

OBȚINEREA NiAl_2O_4 PRIN METODA COMBUSTIEI NiAl_2O_4 PREPARED BY COMBUSTION SYNTHESIS

IOAN LAZĂU^{1*}, CRISTIAN CORCOVEANU, CORNELIA PĂCURARIU, RADU IOAN LAZĂU

Univeritatea "Politehnica" Timișoara, Piața Victoriei Nr. 2, 300006, Timișoara, România

A fost obținut spinelul NiAl_2O_4 prin metoda combustiei. S-au folosit azotații de nichel și de aluminiu și un amestec de combustibili format din uree – dozată în raport cu azotatul de aluminiu și anhidridă maleică – dozată în raport cu azotatul de nichel. Compatibilitatea între fiecare azotat metalic și combustibilul utilizat a fost stabilită pe baza analizelor termice, referindu-se la o armonizare cât mai bună a domeniilor de temperatură în care are loc descompunerea acestora. În urma procesului de combustie, inițiat la 500°C , rezultă direct faza proiectată NiAl_2O_4 . Prin calcinare ulterioară la 900°C are loc doar o creștere ușoară a dimensiunii cristalitelor, de la 15,8 nm la 16,7 nm. Folosind un exces de 10% combustibili, în raport cu cantitatea stoichiometrică necesară, în urma combustiei rezultă un amestec de NiAl_2O_4 , NiO și Ni metalic; prin calcinarea ulterioară a acestui amestec la 1000°C se formează NiAl_2O_4 fază unică. Dezvoltarea culorii albastre specifică spinelului NiAl_2O_4 , în care cationii cromofori Ni^{2+} sunt prezenți în coordonare tetraedrică și octaedrică necesită calcinarea la 900°C a pulberilor rezultate după combustie.

NiAl_2O_4 spinel was obtained by combustion synthesis method, using nickel and aluminum nitrate and a fuel mixture consisting of urea-dosed in relation to aluminum nitrate and maleic anhydride-dosed in relation to nickel nitrate. The compatibility of each metal nitrate and the respective fuel was established based on the thermal analyses, considering the decomposition temperature range of each reagent. Following the combustion reaction initiated at 500°C results the designed phase NiAl_2O_4 . By further annealing at 900°C there is only a slight increase of the crystallite size, from 15.8 nm to 16.7 nm. Using the fuels in 10% excess of the stoichiometric amount required, after the combustion results a mixture of NiAl_2O_4 , NiO and metallic Ni ; after further annealing of this mixture at 1000°C , NiAl_2O_4 is formed as single phase. NiAl_2O_4 specific blue color development, in which the chromophore cations Ni^{2+} are present tetrahedrally and octahedrally coordinated, requires the annealing at 900°C of the resulted powders after combustion.

Keywords: combustion synthesis, X-ray diffraction, thermal analysis, nickel spinel.

1. Introducere

Spinelul de nichel NiAl_2O_4 sau $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, prezintă proprietăți refractare (temperatură de topire 2110°C) [1] și culoare albastră frumoasă, care îl face interesant pentru sinteza pigmentilor anorganici [2].

Soluții solide între spinelul de nichel și cel de magneziu $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ prezintă proprietăți dielectrice [3]. Compozite $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ au fost utilizate ca suport pentru rodii, evidențiind excelente proprietăți catalitice în reformarea etanolului la presiune atmosferică [4].

Structura de spinel mixt a aluminatului de nichel, NiAl_2O_4 , în care golurile tetraedrice și cele octaedrice sunt ocupate atât de cationii Ni^{2+} cât și de cationii Al^{3+} , justifică numeroasele studii asupra structurii acestui spinel [5-9]. Modul de ocupare a golurilor tetraedrice și octaedrice, după Romeijn [5] corespunde formulei $[\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}]^4[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{1.25}]^6\text{O}_4$. Acest mod de ocupare este foarte apropiat de cel corespunzător unui factor de ocupare a golurilor tetraedrice ($\lambda=0.38$) prezentat în [10], unde λ reprezintă fracțiunea de atomi B aflați în poziții tetraedrice. Notăția atomilor rezultă din formula generală a spinelilor AB_2O_4 , în particular $\text{A}=\text{Ni}^{2+}$ și

1. Introduction

The nickel spinel NiAl_2O_4 or $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, shows refractory properties (melting point 2110°C) [1] and blue color, which makes it suitable for use as inorganic pigment [2].

Solid solutions between the nickel and magnesium spinel $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ present good dielectric properties [3]. $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites were used as rhodium support, highlighting excellent catalytic properties in the ethanol steam reforming at atmospheric pressure [4].

The mixed spinel structure of NiAl_2O_4 , in which the tetrahedral and octahedral gaps are filled with both Ni^{2+} and Al^{3+} cations, justify the numerous studies on the structure of this spinel [5-9]. The occupancy of tetrahedral and octahedral voids in nickel spinel is described by Romeijn [5], and its corresponding formula is $[\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}]^4[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{1.25}]^6\text{O}_4$. This occupancy model is very close to that corresponding to a tetrahedral void occupancy factor ($\lambda=0.38$) presented in [10], where λ represents the fraction of B atoms in tetrahedral position. This notation resulted from the general formula of the spinels AB_2O_4 , in our case

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 256 404168, e-mail: lazau_ioan@yahoo.co.uk

$B=Al^{3+}$. Raportul $0,75/2=0,375$ este foarte apropiat de cel indicat de Romeijn.

În privința sintezei $NiAl_2O_4$ datele din literatură semnalează formarea relativ dificilă a acestuia; pornind de la amestecuri stoechiometrice de NiO și Al_2O_3 formarea spinelului a necesitat calcinare la $1300^\circ C$ timp de 24 ore [6]. Rezultate similare sunt prezentate în [11]. Huang și colaboratorii [3] au obținut soluții solide $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ pornind de la amestecuri oxidice prin calcinare la $1200^\circ C$, 2 ore. Formarea acestor soluții solide prin metoda combustiei, urmată de calcinarea pulberilor rezultate în urma combustiei a permis scăderea temperaturii de calcinare la $1000^\circ C$, 3 ore [12].

Succesul sintezei compușilor oxidici prin metoda combustiei este condiționat de alegerea rațională a combustibililor, astfel încât să se asigure o compatibilitate cât mai bună între domeniile de temperatură în care are loc descompunerea azotaților metalici și descompunerea combustibililor utilizați [13-15].

Scopul prezentei lucrări este sinteza spinelului de nichel, $NiAl_2O_4$, prin metoda combustiei, pornind de la azotații de nichel și aluminiu, utilizând ureea și anhidrida maleică drept combustibili.

2. Determinări experimentale

2.1 Sinteza $NiAl_2O_4$

Pornind de la $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CH_4N_2O (uree) și $C_4H_2O_3$ (anhidridă maleică) au fost preparate amestecuri a căror compoziție este prezentată în tabelul 1.

$A=Ni^{2+}$ and $B=Al^{3+}$. The ratio $0.75/2=0.375$ is very close to the one mentioned by Romeijn.

Regarding the synthesis procedure, the literature data indicates it is rather difficult to obtain $NiAl_2O_4$; starting from stoichiometric mixtures of NiO and Al_2O_3 the spinel synthesis requires annealing at $1300^\circ C$ for 24 hours [6]. Similar results are presented in [11]. Huang et al. [3] obtained $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ solid solutions starting from oxides mixtures after annealing at $1200^\circ C$, 2 hours. The same solid solutions were obtained using the combustion method followed by annealing the obtained powders, which made possible to lower the annealing temperature down to $1000^\circ C$, for a 3 hours soaking time [12]. The success of the combustion synthesis in the case of oxide compounds is conditioned by the rational choice of the fuels, in order to ensure a good compatibility between the temperature ranges in which the metal nitrates and fuel decomposition take place [13-15].

The purpose of this paper is the synthesis of $NiAl_2O_4$ using the combustion method, starting from nickel and aluminium nitrates using urea and maleic anhydride as fuels.

2. Experimental

2.1. $NiAl_2O_4$ synthesis

Different reaction mixtures were prepared using the following raw materials: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CH_4N_2O (urea) and $C_4H_2O_3$ (maleic anhydride). The studied recipes are presented in Table 1.

Tabelul 1

Compoziția amestecurilor studiate, raport molar / The composition of studied mixtures, molar ratio.

Nr. probă/ Sample No.	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$C_4H_2O_3$	CH_4N_2O
1	1	2	4	-
2	1	2	5/6	5
3	1	2	5.5/6	5.5
4	1	2	4.5/6	5

Combustibilii utilizați au fost aleși pe baza relațiilor de compatibilitate privind domeniile de temperatură în care are loc descompunerea azotaților de aluminiu și de nichel, cu domeniile de temperatură în care are loc descompunerea ureei, respectiv a anhidridei maleice. Aceste relații au fost stabilite pe baza analizelor termice. În toate probele raportul molar $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ este 1:2, corespunzător stoechiometriei spinelului $NiAl_2O_4$ ($NiO \cdot Al_2O_3$).

În proba 1, s-a folosit un singur combustibil, anhidrida maleică.

În proba 2, s-a folosit un amestec de combustibili format din uree și anhidridă maleică.

În proba 3, combustibilii au fost introduși în

The used fuels were selected based on the compatibility relationship between the decomposition temperature of the aluminium and nickel nitrate, and the temperature range in which the urea and maleic anhydride decompose. These relations were established based on the thermal investigations. In each sample the molar ratio between $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was kept 1:2; this corresponds to the nickel spinel $NiAl_2O_4$ stoichiometry.

In sample 1 only one fuel was used – the maleic anhydride.

In sample 2 a mixture of urea and maleic anhydride was used.

In sample 3 both fuels were introduced in 10% excess of the stoichiometric amount required.

exces 10% față de cantitatea stoichiometric necesară.

În proba 4, anhidrida maleică s-a introdus în proporție de 90% față de cantitatea stoichiometric necesară.

Omogenizarea amestecurilor s-a realizat în stare uscată în capsule de porțelan, la încălzire însă amestecurile se dizolvă în apa de cristalizare a azotaților, urmând o fierbere energică, timp în care se asigură omogenitatea deplină a amestecurilor în fază lichidă. Capsulele s-au introdus în cuptorul preîncălzit la 500°C. Evaporarea energică a apei de cristalizare continuă, după care se inițiază procesul de combustie, în fază gazoasă.

Pulberile rezultate au fost mojarate, analizate și apoi supuse calcinării la diferite temperaturi 800-1000°C, cu palier de 2 ore. După calcinare probele au fost spălate și apoi supuse analizei.

2.2 Metode de analiză

Comportarea termică a azotaților și combustibililor individuali precum și a amestecului de reacție a fost urmărită prin analize termice în domeniul 25-1000°C utilizând un aparat NETZSCH STA 449C, în creuzete de platină, cu viteză de încălzire 10°C/min în aer, cu un debit de 20 mL/min. Compoziția fazală a probelor s-a determinat prin difracție RX utilizând un difractometru RIGAKU ULTIMA IV, radiația CuK_α. Dimensiunea medie a cristalitelor (D) a fost calculată folosind metoda "whole pattern profile fitting" (WPPF) iar influența aparatului a fost eliminată folosind spectrul de difracție al unui standard de Si măsurat în aceleași condiții. Suprafața specifică a pulberilor obținute s-a determinat prin adsorbție de N₂, metoda BET, folosind un echipament Micromeritics ASAP 2020. Caracterizarea colorimetrică a probelor s-a realizat prin spectroscopie de reflexie difuză utilizând un spectrometru CARY 300 BIO VARIAN iluminant D₆₅ și unghi de observare 10°; au fost determinate și coordonatele tricromatice CIEL*a*b*. Spectrele de absorbție FTIR au fost realizate utilizând un spectrometru SHIMADZU PRESTIGE-21 FTIR în intervalul 4000-400 cm⁻¹, metoda pastilării cu KBr.

3. Rezultate și discuții

Analizele termice (curbele TG și DTA) ale azotaților de nichel și aluminiu, realizate în aer, sunt prezentate în figurile 1 și 2.

Se observă că ambii azotați prezintă un prim efect endoterm, fără variație de masă la temperaturi sub 100°C, acest efect este datorat topirii/ dizolvării în apa de cristalizare. În cazul Al(NO₃)₃·9H₂O urmează un efect puternic endoterm cu maxim la 197°C atribuit descompunerii azotatului de aluminiu cu formarea oxidului de aluminiu, acest proces este practic

In sample 4 the maleic anhydride was downsized to 90% compared to the stoichiometric amount required.

The mixture homogenization was carried out in dry state using porcelain capsules. When heated, the raw materials mixture first dissolve in the crystallization water of the nitrates and than starts to boil vigorously ensuring complete homogeneity of the mixture in liquid phase. The capsules were introduced in the preheated oven at 500°C. The energetic evaporation of the crystallization water continues and than the combustion process initiates in gas phase.

The resulted powders were grinded, analyzed and annealed at temperatures between 800-1000°C for 2 hours. After annealing the samples were washed and analyzed again.

2.2 Analysis methods

The thermal behavior of the nitrates and fuels, individually as well as in mixtures, were monitored by thermal analyses in the range 25-1000°C using a NETZSCH STA 449C instrument, in platinum crucibles, at 10°C/min heating rate in air with a 20 mL/min flow. The phase composition of the powders was established by X-ray diffraction, using a Rigaku Ultima IV instrument operating at 40 kV and 40 mA. The X-ray diffraction patterns were recorded using the monochromated CuK_α radiation. The average crystallite size (D) was calculated using the whole pattern profile fitting method (WPPF) and the instrument influence has been subtracted using the diffraction pattern of a Si standard recorded in the same conditions. The specific surface area of the obtained powders was determined by N₂ adsorption - BET method, using a Micromeritics ASAP 2020 instrument. Colorimetric characterization and trichromatic coordinates CIEL*a*b* of the samples were established by diffuse reflectance spectroscopy using a CARY 300 BIO VARIAN, D65 illuminant, 10° observation angle. FTIR absorption spectra were recorded in the range 4000-400 cm⁻¹, using a SHIMADZU PRESTIGE-21 FTIR instrument, KBr pellet method.

3. Results and discussion

The thermal analyses (TG and DTA curves) of nickel and aluminium nitrates are shown in Figures 1 and 2.

It is noted that both nitrates show a first endothermic effect at temperatures below 100°C, with no mass changes, which is due to the nitrates melting / dissolution in their crystallization water. In the case of Al(NO₃)₃·9H₂O a strong endothermic effect follows at 197°C assigned to the decomposition of aluminium nitrate with the formation of aluminum oxide, which is almost

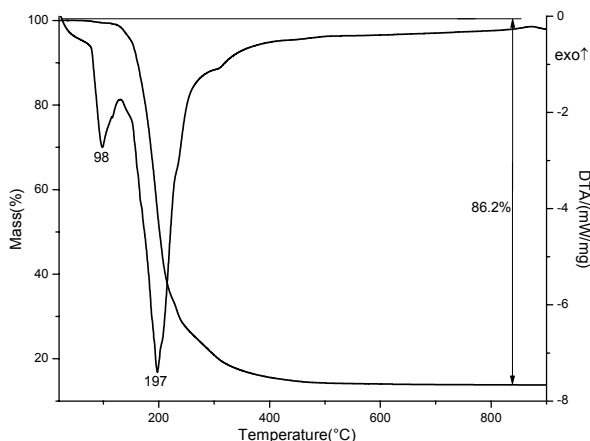


Fig. 1 - Analiza termică a $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Thermal analysis of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

terminat până la 300°C. În cazul $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ descompunerea termică decurge în mai multe etape: conform datelor din literatură [16] apa de cristalizare se elimină în trepte, urmând hidroliza parțială cu formarea unui azotat bazic de nichel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$. Pierderea de masă de 58%, care are loc până la 310°C este în deplină concordanță cu formarea azotatului bazic de nichel; aceasta înseamnă că efectul endoterm cu maxim la 275°C poate fi atribuit formării azotatului bazic de nichel în urma descompunerii parțiale a azotatului de nichel cu formare de NO_2 și O_2 ; înseamnă că abia la această temperatură este îndeplinită condiția ca azotatul de nichel să participe la reacții redox în amestecuri cu combustibili potriviți.

Procesul puternic endoterm cu maxim la 343°C este atribuit descompunerii complete a azotatului de nichel cu formare de NiO. Pierderea totală de masă 74,2% corespunde stoichiometriei reacției cu descompunere completă a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Comparând cele două analize termice se remarcă faptul că domeniul de descompunere termică a azotatului de aluminiu este la temperaturi mai joase (sub 200°C) decât domeniul de descompunere a azotatului de nichel care începe peste 200°C și continuă până aproape de 400°C. Aceste comportări termice a celor doi azotați metalici sugerează necesitatea utilizării unor combustibili diferiți, potriviți pentru fiecare azotat în parte.

Pe baza datelor din literatură și a unor rezultate anterioare privind sinteza compușilor oxidici prin combustie [12-15,17] atenția noastră s-a îndreptat spre studierea în continuare a ureei și anhidridei maleice, ca și combustibili potriviți pentru cei doi azotați metalici. Dacă ureea este unul dintre combustibilii frecvent utilizați în sintezele prin combustie, în ceea ce privește anhidrida maleică aceasta reprezintă un nou combustibil utilizat în prezenta lucrare.

Analizele termice ale ureei și anhidridei

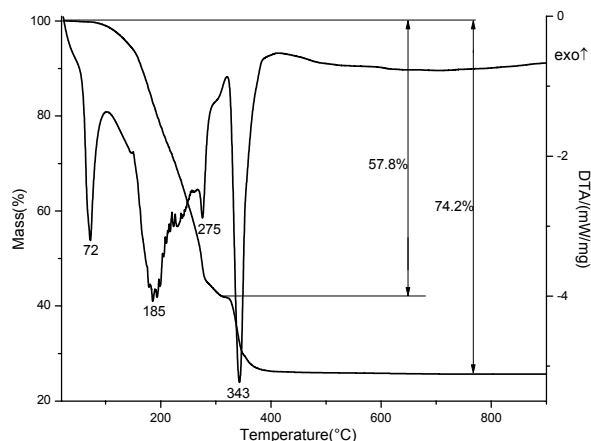


Fig. 2 - Analiza termică a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Thermal analysis of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

completed at 300°C. In the case of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ the thermal decomposition takes place in several stages: according to the literature [16] the crystallization water is eliminated in steps followed by partial hydrolysis with the formation of alkaline nickel nitrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$. The mass loss (58%) up to 310°C is fully consistent with the formation of alkaline nickel nitrate; this means that the endothermic effect at 275°C can be assigned to the formation of alkaline nickel nitrate, due to the partial decomposition of the nickel nitrate to form NO_2 and O_2 ; this means that only at this temperature the condition is fulfilled for the nickel nitrate to participate in redox reactions with suitable fuels.

The strong endothermic effect at 343°C is assigned to the full decomposition of nickel nitrate with formation of NiO. The 74.2% mass loss corresponds to the complete decomposition reaction stoichiometry of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Comparing the two thermal analyses is to be noted that the thermal decomposition of aluminum nitrate is completed at lower temperature (below 200°C) than the decomposition of nickel nitrate which begins above 200°C and continues up to about 400°C. The thermal behavior of the two metal nitrates suggests the need of using different suitable fuels for each nitrate involved in the combustion synthesis.

Based on the literature data and previous results regarding oxide compounds synthesis by combustion method [12-15, 17], our attention was directed toward further study of urea and maleic anhydride as suitable fuels for the involved metal nitrates in nickel spinel synthesis. Although urea is one of the most commonly used fuels in combustion synthesis, using the maleic anhydride represents the novel approach of the present paper.

The thermal analyses of urea and maleic anhydride are presented in Figures 3 and 4.

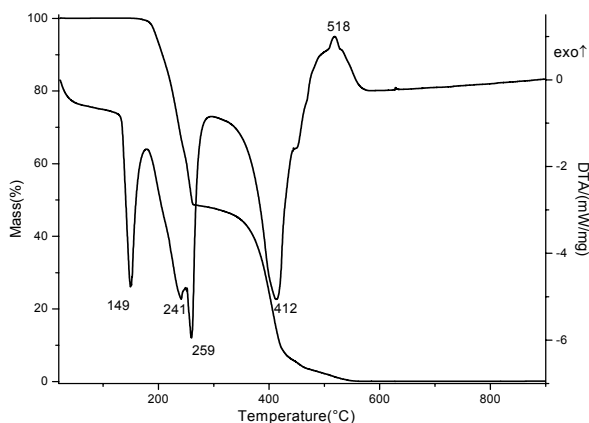


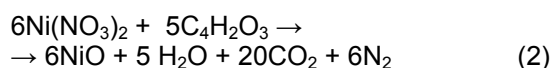
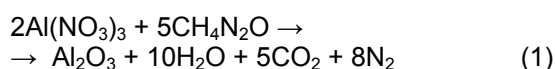
Fig. 3 - Analiza termică a CH₄N₂O / Thermal analysis of CH₄N₂O.

maleice sunt prezentate în figurile 3 și 4.

Se remarcă procesele complexe care au loc la descompunerea termică a ureei, începând cu topirea (proces endoterm cu maxim la 149°C) și apoi descompunerea în trepte, care începe la temperaturi sub 200°C. Chiar dacă la descompunerea termică a ureei procesele se întind până la temperaturi peste 500°C, practica a confirmat că este combustibilul cel mai potrivit pentru azotatul de aluminiu. Specific pentru uree este faptul că singurul element din compoziția sa care asigură caracterul său reducător este N³⁻. În ce privește descompunerea termică a anhidridei maleice se remarcă procesul endoterm fără variație de masă cu maxim la 61°C datorat topirii acesteia, după care are loc descompunerea practic completă cu formarea unor produși gazoși care suferă procesul exoterm de oxidare pe seama oxigenului din atmosfera de lucru. În cazul anhidridei maleice caracterul reducător este asigurat de C¹⁺. Această comportare termică a anhidridei maleice sugerează o bună compatibilitate cu azotatul de nichel, cel puțin pentru prima etapă de descompunere termică a acestuia. Este cunoscut însă că procesele de descompunere a amestecurilor de azotați și combustibili se influențează reciproc și sunt cu mult mai complexe decât descompunerea individuală a acestora.

Pe baza informațiilor furnizate de analizele termice a fost ales ca și combustibil optim ureea pentru azotatul de aluminiu și anhidrida maleică pentru azotatul de nichel.

Reacțiile care au stat la baza dozării reactanților sunt prezentate în ecuațiile (1) și (2):



În figura 5 este prezentată analiza termică a

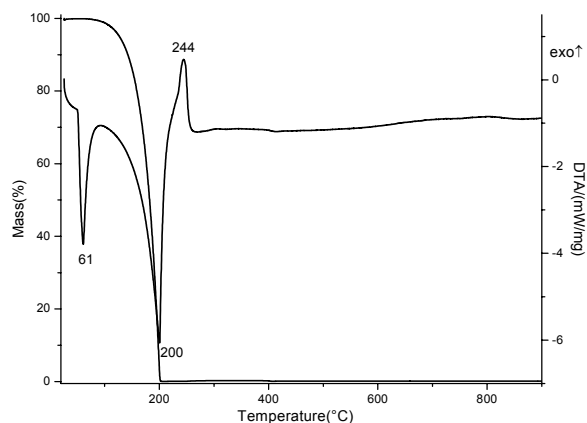
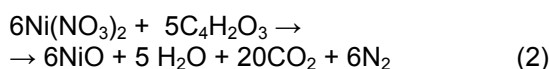
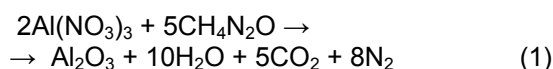


Fig. 4 - Analiza termică a C₄H₂O₃. / Thermal analysis of C₄H₂O₃.

It is noted that the complex processes taking place in the thermal decomposition of urea, begin with melting (endothermic effect at 149°C) and then decomposing in steps, starting at temperatures below 200°C. Even if though at thermal decomposition of urea the processes extend to temperatures above 500 ° C, the practice has confirmed that this fuel is the best suited for aluminum nitrate. Specific for urea is that the only element in its composition that provides its reducing character is N³⁻. Regarding the thermal decomposition of maleic anhydride it is noted that the endothermic process with no mass change starts at 61°C due to its melting, after which the complete decomposition occurs with the formation of gaseous products that suffer exothermic oxidation in the presence of the oxygen. In the case of maleic anhydride the reducing character is provided by C¹⁺. This thermal behavior of maleic anhydride, suggests a better compatibility with nickel nitrate, at least for the first step of the thermal decomposition. It is however known that the decomposition processes of nitrates and fuels mixtures influence each other and are far more complex than the individual decomposition processes.

Based on the information provided by thermal analysis urea was chosen as the optimal fuel for aluminum nitrate and maleic anhydride for nickel nitrate.

The dosage of the reactants was done according to the reactions presented in equations (1) and (2):



The thermal analysis results of the nickel nitrate and maleic anhydride mixture are shown in Figure 5.

amestecului de azotat de nichel și anhidridă maleică.

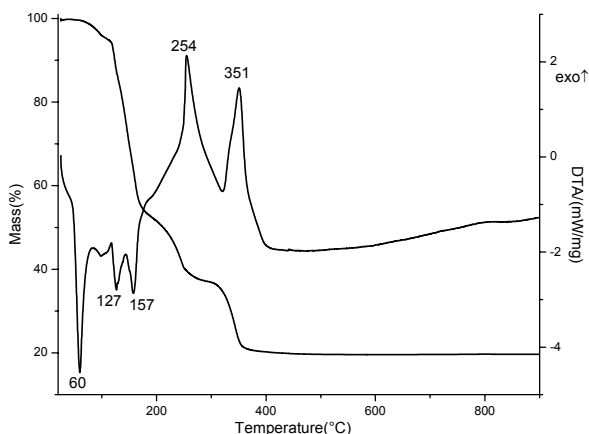


Fig. 5 - Analiza termică a amestecului Ni(NO₃)₂·6H₂O cu C₄H₂O₃
Thermal analysis of Ni(NO₃)₂·6H₂O and C₄H₂O₃ mixture

Se remarcă prezența efectelor endoterme cu maxime la 60°C, 127°C și 157°C datorate topirii/dizolvării azotatului de nichel și apoi îndepărtării apei de cristalizare. Aceste efecte sunt în bună concordanță cu cele semnalate în cazul analizei termice a azotatului de nichel (fig. 2). Peste 200°C comportarea amestecului de azotat de nichel și anhidridă maleică este esențial diferită de comportarea individuală a celor doi compuși. În primul rând lipsesc efectele endoterme datorate descompunerii azotatului de nichel și a anhidridei maleice; locul lor este luat de efecte exoterme care reflectă derularea proceselor redox între produșii de descompunere ai anhidridei maleice și ai azotatului de nichel. Aceste procese puternic exotreme "acoperă" procesele endoterme asociate descompunerii și confirmă desfășurarea unor procese de combustie. Chiar existența a două maxime exoterme, la 254°C și 351°C este într-o foarte bună concordanță cu temperaturile de descompunere în trepte a azotatului de nichel (275°C respectiv 343°C fig. 2) doar că în locul efectelor endoterme, sunt prezente efectele exoterme care confirmă desfășurarea proceselor de combustie.

Trebuie precizat că între succesiunea efectelor exoterme datorate proceselor de combustie, evidențiate pe curbele DTA și modul de derulare al acestor procese pe amestecuri introduse direct la 500°C în cuptor și într-o cantitate de ordinul zecilor sau sutelor de grame, există diferențe semnificative; aceste diferențe se regăsesc în primul rând în suprapunerea efectelor exoterme evidențiate succesiv pe curbele DTA și mai ales în supraîncălzirea amestecurilor, proporțional cu cantitatea de amestec.

Probele rezultate în urma procesului de combustie, inițiat la 500°C, și după calcinare ulterioară la diferite temperaturi au fost supuse spălării cu apă distilată, uscării și apoi s-a determinat compoziția fazală a acestora (tabelul 2).

One can observe the endothermic effects at 60°C, 127°C and 157°C due to the melting / dissolution of nickel nitrate and then removal of the crystallization water. These effects are in agreement with those reported in the thermal analysis of nickel nitrate (Fig. 2). Above 200°C the behavior of maleic anhydride and nickel nitrate mixture is fundamentally different from the behavior of the independent compounds. Firstly, the lack of endothermic effects due to decomposition of nickel nitrate and maleic anhydride are replaced by exothermic effects, which prove the redox processes running between the decomposition products of the maleic anhydride and of nickel nitrate. These strong exothermic processes „cover” the endothermic processes associated with the decomposition and confirm the combustion processes deployment. Even the two exothermic effects at 254°C and 351°C are in agreement with the decomposition temperatures of nickel nitrate (275°C or 343°C Fig. 2). The endothermic effects are covered by the strong exothermic effects specific to the combustion process taking place.

It should be noted that there are significant differences between the sequence of exothermic effects due to combustion processes shown on the recorded DTA curves and those specific for the processes taking place in the mixtures placed directly in the oven at 500°C and in an amount of the tens or hundreds of grams. Such differences result primarily in the overlapping of the exothermic effects due to overheating of mixtures, proportionally to the amount of mixture.

The resulted samples after the combustion process, initiated at 500°C, after further annealing at different temperatures have been washed with distilled water, dried and analysed for phase composition determining (Table 2). The washwater remained colorless reflecting the absence of soluble nickel.

In Table 2 are also presented the average NiAl₂O₄ crystallite size, as well as the specific surface area and the calculated particle size for some samples.

Crystallite size was determined with the Scherrer's relation, equation (3):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_c \cos \theta} \quad (3)$$

where:

D - crystallite size, nm;

k - Constant, the value of 0.9 was used;

λ - wavelength of the radiation used,

$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15405$ nm;

β_c - half width (solely due to crystallite size) peak at half height, expressed in radians;

θ - Bragg angle in degrees, corresponding to the chosen diffraction peak.

Powder particle size was calculated based on the specific surface area, assuming spherical particles of the same size. Equation (4) was used:

Tabelul 2

Compoziția fazală a probelor rezultate după combustie, respectiv calcinate la diferite temperaturi
 Phase composition of the samples resulted from combustion synthesis, respectively calcined at different temperatures

Nr. Probă Sample No.	Temperatură Temperature (°C)	Faze prezente Phases	Dimensiunea cristalitelor spinelului, NiAl ₂ O ₄ Nickel spinel crystallite size (nm)	Suprafața specifică Surface area (m ² /g)	Dimensiunea particulelor Particle size (nm)
1	800	NiAl ₂ O ₄ NiO			
	1000	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	9.6		
2	după combustie after combustion	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	15.8	10.0	133
	900	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	16.7	6.7	199
3	după combustie after combustion	NiAl ₂ O ₄ NiO Ni			
	800	NiAl ₂ O ₄ NiO			
	900	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	25.6		
	1000	NiAl ₂ O ₄		5.2	256
4	după combustie after combustion	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	6.80	28.1	47.45
	900	NiAl ₂ O ₄ NiO urme/trace	9.3		

La spălarea probelor, apa de spălare a rămas complet incoloră, ceea ce reflectă absența nichelului solubil.

În tabelul 2 este prezentată și dimensiunea cristalitelor de NiAl₂O₄ în unele probe, precum și suprafața specifică a unor probe și dimensiunea calculată a particulelor.

Dimensiunea cristalitelor a fost determinată cu relația lui Scherrer, ecuația (3).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

unde: D - dimensiunea cristalitelor, nm;

k - constantă pentru care s-a folosit valoarea 0,9;

λ - lungimea de undă a radiației utilizate, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15405$ nm;

β_c - semilățimea (datorată exclusiv dimensiunii cristalitelor) maximul de la jumătatea înălțimii; exprimată în radiani;

θ - unghiul Bragg exprimat în grade, corespunzător maximului de difracție ales.

Extragerea contribuției echipamentului de difracție RX la semilățimea totală a maximelor de difracție, citită de aparat, și calculul valorilor D s-a realizat folosind softul specializat al echipamentului utilizat.

Dimensiunea particulelor de pulbere s-a calculat pe baza suprafeței specifice, admițând forma sferică a particulelor și aceeași dimensiune. S-a folosit relația (4):

$$d = \frac{6000}{\rho \cdot S} \quad (4)$$

în care: d - dimensiunea particulelor, nm;

ρ - densitatea, $\rho_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = 4,50126$ g/cm³;

S - suprafața specifică, m²/g;

Compoziția fazală a probelor, prezentată în tabelul 2, pe baza spectrelor de difracție RX din figurile 6-8 și 10 arată că:

$$d = \frac{6000}{\rho \cdot S} \quad (4)$$

where:

d - particle size, nm;

ρ - density, $\rho_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = 4,50126$ g/cm³;

S - surface area, m²/g;

Phase composition of the samples presented in Table 2, based on X-ray diffraction spectra in Figures 6-8 and 10 show that:

- using mixtures of metal nitrates and maleic anhydride, dosed in relation to both nitrates (sample 1) the combustion process is smoldering, resulting in a black mass, which contains poor crystalline spinel phase after annealing at 800°C and spinel phase together with unreacted NiO after annealing at 1000°C (Fig. 6);

- by using stoichiometric mixtures of metal nitrates and the two fuels (sample 2), the designed phase results directly, accompanied only by traces of NiO (Fig. 7). By further annealing of the sample at 900°C, the phase composition remains practically unchanged, suggesting that the temperature in the sample during the combustion was at least 900°C, for a short period of time. A very slight increase in crystallite size from 15.8 nm to 16.7 nm is noted after annealing. The effect of subsequent annealing of the sample 2 is also found in the decrease of the specific surface area from 10.0 m²/g to 6.7 m²/g, which corresponds to an increase of the calculated particle size from 133 nm to 199 nm;

- by using a reaction mixture with an excess of 10% fuel (sample 3) compared to the stoichiometric amount required, the powder resulted from combustion contains in addition to the designed phase, NiAl₂O₄, NiO and even metallic Ni (Fig. 8). This shows the too strong

- în cazul amestecului de azotați metalici și anhidridă maleică, dozată în raport cu ambii azotați (proba 1) procesul de combustie este unul mochnit, rezultând o masă neagră, care prin calcinare la 800°C conține faza spinelică slab cristalină, iar la 1000°C alături de spinel este prezent NiO nereacționat (fig. 6);

- prin utilizarea amestecului stoechiometric de azotați metalici și cei doi combustibili (proba 2), supus inițierii procesului de combustie, prin introducerea în cuptorul preîncălzit la 500°C , rezultă direct faza proiectată, însoțită doar de urme de NiO (fig. 7). Prin calcinarea ulterioară a acestei probe la 900°C , compoziția fazală practic nu se schimbă, sugerând faptul că în timpul combustiei temperatura în probă a fost cel puțin 900°C , dar pentru un timp foarte scurt. Se remarcă doar o foarte ușoară creștere a dimensiunii cristalitelor, de la 15,8 nm, la 16,7 nm. Efectul calcinării ulterioare a probei 2 se regăsește și în scăderea suprafeței specifice de la $10,0 \text{ m}^2/\text{g}$ la $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$, ceea ce corespunde unei creșteri a dimensiunii calculate a particulelor, de la 133 nm la 199 nm.

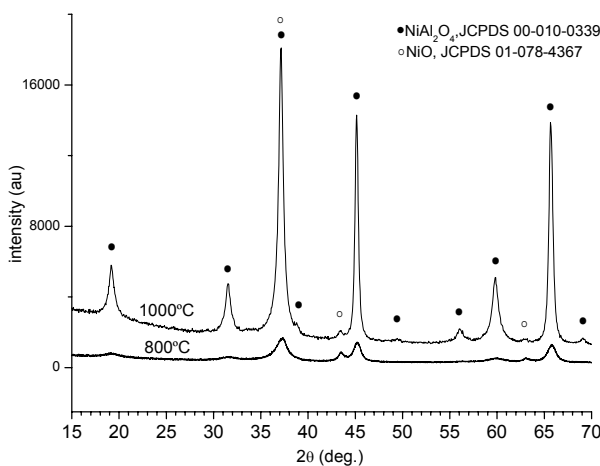


Fig. 6 - Spectrele de difracție RX ale probei 1, calcinată la 800°C și 1000°C . / X-ray diffraction spectra of sample 1, calcined at 800 and 1000°C .

- utilizarea unui amestec de reacție cu exces de 10% combustibili (proba 3) față de cantitatea stoechiometrică necesară, face ca pulberea rezultată din combustie să conțină pe lângă faza proiectată, NiAl_2O_4 și NiO și chiar Ni metalic (fig. 8). Aceasta reflectă existența unei atmosfere reducătoare prea puternică în amestecul de reacție, datorată excesului de combustibili. Dimensiunea cristalitelor de NiAl_2O_4 din proba 3 este mai mare decât în proba 2, ceea ce reflectă o temperatură mai ridicată în timpul procesului de combustie din proba 3. Excesul de combustibil nu este însă favorabil din punct de vedere al formării fazei proiectate. Prezența Ni metalic în proba 3 rezultată în urma combustiei a fost confirmată de analiza termică a acestei probe (fig. 9).

reducing atmosphere in the reaction mixture due to the fuel excess. The crystallite size of NiAl_2O_4 in sample 3 is larger than in sample 2, which reflects a higher temperature during the combustion process of sample 3. The fuel excess, however, is not favorable from the point of view of the projected phase formation. The presence of metallic Ni resulting from the combustion of sample 3 was confirmed by thermal analysis of this sample (Fig. 9) showing Ni oxidation to NiO.

On the TG curve one may observe a mass increase starting from 600°C , assigned to the oxidation of nickel due to the oxygen in the working atmosphere, corresponding to a Ni content of 9.6%. The lack of any mass loss in the range 400 - 600°C reflects the absence of carbon in the resulting sample after combustion even if this sample has a dark greyish-black color. On the DTA curve there is a weak exothermic effect at 334.5°C , practically with no mass variation. A possible explanation for this exothermic effect is the crystallization of NiO.

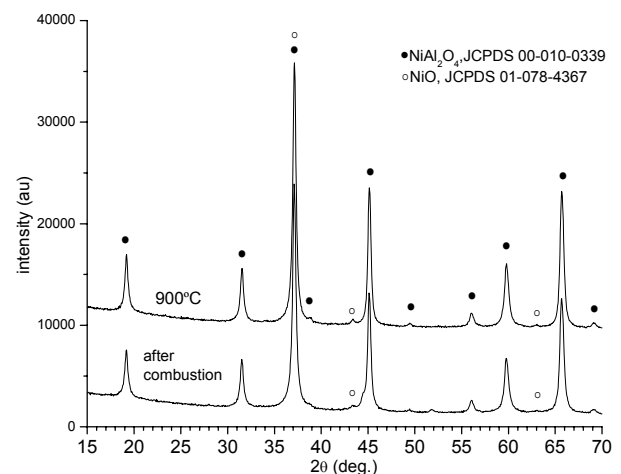


Fig. 7 - Spectrele de difracție RX ale probei 2 rezultată imediat după combustie, respectiv după calcinare la 900°C și 1000°C . / X-ray diffraction spectra of sample 2, after combustion and calcined at 900 and 1000°C .

After the annealing of sample 3 at 800°C in air, the absence of RX diffraction peaks characteristic of metallic Ni and a slight increase in NiO peak intensity are noted. The designed phase NiAl_2O_4 remains in a poor crystalline form. After annealing at 900°C NiAl_2O_4 is the main phase alongside with a small amount of NiO. At 1000°C the spinel NiAl_2O_4 is the single phase.

- the use of a reaction mixture in which maleic anhydride is introduced in a proportion of 90% of the stoichiometric amount required (sample 4) yields powders consisting mainly of spinel phase NiAl_2O_4 with only traces of NiO (Fig. 10). By annealing this powder at 900°C the phase composition remains unchanged.

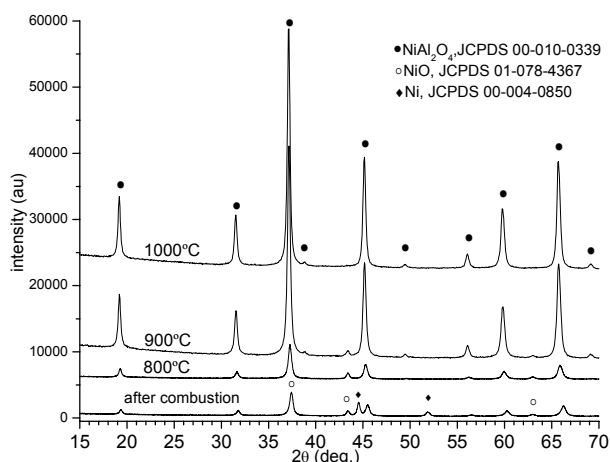


Fig. 8 - Spectrele de difracție RX ale probei 3 rezultată imediat după combustie, respectiv calcinare la 800, 900 și 1000°C. / X-ray diffraction spectra of sample 3, after combustion and calcined at 800, 900 and 1000 °C.

Se observă pe curba TG o creștere de masă începând în jur de 600°C, atribuită oxidării nichelului pe seama oxigenului din aerul utilizat în atmosfera de lucru; creșterea de masă corespunde unui conținut de Ni de 9,6%. Lipsa unei scăderi de masă în intervalul 400-600°C reflectă absența carbonului în proba rezultată după combustie deși această probă prezintă culoare cenușie-neagră. Pe curba ATD se observă un slab efect exoterm cu maxim la 334,8°C practic fără variație de masă; o explicație posibilă pentru acest efect exoterm este un proces de cristalizare a NiO.

După calcinarea probei 3 la 800°C, în aer, se remarcă absența maximelor de difracție RX caracteristice Ni metallic și o ușoară creștere a maximelor caracteristice pentru NiO. Faza proiectată, NiAl₂O₄ rămâne însă într-o formă slab cristalină. După calcinare la 900°C NiAl₂O₄ este faza principală, alături de o proporție redusă de NiO, iar la 1000°C spinelul NiAl₂O₄ este faza unică. Utilizarea unui amestec de reacție în care anhidrida maleică s-a introdus în proporție de 90% față de cantitatea stoichiometric necesară (proba 4) face ca pulberea rezultată în urma combustiei să conțină faza spinelică NiAl₂O₄ și doar urme de NiO (fig. 10). Prin calcinarea acestei pulberi la 900°C compoziția fazală rămâne neschimbată.

Aceste rezultate privind formarea fazei proiectate, NiAl₂O₄, arată că folosirea amestecului de combustibili format din uree - aferentă azotatului de aluminiu și anhidridă maleică - aferentă azotatului de nichel permite obținerea fazei proiectate direct din reacția de combustie. Utilizarea unui exces de combustibili față de cantitate stoichiometric necesară, este contraindicată datorită caracterului reducător care determină formarea Ni metallic. Un mic deficit de anhidridă maleică (10%) nu influențează negativ formarea fazei proiectate. Aceasta se poate explica acceptând că pe lângă reacțiile teoretice de oxido-

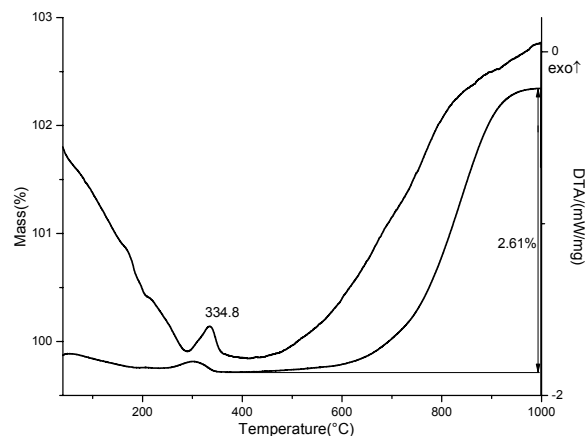


Fig. 9 - Analiza termică a probei 3, rezultată în urma combustiei. / Thermal analysis of sample 3, after combustion.

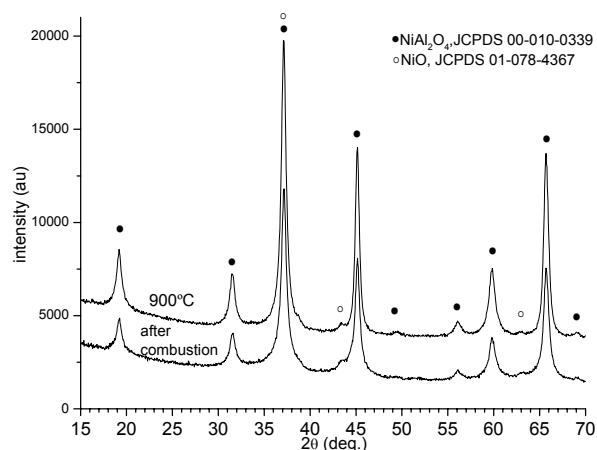


Fig. 10 - Spectrele de difracție RX ale probei 4 rezultată imediat după combustie, respectiv calcinare la 900°C / X-ray diffraction spectra of sample 3, after combustion and calcined at 900 °C.

These results concerning the obtaining of NiAl₂O₄, show that the use of fuel mixture consisting of urea afferent to aluminum nitrate and maleic anhydride afferent to nickel nitrate allow the designed phase be obtained directly from the combustion reaction. The use of an excess of fuel compared to the stoichiometric amount required is however not advisable due to the strong reducing environment causing the formation of metallic Ni. A small deficit of maleic anhydride (10%) does not adversely affect the formation of the designed compound. This can be explained by accepting that beside the theoretical oxidation-reduction reactions (equations 1 and 2) side reactions of metal nitrate decomposition occur, at which the fuels do not participate.

The spinel powders directly resulted from the combustion synthesis or after annealing at 900°C are nanocrystalline, with the average crystallite size below 26 nm. The particle size

reducere (ecuațiile 1 și 2) au loc și reacții secundare de descompunere a azotaților metalici la care nu participă combustibilii.

Pulberile spinelice NiAl₂O₄ rezultate în urma combustiei sau chiar după calcinare ulterioară la 900°C sunt nanocristaline, cu dimensiunea nanocristalelor sub 26 nm. Dimensiunea particulelor, calculată pe baza suprafeței specifice, este între 47 și 256 nm, fără să necesite un proces de măcinare în vederea utilizării pentru colorarea unei matrici polimerice sau vitroase. Din contră, dimensiunea redusă a particulelor poate fi chiar un impediment din punct de vedere al rezistenței față de acțiunea solubilizantă a unor topituri.

Caracterizarea colorimetrică a probelor obținute s-a realizat prin înregistrarea spectrelor de reflexie difuză (fig. 11). Se remarcă faptul că doar probele supuse unor calcinări la temperaturi de 900°C sau 1000°C prezintă spectre de reflexie caracteristice spinelului de nichel NiAl₂O₄ de culoare albastră. Probele 2 și 4 rezultate în urma combustiei, deși au practic aceeași compoziție fazală ca și după calcinare la 900°C (fig. 7 și fig. 10) prezintă spectre de reflexie difuză în care benzile de absorbție caracteristice pentru NiAl₂O₄ nu sunt suficient de bine conturate, ceea ce confirmă culoarea albastru-cenușiu a acestor pulberi.

Probele 2, 3 și 4, calcinate la 900°C și de asemenea proba 3 calcinată la 1000°C prezintă spectre aproape identice, în acord cu compoziția lor fazală. În aceste spectre se remarcă benzile de absorbție de la 370 nm, 600 nm și 640 nm, precum și câte un umăr la 430 nm, 550 nm, 710 nm și 760 nm.

calculated using the surface area ranges between 47 and 256 nm, without the need of a milling process to be used for coloring polymeric or vitreous matrices. On the contrary, the reduced size of the particles may become an obstacle from the point of view of resistance to the action of molten solubilizer in the case of glasses/ glazes.

Colorimetric characterization of the obtained samples was done by recording diffuse reflectance spectra (Fig. 11). It is noted that only the samples subjected to subsequent annealing at temperatures of 900°C and 1000°C show spectral reflectance curves specific for blue nickel spinel NiAl₂O₄. Although samples 2 and 4 resulted from the combustion, have practically the same phase composition after annealing at 900°C (Fig. 7 and Fig. 10), they present diffuse reflectance spectra in which the NiAl₂O₄ absorption bands are not sufficiently well defined, also confirmed by the blue-gray color of these powders. Samples 2,3, and 4, annealed at 900°C and also sample 3 annealed at 1000°C present almost identical spectra, in agreement with their phase composition. One may observe in these spectra the absorption bands at 370 nm, 600 nm and 640 nm, as well as the shoulders at 430 nm, 550 nm, 710 nm and 760 nm.

According to the literature [2, 12, 18], the absorption bands at 600 nm (shoulder at 550 nm) and 640 nm correspond to the electronic transition ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ assigned to tetrahedrally coordinated Ni²⁺, the band at 710 nm and 760 nm are due to transition ${}^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(F)$ assigned to octahedrally coordinated Ni²⁺, and the bands at 370 nm and 430 nm are assigned to the charge transfer.

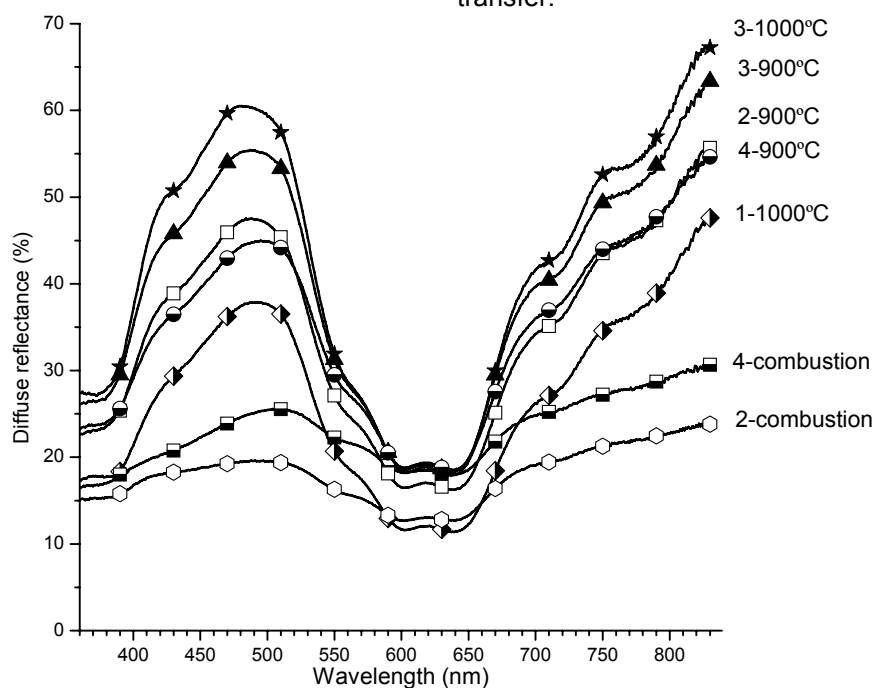


Fig. 11 - Spectrele UV-VIS ale probelor 1,2,3 și 4 după combustie și calcinare la diferite temperaturi.
UV-VIS spectra of samples 1,2,3 and 4 after combustion and calcination at different temperatures.

Tabelul 3

Parametrii CIEL*a*b* ale probelor 1, 2, 3 și 4 după combustie și calcinare la diferite temperaturi.
*CIEL*a*b* parameters of samples 1, 2, 3 and 4 after combustion and calcination at different temperatures.*

Numar probă Sample No.	Temperatură Temperature (°C)	Parametrii CIEL*a*b* CIEL*a*b* Parameters		
		L*	a*	b*
1	1000	55.1591	-20.8587	-15.1122
2	după combustie after combustion	47.4130	-6.9761	-5.1559
	900	61.6070	-19.5090	-16.2448
3	900	65.4964	-21.0468	-17.8692
	1000	66.7241	-22.2917	-20.9880
4	după combustie after combustion	54.1419	-8.0716	-0.6029
	900	62.5738	-18.1016	-11.4805

Conform datelor de literatură [2, 12, 18] benzile de absorbție de la 600 nm (cu umărul de la 550 nm) și 640 nm corespund tranziției electronice $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ atribuită Ni²⁺ coordinat tetraedric; benzile de la 710 nm și 760 nm sunt datorate tranziției $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ atribuită Ni²⁺ coordinat octaedric, iar benzile de la 370 nm și 430 nm sunt atribuite transferului de sarcină.

Coordonatele tricromatice CIEL*a*b* prezentate în tabelul 3 confirmă culoarea albastră specifică spinelului NiAl₂O₄. Valorile negative pentru a* și b* plasează aceste culori în domeniul albastru-verde.

Caracterizarea spinelului de nichel, NiAl₂O₄, obținut prin metoda combustiei, urmată de calcinare la 900°C respectiv 1000°C, s-a realizat și prin spectroscopie FTIR.

În figura 12 este prezentat spectrul de absorbție FTIR al NiAl₂O₄ (proba 3, 900°C și 1000°C) precum și spectrele de absorbție ale Al₂O₃ și NiO. Este cunoscut că în Al₂O₃ cationii Al³⁺ sunt coordinați octaedric [AlO₆]; de asemenea în NiO cationii Ni²⁺ sunt coordinați octaedric [NiO₆]. Pe de altă parte în spinelul NiAl₂O₄ atât cationii Al³⁺ cât și cationii Ni²⁺ ocupă ambele tipuri de goluri (tetraedrice și octaedrice). Prin comparația spectrelor FTIR ale NiAl₂O₄ cu cele ale Al₂O₃ și NiO se poate remarca prezența unor benzi caracteristice pentru NiAl situate peste 650 cm⁻¹, care lipsesc la cei doi oxizi. Aceste benzi pot fi atribuite cationilor tetracoordinați [AlO₄] și [NiO₄] din structura spinelului. În literatură [19-21] benzile situate între 700 cm⁻¹ și 900 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de alungire ale legăturii Al-O în coordinare tetraedrică.

Benzile situate între 400 cm⁻¹ și 650 cm⁻¹ sunt rezultatul unor suprapuneri ale benzilor datorate [AlO₆] și [NiO₆].

4. Concluzii

- Spinelul de nichel, NiAl₂O₄, se poate obține prin metoda combustiei, inițiată la 500°C, folosind amestecuri stoichiometrice de azotat de nichel, azotat de aluminiu, anhidridă maleică - dozată în raport cu azotatul de nichel și uree - dozată în raport cu azotatul de aluminiu.

- Anhidrida maleică reprezintă un nou

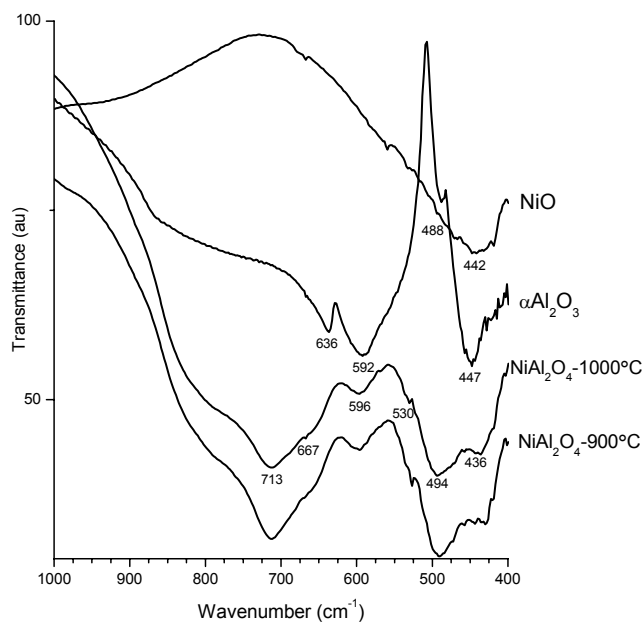


Fig. 12 - Spectrul de absorbție FTIR al NiAl₂O₄, Al₂O₃ și NiO.
 FTIR absorption spectrum of NiAl₂O₄, Al₂O₃ and NiO.

The trichromatic coordinates CIEL*a*b* presented in Table 3 confirm the blue color specific to the spinel NiAl₂O₄. The negative values for a* and b* place these colors in the blue-green domain.

Characterization of nickel spinel, NiAl₂O₄, obtained by the combustion method, followed by annealing at 900°C respectively 1000°C was also carried out using FTIR spectroscopy. In Figure 12 there is shown the FTIR absorption spectrum of NiAl₂O₄ (sample 3, 900°C and 1000°C) as well as the absorption spectra of Al₂O₃ and NiO. It is known that in Al₂O₃ the Al³⁺ cations are octahedrally coordinated [AlO₆]; also in NiO the Ni²⁺ cations are octahedrally coordinated [NiO₆]. On the other hand in the nickel spinel NiAl₂O₄ both Al³⁺ and Ni²⁺ cations occupy both types of gaps (tetrahedral and octahedral).

One can notice the presence of the specific bands for NiAl₂O₄ located over 650 cm⁻¹. These bands can be assigned to tetracoordinated cations [AlO₄] and [NiO₄] in the spinel structure. In the literature data [19-21], the absorption bands between 700 cm⁻¹ and

combustibil, care se comportă foarte bine în raport cu azotatul de nichel. Utilizând însă numai anhidrida maleică în amestecul cu azotat de nichel și azotat de aluminiu, procesul de combustie decurge mocnit fără formare directă a NiAl₂O₄.

- Utilizând amestecul de combustibili (uree și anhidridă maleică) în exces, atmosfera reducătoare defavorizează formarea NiAl₂O₄. Din contră, un deficit de 10% anhidridă maleică nu defavorizează formarea NiAl₂O₄.

- La prepararea amestecurilor de azotați metalici, uree și anhidridă maleică, se poate renunța la dizolvarea prealabilă a reactanților în apă și apoi concentrarea soluției prin evaporare; dizolvarea reactanților în apa de cristalizare a azotaților, în timpul încălzirii rapide, și fierberea energetică a acestei soluții asigură omogenizarea probelor înaintea inițierii procesului de combustie.

- Calcinarea ulterioară la 900°C sau chiar 1000°C a spinelului rezultat după combustie asigură o mai bună ordonare cristalină, creșterea dimensiunii cristalitelor, scăderea suprafeței specifice și dezvoltarea culorii albastre specifice pentru NiAl₂O₄, în care cromoforii sunt [NiO₄] și [NiO₆].

Mulțumiri

„Această lucrare este efectuată în cadrul Programului Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane (POSDRU), finanțat din Fondul Social European și Guvernul României prin contractul nr. POSDRU/86/1.2/S/58146 (MASTERMAT)”.

REFERENCES

1. N.A. Toporov, V.P. Barzakovskii, V.V. Lapin and N.N. Kurteva, Phase diagrams for silicate systems, Izd Nauka, Leningrad, 1969, **1**, 260.
2. G. Lorenzi, G. Baldi, F. D. Benedetto and V. Faso, Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment, Journal of European Ceramic Society, 2006, **26**, 317.
3. C.L. Huang, C.Y. Tai, C.Y. Huang and Y.H. Chien, Low-loss microwave dielectrics in the spinel-structured (Mg_{1-x}Ni_x)Al₂O₄ solid solutions, Journal of the American Ceramic Society, 2010, **93**, 1999.
4. F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez and D. Uzio, Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₄ spinel oxide-supported Rh catalysts, Journal of Catalysis, 2005, **233**, 464.
5. F.C. Romeijn, Physical and crystallographical properties of some spinels, Leyden, 1953.
6. J.N. Roelofsen, R.C. Peterson and M. Raudsepp, Structural variation in nickel aluminate spinel (NiAl₂O₄), American Mineralogist, 1992, **77**, 522.
7. P. Porta, F.S. Stone and R.G. Turner, The distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in NiAl₂O₄-MgAl₂O₄ solid solutions, Journal of Solid State Chemistry, 1974, **11** (2), 135.
8. P. Porta, A. Anichini and U. Bucciarelli, Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄ spinel solid solutions, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 1978, **75**, 1876.
9. H.St.C. O'Neill, W.A. Dollase and C.R. Ross II, Temperature dependence of the cation distribution in nickel aluminate (NiAl₂O₄) spinel: a powder XRD study, Physics and Chemistry of Minerals, 1991, **18**, 302.
10. D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1990.
11. I. Lazău, C. Păcurariu and D. Becherescu, Considerations regarding the forming of nickel spinel (NiAl₂O₄), Building Materials, 1996, **26** (4), 278.
12. R. Ianoș and P. Barvinschi, Characterization of Mg_{1-x}Ni_xAl₂O₄ solid solutions prepared by combustion synthesis, Journal of the European Ceramic Society, 2011, **31**, 739.

4. Conclusions

- Nickel spinel, NiAl₂O₄, can be obtained using the combustion reaction initiated at 500°C and stoichiometric mixtures of nickel nitrate, aluminum nitrate, maleic anhydride dosed in relation to nickel nitrate and urea dosed in relation to aluminum nitrate.

- Maleic anhydride is a new fuel tested in the synthesis of NiAl₂O₄, which performs very well in relation with nickel nitrate. However, utilizing only the maleic anhydride in the mixture of nickel nitrate and aluminum nitrate, the combustion process occurs smoldering without NiAl₂O₄ formation.

- Using the fuel mixture (urea and maleic anhydride) in excess, the reducing atmosphere is unfavorable for the NiAl₂O₄ formation. In contrast, a deficit of 10% maleic anhydride is not unfavorable for the NiAl₂O₄ formation.

- For the preparation of reaction mixtures, a prior dissolution of the reactants in water followed by concentrating the solution by evaporation may be dispensed; the dissolution of the reactants in the crystallization water of nitrates during the rapid heating and vigorous boiling is enough to ensure the homogenization of the solution prior to initiation of the combustion process.

- Further annealing at 900°C or even 1000°C of the spinel resulted after combustion ensures good crystallinity of the designed phase, increasing the crystallite size and decreasing the specific surface area with the specific blue color development for NiAl₂O₄, in which chromophores are [NiO₄] and [NiO₆].

Acknowledgements

“This paper is supported by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development, financed from the European Social Fund and by the Romanian Government under the contract number POSDRU/86/1.2/S/58146 (MASTERMAT)”

13. I. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu and C. Savii, Spinel preparation by combustion synthesis. The influence of synthesis conditions on the features of the resulted spinel MgAl₂O₄ powder, Romanian Journal of Materials, 2008, **38** (3), 224.
14. R. Ianoș, I. Lazău and C. Păcurariu, Metal nitrate/fuel mixture reactivity and its influence on the solution combustion synthesis of γLiAlO₂, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, **97**, 209.
15. R. Ianoș, An efficient solution for the single-step synthesis of 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ powders, Journal of Materials Research, 2009, **24** (1), 245.
16. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Stan and M. Brezeanu, Treaty of Inorganic Chemistry, vol III, Ed. Tehnică, Bucharest, 1978, 1174.
17. I. Lazău, R. Ianoș and C. Păcurariu, Micro and nanomaterials synthesis and processing, Ed. Politehnica, Timișoara, 2011.
18. F. Iova and A. Trutia, On the structure of NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy, Optical Materials, 2000, **13**, 455.
19. P. Tarte, Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1967, **23** (7), 2127.
20. R. A. Schroeder and L. L. Lyons, Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966, **28** (5), 1155.
21. A. Boumaza, L. Favoro, J. Ledion and G. Sattonnay, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, Journal of Solid State Chemistry, 2009, **182**, 1171.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



DUBAI, UAE
13 – 14 January 2014

Global WellCem Conference and Exhibition will bring together experts in the production of well cements from all over the world, to meet with well cement users and others interested in well cement production and performance.

Main themes

- Production and performance
- Production advances for well cements
- Grinding regime for high specification well cements
- Additives for well cements
- Accreditation and certification options for well cements
- Towards unified industry standards
- Non-Portland cement systems
- Cement slurry design
- Transport, storage, mixing and dosing
- Testing and quality control of well cements
- Automated technologies for cement testing
- Placement options
- Performance in place
- Cement performance at HPHT
- Cement performance in cycling systems
- Foamed cement systems
- Cement-bond logging advances
- Long-term cement performance and measurement
- Self-healing cements
- CO₂ resistant cements
- Business, Contacts, Networking!

<http://www.globalcement.com/conferences/well-cem/introduction>
