

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 546.62'41

**ВЛИЯНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

© 2013 г. Л. А. Селюнина, Л. Н. Мишенина, Ю. Г. Слижов, В. В. Козик

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 22.07.2011 г.

Методами ИК-спектроскопии, термического, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии изучены процессы формирования алюмината кальция золь-гель методом. Определены основные стадии получения орторомбического алюмината кальция, включающие удаление растворителя, ступенчатое разложение органического полимерного каркаса и формирование кристаллического алюмината. Показано влияние состава исходной смеси на процесс образования и морфологию поверхности конечного продукта.

DOI: 10.7868/S0044457X1304017X

Широкий спектр эксплуатационных характеристик алюмината кальция (таких как механическая прочность, химическая инертность, термическая стабильность), позволяющих применять его в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов, привлекает внимание исследователей и технологов. Кроме того, алюминат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов, обладает интенсивной люминесценцией при УФ-возбуждении, в связи с чем широко используется в практических целях: в системах автономного, аварийного освещения и сигнализации, в эвакуационных, предупреждающих светознаках, при изготовлении спецодежды, в защите ценных бумаг, в иллюминации высотных зданий и мостов. Поэтому поиск новых методов и оптимальных условий синтеза данного вещества является актуальной задачей [1, 2].

Одним из наиболее простых и эффективных способов, позволяющих контролировать стехиометрический и фазовый состав синтезируемых образцов, снижать температуру синтеза целевого продукта, получать материал в различной форме, удобной для применения, является золь-гель метод.

Данная работа посвящена исследованию процесса формирования алюмината кальция золь-гель методом в зависимости от состава и соотношения исходных реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси компонентов для получения сложного оксида готовили из водных растворов нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоля (Eg).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы [3]. В системе $CaO-Al_2O_3$ образуется пять химических соединений: четыре с инконгруэнтной точкой плавления, при температурах 1808 ($Ca_3Al_2O_6$), 1873 ($CaAl_2O_4$), 2308 ($CaAl_4O_7$) и 2148 К ($CaAl_{12}O_{19}$), и одно с конгруэнтной – при 1688 К ($CaAl_{12}O_{19}$). Целевой продукт – $CaAl_2O_4$ – получается при мольном соотношении оксидов 1 : 1. Таким образом, исходные компоненты, содержащие катионы кальция и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение лимонная кислота (H_4Cit) : суммарное количество катионов ($Ca^{2+} + Al^{3+}$) составляло 3 : 1, соотношение этиленгликоль (Eg) : суммарное количество катионов ($Ca^{2+} + Al^{3+}$) – 3 : 1.5. Зависимость параметров и морфологии поверхности конечного продукта от состава исходного раствора исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Соотношения исходных веществ, взятых для изучения процесса, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходных растворов

Исходное вещество	Количество реагентов, моль			
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	1	1	1
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2	2	2	2
$C_6O_7H_8 \cdot H_2O$	3	3	6	6
$C_2O_2H_6$	–	1.5	–	1.5

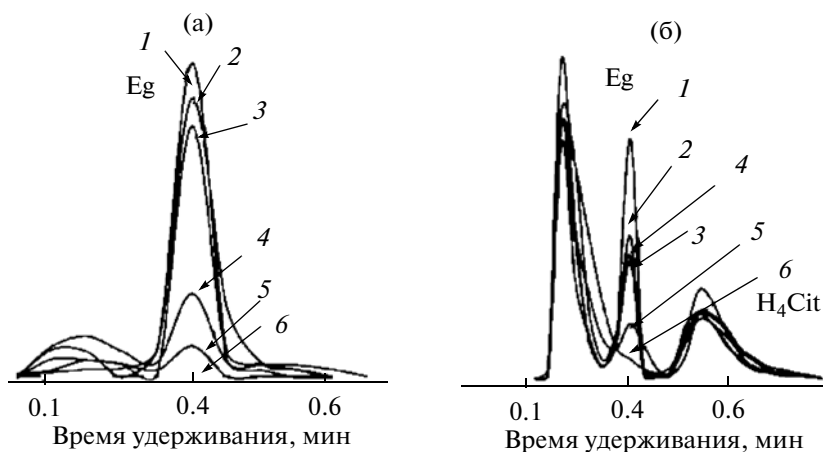


Рис. 1. Хроматограммы растворов, приготовленных при различном мольном соотношении исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$: а – 1 : 2 : 3 : 1.5; б – 1 : 2 : 6 : 1.5 (время взаимодействия реагентов, мин: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60; 6 – 90).

Реагенты растворяли в минимальном количестве бидистиллированной воды, образовавшийся желтоватый раствор перемешивали в течение 1.5 ч для завершения реакции комплексообразования. Затем добавляли полимеризующий агент – этиленгликоль – для увеличения скорости формирования полимерного каркаса и перехода в гель, который подвергали поэтапной термической обработке с целью удаления жидкой фазы. Заключительным этапом синтеза являлось прокалывание полученного образца в муфельной печи SNOL 6/1300 при 1173–1523 К для формирования кристаллического алюмината.

Для выявления динамики фазовых и структурных превращений при синтезе алюмината кальция применяли следующий комплекс исследований: основные стадии формирования CaAl_2O_4 определяли методами термического анализа с использованием прибора NETZSCH STA 449C (скорость нагревания 5 град/мин, атмосфера – воздух, интервал температур 298–1273 К) и газовой хроматографии на приборе “Хром 5” с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная насадочная колонка (1.2 × 3 мм) с 10% карбовакса 20М на Инертоне-супер, термически модифицированного при 533 К; температура испарителя составляла 503 К, температуру колонки варьировали в диапазоне 453–463 К. Эволюцию фазового состава и кристаллической структуры изучали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре фирмы Nicolet; взаимосвязь между составом исходной смеси и морфологией поверхности полученного соединения определяли с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Последовательность фазообразования зависит от дисперсности исходных реагентов, скорости их прогревания в реакционном объеме, их взаимной диффузии и химического взаимодействия, образования и роста зародышей и условий процессов кристаллизации. При исследовании золь-гель процесса важным фактором является фазовый состав и структура геля.

Газохроматографический анализ исходного раствора, полученного при стехиометрическом соотношении исходных реагентов, позволил установить, что образование комплексов лимонной кислоты с кальцием и алюминием протекает мгновенно. Отсутствие на хроматограмме пика H_4Cit (рис. 1) свидетельствует о ее полном взаимодействии с катионами металлов при образовании комплексов, что также подтверждается отсутствием колебаний в ИК-спектрах образца, полученного с мольным соотношением $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg} = 1 : 2 : 3 : 1.5$, в области 1650–1750 cm^{-1} , характерных для карбоксильной группы. Содержание этиленгликоля со временем постепенно уменьшается, данный реагент полностью расходуется через 90 мин после его добавления. Избыток лимонной кислоты в образцах 3, 4 не вступает в реакцию этерификации с многоатомным спиртом и остается постоянным на протяжении всего процесса перемешивания раствора. Время расходования полимеризующего агента не изменяется. Таким образом, связь М–О образуется на стадии формирования геля, о чем свидетельствуют полосы поглощения при 680 cm^{-1} , свойственные колебаниям связей Al–O, а также полосы при 900 и 1044–1068 cm^{-1} , принадлежащие связям Al–O–Al [4–9].

Полученные прекурсоры подвергали термической обработке в интервале температур 298–1273 К.

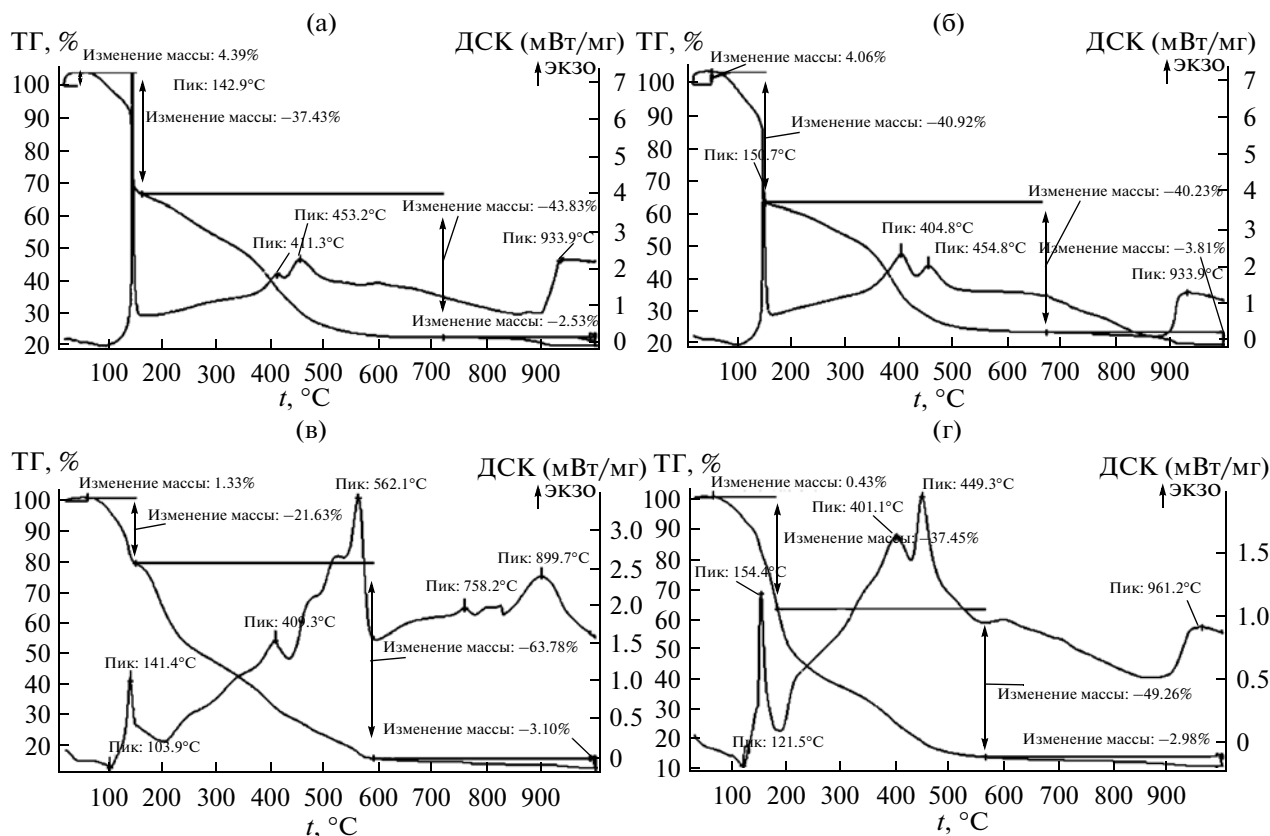


Рис. 2. Термограммы образцов, полученных при различном мольном соотношении исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$: а – 1 : 2 : 3 : 0; б – 1 : 2 : 3 : 1.5; в – 1 : 2 : 6 : 0; г – 1 : 2 : 6 : 1.5.

Анализ ТГ и ДСК кривых (рис. 2) позволил выделить четыре основные стадии формирования алюмината кальция, налагающихся друг на друга.

При низких температурах происходит удаление растворителя из объема образца, а также разложение нитратов с выделением кислорода и диоксида азота, на что указывает появление полос поглощения в ИК-спектрах при 1385, 1744, 829 см^{-1} , соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 473 К, и снижение интенсивности полос при 3600–3100 и 1360 см^{-1} , принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде (рис. 3). Одновременное протекание физической десорбции растворителя и процесса разрушения прекурсора подтверждается относительно низким значением энергии активации данной стадии, рассчитанной по методу Метцгера–Горовица [10] (табл. 2).

Увеличение температуры приводит к разложению полимерного комплекса, что сопровождается двумя экзотермическими эффектами. По данным ИК-спектроскопии, до 723 К увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих группам $-\text{COO}^-$ при 1550 и 1610 см^{-1} . Дальнейшее окисление органических веществ приводит к выделению углекислого газа, образующего с парами воды

карбонат-ионы, с наличием которых связаны колебания при частотах 1100 и 1500 см^{-1} . Формирование алюмината кальция начинается выше 1173 К,

Таблица 2. Энергия активации процессов, протекающих при формировании алюмината кальция

Соотношение исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$ (мол.)	Температурный интервал, К	Энергия активации, E_a , кДж/моль
1 : 2 : 3 : 0	373–448	86.9
	648–703	196.8
	703–753	342.9
1 : 2 : 3 : 1.5	373–448	95.4
	648–703	222.6
	703–753	297.9
1 : 2 : 6 : 0	393–473	92.4
	648–723	48.8
	723–773	368.1
1 : 2 : 6 : 1.5	373–448	93.0
	648–703	89.4
	823–873	91.6
	1098–1198	564.3

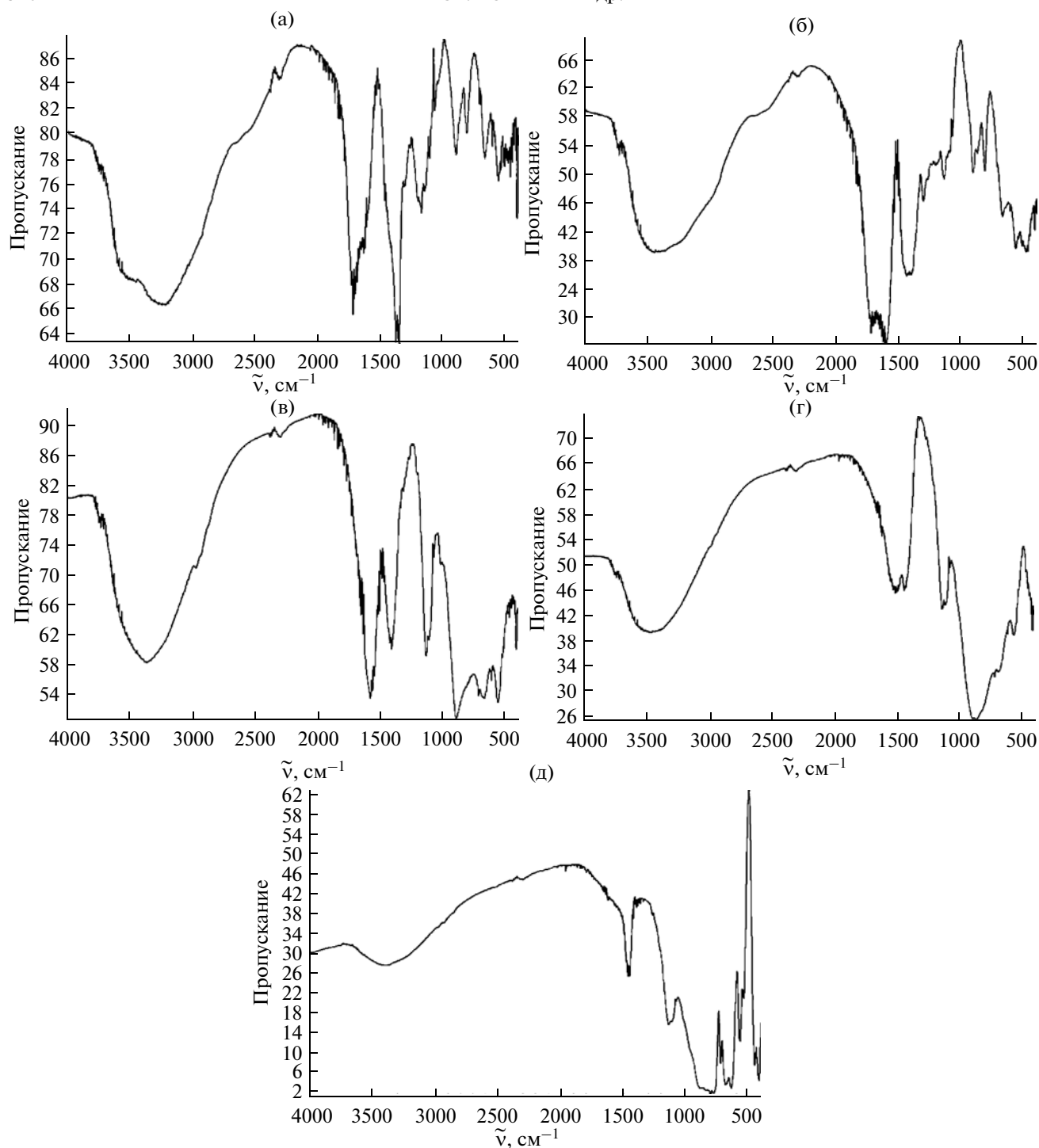


Рис. 3. ИК-спектры образцов, полученных при мольном соотношении исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg} = 1 : 2 : 3 : 1.5$ и отожженных при T , К: а – 333; б – 473; в – 723; г – 873; д – 1273.

о чем свидетельствует появление колебаний тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ при 419 см^{-1} , а также увеличение интенсивности и разрешения полос поглощения, характерных для связи $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ в алюминате кальция. Наряду с основным продуктом присутствует небольшое количество пиролитического

углерода, что подтверждается присутствием полос при 1360 и 1570 см^{-1} в ИК-спектрах образцов, полученных при 1273 К .

При разложении прекурсора, синтезированного при стехиометрическом соотношении реагентов без этиленгликоля, отмечается идентич-

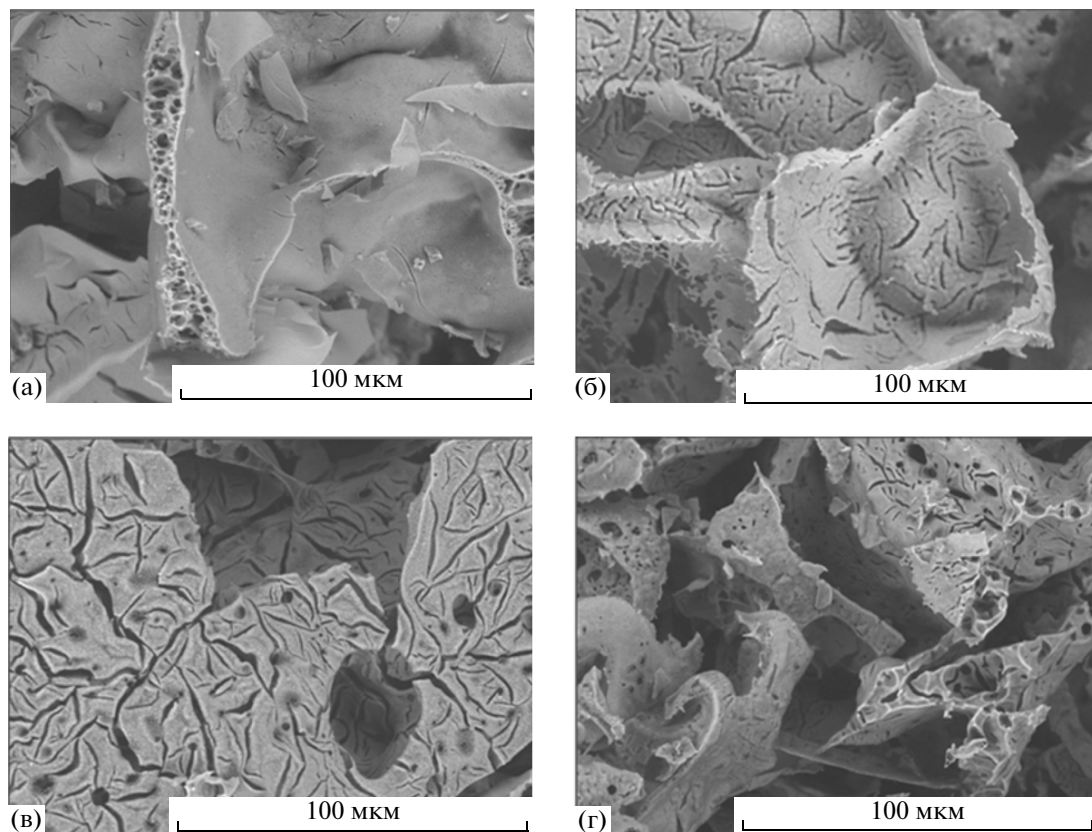


Рис. 4. Микрофотографии продуктов синтеза, полученных при различном мольном соотношении исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$: а – 1 : 2 : 3 : 0; б – 1 : 2 : 3 : 1.5; в – 1 : 2 : 6 : 0; г – 1 : 2 : 6 : 1.5.

ность хода кривых ТГ, что указывает на аналогию протекающих процессов. Отсутствие полимеризующего агента приводит к уменьшению количества тепла, выделяющегося при горении, и, как следствие, к увеличению энергии активации третьей стадии процесса до 342.9 кДж/моль.

В системах с двукратным количеством лимонной кислоты подобная аналогия кривых ТГ сохраняется, однако при этом наблюдается смещение температурных интервалов отдельных стадий и изменение энергии активации по сравнению с системами со стехиометрическим соотношением исходных реагентов. Это связано с наличием избытка лимонной кислоты, не участвующего в реакции этерификации и ступенчато разлагающегося при температуре >473 К, что приводит к выделению большего количества тепла и снижению энергетического барьера второй стадии. На последующую стадию наряду с лимонной кислотой оказывает влияние присутствие этиленгликоля. Суммарный тепловой эффект, складывающийся из энергии разложения избытка лимонной кислоты и прочного полимерного цитратного комплекса, содержащего структурные фрагменты, образованные этиленгликолем, снижает энергию активации до 91.6 кДж/моль и приводит к умень-

шению температуры формирования алюмината кальция до 1173 К.

Анализ полученных дифрактограмм показал, что в продукте, отожженном в течение 1 ч при 1273 К, образуется орторомбический алюминат кальция, содержание которого составляет 98 мас. %. Орторомбическая модификация диагностируется по дифракционным максимумам с межплоскостными расстояниями 2.974, 2.535, 2.521, 2.420, 2.408, 1.927 Å. При увеличении времени отжига до 3 ч доля алюмината не увеличивается. В качестве примесных фаз обнаружены алюминаты состава CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, содержание которых незначительно. При увеличении температуры прокаливания до 1523 К продукт на 100% состоит из орторомбического CaAl_2O_4 .

На основании полученных результатов рассчитаны параметры элементарной ячейки алюмината кальция: $a = 8.716$, $b = 8.138$, $c = 15.191$ Å, которые хорошо согласуются с литературными данными: $a = 8.74$, $b = 8.10$, $c = 15.13$ Å [11].

Микрофотографии поверхности полученных соединений, исследованных методом РЭМ, приведены на рис. 4. Все продукты синтеза представляют собой совокупность плохо сформированных частиц различной формы, что свидетельству-

ет о высокой скорости разложения прекурсоров и достаточно большом газовыделении. При стехиометрическом содержании лимонной кислоты поверхность более однородна, чем при ее избытке, что обусловлено медленным протеканием процесса разложения органического прекурсора. Наличие этиленгликоля приводит к образованию более развитой поверхности, связанной с достаточно сложным строением полимерного каркаса.

Таким образом, при использовании золь-гель технологии получен орторомбический алюминат кальция при различном соотношении исходных реагентов. Методами ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и термического анализа определены основные стадии формирования алюмината кальция, включающие удаление растворителя, ступенчатое разложение органического полимерного каркаса и формирование кристаллического алюмината. С использованием термического анализа показано влияние состава исходной смеси на процесс формирования конечного продукта, в частности при двукратном избытке лимонной кислоты в присутствии этиленгликоля температура синтеза конечного продукта снижается до 1173 К. С применением РЭМ выявлена зависимость морфологии поверхности полученных продуктов от состава исходной смеси. При стехиометрическом содержании лимонной кислоты формируется более однородная поверхность алю-

мината кальция, чем при ее избытке, а наличие этиленгликоля приводит к образованию более развитой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C.* // J. Rare Earth. 2010. V. 28. № 2. P. 272.
2. *Gaki A., Perraki Th., Kakali G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 6. P. 1785.
3. *Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 21. P. 4485.
4. *Li Y., Lin H., Shangguan W., Huang Z.* // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 1. P. 138.
5. *Wen F.Sh., Chen W., Yu Z.-T., Chen J.-Sh.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. P. 243.
6. *Millange F., Walton R.I., O'Hare D.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1713.
7. *Clausen M., Ohman L.-O., Persson P.* // J. Inorg. Biochem. 2005. V. 99. P. 716.
8. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
9. *Mitchell Brian S.* // Mater. Lett. 2000. V. 45. P. 138.
10. *Фялко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1981. 108 с.
11. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1 / Кнунянц И.Л. и др. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.