

УДК 546.62'41

DOI: 10.17223/24135542/6/7

**Т.В. Белянинова, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов**

*Алюминат кальция получен золь-гель методом с последующим высушиванием геля в сушильном шкафу при 130°C и термической обработкой полученного ксерогеля при температуре 1000°C. Для определения процессов, протекающих при синтезе алюмината кальция, использован комплекс исследований: методом термического анализа определены основные стадии формирования структуры  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ; при помощи рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии идентифицированы кристаллическая структура и фазовый состав образцов; на растровом электронном микроскопе исследована морфология поверхности алюмината кальция.*

**Ключевые слова:** *алюминат кальция; золь-гель метод; винная кислота; лимонная кислота; яблочная кислота; молочная кислота.*

### **Введение**

В настоящее время люминесцентные материалы, основой которых служит алюминат кальция, являются актуальной продукцией, поскольку происходят стремительное развитие и модернизация в областях квантовой электроники и светотехники. Люминесцентные наноструктурные композиционные керамические материалы на основе алюмината кальция, имеющие большую ширину запрещенной зоны, обладают потенциальной возможностью для создания в них оптически активных дефектных центров с различными люминесцентными характеристиками, как в цветовом решении, так интенсивности свечения и продолжительности времени послесвечения. Одним из самых известных способов получения алюмината кальция является твердофазный синтез, заключающийся в спекании карбонатов и гидроксидов металлов [1, 2]. Данный метод является энергетически затратным в промышленном производстве в связи со значительно высокими температурами. Кроме того, полученные соединения характеризуются низкой степенью монофазности, что зачастую приводит к возникновению побочных процессов при эксплуатации.

Известны также такие способы синтеза, как соосаждение из растворов [3], горение в растворе [4]. Наиболее оптимальной, как в лабораторном практикуме, так и в промышленности, является золь-гель технология, достоинства которой заключаются в получении монофазного, строго стехиометричного продукта и способности варьировать условия протекания син-

теза (температурный режим, время термической обработки, состав исходных компонентов) [5–7].

Цель данной работы заключалась в получении ромбического алюмината кальция золь-гель методом с использованием органических многофункциональных кислот (винная, молочная, лимонная и яблочная) в качестве полимеризующих агентов, определении условий синтеза, способствующих получению монофазного продукта.

### **Экспериментальная часть**

Для получения продукта синтеза в качестве исходных компонентов использовали: нонагидрат нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ), тетрагидрат нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ), моногидраты винной ( $\text{H}_4\text{Tart}$ ), лимонной ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ) и яблочной ( $\text{H}_3\text{Mal}$ ) кислот, молочная кислота ( $\text{H}_2\text{Lak}$ ). Выбор мольного соотношения исходных реагентов  $\text{Me}^{2+} : \text{Al}^{3+} : (\text{H}_n\text{L})$  проводили на основании фазовой диаграммы, на которой наблюдаются пять химических соединений:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , плавящиеся incongruently при 1525, 1850 и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , плавящиеся congruently при 1455, 1595 и 1730°C соответственно, и четыре точки эвтектики при 1395, 1400, 1595 и 1730°C [8]. Моноалюминат кальция образуется при мольном соотношении оксидов  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , равном 1:1.

Таким образом, реагенты брали в мольном соотношении  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Tart}$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ;  $\text{H}_2\text{Lak}$ ;  $\text{H}_3\text{Mal}$ ), равном 1:2:3, и перемешивали в течение 1,5 ч для завершения реакций комплексообразования и поликонденсации. Полученные золи оставляли до перехода в гель и высушивали при температуре 130°C в сушильном шкафу в течение 6 ч. Для изучения фазообразования высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи в интервале температур 300–1200°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 5°/мин. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Фазообразование изучали при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Agilent Technologies Cary 600 и на основании данных термического анализа полученных образцов (прибор для термического анализа NETZSCH STA 449 C, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5°/мин), кристаллические продукты исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$  3–100°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па; камера для образца 30–50 Па).

### Золь-гель синтез алюмината кальция

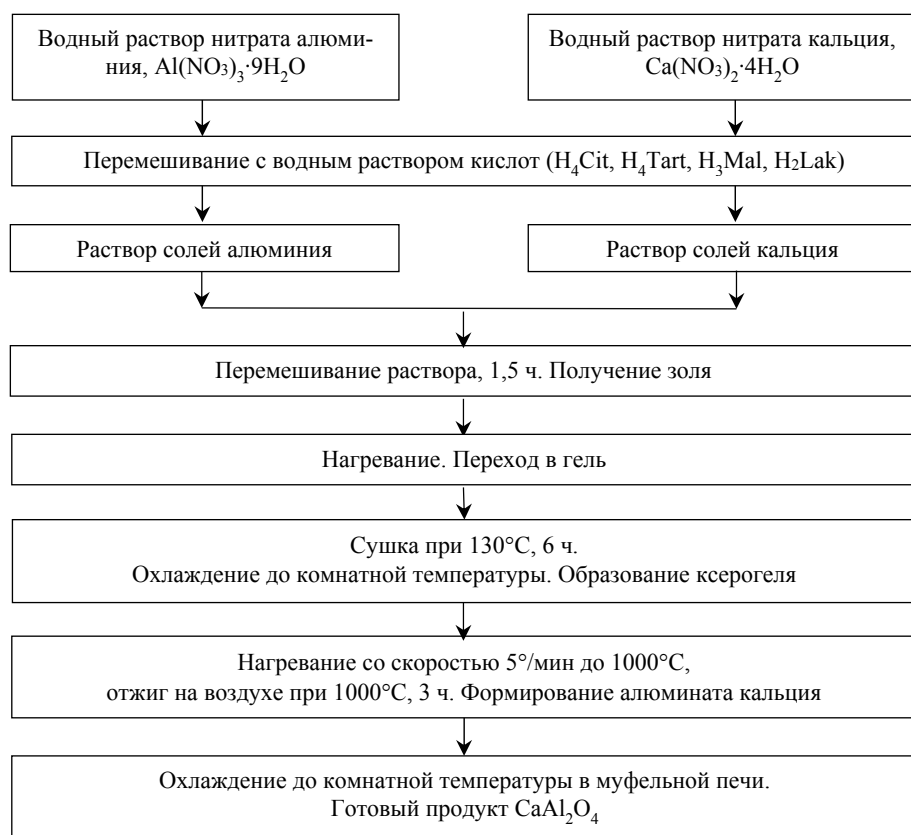


Рис. 1. Схема синтеза  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

### Результаты и их обсуждение

Органические многофункциональные карбоновые кислоты используются в качестве полимеризирующих агентов благодаря склонности к образованию хелатных комплексов с катионами металлов. Прочные полимерные каркасы начинают разрушаться при температуре свыше  $250^\circ\text{C}$ , при этом летучие органические продукты удаляются из системы, не загрязняя ее. Исследование проводилось на кислотах, отличающихся количеством функциональных групп для выявления агента, позволяющего получить однофазный продукт синтеза при наименьшей температуре.

Благодаря рентгенофазовому анализу промежуточных продуктов синтеза была исследована эволюция структурообразования алюмината кальция. Идентификация полученных образцов проведена на основании соответствия общей дифракционной картины синтезированных алюминатов и эталонных соединений и совпадения дифракционных максимумов с величинами межплоскостных расстояний, а также по рассчитанным параметрам

элементарной ячейки (PDF-2, 00-062-0852). На дифрактограммах прослеживается рентгеноаморфность всех образцов до 800°C. Появление интенсивного пика ( $d = 2,97 \text{ \AA}$ ) при 700°C говорит о зарождении основной фазы-алюмината кальция ромбической сингонии. Увеличение температуры приводит к снижению доли аморфной фазы, однако образцы, отожженные при 900°C, содержат незначительное количество примеси карбоната кальция, которая исчезает с ростом температуры прокаливания. Образец, полимеризующим агентом которого выступала молочная кислота, при увеличении температуры отжига до 1000°C претерпевает изменение фазового состава и содержит в качестве основной фазы кубический алюминат кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , а целевой продукт – в примесном количестве. В связи с этим дальнейшее исследование продукта, полимеризующим агентом которого выступала молочная кислота, не проводилось.

На основании данных рентгенофазового анализа (табл. 1) были определены параметры элементарной ячейки, полученных продуктов, что соответствует ромбической сингонии.

Т а б л и ц а 1

Данные рентгенофазового анализа

Полимеризующий агент	Параметры элементарной ячейки, $\text{\AA}$
Винная кислота	a = 8,66 b = 8,07 c = 15,16
Лимонная кислота	a = 8,72 b = 8,07 c = 15,22
Яблочная кислота	a = 8,71 b = 8,04 c = 15,18

Для исследования процесса формирования алюмината кальция был проведен термический анализ образцов, полимеризующими агентами которых являлись винная, лимонная и яблочная кислоты. Анализ ТГ и ДСК кривых на термограммах и результаты ИК-спектроскопии четко прослеживают многостадийность процесса формирования алюмината кальция.

На первой стадии при температуре свыше 150°C происходят физическая десорбция растворителя из системы и разрушение прекурсора с выделением диоксида азота и кислорода. Анализ результатов ИК-спектроскопии, а также низкие значения энергии активации (табл. 2) подтверждают результаты термического анализа. В ИК-спектрах для всех трех образцов при  $1388,819 \text{ см}^{-1}$  появляются интенсивные полосы, которые соответствуют нитрат иону и исчезают к 250°C, а также уменьшается интенсивность полос при  $1362 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащих кристаллизационной воде. Второй этап сопровождается широким экзотермическим пиком в интервале 300–500°C, обусловленным разрушением полимерных каркасов тарт-

ратного, цитратного и малатного комплексов с последующим окислением органических веществ. В случае с тартратным полимерным комплексом прослеживаются два последующих друг за другом эндо- и экзотермических пика. Это обусловлено тем, что винная кислота использовалась в виде рацемической смеси энантиомеров, которые дают различные по энергетическим характеристикам хелатные комплексы.

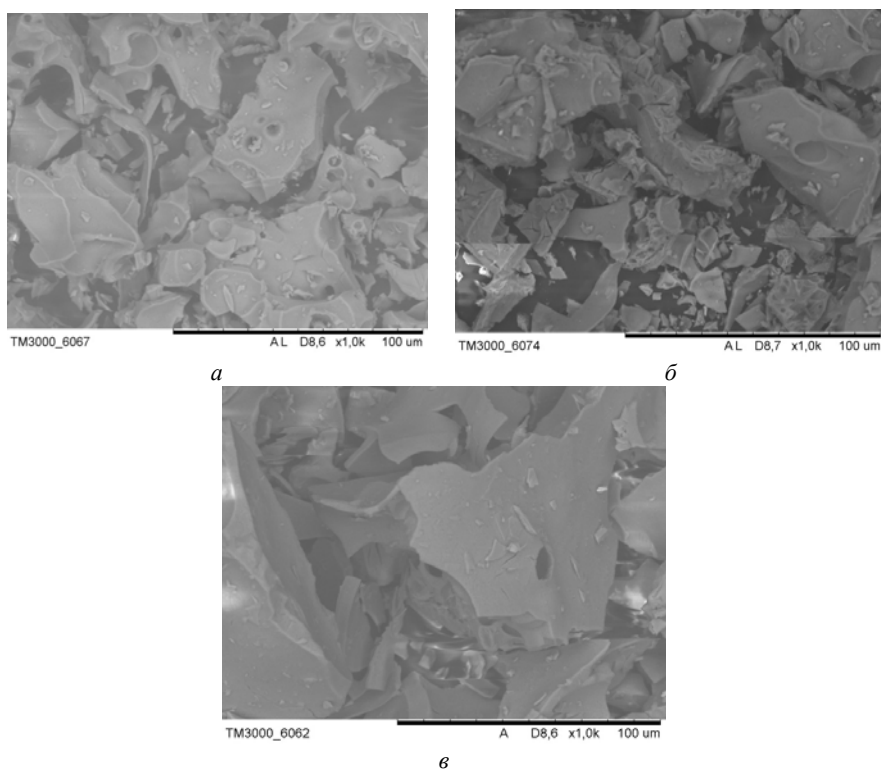


Рис. 2. Микрофотографии образцов с использованием в качестве полимеризующего агента: а) винная кислота; б) лимонная кислота; в) яблочная кислота

На ИК-спектрах в данном интервале температур появляются интенсивные полосы при частотах  $1\ 058$  и  $1\ 520\ \text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ , образующиеся из паров воды и углекислого газа, кроме того, при  $1560\ \text{см}^{-1}$  наблюдается колебание  $-\text{COO}^-$  групп. Отсутствие полос поглощения при  $707\ \text{см}^{-1}$ , соответствующим колебанию связи  $\text{Ca}-\text{O}$  в оксиде кальция, свидетельствует о том, что механизм формирования алюмината кальция протекает через  $\text{CaCO}_3$ . Последующая стадия наблюдается в интервале температур  $800\text{--}950^\circ\text{C}$  и соответствует формированию структуры  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . На термограммах в данном интервале температур наблюдается эндотермический пик, указывающий на формирование устойчивой кристаллической структуры алюмината кальция. На ИК-спектрах при  $800^\circ\text{C}$

появляются полосы колебаний тетраэдров  $[AlO_4]$ , соответствующих частоте  $446\text{ см}^{-1}$ .

Т а б л и ц а 2

**Энергия активации процессов, протекающих при формировании алюмината кальция**

Исходные реагенты	Температурный интервал, °С	Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль
$Ca^{2+}:Al^{3+}:H_3Mal$	150–250	43,5
	300–500	168,5
	800–950	405,7
$Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Tart$	150–300	31,4
	400–500	160,7
	800–950	433,4
$Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit$	150–250	67,1
	300–550	155,2
	800–950	448,2

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что продукты представляют собой однородный мелкокристаллический порошок, состоящий из крупных агломерированных частиц (рис. 2).

**Заключение**

В результате проделанной работы был получен ромбический алюминат кальция состава  $CaAl_2O_4$  золь-гель методом с использованием различных органических многофункциональных кислот в качестве полимеризующих агентов. Использование оксокислот позволяет получать продукты с высокой степенью гомогенизации.

На основании данных термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии сделано заключение о многостадийности процесса формирования структуры ромбического алюмината кальция. Выбор полимеризующего агента оказывает влияние на температуру формирования целевого продукта, а также механизма формирования ромбического алюмината кальция. Так, молочная кислота, содержащая две функциональные группы, не образует хелатного комплекса с кальцием, из-за чего алюминат кальция формируется через оксид кальция. Это приводит к получению ромбической модификации как побочной, а кубической – в качестве основной. При использовании яблочной кислоты в качестве полимеризующего агента целевой продукт формируется при  $860^\circ\text{C}$ . Алюминат кальция с использованием винной кислоты получается при  $910^\circ\text{C}$ ; лимонной кислоты – при  $900^\circ\text{C}$ . Определено, что минимальная энергия активации при формировании алюмината кальция наблюдается в случае использования яблочной кислоты.

Все образцы, полученные при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ , содержат примесь кубического алюмината кальция  $Ca_3Al_2O_6$ , доля которого убывает

с ростом температуры и практически исчезает в интервале температур 1100–1200°C. Установлено, что наименьшее количество примеси содержит образец, при синтезе которого полимеризующим агентом являлась винная кислота.

### *Литература*

1. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 670. P. 96–104.
2. Tian Y., Pan X., Yu H., Gan-feng Tu. Formation mechanism and crystal simulation of Na<sub>2</sub>O-doped calcium aluminate compounds // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016. Vol. 2, is. 3. P. 849–858.
3. Ranjbar A., Rezaei M. Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25, is. 1. P. 467–471.
4. Singh V.G., Rao T.K., Zhu J.-J. Preparation, luminescence and defect studies of Eu<sup>2+</sup>-activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared viacombustion method // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, is. 8. P. 2589–2594.
5. Mandić V., Kurajica S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 38. P. 306–313.
6. Yin Zh., Jie Chen, Chuanyan Xu, Yadong Li, Hyo Jin Seo. Photoluminescence and abnormal reduction of Eu<sup>3+</sup> ions in CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu nanophosphors calcined in air atmosphere // *Physica B*. 2015. Vol. 472. P. 6–10.
7. Misevicius M., Scit O., Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, is. 7. P. 5915–5924.
8. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68, № 21. P. 4485–4503.

#### **Авторский коллектив:**

**Белянинова Татьяна Владимировна**, студент 4-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: belyaninova\_tv@mail.ru

**Селюнина Лилия Александровна**, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru

**Мишенина Людмила Николаевна**, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lnm@chem.tsu.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, 4 (6), 65-72. DOI: 10.17223/24135542/6/7

---

**T.V. Belyaninova, L.A. Selyunina, L.N. Mishenina**

*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

### **The sol-gel synthesis of calcium aluminate using various polymerizing agents**

*Rhombic calcium aluminate composition CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was obtained by a sol-gel method using various organic acids as polymerizing agents. Using acids containing an OH group allows obtaining products with a high degree of homogenization.*

*Based on the thermal data, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy, a conclusion was made about the multistep process of forming the structure of rhombic calcium aluminate. The polymerization agent affects the temperature of formation of the*

desired product and the mechanism of formation of rhombic calcium aluminate. Thus, the lactic acid containing the two functional groups did not form a chelate complex with calcium, because the calcium aluminate was formed via the formation of calcium oxide. This led to obtaining a cubic structure. When using malic acid as a polymerizing agent, the desired product was formed at 860°C. Calcium aluminate with tartaric acid is obtained at 910°C and citric acid at 900°C. All samples obtained at temperatures above 800°C contained an admixture of cubic calcium aluminate  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , the proportion of which decreased with increasing temperature and almost disappeared in the range 1100–1200°C. We found that the least amount of impurities contains a sample for the synthesis by a polymerizing agent using tartaric acid. All final products of the synthesis are presented by orthorhombic modification of calcium aluminate with unit cell parameters: the sample that was used in the synthesis of tartaric acid,  $a = 0.866 \text{ nm}$ ,  $b = 0.807 \text{ nm}$ ,  $c = 1.516 \text{ nm}$ ; citric acid,  $a = 8.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.07 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.23 \text{ \AA}$ ; and malic acid,  $a = 8.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.02 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** calcium aluminate; sol-gel method; tartaric acid; citric acid; malic acid; lactic acid.

### References

1. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;670:96–104.
2. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism and crystal simulation of  $\text{Na}_2\text{O}$ -doped calcium aluminate compounds. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016;2(3):849–858.
3. Ranjbar A., Rezaei M. Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method. *Advanced Powder Technology*. 2014;25(1):467–471.
4. Singh V., Rao T.K.G., Zhu J.-J. Preparation, luminescence and defect studies of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(8):2589–2594.
5. Mandić V., Kurajica S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;38:306–313.
6. Yin Zhang, Jie Chen, Chuanyan Xu, Yadong Li, Hyo Jin Seo Photoluminescence and abnormal reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  nanophosphors calcined in air atmosphere. *Physica B*. 2015;472:6–10.
7. Misevicius M., Scit, O. Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates. *Ceramics International*. 2012;38(7):5915–5924.
8. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : Implications for astronomical environments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 2004;68(21):4485–4503.

### Information about authors:

**Belyaninova Tat'yana V.**, 4th year student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: belyaninova\_tv@mail.ru.

**Selyunina Liliya A.**, PhD in Chemistry, Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru.

**Mishenina Liudmila N.**, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnm@chem.tsu.ru.