

Значения адсорбционных констант БЭТ, Генри, из изотерм в относительных координатах, а также теплоты адсорбции (порядка 60 кДж/моль) объясняют протекание адсорбции паров воды при малых степенях заполнения за счет образования донорно-акцепторных связей. Последующее снижение теплоты адсорбции при росте величины адсорбции до величин, близких к теплоте конденсации [2], свидетельствует о взаимодействии паров воды с предварительно адсорбированными молекулами воды и ОН-группами по типу водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что исследуемые образцы оксидов и фторидов металлов представляют собой полидисперсные мезопористые порошки. Оксиды ЩЗМ обладают более развитой поверхностью и являются более крупнодисперсными по сравнению с фторидами металлов, содержат гидроксиды и карбонаты металлов в качестве примесных фаз. Фториды металлов обладают высокой кристалличностью, не содержат примесных фаз (по результатам РФА).

2. Установлено, что при переходе от оксидов к фторидам преобладающий сильноосновный характер поверхности оксидов металлов меняется на слабокислотный (или

слабоосновный) для фторидов. При этом на фторидах металлов наблюдается более широкий спектр брэнстедовских центров.

3. Показано, что влияние природы катиона металла проявляется в увеличении основности поверхности оксидов в ряду от MgO к BaO и увеличении кислотности поверхности фторидов в ряду от MgF₂ к BaF₂. Особое положение катиона магния обуславливает некоторые особенности кислотно-основных свойств поверхности MgO и MgF₂. Указанная закономерность проявляется и при адсорбции паров воды.

4. Выявлено, что при переходе от фторидов к оксидам увеличивается прочность связи адсорбированных молекул воды с поверхностью образцов и уменьшается разнообразие форм адсорбированной воды, обусловленные, главным образом, наличием сильных основных центров на поверхности оксидов, с одной стороны, и частичным внедрением кислорода в кристаллическую решетку фторидов металлов, с другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов : дис. ... д-ра хим. наук. / А. П. Нечипоренко. – СПб., 1995. – 508 с.
2. Ostrovskii V. E. Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes / V. E. Ostrovskii // Journal of Natural Chemistry. 2004. – Vol. 13. – P. 123–147.

УДК 620.22:621:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

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

При помощи растровой электронной микроскопии и методом рентгенофазового анализа исследовано влияние температуры, скорости нагрева и времени прокаливания на фазовый состав, морфологию поверхности и степень совершенства алюмината кальция, полученного золь-гель методом.

Ключевые слова: алюминат кальция, золь-гель, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с необходимостью постоянного совершенствования функциональных свойств материалов, использующихся в науке и тех-

нике, важное значение приобретает поиск возможностей управления их физико-химическими свойствами. В настоящее время исследователи-материаловеды проявляют большой интерес к алюминатам щелочноземельных металлов. Известно, что материалы

на их основе обладают высокой термической устойчивостью, химической инертностью, механической прочностью, благодаря чему находят широкое применение в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов [1].

Алюминаты, активированные ионами редкоземельных элементов, представляют собой люминесцентные материалы, обладающие высокой интенсивностью излучения и длительным временем послесвечения [2]. На эксплуатационные характеристики таких материалов большое влияние оказывают степень сформированности и структурное совершенство зерна, а также свойства поверхности, которые зависят от соотношения исходных компонентов, способа и условий синтеза.

Данная работа посвящена исследованию влияния термической обработки прекурсора на фазовый состав, морфологию поверхности и степень сформированности алюмината кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сложного оксида CaAl_2O_4 использовали золь-гель технологию, позволяющую эффективно управлять параметрами процесса и вследствие этого формировать оксидные керамические материалы различного назначения.

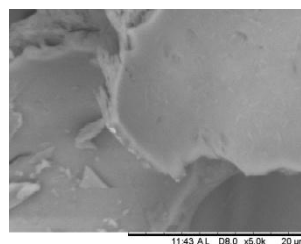
В качестве источника катионов использовали водные растворы нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}) и тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), в роли хелатообразующего и полимеризующего агента применяли моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit). Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} = 1 : 2 : 3$. Выбор соотношения исходных реагентов основывался на данных фазовой диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]. Для высушивания геля использовали термическую обработку при 130°C в сушильном шкафу SNOL 58/350. С целью формирования кристаллического алюмината кальция, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300. Для исследования влияния термической обработки на фазовый состав и свойства конечного продукта температуру синтеза варьировали в диапазоне $900 - 1250^\circ\text{C}$, с временем отжига 1 – 5 часов, скорость набора температуры изменяли от 1 до $10^\circ/\text{мин}$. Качественный и количественный состав полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре

Rigaku MiniFlex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения, 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).

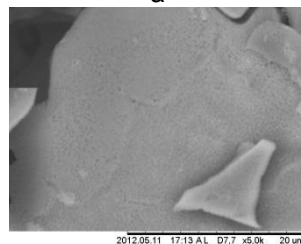
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

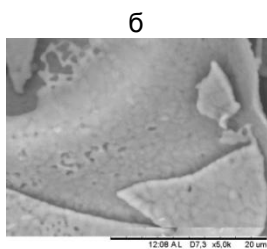
Согласно ранее проведенным исследованиям [2] формирование кристаллического алюмината кальция начинается выше 900°C , ниже этой температуры образец является аморфным и его рентгенографическое исследование является невозможным. Поэтому для исследования влияния температуры прокалывания прекурсора на фазовый состав и микроструктуру целевого продукта были выбраны температуры 900, 1000 и 1250°C .

Золь-гель технология позволяет снижать температуру синтеза до 900°C за счет выгорания органической составляющей, которое способствует повышению температуры в системе, что является достаточным для формирования зародышей CaAl_2O_4 , однако кратковременность воздействия не позволяет развиться процессу рекристаллизации и способствует сохранению гомогенности на наноразмере. Повышение температуры отжига ведет к резкому увеличению размера зерна за счет рекристаллизации. Рентгенографическое исследование показало, что образец полученный при 900°C представляет собой однофазный продукт – гексагональный алюминат кальция, дальнейшее увеличение температуры до 1000 и 1250°C способствует формированию моноклинной модификации.



a

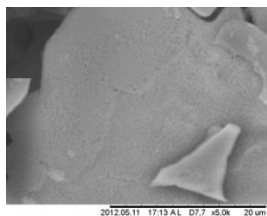




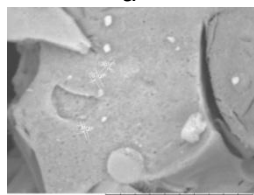
в

Рисунок 1 - Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при термической термообработке прекурсора в муфельной печи в течение 1 часа при различной температуре: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1250 °С.

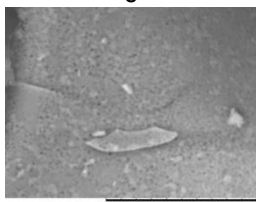
Влияние увеличения времени отжига на морфологию поверхности проявляется в улучшении сформированности частиц и более равномерном распределении гранул по размерам. Поверхность является более однородной после отжига в течение 5 часов, по сравнению с поверхностью образцов отожженных в течение 1 и 3 часов. Наряду с этим наблюдается рост размера зерна, что связано с процессами рекристаллизации. Рентгенографическое исследование свидетельствует о полиморфном переходе моноклинного алюмината кальция в орторомбический при увеличении времени отжига прекурсора до 5 часов.



а



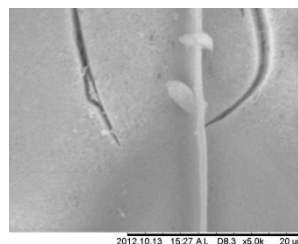
б



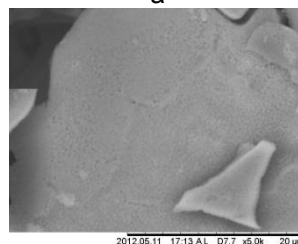
в

Рисунок 2 - Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при термической термообработке прекурсора в муфельной печи при 1000 °С в течение: а) 1 часа; б) 3 часов; в) 5 часов.

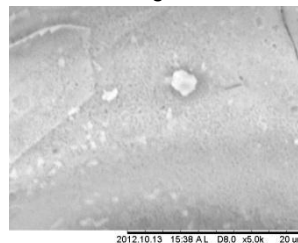
Использование низкой скорости набора температуры (1 °/мин) приводит к спеканию частиц и потере их реакционной способности. При этом наблюдается большой разброс частиц по размерам. Увеличение скорости нагрева до 10 °/мин создает градиент температур, достаточный для активации механической диффузии на начальном этапе спекания и обеспечивает формирование керамики с максимальным уровнем однородности её микроструктуры. В целом наблюдается рост гранул алюмината кальция.



а



б



в

Рисунок 3 - Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при термической термообработке прекурсора в муфельной печи при 1000 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева: а) 1 °/мин; б) 5 °/мин; в) 10 °/мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования выяснили, что алюминат кальция гексагональной модификации формируется при отжиге прекурсора в течение 1 часа при 900 °С, повышение температуры прокаливания до 1000 °С приводит к образованию моноклинной сингонии, которая с увеличением продолжительности термической обработки до 5 часов переходит в орторомбическую,

подъем температуры синтеза от 900 до 1250 °С, также как и увеличение времени отжига, приводит к укрупнению частиц за счет рекристаллизации. Низкая скорость набора температуры спекания приводит к большому разбросу частиц по размерам, увеличение скорости нагрева способствует активации механической диффузии и обеспечивает однородность микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Mahmoud F. Zawrah, Adel B. Shehata, Esam A. Kishar, Randa N. Yamani Synthesis, hydration

and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol. 14. № 6. P. 611 – 618.

2.Park Y.J., Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems / Y.J. Park, Y.J. Kim. // J. Ceram. Int. 2007. P.2843.

3.Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl₂O₄: Implications for astronomical environments // Geochimicaet Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 21. P. 4485 – 4503.

4.Селюнина Л. А., Мишенина Л. Н. Исследование процесса формирования алюмината кальция золь-гель методом // Труды VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2011. С. 97 – 103.

УДК 620.22:621:539.3

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Методами рН–метрии, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии исследована морфология и кислотно-основные свойства поверхности образцов оксида церия(IV) полученных термическим разложением нитрата церия(III) и нитрата гидроксосалицилата церия(III). Установлено, что состав предшественника оказывает влияние на состояние поверхности СеО₂, которое и определяет его адсорбционные свойства.

Ключевые слова: свойства оксида церия(IV), морфология поверхности, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема сильного загрязнения сточной воды. Одним из решений данного вопроса является улучшение качества очистки сточных вод (новые технологии, реагенты, сорбенты) промышленных предприятий от высокотоксичных веществ, в том числе от соединений шестивалентного хрома [1], которые попадают в стоки при производстве нержавеющей стали, текстильных красок, консервантов дерева, а также при процессах хромирования металлов. Предлагаемые в настоящее время сорбенты (активированный уголь, оксид железа(III)) обладают хорошей поглотительной способностью, но большим временем адсорбции [2]. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на создание новых сорбентов, которые характеризуются высокой степенью поглощения токсиканта при малом времени.

В предыдущей работе нами была показана возможность адсорбции K₂Cr₂O₇ на ок-

сиде церия(IV) [3]. Целью настоящей работы является исследование влияния состава предшественника синтеза СеО₂ на его адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид церия(IV) в дисперсном состоянии получали методом термического разложения солей церия(III). Для синтеза оксида (обр.1) использовали Се(NO₃)₃·6H₂O марки ч.д.а. (завод производитель «Редкие металлы» г. Новосибирск) и нитрат гидроксосалицилата церия(III) (обр.2), который получали из спиртового раствора на основе нитрата церия(III) и салициловой кислоты (C₆H₄ОНCOOH) по методике, предложенной нами ранее [4]. Образец 1 синтезировали при температуре 600°С, образец 2 – при температуре и 425°С. Ранее [5] нами было показано, что использование нитрата гидроксосалицилата церия(III), в качестве предшественника, позволяет снизить энергию активации процессов разложения и температуру синтеза СеО₂ с 600°С (температура разложения Се(NO₃)₃·6H₂O [6]) до 425°С.