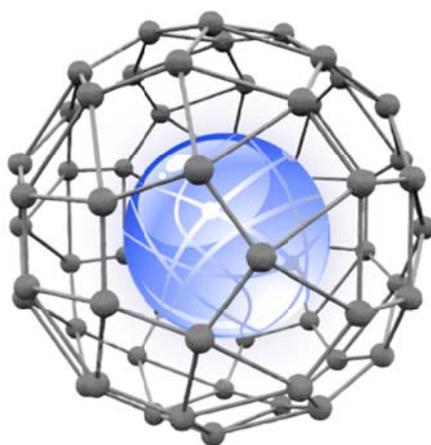


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 2



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

7. Vysotskaya M.A. Effective Nanomodified organic binders and composites based on them for the construction industry / Vysotskaya M.A. Rusina S.Y. // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abstracts of XV International Scientific Conference. – M.: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2014. P. 327.

УДК 546.05'41'46'62

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ-МАГНИЯ $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

Гавриленко Екатерина Артемьевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Мишенина Людмила Николаевна, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

В настоящее время проблема энергосбережения и энергоэффективности является одной из основных в экономике большинства стран. Немалая доля энергетических затрат приходится на системы освещения, поэтому поиск альтернативных технических решений и их реализация, а также получение оптически активных материалов для светотехники представляют собой актуальную задачу для современной энергетики. Сложные алюминаты состава $\text{MMA}_{10}\text{O}_{17}$ (где М – Mg, Ca, Sr, Ba), активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют собой люминофоры, имеющие положительные эксплуатационные характеристики.

Данная работа посвящена изучению фазообразования при формировании алюмината состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, полученного с использованием золь-гель технологии.

Методы исследования: термический анализ (ТА) (синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449C, скорость нагревания 5 °С/мин), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, $\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин), ИК-спектроскопия (Nicolet FTIR спектрометр), растровая электронная микроскопия (РЭМ) (электронный микроскоп Hitachi ТМ 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) и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) (электронный сканирующий микроскопа Hitachi ТМ 3000 с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 70).

В результате работы установлено, что формирование алюмината кальция-магния происходит в несколько стадий (дегидратация прекурсора, горение с выделением продуктов распада органических соединений и зарождение кристаллической структуры при температурах выше 800 °С). В процессе синтеза было зарегистрировано изменение структуры и фазового состава: от аморфной фазы к гексагональной состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, образующейся при 1200 °С, с появлением промежуточных продуктов – магниевой шпинели и алюминатов различного состава.

Ключевые слова: золь-гель, гексаалюминаты, термический анализ, люминофоры.

SOL-GEL SYNTHESIS AND PHASE FORMATION OF CALCIUM MAGNESIUM ALUMINATE $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

Ekaterina A. Gavrilenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Luydmila N. Mishenina, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Relevance of work: at present, the problems of energy saving and energy efficiency are the main in the economy of most countries. A large proportion of energy costs is accounted for the lighting system, so the search for alternative technical solutions and their realization, as well as the preparation of optically active materials for lighting represent actual problem for modern energy. Complex aluminates composition $\text{MMA}_{10}\text{O}_{17}$ (where М – Ca, Sr, Mg, Ba), activated with ions of rare earth elements are phosphors having positive performance. This work is devoted to the study of phase formation and the formation of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, obtained by the sol-gel method.

The methods used in the study: thermal analysis (TA) (simultaneous thermal analyzer NETZSCH STA 449C, the heating rate of 5 K / min), X-ray diffraction (XRD) (diffractometer Rigaku MiniFlex 600 $\text{CuK}\alpha$ - radiation, 2 θ angle

range 3 ... 80 ° speed shooting 2 %/ min), infrared spectroscopy (Nicolet FTIR spectrometr), scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi TM electron microscope at accelerating voltage of 15 kV while removing the charge from the sample (electron gun $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, specimen chamber: 30–50 Pa) and X-ray microanalysis using Quantax 70 instrument).

The results: it was concluded that the formation of a magnesium calcium aluminate was in several stages (dehydration precursor to release combustion products of decomposition of organic compounds and nitrates nucleation and crystal structure at temperatures above 800 °C). During the synthesis the changing of phase composition has been detected from an amorphous phase to hexagonal structure of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, formed at 1200 °C, with the appearance of intermediate products - magnesium aluminate spinel, and aluminate another composition.

Key words: sol-gel, hexaaluminates, thermal analysis, phosphors.

В последнее время интерес представляют сложные алюминаты состава $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (M – Ca, Sr или Ba), активированные ионами редкоземельных элементов, находящие применение в плазменных мониторах в качестве люминофоров синего свечения. Для достижения оптимальных эксплуатационных свойств кристаллофоров должны быть достигнуты равномерность фазового состава, одинаковый размер кристаллитов и совершенство их формы, наличие оптимального количества дефектов с вакансиями в структуре оксидной матрицы алюмината. Поэтому изучение процессов их формирования и физико-химических свойств является актуальной задачей.

Для синтеза был выбран золь-гель метод ввиду множества преимуществ (в отличие от классического способа получения алюминатов – твердофазного) таких как соблюдение стехиометрии и гомогенности при синтезе соединений, сравнительно малые температуры получения, отсутствие сложного технического оборудования и доступность реактивов.

Синтез алюмината осуществлялся по следующей схеме:

- навески гептакристаллогидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексакристаллогидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, онагидрата нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и хелатообразующего агента – моногидрата лимонной кислоты $\text{H}_4\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды в соответствии с соотношением: $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{H}_4\text{Cit}) = 1 : 1 : 10 : 12$;

- полученный раствор перемешивали в течение 90 минут на магнитной мешалке при комнатной температуре для осуществления процессов комплексообразования и поликонденсации;

- раствора, который приобрел желтоватый оттенок, подвергали термообработке в сушильном шкафу (SNOL 58/350) при температуре 130°C в течение 5 часов;

- полученный ксерогель измельчали и прокаливали в муфельной печи (SNOL 6/1300) при 1200°C в течение 5 часов.

Термический анализ ксерогеля показал, что вследствие дегидратации прекурсора до 126,6 °C происходит уменьшение его массы на ~10,2 %. Выделение газообразных продуктов деструкции нитратов и лимонной кислоты – оксида азота(IV), оксида углерода(IV), удаление химически связанной воды и разрушение трехмерного цитратного каркаса в результате горения наблюдается при температурах до 625 °C. На данном этапе происходит наибольшая потеря массы прекурсора, составляющая ~62 %. При достижении 862 °C появляется пик на кривой ДСК при малом изменении массы образца ~1,28 %, свидетельствующий о начале процесса формирования кристаллической структуры алюмината.

Дифрактограммы образцов, полученных при промежуточных температурах прокаливания, установленных по результатам термического анализа, представлены на рис.1. Установлено, что образец, полученный при 1200 °C, является гексагональным алюминатом $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ и его дифрактограмма согласуется с данными авторов [1, 2].

До 600 °C образцы являются рентгеноаморфными. При 800 °C наблюдается начало формирования алюмината магния MgAl_2O_4 с кубической сингонией. При 1100 °C помимо магниевой шпинели наблюдается присутствие гексагонального алюмината кальция CaAl_2O_7 и моноклинного алюмината кальция состава CaAl_4O_7 .

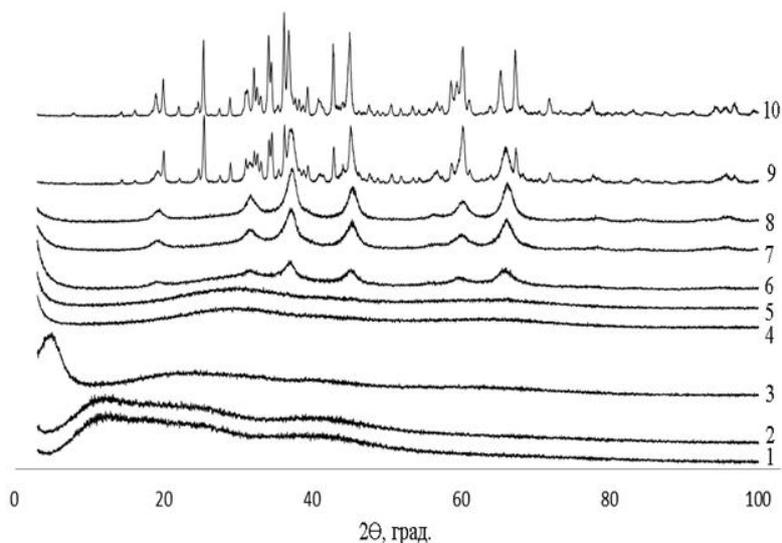


Рис.1. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах °С: 1 – 100, 2 – 250, 3 – 350, 4 – 650, 5 – 700, 6 – 800, 7 – 900, 8 – 1000, 9 – 1100, 10 – 1200

Результаты растровой электронной микроскопии (рис.2.) конечного образца свидетельствуют о наличии кристаллитов с разнообразной формой и неравномерной поверхностью с многочисленными трещинами и чешуйками вследствие быстрого и интенсивного горения прекурсора. Размеры частиц в среднем составляют около 80 мкм.

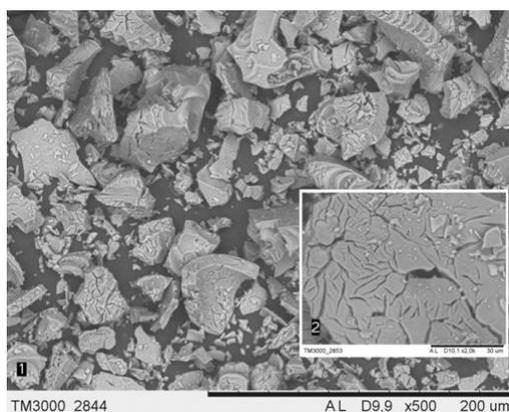


Рис. 2. Микрофотографии поверхности алюмината кальция-магния

По данным микрорентгеноспектрального анализа продукт характеризуется равномерным распределением элементов кальция, магния, алюминия и кислорода на его поверхности и их количество соответствует заданным мольным соотношениям.

Таким образом, показана возможность получения сложного алюмината кальция-магния цитратным золь-гель методом, определены основные стадии синтеза и процессы, лежащие в их основе, а также изучена морфология поверхности продукта.

Список литературы

1. Anupam S. and al Synthesis, characterization and optical properties of Ce^{3+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1591. № 1. P.1746–1747.
2. Pawade V.B., Dhoble S.J. Blue emission in Eu^{2+} activated $\text{MgXAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($X = \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors // Optik – Int. J. Light Electron Opt. 2012. Vol. 123. P. 1879–1883.