

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**Селюнина Лилия Александровна,**аспирант кафедры неорганической химии химического факультета
Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: SeluninaL@sibmail.com**Мишенина Людмила Николаевна,**канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического
факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: lnm@chem.tsu.ru**Кузнецова Екатерина Евгеньевна,**студентка химического факультета Томского государственного
университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36.
E-mail: Katerina94_nsk@mail.ru**Козик Владимир Васильевич,**д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: vkozik@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых экономически выгодных методов получения алюмината бария.

Цель работы: заключалась в получении алюмината бария с применением жидкой фазы такими способами, как горение растворов, комплексоная гомогенизация, золь-гель метод с использованием в качестве полимеризующего агента лимонной кислоты, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Методы исследования: термический анализ, прибор для термического анализа NETZCH STA 449C: интервал температур 25...1000 °С, атмосфера воздух; рентгенофазовый анализ, дифрактометр Rigaku MiniFlex: CuK_α -излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин, идентификация продуктов синтеза проведена с использованием международного банка стандартных JSPDS; ИК-спектроскопия, спектрометр NICOLET 6700.

Результаты: исследованы процессы синтеза алюмината бария, полученного по золь-гель технологии с использованием комплексоной гомогенизации, цитратного способа и метода горения растворов. Предложена схема синтеза однофазного гексагонального алюмината бария, включающая получение цитратных комплексов алюминия и бария, их последующую поликонденсацию, высушивание с образованием ксерогеля и формирование конечного продукта в результате термической обработки.

Ключевые слова:

Алюминат бария, золь-гель, цитратный метод, комплексоная гомогенизация, горение растворов.

В последнее время большое значение уделяется получению материалов на основе алюминатов магния, кальция, стронция и бария, которые привлекают внимание материаловедов благодаря их экологической безопасности, химической инертности, термической стабильности, высокой интенсивности излучения и длительному времени послесвечения [1–3]. Наиболее распространенным методом получения алюминатов щелочно-земельных металлов в промышленности является твердофазный синтез с использованием в качестве исходных веществ оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов. Недостатки данного способа получения заключаются в необходимости поддержания высокой температуры, приводящей к агрегированию частиц в процессе отжига прекурсоров, а также получении многофазных, а часто и нестехиометрических продуктов [4]. Для увеличения фазовой однородности продукта широко используют методы синтеза из жидкой фазы, такие как соосаждение, горение растворов, различные разновидности

золь-гель технологии. Введение органической компоненты позволяет снизить температуру синтеза и не дает развиваться процессу спекания гранул, что способствует уменьшению размера частиц целевого продукта.

Цель данной работы заключалась в получении алюмината бария из жидкой фазы такими способами, как горение растворов, комплексоная гомогенизация, золь-гель метод с использованием в качестве полимеризующего агента лимонной кислоты, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Для синтеза алюмината бария, в качестве источников бария и алюминия использовали соответствующие соединения (нонагидрат нитрата алюминия, свежееосажденный гидроксид алюминия, гексагидрат нитрата бария, карбонат бария) и поликарбоновые кислоты (моногидрат лимонной кислоты ($\text{H}_4\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента (все реактивы марки х.ч.).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1), в которой наблюдается три химических соединения $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавящихся конгруэнтно при 2188, 2088 и 1893 °С, соответственно, и четыре эвтектических точки при 2148, 1893, 1753, 1698 °С. Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 1:1 [5].

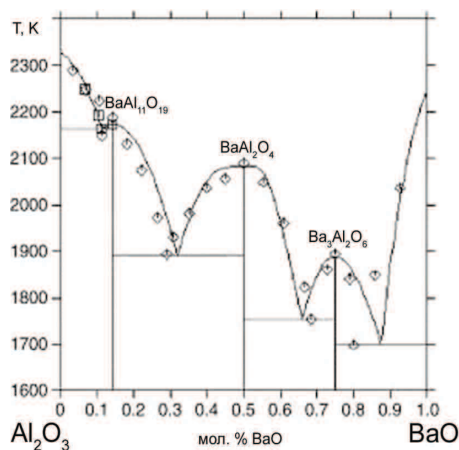
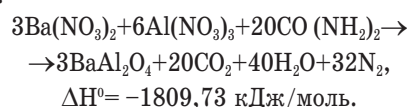


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}$

Термическую обработку проводили в сушильном шкафу SNOL 58/350 при 130 °С и в муфельной печи SNOL 6/1300 при 900 °С. Деструкцию прекурсора исследовали методом термического анализа с использованием прибора NETZCH STA 449C с приставкой для масс-спектрометрии, интервал температур 25...1000 °С, атмосфера воздух. Фазовый состав конечного продукта определяли методом рентгенофазового анализа с применением дифрактометра Rigaku MiniFlex: CuK_α -излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин. Идентификацию продуктов синтеза проводили с использованием международного банка стандартов JSPDS.

Одним из способов синтеза алюмината бария, получивших распространение в последние годы, является горение реакционных смесей, полученных растворением химических компонентов в жидких средах (метод горения растворов) [6–9]. Его преимуществом являются: возможность смешивания реагентов на молекулярном уровне; отсутствие спекания кристаллитов твердой фазы, благодаря наличию большого количества газообразных продуктов; кратковременная продолжительность и низкая температура синтеза, за счет наличия компонентов, обеспечивающих необходимое количество энергии, достаточной для самоподдерживающего распространения химической реакции. В качестве горючего компонента могут быть использованы такие органические соединения, как карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), аминокислотная кислота ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), карбогидразид ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) и другие.

В данной работе в качестве источников катионов и окислителя применяли нитраты бария и алюминия, роль горючего выполняла мочевины. Синтез проводили при стехиометрическом соотношении веществ, рассчитанном по уравнению горения нитрата бария и алюминия с органическим горючим:



Ряд последовательных превращений мочевины, протекающих в реакционном объеме, при повышении температуры приводит к образованию циануровой кислоты, дальнейшие превращения которой сопровождаются большим тепловым эффектом. Это позволяет снизить температуру формирования алюмината бария до 500 °С. Рассчитанное фактическое значение температуры реакционной смеси по термодинамическим данным и зависимости теплоемкости от температуры [10] составляет 1820 °С.

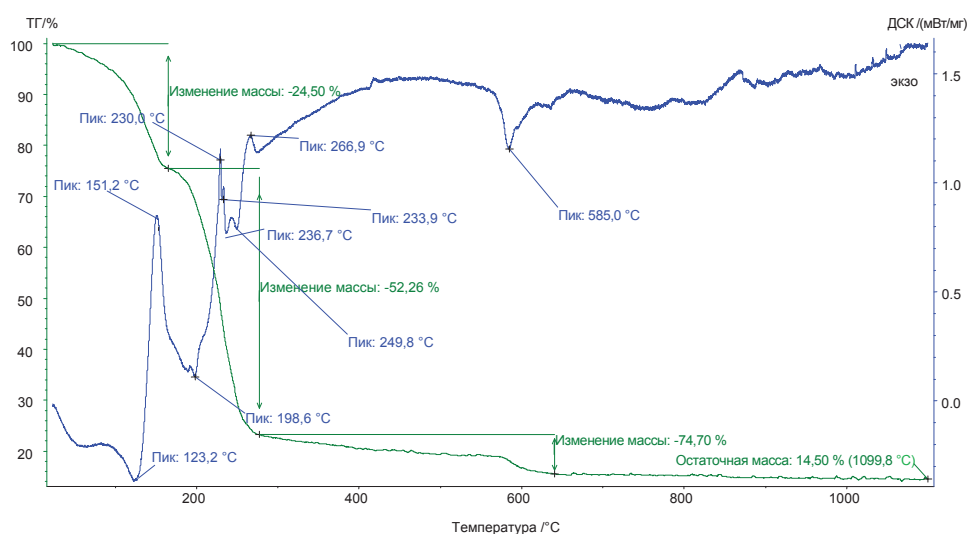


Рис. 2. Термограмма прекурсора, полученного из нитрата алюминия, нитрата бария и мочевины, высушенного при 80 °С

Таблица 1. Данные термического и масс-спектрометрического анализов

Метод получения	Температурный интервал, °С	Процесс	Молекулярные массы осколков	Соединения [11]
Горение нитратных прекурсоров	1 стадия (125...190)	Образование цианата аммония и его дальнейшее разложение с образованием биурета	32 28, 29, 14 18, 17, 16	O ₂ N ₂ H ₂ O
	2 стадия (220...275)	Образование циануровой кислоты и её дальнейшее окисление	32 28, 29, 14 18, 17, 16	O ₂ N ₂ H ₂ O
	3 стадия (выше 560)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	
Комплексонатная гомогенизация	1 стадия (200...269)	Удаление воды, разложение нитратов	48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14 18, 17, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O
	2 стадия (360...420)	Разложение органических комплексов	48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14 18, 17, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O
	3 стадия (420...520)	Дальнейшее разложение органических комплексов	44, 28, 16, 12 48, 44, 22, 15 32 28, 29, 14 18, 17, 16 44, 28, 16, 12	CO ₂ CH ₃ COOH, CH ₃ CON O ₂ N ₂ H ₂ O CO ₂
	4 стадия (выше 900)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	
Золь-гель синтез	1 стадия (130...180)	Удаление воды и летучих компонентов	44, 43, 42, 15 18, 17 32, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON H ₂ O O ₂
	2 стадия (400...520)	Разложение цитратного комплекса	42, 15 18, 17, 16 44, 28, 16, 12 32, 16	CH ₃ COOH, CH ₃ CON H ₂ O CO ₂ O ₂
	3 стадия (выше 850)	Формирование алюмината бария	Масс-спектры отсутствуют	

Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при 80 °С и подвергли термической обработке в интервале температур 25...1000 °С. Анализ ТГ и ДСК кривых (рис. 2) позволил выделить основные стадии формирования алюмината бария, налагающиеся друг на друга. По результатам термического анализа и данных масс-спектрометрии (табл. 1), очевидно, что все процессы, связанные с разложением прекурсора, протекают до 300 °С, на начальных стадиях синтеза происходит образование цианата аммония и его дальнейшее разложение с образованием биурета, переходящие в циануровую кислоту, окисление которой сопровождается достаточно большим тепловыделением. При 585 °С наблюдает-

ся эндоэффект, соответствующий формированию алюмината бария.

По данным РФА (табл. 2) конечный продукт, полученный при 500 °С, не содержит аморфной фазы, что подтверждает более высокую фактическую температуру синтеза и представляет собой смесь алюминатов бария. Увеличение температуры отжига до 900 °С приводит к увеличению доли моноалюмината бария, но не позволяет получать однофазную систему. Кроме этого, происходит увеличение размера частиц за счет спекания.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа

Метод получения	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
Горение нитратных прекурсоров, 500 °С	BaAl ₂ O ₄	36	a=10,52; c=8,87	25,0
	Ba _{0,75} Al ₁₁ O ₁₇	62	a=5,60; c=22,82	35,0
	другие алюминаты	2		
Горение нитратных прекурсоров, 900 °С	BaAl ₂ O ₄	56	a=10,41; c=8,74	67,0
	Ba _{0,75} Al ₁₁ O ₁₇	42	a=5,57; c=22,73	35,0
	другие алюминаты	2		
Комплексонатная гомогенизация	BaAl ₂ O ₄	96	a=10,47; c=8,82	0,5
	другие алюминаты	4		
Золь-гель метод	BaAl ₂ O ₄	100	a=10,43; c=8,79	41,4

Динамично развивающимся методом формирования оксидных керамических материалов различного назначения, позволяющим эффективно управлять параметрами процесса, и вследствие этого, заданными характеристиками получаемых веществ, является золь-гель технология. К одной из её разновидностей относится метод комплексонатной гомогенизации. В качестве источников катионов использовали нитраты металлов и ЭДТА в роли хелатообразующего и полимеризующего агента. Путем растворения нитратов в растворе ЭДТА и тщательного перемешивания получали устойчивый золь, за счет высокой устойчивости комплекса ЭДТА с ионом бария, который затем перешел в гель. Для удаления оставшегося растворителя его упарили на водяной бане и подвергли термической обработке в муфельной печи при 900 °С для получения кристаллического алюмината бария гексагональной модификации, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (табл. 2). Постадийное разрушение полимера сопровождается параллельным окислением органических продуктов (рис. 3, табл. 1). Эндоэффект при 130 °С связан с разложением нитратов металлов и выделением кристаллизационной воды. Из-за большей устойчивости комплексоната его разложение начинается выше 400 °С. По данным работы [12], сначала происходит отщепление ацетат-иона, затем при более высокой температуре протекает декарбоксилирование промежуточных продуктов

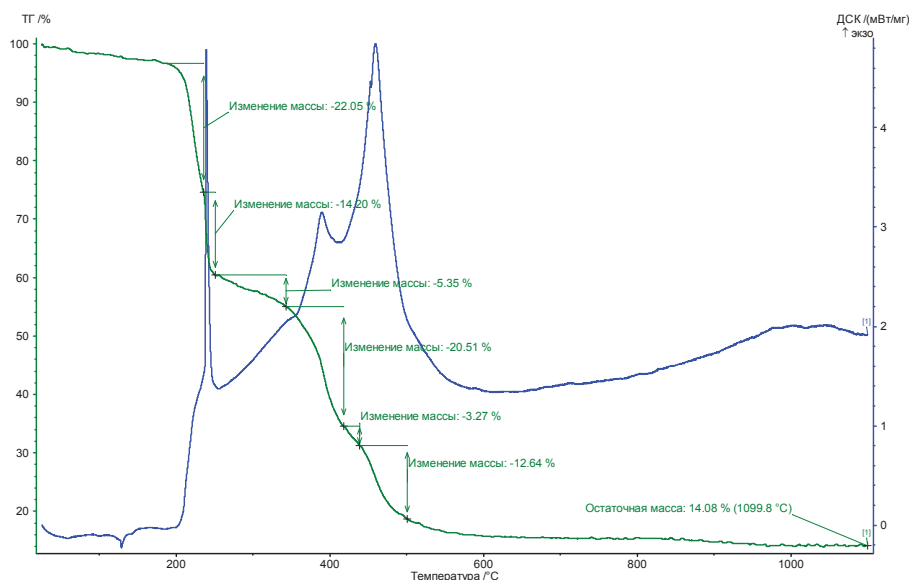


Рис. 3. Термограмма прекурсора, полученного из нитрата алюминия, нитрата бария и ЭДТА, высушенного при 80 °C

(N-(2-гидроксиэтил) аминодиукетата и аминодиукетата). В присутствии кислорода воздуха смесь органических компонентов окисляется затем до углекислого газа и воды, что подтверждается результатами проведенных экспериментов. Недостатками данного метода является получение неоднородного продукта с размером области когерентного рассеивания (ОКР) основной фазы 0,5 нм, а также относительная труднодоступность ЭДТА.

При использовании классической нитратной золь-гель технологии чаще всего в роли хелатообразующего и полимеризующего агента применяют оксикарбоновые кислоты, наиболее распространенной из них является лимонная кислота [13–15]. Экспериментальные данные показали, что применение в качестве комплексообразователя лимонной

кислоты приводит к выпадению нитрата бария в осадок при перемешивании в течение 1,5 часов, что подтверждают данные РФА. Вероятно, это связано с достаточно низкой устойчивостью цитратного комплекса бария в сильноокислых средах и низкой растворимостью нитрата бария в воде.

Для того чтобы стабилизировать комплекс бария с органическими реагентами и тем самым способствовать протеканию золь-гель процесса, необходимо снижать концентрацию нитрат-ионов. Для этого использовали в качестве исходных веществ карбонат бария и свежесоздаваемый гидроксид алюминия, не растворяющиеся в воде, но легко растворяющиеся в лимонной кислоте, что исключает внесение дополнительных ионов сильных кислот в реакционную смесь.

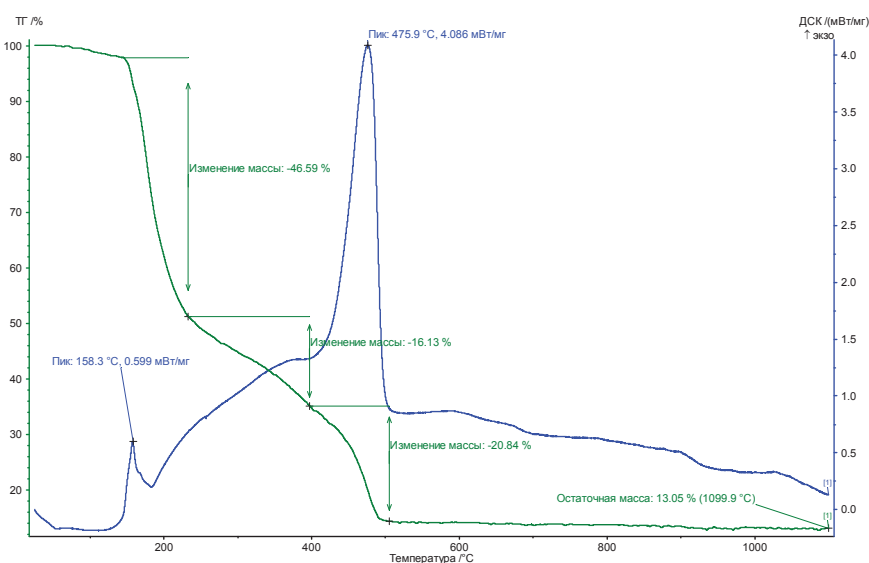


Рис. 4. Термограмма прекурсора, полученного из гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты, высушенного при 80 °C

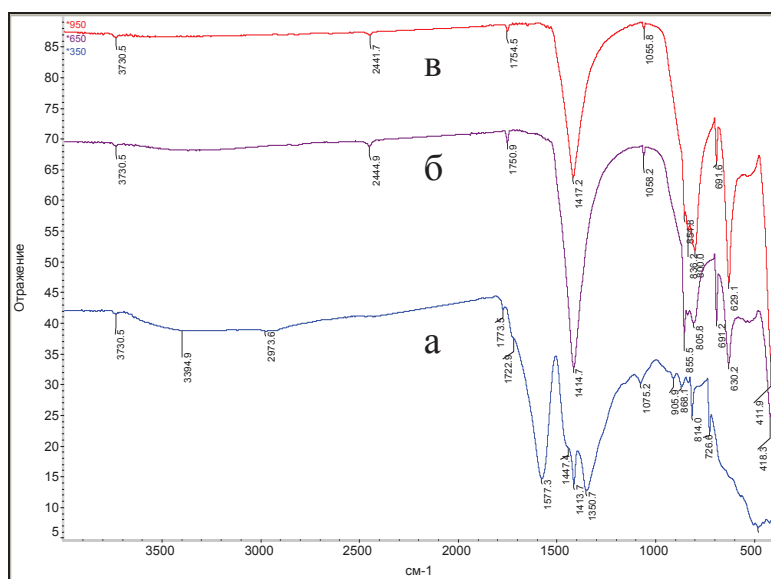


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных из гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты, отожженных при: а) 350; б) 650; в) 950 °С

По данным термического, масс-спектрометрического анализов и ИК-спектроскопии, формирование алюмината бария протекает в несколько стадий, которые хорошо разделены между собой (рис. 4, табл. 1).

В процессе образования продукта наблюдается уменьшение массы в интервалах температур 130...80 °С, 400...250 °С, и эндотермический эффект в интервале 800... 850 °С без изменения массы. Первая стадия процесса формирования связана с удалением избыточного растворителя и других летучих компонентов, в дальнейшем начинается разрушение образовавшегося полимерного комплекса алюминия и бария с лимонной кислотой. Для подтверждения наличия связи органических реагентов с алюминием и барием применили ИК-спектроскопию для образцов, полученных при температуре, определенной по результатам термического анализа (рис. 5).

Для интерпретации ИК-спектров использованы литературные данные [16–20]. Большое число узких слабых полос в области 2770–1750 см⁻¹ вероятнее всего связаны с валентными колебаниями групп –CH₂ и –CH₃. Довольно интенсивные полосы с максимумами при 1417 (950 °С), 1414 (650 °С), 1413 (350 °С) см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям гидроксильной группы, принадлежащим кристаллизационной воде в гидратированных солях, а также гидроксиду алюминия. В образце, полученном при температуре 350 °С, обнаруживаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям групп –C=O, –C–O–C–, –C–C–, органических соединений (соли карбоновых кислот, сложные эфиры цитратных комплексов). Особый интерес вызывают полосы, соответствующие частотам 480, 423 см⁻¹, так как именно в этих областях наблюдается колебание связи М–О. Наличие этих колеба-

ний показывает, что связь между металлом и кислородом образуется на стадии формирования геля. В образце, отожженном при 650 °С, остаются колебания групп C=O и проявляются колебания соответствующие связям Al–O–Al в алюминате бария в областях 620–730 см⁻¹. При дальнейшем повышении температуры завершается разрушение органических веществ и в ИК-спектрах остаются только

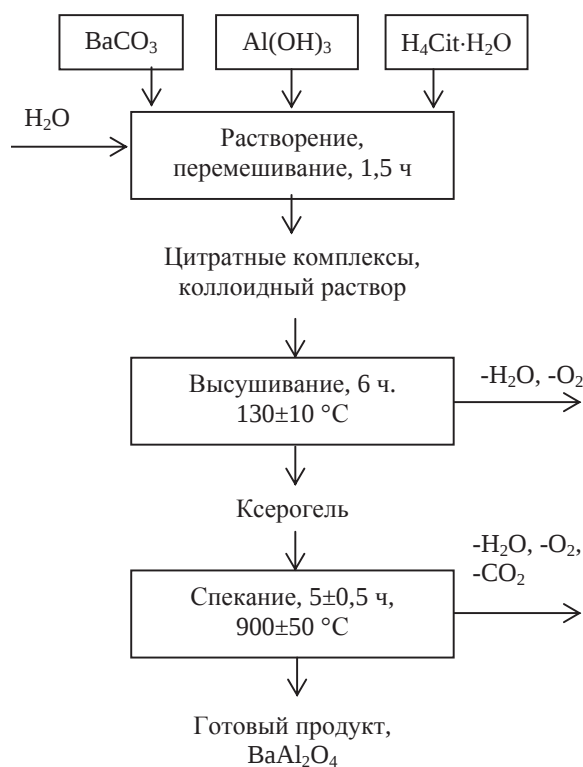


Рис. 6. Схема получения алюмината бария с использованием золь-гель технологии

полосы поглощения, характерные для алюмината бария. Алюминат бария образуется при температуре около 850 °С, о чем свидетельствует небольшой эндотермический эффект, не сопровождающийся изменением массы. Таким образом, выделяющаяся энергия способствует снижению температуры формирования алюмината бария.

По данным РФА (табл. 2) продукт синтеза является однофазным гексагональным алюминатом бария с размером ОКР 41,4 нм.

Таким образом, на основании приведенных исследований предложена схема формирования алюмината бария с использованием золь-гель технологии (рис. 6).

Выводы

Алюминат бария получен при использовании методов горения нитратных прекурсоров, комплексоной гомогенизации и по классической золь-гель технологии с использованием в качестве исходных веществ гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты.

Метод горения растворов способствует снижению температуры формирования кристаллического

продукта до 500 °С, но не приводит к формированию однофазной системы. Увеличение температуры до 900 °С способствует увеличению доли моноалюмината бария, а также увеличению размера частиц за счет спекания.

Золь-гель технология при использовании в качестве источников катионов нитратов бария и алюминия, а также полимеризующего и хелатообразующего агента ЭДТА позволяет получить алюминат бария при 900 °С. Продукт синтеза содержит 96 об. % гексагонального моноалюмината бария и имеет размер ОКР порядка 0,5 нм.

Наиболее оптимальным методом, позволяющим получать однофазный целевой продукт с размером ОКР 41,4 нм при 900 °С, является золь-гель синтез с применением карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты в качестве исходных компонентов. Формирование алюмината бария представляет собой многостадийный процесс, включающий растворение исходных реагентов, образование золя, разложение прекурсора, формирование алюмината бария.

Работа выполнена по госзаданию № 1432 от 29 января 2014 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van den Eeckhout K., Smet P.F., Poelman D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review // *Materials*. – 2010. – V. 3. – Iss. 4. – P. 2536–2566.
2. Choi S.W., Hong S.H. Size and morphology control by planetary ball milling in CaAl₂O₄: Eu²⁺ phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2010. – V. 171. – Iss. 1–3. – P. 69–72.
3. Eu²⁺ doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes / T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, M. Parkkinen, R. Valtonen // *Opt. Mater.* – 2004. – V. 26. – Iss. 2. – P. 113–116.
4. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates / M. Mohapatra, D.M. Pattanaik, S. Anand, R.P. Das // *Ceramics International*. – 2007. – V. 33. – P. 531–535.
5. Thermodynamic investigation on the Al₂O₃–BaO binary system / X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, Z. Qiao // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2006. – V. 30. – P. 349–353.
6. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAI₂O₄: Eu²⁺, R³⁺ (M=Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research / Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lu, A. Zhang, Q. Ma // *Acta Mater.* – 2007. – № 55. – V. 8. – P. 2615–2620.
7. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. Synthesis and characterization of CaAl₂O₄: Eu²⁺ phosphors prepared using solution-combustion method // *Journal of rare earths*. – 2010. – V. 28. – Spec. Issue. – P. 272–276.
8. Rodriguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl₂O₄ // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 395–399.
9. Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля / С.И. Росляков, Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев, Х. Манукян, А.С. Мукасян // *Доклады Академии Наук*. – 2013. – Т. 449. – № 3. – С. 313–316.
10. Мержанов А.Г. Процессы горения в химической технологии и металлургии / под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: Изд-во РИО ОИХФ АН СССР, 1978. – 289 с.
11. Larsson A.-K. et al. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl₂O₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 1816–1823.
12. Chen J., Gao J., Wang X. Thermal Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid in the Presence of 1,2-Phenylenediamine and Hydrochloric Acid // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17. – № 5. – P. 880–885.
13. 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 // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 63–67.
14. The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl₂O₄ ultrafine powder by citrate sol-gel process / Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan, L. Zhenzhen // *Materials Research Bulletin*. – 2004. – V. 39. – P. 839–850.
15. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на формирование алюмината кальция золь-гель методом / Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина, Ю.Г. Слизов, В.В. Козик // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – № 4. – С. 517–522.
16. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.
17. Effect of flux on the properties of CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ long afterglow phosphor / X. Teng, W. Zhuang, Y. Hu, C. Zhao, H. He, X. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 458. – Iss. 1–2. – P. 446–449.
18. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form // *Ceramics International*. – 2005. – V. 31. – P. 831–838.
19. Mukhopadhyay S., Das G., Biswas I. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 1717–1724.
20. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M.F. Zawrah, A.B. Shehata, E.A. Kishar, N.R. Yamani // *C.R. Chimie*. – 2011. – V. 14. – P. 611–618.

Поступила 18.02.2014 г.

BARIUM ALUMINATE PREPARED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

Liliya A. Selyunina,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Lyudmila N. Mishenina,

Cand. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Ekaterina E. Kuznetsova,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: Katerina94_nsk@mail.ru

Vladimir V. Kozik,

Dr. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: vkozik@mail.ru

Relevance of the work is caused by the need to develop new cost-effective methods for producing barium aluminate.

The main aim of the study was to obtain barium aluminate using liquid phase methods such as solution combustion synthesis, homogenization method of chelating agent, sol-gel method using citric acid as a polymerizing agent; to identify optimal conditions for a homogeneous product.

The methods used in the study: thermal analyses were run on a NETZCH STA 449C instrument. The sample was heated at a temperature range from 25 to 1000 in an atmosphere of air. Powder X-ray diffraction was carried out using a Rigaku MiniFlex diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Measurement range was from 3 to 80 2θ , the rate of capture $2^\circ/\text{min}$. Infrared spectra were measured on a Nicolet 6700 spectrophotometer.

The results: The authors have investigated the synthesis of barium aluminate prepared by the sol-gel technology using the homogenization method of chelating agent, citrate method and solution combustion synthesis and have proposed a scheme of the synthesis of single-phase hexagonal barium aluminate. It involves the preparation of citrate complexes of aluminum and barium, polycondensation, drying to form a xerogel, heat treatment to obtain the final product.

Key words:

Barium aluminate, sol-gel, citric method, homogenization method, combustion of solutions.

REFERENCES

1. Van den Eeckhout K., Smet P.F., Poelman D. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review. *Materials*, 2010, vol. 3, Iss. 4, pp. 2536–2566.
2. Choi S.W., Hong S.H. Size and morphology control by planetary ball milling in CaAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties. *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, vol. 171, Iss. 1–3, pp. 69–72.
3. Aitasalo T., Hölsä J., Jungner H., Lastusaari M., Niittykoski J., Parkkinen M., Valtonen R. Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes. *Opt. Mater.*, 2004, vol. 26, Iss. 2, pp. 113–116.
4. Mohapatra M., Pattanaik D.M., Anand S., Das R.P. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates. *Ceramics International*, 2007, vol. 33, pp. 531–535.
5. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 – BaO binary system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2006, vol. 30, pp. 349–353.
6. Qiu Z., Zhou Y., Lu M., Zhang A., Ma Q. Combustion synthesis of long-persistent luminescent MAl_2O_4 : Eu^{2+} , R^{3+} ($\text{M}=\text{Sr}$, Ba , Ca , $\text{R}=\text{Dy}$, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research. *Acta Mater.*, 2007, vol. 8, no. 55, pp. 2615–2620.
7. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. Synthesis and characterization of CaAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphors prepared using solution-combustion method. *Journal of rare earths*, 2010, vol. 28, Spec. Iss., pp. 272–276.
8. Rodriguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl_2O_4 . *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 395–399.
9. Roslyakov S.I., Kovalev D.Y., Rogachev A.S., Manukyan K., Mukasyan A.S. Gorenje rastvorov: dinamika fazoobrazovaniya pri sinteze vysokopristogo nikelya [Solution combustion synthesis: Dynamics of phase formation for highly porous nickel]. *Doklady Akademii Nauk*, 2013, vol. 449, no. 1, pp. 48–51.
10. Merzhanov A.G. *Protsessy gorenija v khimicheskoy tekhnologii i metallurgii* [Combustion processes in chemical technology and metallurgy]. Ed. by A.G. Merzhanova. Chernogolovka, RIO OIKHF AN SSSR Publ., 1978. 289 p.
11. Larsson A.-K. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, pp. 1816–1823.
12. Chen J., Gao J., Wang X. Thermal Decomposition of Ethylenediaminetetraacetic Acid in the Presence of 1,2-Phenylenediamine and Hydrochloric Acid. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, vol. 17, no. 5, pp. 880–885.
13. Selyunina L.A., Nalivayko T.M., Mashkova K.P., Arustamyan A.S., Mishenina L.N. Vliyanie parametrov zol-gel protsessa na formirovanie poverkhnosti alyuminata kaltsiya [Influence of parameters of sol-gel process on formation of calcium aluminate surface]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 63–67.
14. Haijun Z., Xiaolin J., Yongjie Y., Zhanjie L., Daoyuan Y., Zhenzhen L. The effect of the concentration of citric acid and pH

- values on the preparation of MgAl_2O_3 ultrafine powder by citrate sol-gel process. *Materials Research Bulletin*, 2004, vol. 39, pp. 839–850.
15. Selyunina L.A., Mishenina L.N., Slizhov Yu.G., Kozik V.V. Vliyaniye limonnoy kisloty i etilenglikolya na formirovaniye alyuminatokal'tsiya zol-gel metodom [Effect of citric acid and ethylene glycol on of calcium aluminate formation via the sol-gel method]. *Russian Journal of inorganic chemistry*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 450–455.
 16. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF, IR- i YAMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of the UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 264 p.
 17. Teng X., Zhuang W., Hu Y., Zhao C., He H., Huang X. Effect of flux on the properties of CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Nd^{3+} long afterglow phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 458, Iss. 1–2, pp. 446–449.
 18. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form. *Ceramics International*, 2005, vol. 31, pp. 831–838.
 19. Mukhopadhyay S., Das G., Biswas I. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 1717–1724.
 20. Zawraha M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani N.R. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. *C.R. Chimie*, 2011, vol. 14, pp. 611–618.

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-10

Бобкова Людмила Александровна,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: labobkova@rambler.ru

Жаркова Валентина Викторовна,

аспирант кафедры неорганической химии Химического факультета
Томского государственного университета, Россия, 634050,
г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: petrovalentina2012@mail.ru

Козик Владимир Васильевич,

д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: vkozik@mail.ru

Изучены условия формирования стационарного фронта сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их поглощении в динамическом режиме Na-формой катионита КБ-2Э-10. По данным выходных кривых механизм сорбции является смешаннодиффузионным с высоким вкладом внутренней диффузии. Рассчитаны значения коэффициентов внутренней диффузии Co^{2+} и Cu^{2+} по уравнению Тунецкого, коэффициентов массопереноса в растворе и критерия Био (соотношения масштабов времени внутри- и внешедиффузионной стадий массопереноса) по модели динамики сорбции. Значение коэффициента внутренней диффузии ионов Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} , что согласуется с более медленной скоростью диффузии Cu^{2+} в сорбенте. Величина критерия Био для Cu^{2+} выше, чем для Co^{2+} . Сделан вывод о разной скорости диффузии ионов в сорбенте за счет различия в характере взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами.

Ключевые слова:

Макросетчатые карбоксильные катиониты, динамика, кинетика сорбции, выходная кривая, коэффициент диффузии.

Введение

Исследование процессов сорбции ионов металлов из водных растворов различными ионообменниками имеет большое научное и практическое значение. Повышение чувствительности и селективности анализа достигается сорбционным концентрированием и разделением ионов. Сочетание высокой чувствительности и скорости анализа обеспечивает динамический режим сорбции. При пропускании раствора через неподвижный слой сорбента происходит выделение, концентрирование и разделение ио-

нов. Динамика сорбции ионов меди (II) изучалась водородной формой карбоксильных катионитов КБ-2н-2, КБ-2Т-2, КБ-2Э-16, ионов РЗЭ – натриевой формой катионита КБ-2Э [1, 2].

В работе [3] показано эффективное выделение и концентрирование Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э в статических условиях. Катионит синтезирован Кемеровским ЗАО «Токем» на основе полиметакрилата и длинноцепного сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Для ионита