

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 546.05

ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА ЦИНКА

© 2022 г. А. В. Шергин^{1,*}, Е. А. Белая¹, А. М. Колмогорцев², Д. А. Жеребцов³

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, 454021, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409, Россия

³ Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080, Россия

*e-mail: sasha.shergin31867@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 17.05.2022 г.

Показана возможность получения нанопорошка алюмината цинка методом ионообменного синтеза, в котором в качестве матрицы используется предварительно синтезированный катионообменный материал. Следует отметить, что в процессе синтеза ионит выполняет роль вспомогательной фазы. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа и растровой электронной микроскопии. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что происходит формирование кристаллической фазы ZnAl_2O_4 , начало которого соответствует температуре отжига 600°C . Монофазная структура алюмината цинка формируется при 1000°C в результате ионообменного синтеза. Основные дифракционные максимумы для образцов, прокаленных при 700°C и выше, указывают на образование шпинельной структуры с пространственной группой Fd-3m. Средний размер кристаллитов составил 26 нм, что подтверждается данными электронной микроскопии. Определены параметры решетки шпинели. Термогравиметрический анализ показал термическую стабильность полученного материала в интервале температур 30– 1000°C . С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что предложенная схема ионообменного синтеза при непродолжительной термообработке позволяет получать частицы с размером до 100 нм с высокой степенью гомогенизации целевого продукта и равномерным распределением химических элементов по массе. При длительной термообработке частицы склонны к агломерации.

Ключевые слова: алюминат цинка, ионообменный синтез, оптические материалы, полупроводниковые материалы

DOI: 10.56304/S2304487X22010084

1. АКТУАЛЬНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Алюминаты — группа соединений класса сложных оксидов типового состава $\text{ХО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Шпинели как структурный тип позволяют, не нарушая симметрию, варьировать размеры позиций, в которых находятся катионы, а также степень заселенности анионов кислорода, что дает возможность заселять в катионные позиции ионы различных размеров, обеспечивая высокую изоморфную емкость конечных соединений из этого семейства, таким образом предоставляя возможность регулировать их состав и свойства в широком диапазоне [1]. Алюминаты со структурной шпинели благодаря своим физико-химическим характеристикам в зависимости от состава, могут обладать различными каталитическими, теплоизоляционными, люминесцентными, магнитными, электрическими и иными свойствами.

Текущие исследования в основном связаны с преобразованием энергии и вопросами охраны окружающей среды. Разработка экологически чистых функциональных материалов с использованием устойчивой энергии является наиболее важной областью исследований в области материаловедения. Материал проявляет значительные свойства по мере уменьшения размера до наноразмера [2, 3]. Такие материалы, как алюминаты, являются недорогими, прочными, противорадиационными и экологически чистыми носителями редкоземельных люминесцентных материалов [4–6].

Алюминат цинка (ZnAl_2O_4) со структурой шпинели, или ганит, широко используется в качестве высокотемпературной керамики, оптического материала, катализатора органических реакций и носителя катализаторов благодаря выдающимся характеристикам твердости, химической

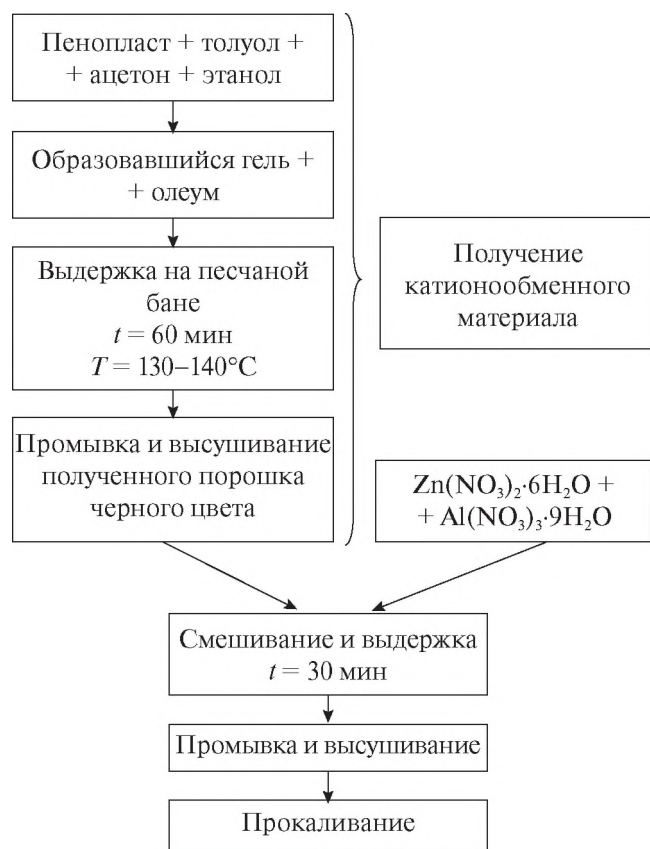


Рис. 1. Схема процесса синтеза алюмината цинка.

и высокотемпературной стабильности, удельной поверхности, площади и количества катионных вакансий. Алюминат цинка также известен как важный прозрачный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной 3.8 эВ [7, 8], что в сочетании с его низкой диэлектрической проницаемостью, приводит к возможности его широкого использования при проектировании и производстве печатных плат, схем беспроводного доступа, оптико-электронных и оптических коммуникаций [9–11].

Известно, что физико-химические свойства алюмината цинка существенно зависят от размера, морфологии, метода синтеза и структуры материала. Для получения наночастиц алюмината цинка в настоящее время используется несколько методов синтеза: гидротермальный [12], осаждение [13], золь-гель [14], сжигание [15] и т.д. Целью настоящей работы являлась разработка методики синтеза алюмината цинка методом ионного обмена.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сущность ионообменного синтеза заключается в реакции ионного обмена, происходящей на

катионите. В данной работе описана методика ионообменного синтеза, ранее представленная нами для синтеза феррита никеля в работе [16].

Процесс синтеза алюмината цинка заключается в смешивании эквимольных количеств растворов солей $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с предварительно синтезированным катионообменным материалом, выполняющим роль ионообменной матрицы. Схема процесса синтеза представлена на рис. 1.

Для проведения полного ионного обмена полученную смесь катионита с растворами солей оставляли на полчаса. Признаком полного насыщения катионообменного материала считалось его максимальное набухание. После чего полученную ионообменную матрицу с осажденными катионами 5–6-кратно промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера. Далее материал высушили в течение суток на воздухе и подвергли термообработке в муфельной печи в интервале температур 600–1000°C в течение часа. При прокаливании органическая катионообменная матрица сгорала, а полученный образец представлял собой шпинель заданного состава. Порошки, предположительно ZnAl_2O_4 , имели белую окраску.

Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием излучения CuK_α . Морфология частиц алюмината цинка исследована методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Jeol JSM 7001F. Исследование процессов, протекающих при постепенном нагревании материала, было проведено с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA449C “Jupiter”. Нагревание проводилось в интервале температур от 30 до 1000°C со скоростью 10°C/мин в воздушной атмосфере.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из данных рентгенофазового анализа (рис. 2) можно сказать, что начало формирования кристаллической фазы ZnAl_2O_4 , происходит при температуре прокаливании 600°C.

При температурах отжига 700–900°C помимо целевого продукта наблюдаются дополнительные дифракционные максимумы, характерные для ZnO и Al_2O_3 . Монофазная структура алюмината цинка формируется при 1000°C в результате ионообменного синтеза.

Основные дифракционные максимумы для образцов, прокаленных при 700°C и выше кристаллизуются в кубической решетке шпинели с группой симметрии $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ и согласуются с данными картотеки базы данных JCPDS для соеди-

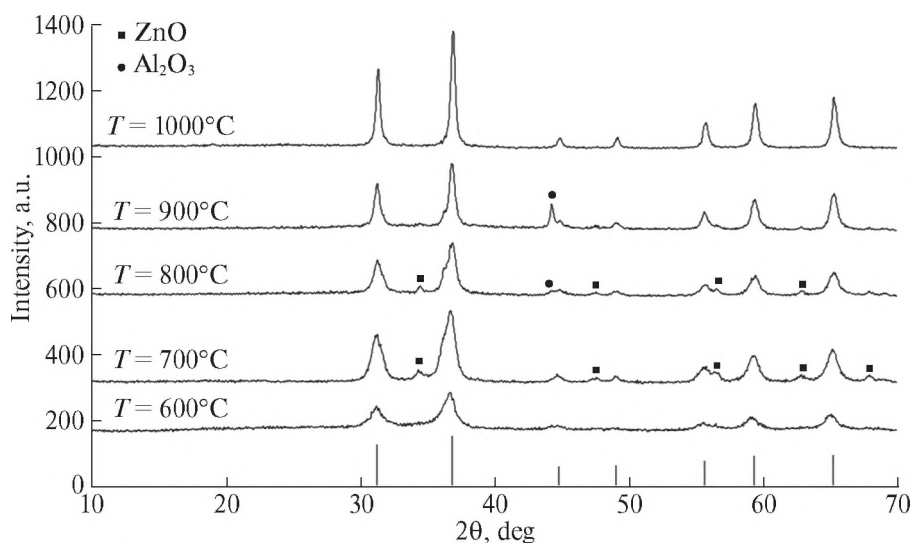


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ZnAl_2O_4 , полученных в результате ионообменного синтеза и прокаленных в течение 1 часа при различных температурах. Штрих-грамма указывает на положение дифракционных максимумов шпинели ZnAl_2O_4 .

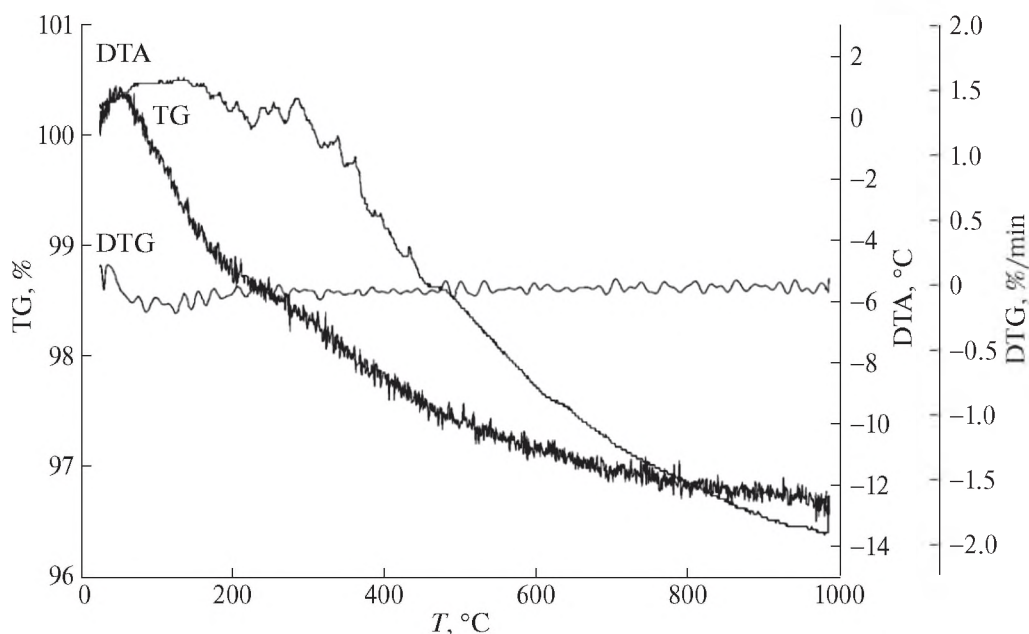


Рис. 3. Термограмма образца ZnAl_2O_4 , полученного при 1000°C : кривые гравиметрии (TG), дифференциальной термogrавиметрии (DTG) и дифференциально-термического анализа (DTA).

нения состава ZnAl_2O_4 (PDF-карточка № 5–669). Ширина области когерентного рассеяния (ОКР), которую можно трактовать как средний размер кристаллитов, рассчитанная с использованием уравнения Шеррера по ширине самого интенсивного дифракционного максимума, составила 26 нм, что подтверждается данными электронной микроскопии. Параметр элементарной ячейки составил $a = 8.0647 \text{ \AA}$.

По результатам комплексного термического анализа было установлено, что при разных интервалах температур фиксируется несколько участков незначительной потери массы (на 1–2 мас. %), сопровождающихся эндозффектом. Термограмма образца, представлена на рис. 3.

После анализа кривой потери массы (TG) следует, что при нагревании от 30 до 200°C наблюдается уменьшение массы на 1.2 мас. %, что обу-

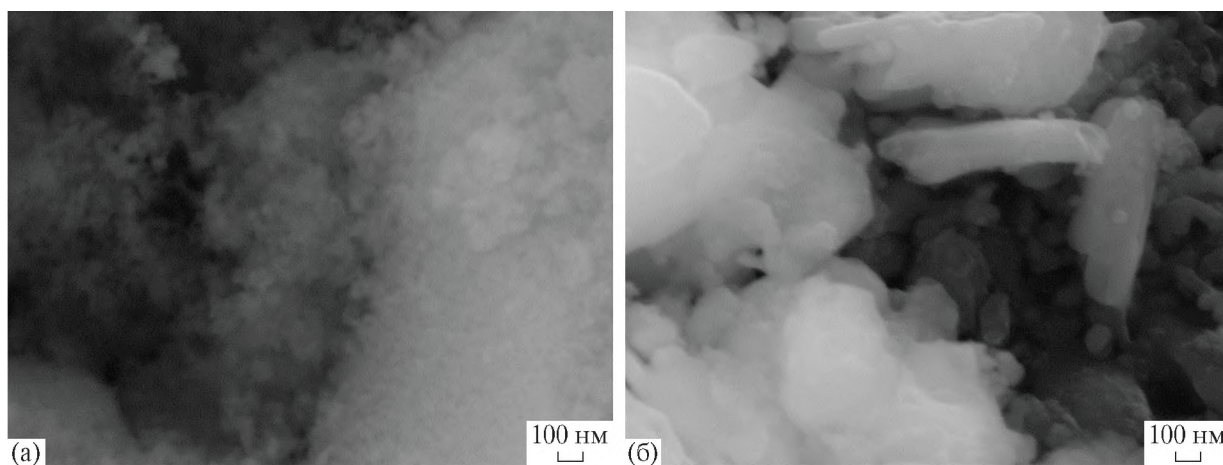


Рис. 4. Морфология образца алюмината цинка по данным РЭМ после термообработки при температуре 1000°C в течение: а) 1 часа; б) 4 часов.

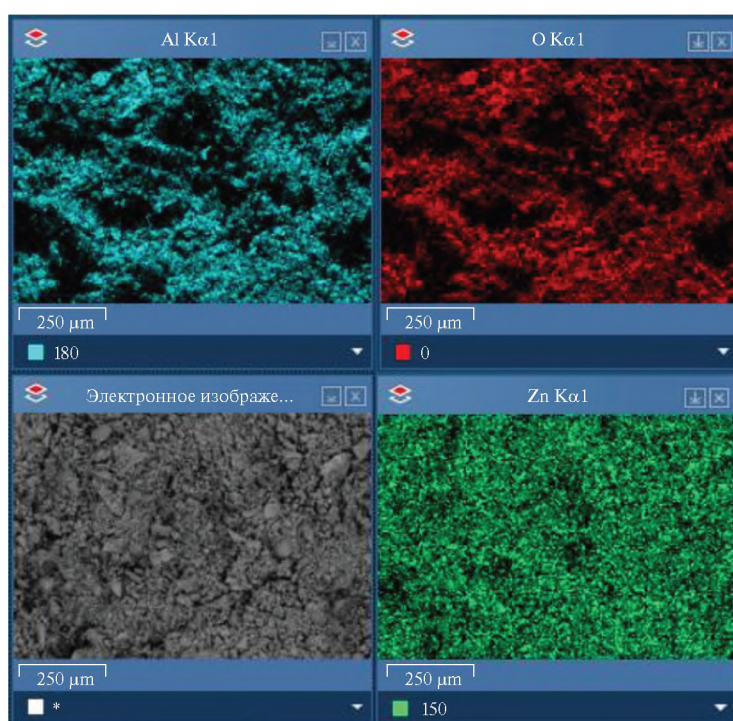


Рис. 5. Картирование образца ZnAl_2O_4 .

словлено удалению из образца адсорбированной из воздуха влаги. Далее в интервале 200–500°C протекает плавная потеря массы, связанная с десорбцией с поверхности, а также частично химически связанного кислорода.

В интервале 500–950°C происходит дальнейшая десорбция химически связанного кислорода, сопровождающаяся незначительной потерей массы 1 мас. %. Исходя из данных DTA, описанные выше процессы сопровождаются постоянным эндоэффектом. Далее вплоть до 1000°C поте-

ря массы незначительна, а также отсутствуют ярко выраженные изменения теплового эффекта.

Исследования сканирующей электронной микроскопии (рис. 4 а, б) показали, что для образца алюмината цинка, прокаленного при 1000°C в течение 1 часа размер частиц в среднем, не превышает 100 нм. Продолжительная термообработка в течение 4 часов ведет к агломерации и формированию частиц размером вплоть до 1 мкм в продольном сечении. Как показывает картирование (рис. 5, табл. 1) данная методика ионообменного синтеза

Таблица 1. Распределение элементов по результатам картирования

	O	Al	Zn	Total
At. %	58.00	25.76	16.24	100.00

позволяет достичь высокой степени гомогенизации целевого продукта. На рис. 5 фиксируется равномерное распределение химических элементов по массе. Их содержание соответствует стехиометрическому распределению элементов для состава ZnAl_2O_4 .

ВЫВОДЫ

1. Предложена новая методика ионообменного синтеза алюмината цинка с помощью ионообменной матрицы, в роли которой выступает предварительно синтезированный катионообменный материал.

2. По данным РФА установлено, что при прокаливании катионообменного материала, с адсорбированными на нем ионами алюминия и цинка, в интервале температур 600–1000°C происходит формирование фазы ZnAl_2O_4 , отвечающей кубической кристаллической решетке шпинели с группой симметрии $Fd\bar{3}m$.

3. По данным дифференциального термического анализа можно сделать вывод о термодинамической стабильности полученного соединения в широком интервале температур.

4. По результатам СЭМ размеры полученных частиц алюмината цинка не превышают 100 нм. Также установлено, что при длительной термообработке частицы склонны к агломерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2007. 720 с.
2. Mansoury D., Doshmanziari F.I. A comprehensive review of last experimental studies on thermal conductivity of nanofluids // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. № 135. P. 23–32.
3. Manjunath K., Reddy Yadav L.S., Jayalakshmi T., Reddy V., Rajanaika H., Nagaraju G. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 nanoparticles: photocatalytic and antibacterial activity // Journal of Materials Research and Technology. 2018. № 7 (1). P. 7–13.
4. Ray J.C., Park D.W., Ahn W.S. Chemical synthesis of stabilized nanocrystalline zirconia powders // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2006. № 12. P. 142–148.
5. Kumar Danith, Reddy Yadav L.S., Lingaraju K., Manjunath K., Suresh D., Prasad Daruka, Nagabhushana H., Sharma S.C., Raja Naika H., Chikkahanumantharayappa, Nagaraju G. Combustion synthesis of MgO nanoparticles using plant extract: Structural characterization and photoluminescence studies // AIP Conference Proceedings. 2015. V. 1665 (1). P. 050145.
6. Lange F.F. Transformation toughening // Journal of Material Science. 1982. V. 17 (1). P. 240–246.
7. Zawadzki M., Wrzyszczy J. Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area // Materials Research Bulletin. 2000. V. 35 (1). P. 109–114.
8. Chen X.Y., Ma C., Zhang Z.J., Wang B.N. Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties // Materials Science and Engineering: B. 2008. V. 151 (3). P. 224–230.
9. Huang I.B., Chang Y.S., Chen H.L., Hwang C.C., Jian C.J., Chen Y.S., Tsai M.T. Preparation and luminescence of green-emitting ZnAl_2O_4 : Mn^{2+} phosphor thin films // Thin Solid Films. 2014. № 570. P. 451–456.
10. Kumar M., Gupta S.K., Kadam R.M. Near white light emitting ZnAl_2O_4 : Dy^{3+} nanocrystals: sol–gel synthesis and luminescence studies // Materials Research Bulletin. 2016. V. 74. P. 182–187.
11. Wang N., Zhou H., Gong J., Fanand G., Chen X. Enhanced sinterability and microwave dielectric performance of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ceramics // Journal of Electronic Materials. 2016. V. 45. P. 3157–3161.
12. Limayeand A. U., Helble J.J. Effect of precursor and solvent on morphology of zirconia nanoparticles produced by combustion aerosol synthesis // Journal of the American Ceramic Society. 2003. V. 86. P. 273–278.
13. Sudheer Kumar K.H., Dhananjaya N., Yadav L.S.R.E. Tirucalli plant latex mediated green combustion synthesis of ZnO nanoparticles: Structure, photoluminescence and photo-catalytic activities // Journal of Science Advanced Materials and Devices. 2018. V. 3 (3). P. 303–309.
14. Venkatesh R., Dhananjaya N., Sateesh M.K., Shabaaz Begum J.P., Yashodha S.R., Nagabhushana H., Shivakumara C. Effect of Li, Na, K cations on photoluminescence of GdAlO_3 : Eu^{3+} nanophosphor and study of Li cation on its antimicrobial activity // Journal of Alloys and Compounds. 2018. № 732. P. 725–739.
15. Yadav Lakshmi S.R., Venkatesh R., Raghavendra M., Ramakrishnappa T., Dhananjaya N., Nagaraju G. Synthesis of nano ZnO: a catalyst for n-formylation of aromatic amines and biodiesel application // Current Nanomaterials. 2020. V. 5(1). P. 66–78.
16. Белая Е.А., Грязнова М.С., Колмогорцев А.М. Ионообменный синтез наноразмерного феррита никеля // Вестник национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”. 2018. Т. 7. № 5. С. 376–382.

Ion Exchange Synthesis of Zinc Aluminate

A. V. Shergin^{a, #}, E. A. Belaya^a, A. M. Kolmogortsev^b, and D. A. Zherebtsov^c^a Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454021, Russia^b National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409, Russia^c South Ural State University, Chelyabinsk, 454080, Russia[#]e-mail: sasha.shergin31867@gmail.com

Received April 1, 2022; revised May 11, 2022; accepted May 17, 2022

Abstract—It has been shown that zinc aluminate nanopowder can be obtained by the ion-exchange synthesis method, in which a pre-synthesized cation-exchange material is used as a matrix and ionite serves as an auxiliary phase. The sample obtained have been studied by X-ray phase analysis, differential thermal analysis, and scanning electron microscopy. According to the X-ray diffraction data, the ZnAl_2O_4 crystalline phase is formed, the beginning of which corresponds to an annealing temperature of 600°C. The monophasic structure of zinc aluminate is formed at 1000°C as a result of ion exchange synthesis. The main diffraction maxima for samples calcined at 700°C and above indicate the formation of a spinel structure with the space group $Fd\bar{3}m$. According to the electron microscopy data, the average crystallite size is 26 nm. The parameters of the spinel lattice are determined. Thermogravimetric analysis has shown the thermal stability of the material in the temperature range of 30–1000°C. Scanning electron microscopy data have demonstrated that the proposed scheme of ion-exchange synthesis with a short heat treatment makes it possible to obtain particles with a size up to 100 nm with a high degree of homogenization of the target product and a uniform accumulation of chemical elements by weight. During prolonged heat treatment, the particles are prone to agglomeration.

Keywords: zinc aluminate, ion-exchange synthesis, optical materials, semiconductor materials

DOI: 10.56304/S2304487X22010084

REFERENCES

1. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Mineralogy course]. Moscow, KDU Publ., 2007. 720 p. (In Russian)
2. Mansoury D., Doshmanziari F.I. A comprehensive review of last experimental studies on thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, no. 135, pp. 23–32.
3. Manjunath K., Reddy Yadav L.S., Jayalakshmi T., Reddy V., Rajanaika H., Nagaraju G. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 nanoparticles: photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, no. 7 (1), pp. 7–13.
4. Ray J.C., Park D.W., Ahn W.S. Chemical synthesis of stabilized nanocrystalline zirconia powders. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2006, no. 12, pp. 142–148.
5. Kumar Danith, Reddy Yadav L.S., Lingaraju K., Manjunath K., Suresh D., Prasad Daruka, Nagabhushana H., Sharma S.C., Raja Naika H., Chikkahanumantharayappa, Nagaraju G. Combustion synthesis of MgO nanoparticles using plant extract: Structural characterization and photoluminescence studies. *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1665 (1), p. 050145.
6. Lange F.F. Transformation toughening. *Journal of Material Science*, 1982, vol. 17 (1), pp. 240–246.
7. Zawadzki M., Wrzyszczyk J. Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area. *Materials Research Bulletin*, 2000, vol. 35 (1), pp. 109–114.
8. Chen X.Y., Ma C., Zhang Z.J., Wang B.N. Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, vol. 151 (3), pp. 224–230.
9. Huang I.B., Chang Y.S., Chen H.L., Hwang C.C., Jian C.J., Chen Y.S., Tsai M.T. Preparation and luminescence of green-emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor thin films. *Thin Solid Films*, 2014, no. 570, pp. 451–456.
10. Kumar M., Gupta S.K., Kadam R.M. Near white light emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanocrystals: sol–gel synthesis and luminescence studies. *Materials Research Bulletin*, 2016, vol. 74, pp. 182–187.
11. Wang N., Zhou H., Gong J., Fanand G., Chen X. Enhanced sinterability and microwave dielectric performance of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, pp. 3157–3161.
12. Limayeand A.U., Helble J.J. Effect of precursor and solvent on morphology of zirconia nanoparticles pro-

- duced by combustion aerosol synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, pp. 273–278.
13. Sudheer Kumar K.H., Dhananjaya N., Yadav L.S.R.E. Tirucalli plant latex mediated green combustion synthesis of ZnO nanoparticles: Structure, photoluminescence and photo-catalytic activities. *Journal of Science Advanced Materials and Devices*, 2018, vol. 3 (3), pp. 303–309.
14. Venkatesh R., Dhananjaya N., Sateesh M.K., Shabaaz Begum J.P., Yashodha S.R., Nagabhushana H., Shivakumara C. Effect of Li, Na, K cations on photoluminescence of $\text{GdAlO}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphor and study of Li cation on its antimicrobial activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, no. 732, pp. 725–739.
15. Yadav Lakshmi S.R., Venkatesh R., Raghavendra M., Ramakrishnappa T., Dhananjaya N., Nagaraju G. Synthesis of nano ZnO: a catalyst for n-formylation of aromatic amines and biodiesel application. *Current Nanomaterials*, 2020, vol. 5 (1), pp. 66–78.
16. Belaya E.A., Gryaznova M.S., Kolmogortsev A.M. Ion-Exchange Synthesis of Nanosized Nickel Ferrite. *Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta "MIFI"*, 2018, vol. 7, no. 5, pp. 376–382. (In Russian)