

УДК 546.62'41

Т.М. Наливайко, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Возникший в последнее время научный и практический интерес к материалам, обладающим люминесцентными свойствами, обусловлен широкими возможностями их применения в светотехнике и оптоэлектронике. Одними из таких материалов являются алюминаты щелочноземельных металлов, активированные редкоземельными ионами. К настоящему времени известно много способов получения алюмината кальция, включая твердофазное спекание оксидов, гидроксидов или карбонатов, полимерный процесс осаждения и горения в растворе, СВС-синтез. Данные процессы реализуются при высоких температурах и зачастую не позволяют получать материалы с контролируемым фазовым составом и размером частиц. В связи с этим поиск новых методов синтеза алюмината кальция является актуальной задачей, направленной на получение новой информации о свойствах этих соединений, которая расширит возможности их практического применения.

Золь-гель метод – один из способов, позволяющих изменять морфологию и свойства синтезируемых материалов, за счет варьирования таких параметров как природа и соотношение исходных компонентов, время и температура образования геля, условия обработки геля и прекурсора.

Данная работа направлена на получение алюмината кальция золь-гель методом, используя различное соотношение исходных компонентов и микроволновое излучение для обработки геля.

Для синтеза алюмината кальция использовали: в качестве источника катионов – нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}) и тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), в роли хелатобразующего и полимеризующего агента – моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоль (Eg) соответственно. Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg} = 1 : 2 : 3 : 0 ; 1 : 2 : 3 : 1,5 ; 1 : 2 : 6 : 0 ; 1 : 2 : 6 : 1,5$. Для высыпивания 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 °C в течение 1 часа со скоростью нагрева 5 град/мин. Идентификацию полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе НИТАСНІ ТМ-3000.

Анализ дифрактограмм показал, что в продуктах, полученных при различных условиях синтеза, содержится моноалюминат кальция моноклинной модификации. Рентгенограммы образцов, полученных при 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.

Благодаря хорошей проникающей способности, микроволновое излучение взаимодействует с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта и позволяет удалить влагу из твердых, в том числе высокопористых, образцов, тем самым изменения их свойства. Растровая электронная микроскопия показала, что образцы, полученные с использованием микроволнового излучения мощностью 90 и 600 Вт, содержат большой разброс частиц по размерам. Гранулы образца, синтезированные отжигом прекурсора, обработанного при 360 Вт, имеют хорошо сформированную округлую форму размером до 2 мкм (рис. 1).

Введение в систему полимеризующего агента – этиленгликоля и увеличение количества лимонной кислоты до трех моль, приводит к лучшей сформированности и равномерному распределению частиц по размерам. Одновременное введение избытка лимонной кислоты и многоатомного спирта способствует образованию многофазного

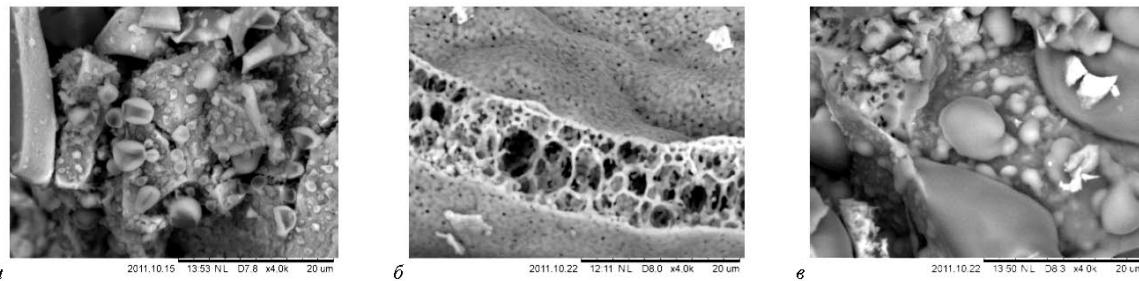


Рис. 1. Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных компонентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} = 1 : 2 : 3$ при 15-ти минутной термообработке геля микроволновым излучением мощностью: а) 90; б) 360; в) 600 Вт

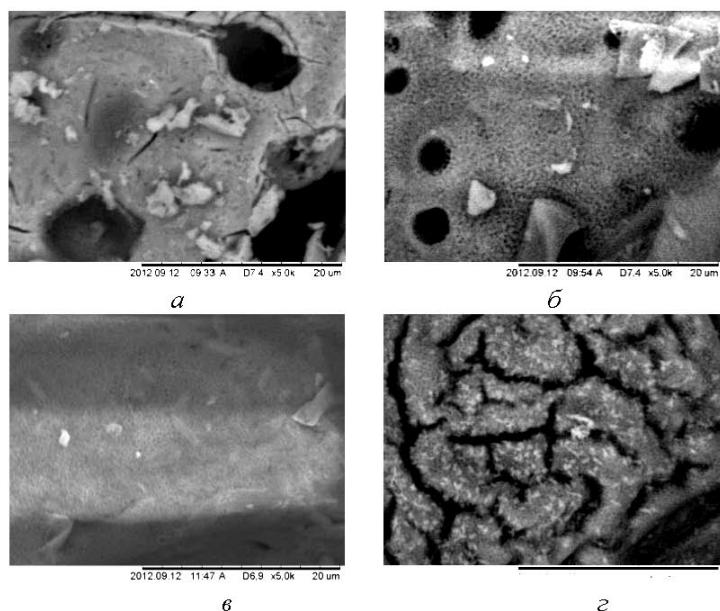


Рис. 2. Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученных отжигом прекурсоров, высущенных под воздействием микроволнового излучения, синтезированных при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+}$:
 $\text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$: а) 1 : 2 : 3 : 0;
б) 1 : 2 : 3 : 1,5; б) 1 : 2 : 6 : 0;
г) 1 : 2 : 6 : 1,5

продукта. Все продукты синтеза представляют собой совокупность плохо сформированных частиц различной формы, что свидетельствует о высокой скорости протекания процесса разложения прекурсора и достаточно большом газовыделении. При стехиометрическом содержании лимонной

кислоты поверхность более однородна, чем с её избытком, что связано со спокойным протеканием процесса разложения органического прекурсора. Наличие этиленгликоля приводит к образованию развитой поверхности, связанной с более сложным строением полимерного каркаса.

□ Авторы статьи:

Наливайко

Татьяна Михайловна,
студент Национального исследо-
вательского Томского государ-
ственного университета,
e-mail: shaldyata@mail.ru

Селюнина

Лилия Александровна,
аспирант Национального исследо-
вательского НИ Томского го-
сударственного университета
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

Мишенина

Людмила Николаевна
доцент Национального исследова-
тельского Томского государствен-
ного университета,
e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546.62'41

Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Теоретическое и экспериментальное обоснование поиска новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, имеет большое значение для решения задач современного материаловедения. В основе решения этой задачи лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем, включающее изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства». К системам, привлекшим пристальное внимание исследователей - материаловедов в последние годы, относятся алюминаты щелочноземельных металлов, которые находят широкое применение в качестве огнеупоров, структурной керамики, индустриальных катализаторов, обусловленное высокой термической устойчивостью, химической инертностью, механической прочностью. Алюминаты, активированные ионами редкоземельных элементов, представляют собой люминесцентные материалы, обладающие высокой интенсивностью излучения и длительным временем послесвещения.

Золь-гель метод – один из наиболее динамич-

но развивающихся методов формирования оксидных керамических материалов различного назначения. Отличительной его особенностью является эффективное управление параметрами процесса, и вследствие этого – заданными характеристиками получаемых веществ: размером частиц, структурой и морфологией, а также их свойствами.

Смеси компонентов для получения сложного оксида готовили из водных растворов нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоля (Eg).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы [1]. Исходные компоненты, содержащие катионы кальция и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение лимонной кислоты (H_4Cit) : суммарное количество катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) составляет 3 : 1, соотношение этиленгликоля (Eg) : суммарное количество катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) – 3 : 1,5. Зависимость параметров и