

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ МОНОАЛЮМИНАТА
КАЛЬЦИЯ**

Т.В. Беянинова

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

RESEARCH PHASE FORMATION IN SOL-GEL SYNTHESIS MONOALUMINATE CALCIUM

T.V. Belyaninova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

***Annotation.** Using the methods of X-ray diffraction and scanning electron microscopy and the formation processes of the phase structure are investigated occurring in the preparation of rhombic calcium monoaluminate sol-gel process using as polymerization agents different oxoacids. The synthesis proceeds through the formation of calcium oxide, and the desired product formation occurs when using lactic acid. By using tartaric acid, malic acid and citric Fazoobrazovanie passes through to obtain calcium carbonate, the desired product is formed at a temperature 1000□S. The shape and size of the particles formed using different oxoacids no significant effect.*

Введение. Разработка новых люминесцентных материалов обусловлена стремительным развитием оптоэлектронной промышленности. Использование в качестве люминесцентной матрицы алюмината кальция с редкоземельным ионом-активатором позволяет получать люминофоры с широким спектром эксплуатационных характеристик: высокой интенсивностью, длительной продолжительностью и свечения обширным цветовым диапазоном. Качество люминофора напрямую связано с его фазовыми и структурными характеристиками, которые определяются технологическими параметрами получения матрицы. Цель данной работы – исследование эволюции структуро- и фазообразования моноалюмината кальция, полученного золь-гель методом с использованием различных оксокислот.

Экспериментальная часть. Выбор в качестве полимеризующих агентов органических многофункциональных оксокислот основан на их способности к образованию полимерных каркасов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов хелатного строения. При температурах выше 350 °С происходит процесс разрушения полимерного скелета, сопровождающийся выделением летучих газообразных органических веществ, способствующих протеканию побочных процессов. Для синтеза моноалюмината кальция в качестве исходных веществ использовались моногидраты винной, лимонной, яблочной кислот и молочную кислоту, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия. Мольное соотношение реагентов Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Tart (H_4Cit ; H_2Lak ; H_3Mal) равно 1 : 2 : 3. Для получения конечного продукта исходные реагенты растворяли в минимальном количестве воды, полученный раствор подвергался механическому перемешиванию в течение 1,5 часа. Золи оставляли до перехода в гель и высушивали при температуре 130°C в сушильном шкафу в течение 6 часов. Схема синтеза

представлена в работе [1]. Для выявления стадий формирования продукта высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи в интервале температур 300–1200°C в течение 3 часов, скоростью нагрева 5 °/мин. Методом рентгенофазового анализа идентифицировали полученные продукты на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK α -излучение, диапазон углов 2θ 3–100°). 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).

Результаты и их обсуждение. По результатам рентгенофазового анализа промежуточных продуктов синтеза исследована эволюция фазообразования при синтезе алюмината кальция (рис.1). При температурах отжига ниже 800°C невозможно с точностью говорить о фазовом составе системы из-за рентгеноаморфности образцов. Наблюдаемый интенсивный пик на дифрактограммах всех исследуемых образцов при температуре 700°C, относящийся к ромбическому алюминату кальция, свидетельствует о зарождении целевого продукта при данной температуре. Все образцы содержат различные по строению и составу алюминаты кальция, которые исчезают при прокаливании в интервале температур 1100–1200°C. При использовании молочной кислоты фазообразование происходит через образование оксида кальция, что приводит к формированию основной фазы кубического алюмината кальция состава Ca₃Al₂O₆. Это связано с недостаточным количеством функциональных групп молочной кислоты и не способностью к образованию хелатного комплекса одновременно с кальцием и алюминием. При использовании винной, лимонной и яблочной кислот структурообразование протекает через карбонат кальция, в результате основной фазой является ромбическая модификация алюмината кальция CaAl₂O₄.

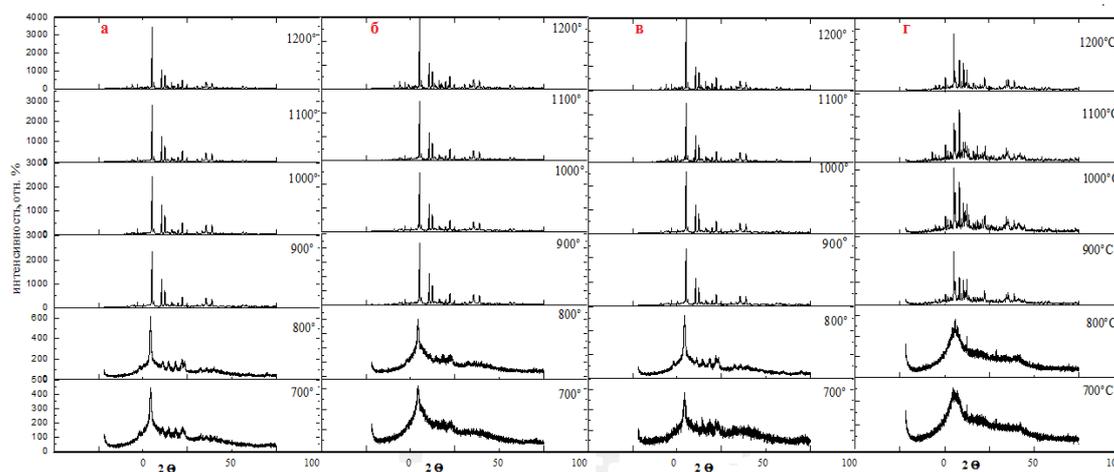


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных с использованием оксокислот: а) винной; б) лимонной; в) яблочной; г) молочной

На основании данных о структурообразовании можно предположить схему образования алюмината кальция, в синтезе которого использовалась молочная кислота:

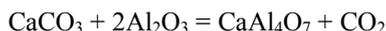
- при температуре более 700° в результате разложения органической составляющей формируется кристаллический оксид кальция и аморфный оксид алюминия.
- выше 900°C оксиды взаимодействуют: $5\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$
- при дальнейшем увеличении температуры происходит перераспределение фаз:



- при 1200°C формируется трикальций алюминат: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{CaO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

Образование ромбического алюмината кальция происходит при температуре 1100 °С, при этом образец содержит большое количество примесных фаз.

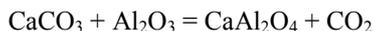
Схема образования ромбического алюмината кальция при использовании винной и лимонной кислотой связана с формированием кристаллического карбоната кальция и аморфного оксида алюминия при температуре более 800°C и их взаимодействия с образованием тетракальций алюмината:



затем и целевого продукта при температуре выше 900°C, примесь моноклинной модификации CaAl_4O_7 полностью исчезает при температуре 1200°C:



Схема формирования ромбического алюмината кальция с использованием в качестве полимеризующего агента яблочной кислоты также связана с формированием карбоната кальция и оксида алюминия и их взаимодействия с образованием моноалюмината кальция:



Ромбическая модификация моноалюмината начинает формироваться при температуре выше 800 °С, при повышении температуры до 1100 °С наблюдается изоморфный переход ромбической модификации в моноклинную с одновременным образованием тетракальций алюмината. При дальнейшем увеличении температуры до 1200°C основной фазой вновь становится ромбическая модификация, а содержание моноклинной достигает примесных количеств.

Исследования морфологии поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что продукты представляют собой белый однородный мелкокристаллический порошок, состоящий из крупных агломерированных частиц, при этом использование при синтезе различных оксокислот не оказывает значительного влияние на форму и размер частиц конечного продукта.

Выводы. На основании данных рентгенофазового анализа сделано заключение о многостадийности процесса фазообразования ромбического алюмината кальция. Выбор полимеризующего агента оказывает влияние на механизм и температуру формирования структуры образцов. Установлено, что наименьшее количество примесных полиморфных модификаций содержит образец, полученный с использованием винной кислоты. Использование молочной кислоты дает целевой продукт с большим количеством примесных фаз, содержание которых значительно сокращается лишь при 1200 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беянинова Т.В., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов // Вестник ТГУ. Химия. – 2016 – №4(6). – С. 65–72.