

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ, ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев, А.В. Килин

В данной работе изучена возможность получения карбоната бария, карбоната кальция и гидроксида алюминия методом непрерывного осаждения. Осаждение проводили на экспериментальной установке, в реакторе поддерживали постоянную температуру 50°C и значение pH=7,5. Получено три серии образцов, осажденных из растворов азотнокислого бария, азотнокислого кальция и азотнокислого алюминия. Методом термического анализа изучена деградация прекурсоров, установлены следующие основные этапы разложения. Карбонат кальция разлагается до оксида кальция в одну стадию в интервале температур 800-850°C. При разложении карбоната бария наблюдалось три эндотермических эффекта при 800°C, 950°C и в интервале температур 1100-1200°C. Два эндотермических эффекта с максимумами при 800°C и 950°C соответствуют полиморфным превращениям карбоната бария. Третий эндотермический эффект связан с разложением карбоната бария до оксида бария. Термическое разложение гидроксида алюминия соответствует характеру разложения псевдобемита $AlO(OH)$, при 20-150°C происходит потеря физически связанной воды, при 450°C происходит дегидратация, а нагрев до 1100°C приводит к образованию $\alpha-Al_2O_3$. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав высушенных и прокаленных веществ. Установлено, что полученные методом непрерывного осаждения образцы представляют собой карбонат бария, карбонат кальция и гидроксид алюминия, которые не содержат посторонних примесей. Прокаливание образцов при температурах 1100°C, 850°C и 1400°C соответственно приводит к образованию оксидов.

Ключевые слова: металлопористый катод, активное вещество, электронная эмиссия, метод непрерывного осаждения, карбонат бария, карбонат кальция, гидроксид алюминия, термический анализ, рентгенофазовый анализ, примеси.

ВВЕДЕНИЕ

Металлопористые катоды нашли широкое применение в электровакуумной технике благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам. Эмиссионные свойства металлопористых катодов в первую очередь определяются активным веществом, которое используют в процессе изготовления катода. К активным веществам предъявляется ряд требований [1]: способность выделять достаточное для работы катода количество активатора поверхности – бария, низкий уровень дегазации при работе катода, устойчивость на воздухе. Во многом эти свойства зависят от исходного сырья, которое применяется для синтеза активного вещества. В качестве активного вещества наибольшее применение получили алюминаты бария-кальция. Эти вещества в основном изготавливаются путем смешивания карбоната бария, карбоната кальция и оксида алюминия с последующим прокаливанием при температуре 1300 – 1400°C.

Однако данная методика имеет суще-

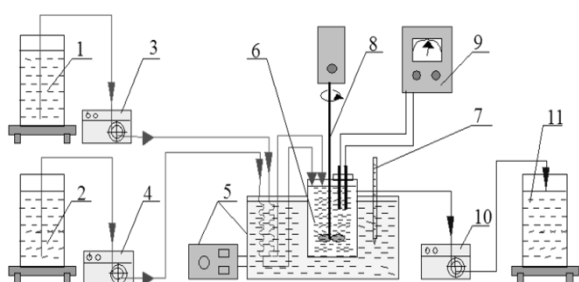
ственные недостатки. Продукты, синтезированные таким способом, являются недостаточно чистыми, обладают гранулометрической неоднородностью и имеют неоднородный фазовый состав.

В данной работе изучена возможность получения индивидуальных веществ методом непрерывного осаждения, которая имеет ряд преимуществ: воспроизводимость результатов, чистота конечного продукта. Вещества в дальнейшем могут быть использованы для синтеза активной фазы для металлопористых термоэлектронных катодов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы азотнокислого алюминия, азотнокислого бария и азотнокислого кальция осаждали на экспериментальной установке [2], представленной на рисунке 1. Осаждение проводили в непрерывном режиме при температуре 50°C, при постоянном значении pH=7,5, в качестве осадителя использовали раствор карбоната натрия.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ, ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ



1 – емкость с раствором азотнокислого бария и азотнокислого алюминия,
2 – емкость с раствором карбоната натрия, 3, 4 – перистальтические насосы,
5 – термостат, 6 – реактор,
7 – термометр, 8 – механическая мешалка,
9 – pH-метр, 10 – насос, 11 – накопитель.

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Азотнокислый барий, азотнокислый алюминий и азотнокислый кальций растворяли в 2,5 л. дистиллированной воды. Далее приготовленные растворы с заданной концентрацией из исходных емкостей (1,2) насосами (3,4) подавали через термостат (5) в реактор (6). Осаждение проводили при комнатной температуре. Перемешивание осуществляли при помощи механической мешалки (8). Значения pH определяли pH-метром (9), электроды устанавливали непосредственно в реакторе. Регулирование и поддержание заданного значения pH проводили изменением скорости подачи раствора карбоната натрия. Образовавшийся осадок при помощи насоса (10) подавали в накопитель (11).

Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции с раство-

ром дифиниламина на анион NO_3^- , осадок просушивали в сушильном шкафу марки SNOL 67/350 до постоянной массы при температуре 110°C , после чего просушенное вещество измельчали и просеивали до заданного размера частиц. Часть образцов прокаливали в муфельной печи при температурах 1100°C , 1400°C и 850°C для карбоната бария, гидроксида алюминия и карбоната кальция соответственно в течение 30 минут до образования оксидов для проведения рентгенофазового исследования.

Методом термического анализа (ТА) исследовали деструкцию прекурсора с использованием термоаналитической системы для проведения синхронных ДСК/ДТА/ТГ STA 449 F3 Jupiter в интервале температур $25\dots 1500^\circ\text{C}$ в воздушной среде. Конечный состав продукта определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu 7000S (Япония). Анализ проводился с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения, диапазон углов - $10\text{--}90$, шаг сканирования $0,0143$, накопление в точке $2,149$ секунды. Дифракционные картины регистрировались при помощи широкоугольного высокоскоростного 1280-канального детектора OneSight.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного литературного анализа было установлено, что термограммы осажденных веществ соответствуют характеру термического разложения карбоната бария, карбоната кальция и гидроксида алюминия. По данным анализа ТГ и ДСК определены основные стадии деструкции карбоната бария, кальция и гидроксида алюминия (таблица 1).

Таблица 1- Результаты термического анализа карбоната бария, кальция и гидроксида алюминия

Образец	Процессы	Температура максимума ДТА, $^\circ\text{C}$	Потеря массы, %	Общая потеря массы, %
Карбонат кальция	Дегидратация карбоната кальция	100	2	43
	Деструкция с выделением диоксида углерода	850	41	
Карбонат бария	Переход α -модификации с ромбической решёткой в β -модификацию с гексагональной решёткой	800		19
	Переход β -модификации в γ -модификацию с кубической решёткой	950		
	Деструкция с выделением диоксида углерода	1200	19	
Гидроксид алюминия	Потеря физически связанной воды	100	7	25
	Дегидратация, связанная с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	18	
	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	900		

Соответствующие термограммы представлены на рисунке 2.

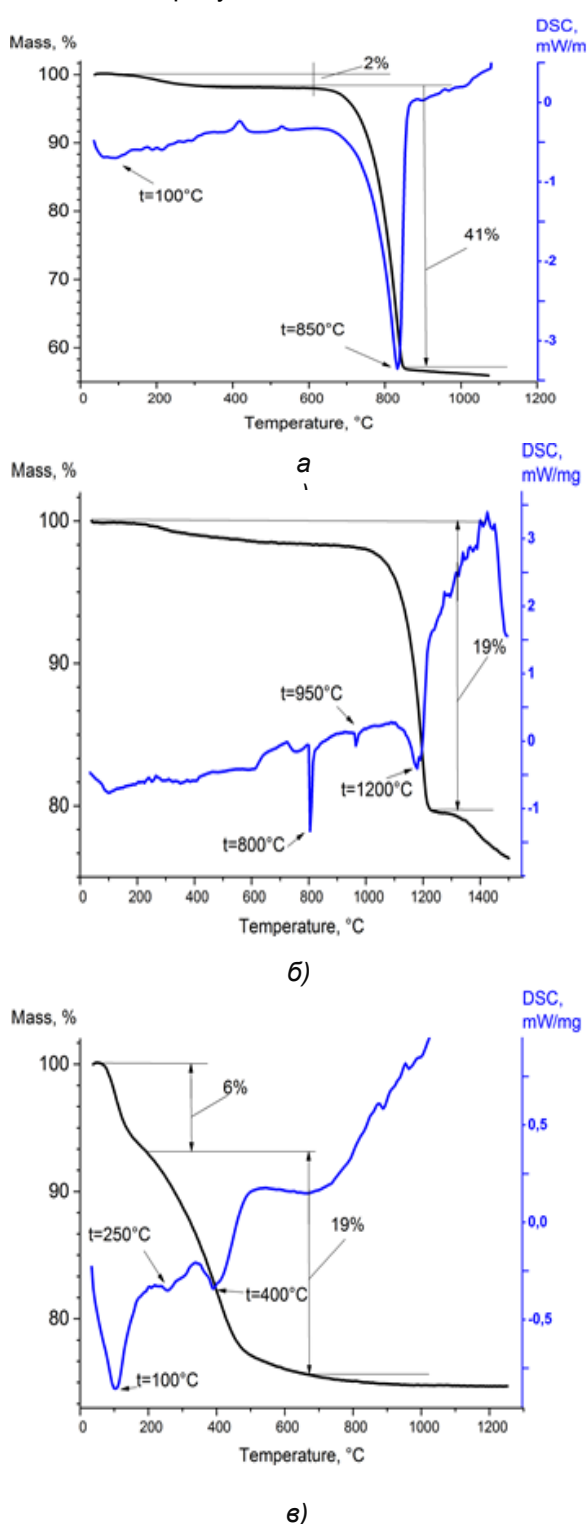


Рисунок 2-Термограммы прекурсоров, полученных из азотнокислого кальция (а), азотнокислого бария (б), азотнокислого алюминия (в).

Термограмма, представленная на рисунке 2-а, соответствует характеру разложения карбоната кальция, которое происходит в одну стадию. Эндотермический пик на кривой ДТА в интервале температур 800-850°C объясняется разложением исходного вещества до оксида кальция с выделением диоксида углерода по реакции (1) [3-4]



Общая потеря массы образца составляет 43%.

На термограмме, соответствующей картине разложения карбоната бария, наблюдается три характерных эндотермических эффекта. Два эндотермических эффекта с максимумами при 800°C и 950°C соответствуют полиморфным превращениям карбоната бария. В интервале температур 700-850°C согласно [5] происходит переход α-модификации с ромбической решёткой в β-модификацию с гексагональной решёткой, в интервале 850-1000°C происходит переход β-модификации с гексагональной решёткой в γ-модификацию с кубической решёткой. Данные превращения протекают без потери массы образца. Потеря массы в интервале температур 1100-1200°C составляет 19%, что связано с реакцией (2) разложения карбоната бария до оксида бария:



На рисунке 2- в приведена термограмма осадка, полученного при осаждении азотнокислого алюминия. Согласно литературным данным [6], данная термограмма соответствует характеру термического разложения псевдобемита AlOОН . Потеря физически связанной воды происходит в интервале температур 20-150°C, эти потери составляют около 7% от массы навески. При температуре 150-450°C происходит дегидратация, связанная с образованием γ- Al_2O_3 , общая потеря массы составляет 18%. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительной потере массы, происходит фазовый переход γ- Al_2O_3 в θ- Al_2O_3 . Начиная с температуры 450°C, скорость потери массы значительно уменьшается. Дальнейший нагрев до 1100°C приводит к образованию α- Al_2O_3 . В ходе нагрева образец теряет до 25% массы.

Все полученные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа. Например, на рисунке 3 представлены рентгенограммы высушенного и прокаленного при 850°C осадка, полученного при осаждении азотнокислого кальция, рисунок (а) и (б) соответственно.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ, ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ

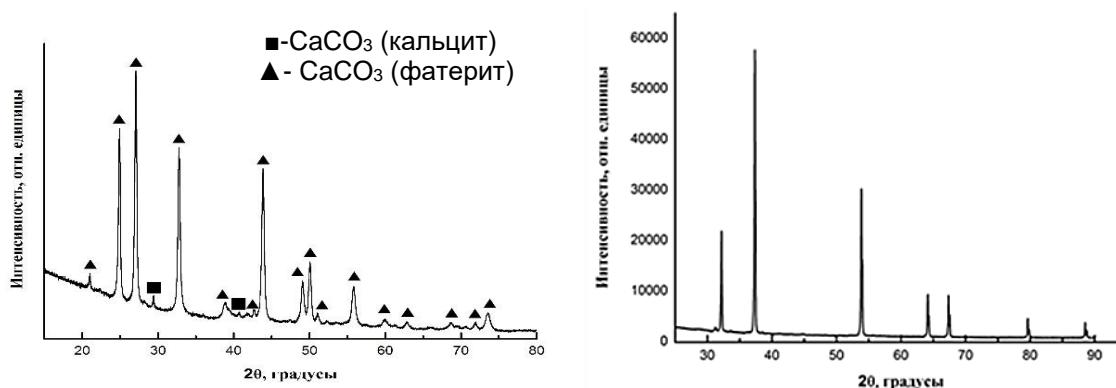


Рисунок 3 – Рентгенограммы карбоната кальция (а) и оксида кальция (б)

Установлено, что просушенный осадок соответствует карбонату кальция, а прокаленный – оксиду кальция, что согласуется с результатами термического анализа.

Обобщенные результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 2. Установлено, что полученные и высушенные осадки не содержат посторонних примесей и

представляют собой карбонат бария, карбонат кальция и гидроксид алюминия, что соответствует полученным термограммам.

После прокаливания при температурах 1100°C, 850°C и 1400°C карбонат бария, карбонат кальция и гидроксид алюминия полностью разлагаются до соответствующих оксидов.

Таблица 2 – Данные рентгенофазового анализа осажденных и термообработанных образцов

Исходный раствор	Идентифицированное вещество после термообработки		Соотношение фаз после термообработки, об. %		Параметры решетки	
	сушка	прокаливание	сушка	прокаливание	сушка	прокаливание
Ba(NO ₃) ₂	Ba(CO ₃)	BaO	100	100	a=5,29; b=8,92; c=6,43;	a=5,53;
Ca(NO ₃) ₂	Ca(CO ₃) фатерит	CaO	98,6	100	a=4,13; c=8,47;	a=4,81;
	Ca(CO ₃) кальцит		1,4		a=4,99; c=17,06;	
Al(NO ₃) ₃	AlO(OH)	Al ₂ O ₃	100	100	a=4,40; b=9,39; c=2,84;	a=5,53;

ВЫВОДЫ

Методом непрерывного осаждения получены карбонат бария, карбонат кальция, гидроксид алюминия. Изучены основные стадии деструкции прекурсоров. Установлено, что осажденные вещества не содержат посторонних примесей. Полученные результаты дают основание полагать, что при осаждении трехкомпонентной системы, состоящей из азотнокислого бария, азотнокислого кальция и азотнокислого алюминия, осадок будет представлять собой смесь из карбоната бария, кальция и гидроксида алюминия. При прокаливании полученного осадка будет формироваться алюминат бария-кальция, который служит активным веществом в металлопористых термоэлектронных катодах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термоэлектронные катоды/ Г.А. Кудинцева [и др.]; под ред. Н.Д. Девяткова. – М.: Энергия, 1966. - 366 с.
2. Bezmaternykh A.O. Technology development of continuous synthesis of active substance for dispenser cathode. Key Engineering Materials/ Bezmaternykh A.O., Shvaljov Y.B., Kudiarov V.N.. –2016. –V.712. –P. 211 – 214.
3. Шаяхметов А.У. Особенности термического разложения оксида, пероксида, гидроксида и карбоната кальция/ Шаяхметов А.У., Мустафин А.Г., Массалимов И.А. //Вестник Башкирского университета. –2011. –№1. –С.29–32

4. Исламова Г.Г. Кинетика твердофазного синтеза силикатов кальция и качественная диагностика продуктов синтеза/ Исламова Г.Г., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. //Вестник Казанского технологического университета. –2012. –№ 4. –С.257–262

5. Дмитриенко А.О. Термический и термогравиметрический методы анализа/ Дмитриенко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В. //Саратовский государственный университет имени Г. Чернышевского. – 2015. –С.29–35

6. Петрова Е.В. Физико-химические свойства наночастиц гидроксидов и оксидов алюминия, полученных электрохимическим способом/ Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. //Вестник Казанского технологического университета. –2009. –№2. –С. 115–119.

Безматерных Анна Олеговна аспирант кафедры технологии силикатов и наноматериалов ФГАОУ ВПО «Национально исследовательский Томский политехнический университет» e-mail: upenikova@yandex.ru; тел +79528077925

Швалев Юрий Борисович к.т.н., доцент кафедры общей химии и химической технологии ФГАОУ ВПО «Национально исследовательский Томский политехнический университет», e-mail: yb@list.ru; тел: +79138207033

Килин Александр Владимирович магистрант кафедры общей химии и химической технологии ФГАОУ ВПО «Национально исследовательский Томский политехнический университет», e-mail: alexawowa@mail.ru; тел: +79528826161