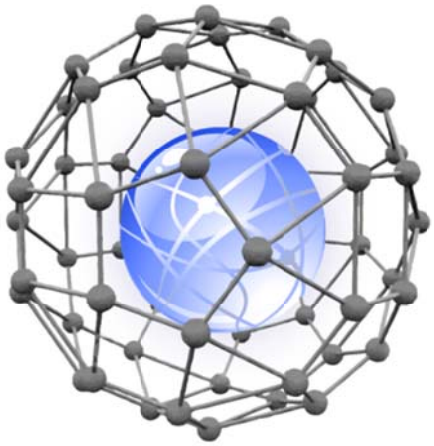
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 2



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

Список литературы

1. James E. House. Principles of Chemical Kinetics / 2nd ed. Illinois State University and Illinois Wesleyan University. Academic Press, 2007. 336 p.
2. Han Y., T. Li, and K. Saito. Comprehensive method based on model free method and IKP method for evaluating kinetic parameters of solid state reactions // Journal of computational chemistry. 2012. Vol.33. P. 2516–2525.
3. Бондарчук С.С., Бондарчук И.С., Курзина И.А.. Методология решения задач физической химии инструментом SOLVER MS EXCEL // Высшее образование сегодня. 2014. №9. С. 22–24.

References

1. James E. House. Principles of Chemical Kinetics / 2nd ed. Illinois State University and Illinois Wesleyan University. Academic Press, 2007. 336 p.
2. Han Y., T. Li, and K. Saito. Comprehensive method based on model free method and IKP method for evaluating kinetic parameters of solid state reactions // Journal of computational chemistry. 2012. Vol.33. P. 2516–2525.
3. S.S. Bondarchuk, S.S. Bondarchuk, I.A. Kurzina. Metodologya resheniya zadach fizicheskoi khimii instrumentom SOLVER MS EXCEL // Vysshee obrazovanie segodnya. 2014. No. 9. S. 22–24.

УДК 546.05’62’41

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Ботвина Татьяна Михайловна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shaldyata@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Актуальность работы обусловлена широким спектром применения люминофоров на основе алюмината кальция, полученного золь-гель методом, который в настоящее время приобретает все большую популярность, благодаря возможности контролировать фазовый состав, размер частиц и другие параметры, оказывающие благоприятное воздействие на люминесцентные свойства конечного материала.

Цель работы заключается в исследовании влияния условий синтеза на люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами Eu^{3+}.

Методы исследования: термический анализ (ТА), рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектрофлуориметрический анализ.

Результаты: получили однофазный моноалюминат кальция. Зависимость кристаллической структуры и люминесцентных свойств конечного продукта от соотношения исходных реагентов исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Варьирование условий термической обработки осуществляли увеличением температуры отжига прекурсора от 900 до 1000 ºС. Формирование кристаллического алюмината кальция начинается при температуре выше 880 ºС. При температуре 900 ºС образец, полученный из прекурсора с двукратным избытком лимонной кислоты без добавления этиленгликоля, состоит из гексагонального алюмината кальция, увеличение температуры отжига до 1000 ºС приводит к полиморфному переходу в устойчивую моноклинную модификацию. В остальных случаях при 900 ºС формируется орторомбический алюминат кальция, не изменяющийся с повышением температуры. Ион европия в алюминате кальция находится в степени окисления +3. Максимальное излучение наблюдается при 616 и 588 нм, что соответствует красной части спектра. Введение избытка лимонной кислоты и этиленгликоля приводит к улучшению разрешения полос излучения.

Ключевые слова: алюминат кальция, золь-гель технология, кристаллическая структура, люминофор, РЗЭ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE PREPARED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

Tatyana M. Botvina, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shaldyata@mail.ru
Liliya A. Selyunina, Ph.D., Assistant of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Relevance of work is connected with a wide range of application of phosphors based on calcium aluminate prepared by sol-gel method. This method is becoming more popular at the moment, due to opportunity to control phase structure and the size of particles. These parameters have a beneficial effect on the luminescent properties of the final material.
The aim of the study was to investigate the influence of conditions of synthesis on the luminescence properties of calcium aluminate doped with Eu^{3+}.
The methods used in the study: thermal analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), spectrofluorimetric analysis.
The results:we have synthesized single-phase calcium monoaluminate. We have investigated the dependence of the crystal structure and the luminescent properties of the final product from ratio of the starting reagents. For this purpose we have added double excess of citric acid and have deleted the ethylene glycol from the reaction mixture.We have increased temperature of annealing of a precursor from 900 to 1000 ºC for investigating of conditions of heat treatment.Formation of the crystalline calcium aluminate begins at a temperature above 880ºC. A sample obtained from a precursor with a double excess of citric acid without the glycol consists of hexagonal calcium aluminate at a temperature of 900 °C. When we increased annealing temperature to 1000 ºC there was a polymorphic transition of hexagonal modification to the stable monoclinic one.In the other case, an orthorhombic calcium aluminate was formed at 900 °C. The structure did not change with increasing temperature. The ion of europium was in oxidation level +3 in calcium aluminate. The maximum emission was observed at 616 and 588 nm, which corresponds to the red part of the spectrum. Addition of an excess of citric acid and ethylene glycol led to an improvement in resolution of the emission bands.
Key words: calcium aluminate, zol-gel technology, phosphor, crystal structure, REE.

Алюминат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), имеет множество областей применения, однако наиболее широко его используют в оптической промышленности. В настоящее время для получения неорганических веществ, большую популярность приобрел золь-гель синтез, который позволяет получать материалы с заданными свойствами, путем варьирования исходных параметров синтеза, таких как – соотношение исходных компонентов, условия температурной обработки прекурсора, различные способы охлаждения отожженного образца. Возникновение люминесцентных свойств обусловлено образованием в кристаллической решетке алюмината кальция дефектов, за счет внедрения редкоземельных элементов – активаторов[1]. Для увеличения интенсивности свечения необходима однородная и монофазная основа люминофора. Данная работа посвящена синтезу алюмината кальция, активированного ионами РЗЭ золь-гель методом и исследованию люминесцентных свойств полученных продуктов.

Для синтеза алюмината кальция использовали: нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоль (Eg). Зависимость кристаллической структуры и люминесцентных свойств конечного продукта от соотношения исходных реагентов исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 360 Вт. На основании данных термического анализа, для получения кристаллического алюмината кальция, полученный прекурсор отжигали в муфельной печи при 900 и 1000 ºС в течение 3 часов со скоростью нагрева 5 ºС/мин.

Идентификацию фазового состава образцов проводили методом РФА. Дифрактограммы образца, синтезированного с добавлением этиленгликоля, и образец без

этиленгликоля, содержащий стехиометрическое количество исходных компонентов, идентичны. Формирование кристаллической структуры начинается выше 880 ºС. При данной температуре образцы представляют собой орторомбический алюминат кальция, отжиг при 1000 ºС не приводит к изменениям в фазовой структуре. Введение двукратного избытка лимонной кислоты при 900 ºС способствует формированию алюмината кальция гексагональной модификации, которая с увеличением температуры отжига переходит в моноклинную, являющуюся более устойчивой.

Влияние исходных компонентов и температуры отжига на морфологию поверхности оценивали с использованием РЭМ. Полученные данные показали, что образцы, отожженные при 1000 ºС представляют собой агломераты округлой формы с равномерным распределением частиц по размерам.

Для синтеза люминофора необходимую навеску оксида европия(III) растворяли в концентрированной азотной кислоте при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и добавляли к исходным смесям на стадии приготовления раствора. После 1,5 часового перемешивания высушивали с использованием микроволновой обработки при 360 Вт и отжигали при 1000 ºС со скоростью нагрева 5 ºС/мин.

Люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами европия, исследовали на спектрофлуориметре (рис. 1). Ион европия в алюминате кальция находится в степени окисления +3. Максимальное излучение наблюдается при 616 и 588 нм, что соответствует красной части спектра. Образец, содержащий одновременно избыток лимонной кислоты и этиленгликоль имеет лучшее разрешение полос излучения (рис.1, г).

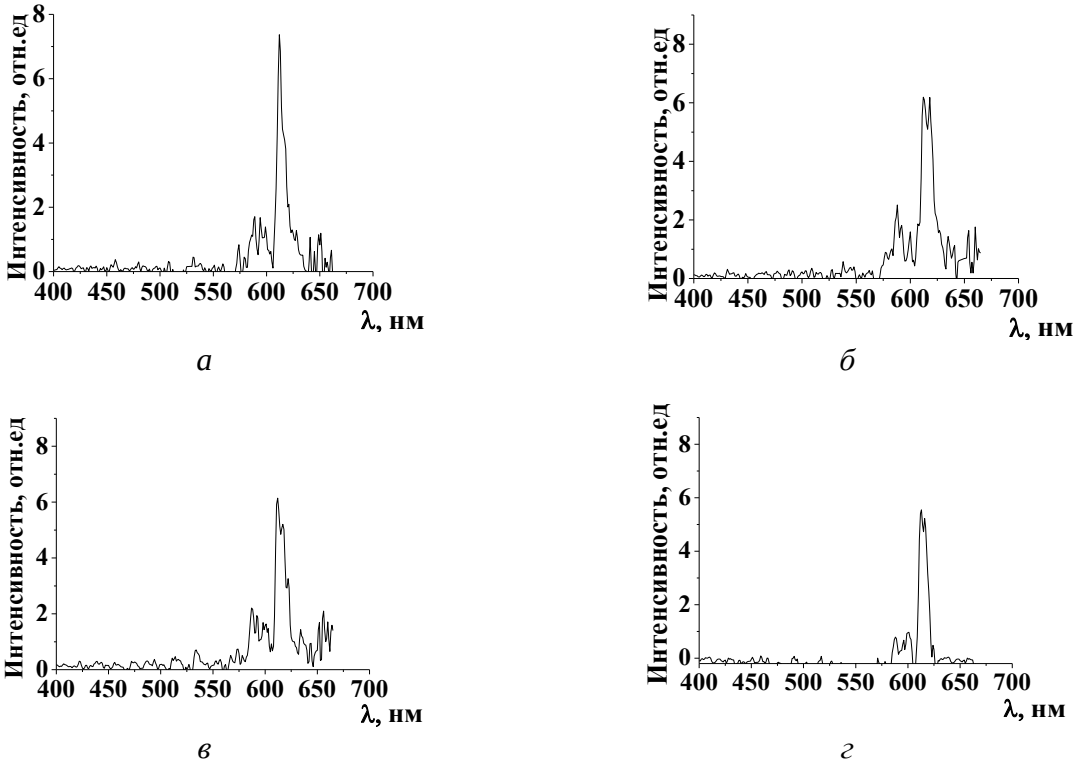


Рис. 1. Спектры люминесценции $Ca_{0,99}Eu_{0,01}Al_2O_4$, полученного при мольном соотношении Ca^{2+} :Al^{3+} :H_4Cit :Eg равном: а) 1 : 2 : 3 : 0; б)1 : 2 : 3 : 1,5; в) 1 : 2 : 6 : 0; г) 1 : 2 : 6 : 1,5

Таким образом, в работе получили однофазный моноалюминат кальция с использованием золь-гель технологии. Температура отжига оказывает влияние на кристаллическую структуру алюмината кальция, полученного из прекурсора с введением двукратного избытка лимонной кислоты. В остальных случаях увеличение температуры отжига приводит лишь к увеличению степени сформированности частиц. Ион европия

входит в структуру алюмината кальция в степени окисления +3. Максимальное излучение при 616 и 588 нм соответствует красной части спектра. Введение избытка лимонной кислоты и этиленгликоля приводит к улучшению разрешения полос излучения.

Список литературы

1. Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры. / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов. М.: Изд-во «Химия», 1975. 192 с.

References

1. Kazankin O.N. Neorganicheskie lyuminofory. / O.N. Kazankin, L.Ya. Markovskiy, I.A. Mironov. M.: Izd-vo «Khimiya», 1975. 192 s.

УДК 547.022

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ

Ботвин Владимир Викторович, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Огнева Надежда Сергеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ognewan@mail.ru

Гордеева Ольга Сергеевна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: krateya@mail.ru

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Ежегодно в России и в мире растёт количество публикаций в области биоразлагаемых полимеров и сополимеров на основе молочной и гликолевой кислот. Однако, наряду с этим, практически отсутствуют исследования, посвященные вопросам синтеза и физико-химических свойств мономеров – лактида и гликолида, из которых получают высокомолекулярные полилактид и полигликолид. Целью работы является квантово-химическая визуализация молекул молочной и гликолевой кислот, олигомеров и циклических диэфиров на их основе для объёмного представления геометрии и прогнозирования механизма циклизации олигомеров оксикарбоновых кислот. Компьютерное моделирование проводили с помощью программного пакета HyperChem Professional 8.0, который оказался полезным для достижения цели. Получены данные о длинах химических связей, величинах валентных углов и зарядах на атомах димеров молочной и гликолевой кислот, лактида и гликолида. Данные позволили построить гипотезы механизма молекулярной циклизации.

Ключевые слова: оксикарбоновые кислоты, лактид, гликолид, компьютерная визуализация, органический синтез, молекулярная циклизация.

QUANTUM-CHEMICAL VISUALIZATION OF LACTIC AND GLYCOLIC CYCLIC DIESTERS

Vladimir V. Botvin, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Nadezhda S. Ogneva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ognewan@mail.ru

Olga S. Gordeeva, postgraduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,