

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
3. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. – 1962. – Т. 31. – № 3. – С. 322–335.
4. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Ларищев Т.А., Рябова М.И., Ларищева В.С. Фотокаталитические свойства оксида меди (I) // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 172–174.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
6. Vink B.W. Stability Relation of Malachite and Azurite // Mineralogical Magazine. – 1986. – V. 50. – № 355. – P. 41–47.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
8. Rumpf B., Nicolaisen H., Öcal C., Maurer G. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Chloride: Experimental Results and Correlation // J. Sol. Chem. – 1994. – V. 23. – № 3. – P. 431–448.
9. Bergaya F., Lagaly G., Theng B.K.G. Handbook of Clay Science. – 2006. – 1246 p.
10. Handbook of Layered Materials / Ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
11. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. – N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
12. Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Klopogge J.T. Raman Spectroscopic Study of Azurite and Malachite at 298 and 77 K // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – № 4. – P. 252–259.
13. Structure and Bonding. V. 119. Layered Double Hydroxides / Ed. X. Duan, D.G. Evans. – Springer, 2005. – 234 p.
14. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
15. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengalieva M.R., Becturganov N.S. Thermodynamic Properties of Copper Carbonates-Malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and Azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ // Phys. Chem. Minerals. – 1992. – V. 19. – № 5. – P. 322–333.

Поступила 26.06.2012 г.

УДК 546.62'41

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Л.А. Селюнина, Т.М. Наливайко, К.П. Машкова, А.С. Арустамян, Л.Н. Мишенина

Томский государственный университет
E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Золь-гель методом получен алюминат кальция. Исследовано влияние способа обработки прекурсора, скорости охлаждения готового продукта, введения фторида лития, как легкоплавкой добавки, на морфологию поверхности алюмината кальция. При помощи газодсорбционного анализатора TristarII оценена величина удельной поверхности CaAl_2O_4 .

Ключевые слова:

Алюминат кальция, золь-гель, морфология поверхности.

Key words:

Calcium aluminate, sol-gel, morphology of surface.

Неорганические соединения с общей формулой MAl_2O_4 (где М – Ca, Sr, Ba) привлекают пристальное внимание исследователей, что обусловлено возможностью их применения в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов [1]. Алюминаты щелочно-земельных металлов, активированные ионами редкоземельных элементов, занимают значительное место в оптической промышленности для производства люминесцентных ламп и светодиодов. С возрастанием требований, предъявляемых мировой практикой к качеству новых материалов, весьма актуальной стоит задача оптимизации способов их получения. Одним из основных параметров, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики твердого тела, является степень сформированности его частиц и свойства поверхности.

Целью работы является исследование влияния способа обработки прекурсора, температуры охлаждения готового продукта и введения легкоплавкой добавки на формирование алюмината кальция и морфологии его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Выбор золь-гель технологии основан на преимуществе её перед другими методами, заключающемся в возможности варьирования большого числа факторов, таких как природа и соотношение исходных компонентов, время и температура образования геля, условия обработки прекурсора, оптимальное сочетание которых способствует достижению целевых свойств. Кроме того, продукты синтеза характеризуются монофазностью и кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства [2].

Для синтеза алюмината кальция использовали: в качестве источника катионов — нонагидрат нитрата алюминия Al^{3+} и тетрагидрат нитрата кальция Ca^{2+} , в роли хелатообразующего и полимеризующего агента — моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit). Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении $Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit=1:2:3$. Для протекания реакции поликонденсации растворы подвергали термической обработке при $130\text{ }^{\circ}C$ в сушильном шкафу. [3]. Наряду с термической обработкой для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360 и 600 Вт. С целью формирования кристаллического алюмината кальция, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 при $1000\text{ }^{\circ}C$ в течение 1 ч со скоростью нагрева 5 град/мин.

Контроль за процессом гелеобразования осуществляли с помощью измерения кинематической вязкости с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 1,47 мм. Идентификацию полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения, оценку удельной поверхности выполняли с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStarII, 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).

Практические исследования показали, что время созревания геля влияет на морфологию конечного продукта. Для исследования этой зависимости изучали процесс гелеобразования (рис. 1) с одновременным контролем поверхности отожженного образца. Полученные данные свидетельствуют о лучшей сформированности частиц в случае обработки прекурсора в день достижения точки гелеобразования. В целом наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц с увеличением времени старения геля.

Благодаря хорошей проникающей способности, микроволновое излучение взаимодействует с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта и позволяет удалять влагу из твердых, в том числе высокопористых образцов, тем самым изменяя их свойства [4]. Результаты оценивания влияния способа обработки прекурсора и мощности микроволнового излучения на формирование поверхности алюмината кальция показали, что образцы, полученные при термической обработке прекурсора и с использованием микроволнового излучения (частота 2450 ± 49 МГц, объем образца 10 мл, время воздействия 15 мин.) микроволновой мощности 90 и 600 Вт, содержат большой разброс по размерам зерна. Гранулы образца, синтезированные путем отжига прекурсора, обработанного при микроволновом воздействии мощностью 360 Вт имеют хорошо сформированную округлую форму размером до 2 мкм. Частицы продукта, полученного только при термическом воздействии, менее сформированы (рис. 2).

Анализ дифрактограмм показал, что в продуктах, полученных при различных условиях синтеза, содержится моноалюминат кальция моноклинной модификации. Рентгенограммы образцов, полученных из прекурсоров, синтезированных с использованием термической обработки и различной мощности микроволнового воздействия, с последующим высокотемпературным отжигом, идентичны. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта (рис. 3).

Наряду со способом обработки прекурсора, изменить морфологию поверхности алюмината кальция можно изменяя способ охлаждения готового продукта и используя отжиг с легкоплавкими веществами, такими как фторид лития и борная кислота, которые, благодаря низкой температуре плавления способствуют кристаллизации частиц

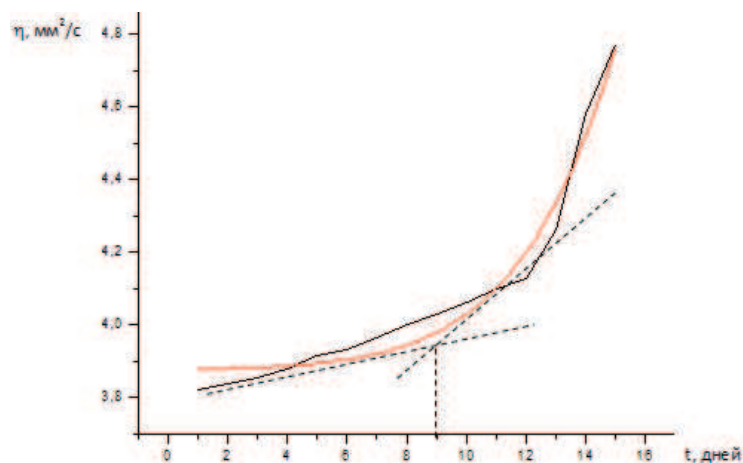


Рис. 1. Изменение вязкости η от времени t в системе $Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit$ с мольным соотношением 1:2:3

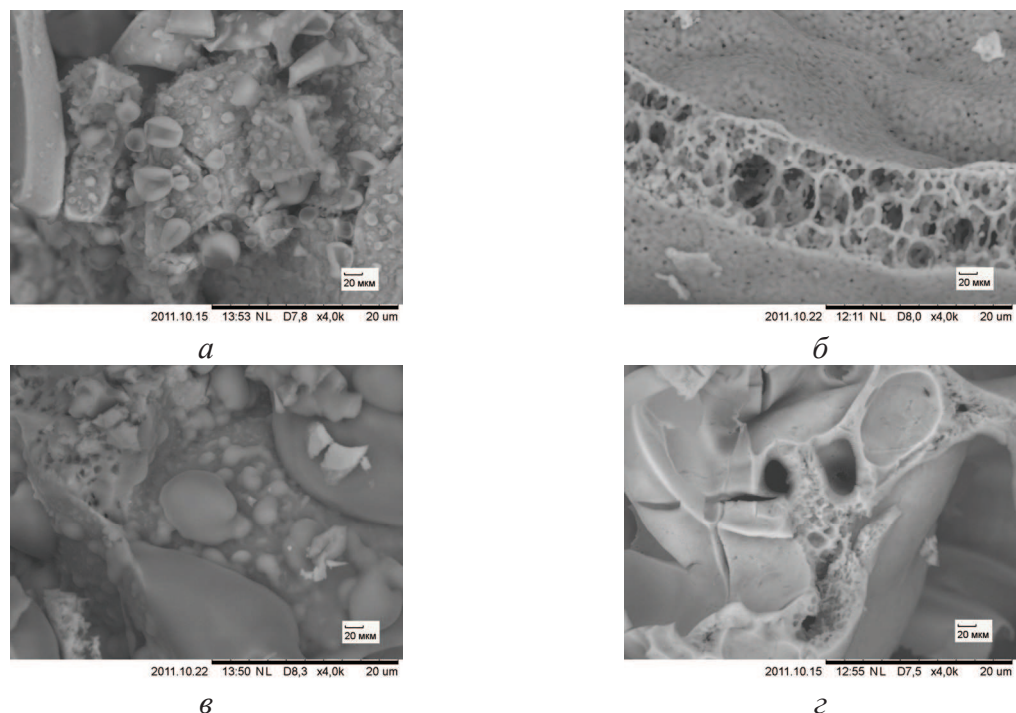


Рис. 2. Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при 15-ти минутной термообработке прекурсора микроволновым излучением мощностью: а) 90; б) 360; в) 600 Вт, а также – г) 6-ти часовой термообработке при 130 °С

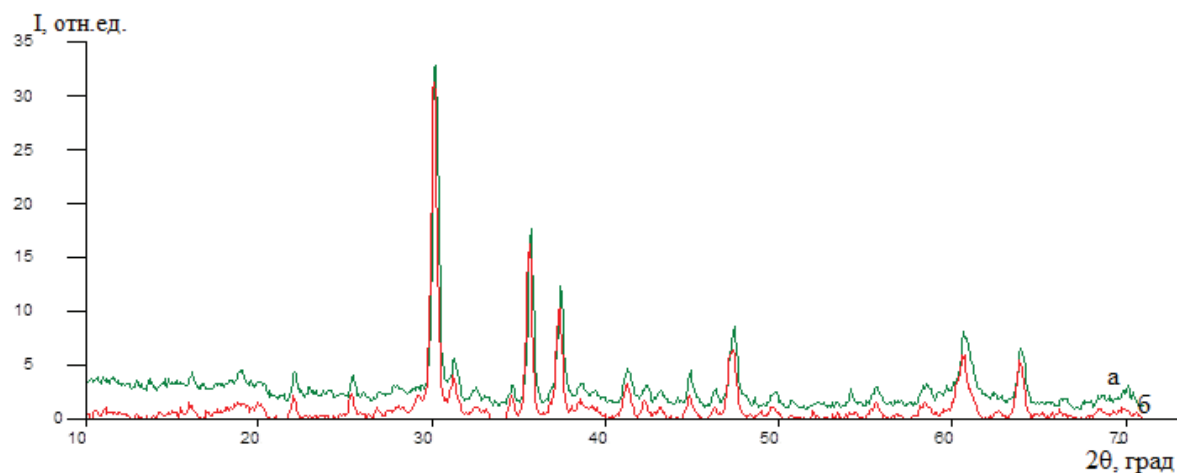


Рис. 3. Дифрактограммы порошков, полученных при: а) термообработке геля при 130 °С, б) обработке микроволновым излучением

алюмината кальция в жидкой фазе, что приводит к лучшей степени их сформированности.

Введение добавки фторида лития к готовому алюминату кальция, с последующим прокаливанием привело к лучшему формированию сферических зерен и уменьшению диапазона разброса частиц по размерам. Самые крупные частицы порядка 1 мкм наблюдаются в образце, полученном с добавлением 7 мас. % легкоплавкой добавки, введение 3 мас. % фторида лития способствует уменьшению диаметра гранул до 300 нм (рис. 4). При использовании 1 и 10 мас. % легкоплавкой добавки поверхность образца не является однородной, наблюдается большой разброс частиц по размерам

зерна. Недостаточное количество LiF не способствует рекристаллизации алюмината кальция в жидкой фазе, а его избыток приводит к образованию примесных фаз.

Исследование влияния способа охлаждения готового продукта показало, что наиболее сформированные частицы сферической формы образуются при охлаждении в муфельной печи и при 0 °С, достигаемом помещением прокаленного образца в ледяную крошку. Использование льда приводит к организации более развитой поверхности, величина площади удельной поверхности увеличивается от 1 м²/г, в случае охлаждения жидким азотом, до 75 м²/г. Это связано с переходом льда в газообраз-

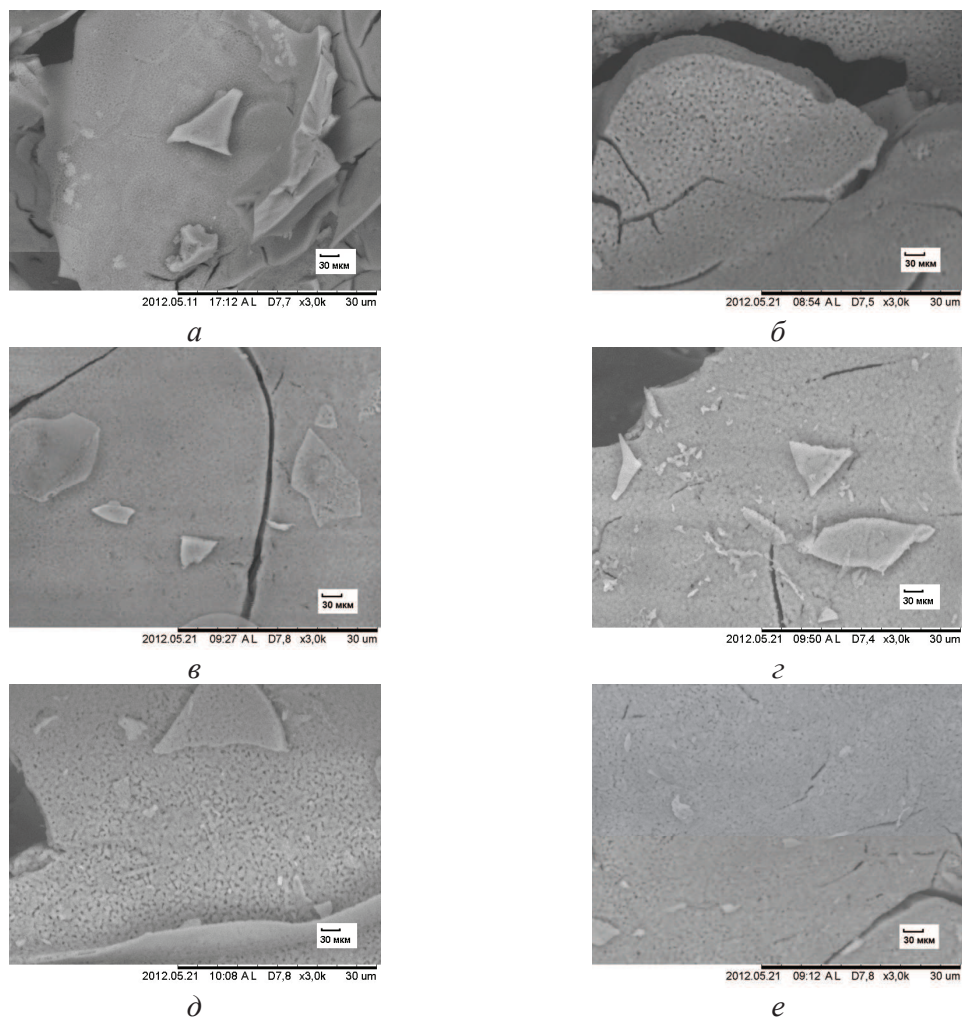


Рис. 4. Микрофотографии порошков алюмината кальция, отожженных с добавкой LiF: а) без добавки; б) 1; в) 3; г) 5; д) 7; е) 10 мас. %

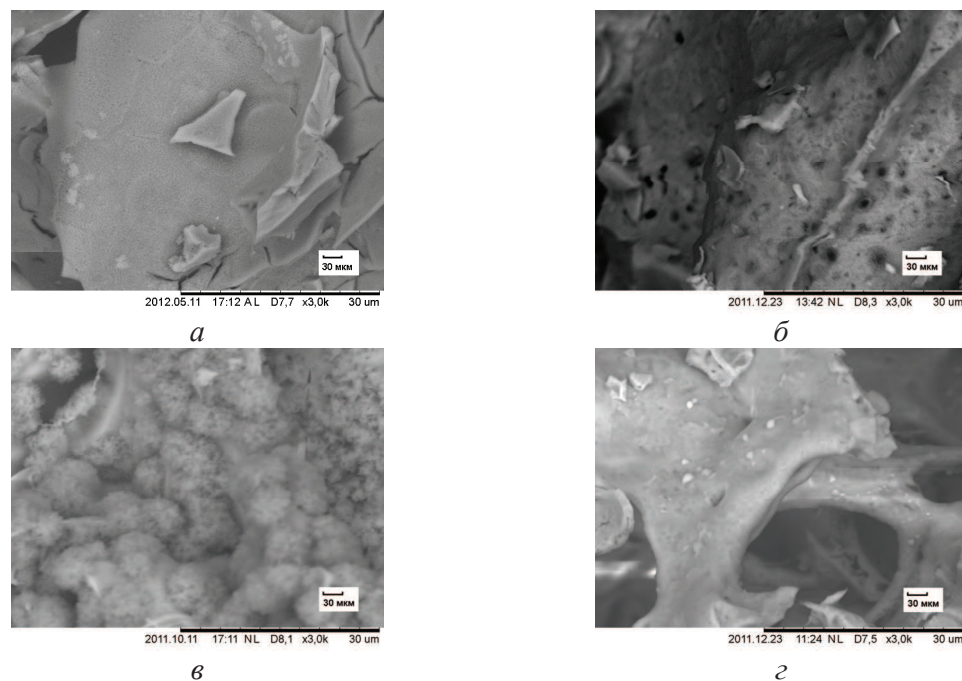


Рис. 5. Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученных при различном способе охлаждения готового продукта: а) охлаждение в муфельной печи; б) 23 °С; в) 0 °С; г) -196 °С

ное состояние, что способствует возникновению большого количества мелких пор и увеличению площади удельной поверхности. Уменьшение температуры охлаждения приводит к уменьшению размера частиц до 100 нм (рис. 5), поскольку температура жидкого азота не позволяет образовывать агломераты частиц.

Выводы

Исследовано влияние способа обработки прекурсора, температуры охлаждения готового продукта и введения легкоплавкой добавки, на примере LiF, на формирование алюмината кальция и морфологии его поверхности при синтезе золь-гель методом.

Применение микроволнового воздействия при высушивании геля приводит к получению более сформированных частиц, по сравнению частица-

ми, синтезированными при помощи термообработки при 130 °С. Использование микроволнового излучения мощностью 360 Вт способствует образованию сферических частиц диаметром до 2 мкм.

Введение различного количества фторида лития в готовый продукт с последующим отжигом показало, что благоприятное воздействие на формирование поверхности алюмината оказывает добавление легкоплавкой добавки от 3 до 7 мас. %, при использовании 1 и 10 мас. % LiF поверхность образца не является однородной, наблюдается большей разброс частиц по размерам.

Изучение влияния температуры охлаждения алюмината кальция привело к лучшим результатам при охлаждении в муфельной печи и при использовании льда; во втором случае поверхность является более однородной, величина площади удельной поверхности увеличивается от 1 до 75 м²/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zawrah M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani R.N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // *Comptes Rendus Chimie*. – 2011. – V. 14. – № 6. – P. 611–618.
2. Alber K.S., Cox J.A. Electrochemistry in solid prepared by sol-gel processes // *Mikrochim. Acta*. – 1997. – № 127. – P. 131–147.
3. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Слизов Ю.Г., Козик В.В. Синтез алюминатов щелочно-земельных металлов золь-гель методом // *Ползуновский вестник*. – 2011. – Т. 1. – № 4. – С. 78–80.
4. Бердоносков С.С. Микроволновая химия // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 32–38.

Поступила 07.06.2012 г.