В., Кожевников В.Л. – 7 с.
5. Новиков, В.А. Влияние температуры отжига на структуру шпинели CuCr₂O₄ / В.А. Новиков, И.А. Фирсова, Н.В. Моисеев // *Современные материалы, техника и технологии*. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2020. - №2 (29). – С. 56-61. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-temperatury-otzhiga-na-strukturu-shpineli-cucr2o4> (дата обращения: 23.05.2025).
6. Шавшина, А.Н. Исследование механизма образования алюмо-кобальтовой шпинели методом самораспространяющегося взаимодействия / А.Н. Шавшина, А.В. Кара, О.Ю. Светлаков, С.В. Журавлев // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – Донецк, ДНР, РФ: Донецкий государственный университет, 2024. - № 4. – С. 128-134.
7. Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Казацкий Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2020. - №2. – С.21-28.
8. Hussein, M.R. Determination of the Density of Nanosized Particles by Sedimentation Method / H. S. M.R. Hussein, V. A. Kuklin, M. Sh. Salakhutdinov, I. I. Nureev. // *Photonics*. – 2021. –V. 15. – №2. – P. 176 – 185. DOI: 10.22184/1993– 7296.FRos.2021.15.2.176.185.

Об авторах:

ГРОМЕНКО Виктория Олеговна – младший научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ, (283049, ул. Бакинских комиссаров, 17а); e-mail: vika_gromenko@mail.ru

КАРА Анна Вячеславовна – младший научный сотрудник Молодежной лаборатории, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон»,

г. Донецк, ДНР, РФ, (283049, ул. Бакинских комиссаров, 17а); e-mail: annushka_kara@mail.ru

БЕРЕСТОВАЯ Алина Анатольевна – научный сотрудник Молодежной лаборатории, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ, (283049, ул. Бакинских комиссаров, 17а); e-mail: berestova865@mail.ru

Effect of annealing temperature on the particle sizes of complex spinel-type oxides produced by self-propagation high-temperature synthesis

V.O. Gromenko, A.V. Kara, A.A. Berestovaya

Federal State Budgetary Scientific Institution «Research Institute "Reactive Electron"», Donetsk

In this paper, we consider the formation of cobalt aluminate with a spinel structure obtained by self-propagating high-temperature synthesis with subsequent annealing in a muffle furnace with a holding time of 2 hours at temperatures of 550, 750, 950 and 1100 °C. The effect of annealing temperature on the structure and size of particles was studied. It was found that with an increase in the annealing temperature, the particles enlarge from 2.2 μm to 2.4 μm. By varying the annealing temperature, it is possible to change the color characteristics of the studied spinel. Thus, cobalt aluminate acquires a green color at an annealing temperature of 950 °C, and blue at 1100 °C. As a result of the studies, an increase in the crystalline phase of CoAl_2O_4 was also noted with an increase in the annealing temperature in the range from 950 to 1100 °C. A subsequent increase in the annealing temperature leads to the destruction of the crystalline structure and the appearance of a loose component in the structure of the studied samples.

Keywords: *cobalt aluminate, spinel, self-propagating high-temperature synthesis, sedimentation, annealing, nanosized particles.*

Дата поступления в редакцию: 09.06.2025.

Дата принятия в печать: 16.06.2025.