

Размерные и морфологические характеристики осадков тройных карбонатов бария-стронция-кальция, как исходных катодных материалов, в процессах их синтеза в водных растворах

И.П. Ли, М.Б. Карсакова, *И.В. Иванченко, *М.В. Провоторов
АО «Плутон», 105120 Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11
e-mail: i.li@pluton.msk.ru, mawkavamp@mail.ru

* ФГБОУВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
e-mail: ivanchenko.i.v@bk.ru, provotorov mv@mail.ru

На основе данных сканирующей электронной микроскопии исследована взаимосвязь микроморфологических особенностей кристаллических осадков тройных карбонатов бария-стронция-кальция с температурой их осаждения в растворах смеси нитратов бария, стронция и кальция раствором карбоната аммония. Наилучший вариант такого синтеза как составной части технологии оксидных катодов электровакуумных приборов может быть достигнут при уменьшении концентрации растворов, участвующих в осаждении, и увеличении их температуры.

Dimensional and morphological characteristics of sediments of triple carbonates of barium-strontium-calcium as initial cathode materials in the processes of their synthesis in aqueous solutions. I.P.Li, M.B.Karsakova, I.V.Ivanchenko, M.V.Provotorov. The interrelation of the micromorphological features of the crystalline sediments of tripartite barium-strontium-calcium carbonates with the temperature of their precipitation in solutions of a mixture of barium nitrates, strontium and calcium with a solution of ammonium carbonate was studied based on the data of scanning electron microscopy. The best variant of such synthesis as an integral part of the technology of oxide cathodes of electro-vacuum devices can be achieved by decreasing the concentration of solutions participating in precipitation and increasing their temperature.

Замысел настоящей работы заключался в том, чтобы дать возможность технологам, осваивающим и поддерживающим производство оксидных катодов, более осмысленно подойти к своей деятельности в результате прояснения ряда аспектов этой технологии, недостаточно полно освещенных в литературе. В первую очередь это касается микроморфологии синтезируемых карбонатных составов на основе карбоната бария. В настоящей публикации эти аспекты рассмотрены на примере синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция.

Карбонатные составы, как исходные материалы для производства оксидных катодов, в том числе тройные карбонаты бария-стронция-кальция, получают методом совместного осаждения соответствующих нитратов из водных растворов при температурах от 20 до 100 °С путем микродозирования в этот раствор раствора осадителя, содержащего карбонат-ионы, например, раствора карбоната аммония. [1] При этом с целью повышения производительности процесса обычно берут высококонцентрированные растворы близкие к концентрации насыщения C_{∞} . В результате в зависимости от исходного мольного соотношения нитратов можно получить карбонатный продукт различного валового состава. При этом в зависимости от этого соотношения, а также от уровня концентрации этих растворов получают либо монофазные (твердые растворы карбонатов), либо гетерофазные (смесь карбонатов) продукты. Все это существенно влияет на эмиссионные свойства катодов. Широко известна диаграмма, приведенная в монографии Б.П. Никонова [2] изображенная на рис. 1, приблизительно отображающая эту зависимость.

Однако, эмиссионные характеристики зависят не только от мольного соотношения, но также уровня концентрации нитратов в водном растворе и температуры осаждения. При этом существенную роль также играет уровень микронеоднородности по видам катионов (бария, стронция и кальция), который в первую очередь определяется гетерофазностью получаемых составов. В результате на практике стараются получить однофазные продукты, т.е. оперировать в области А. Она приведена на том же рис. 1. Изображенные на этом рисунке области

кристаллизации при 95°C построены по данным А.Ф. Большакова [1] с сотрудниками. Область наилучших эмиссионных характеристик как раз попадает в область А. По этой причине составы в области А наиболее часто используется в промышленных технологиях.

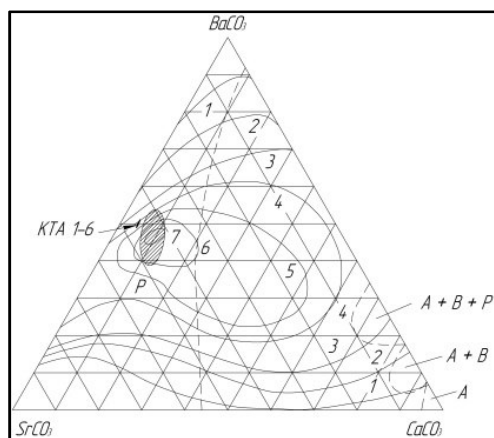


Рис.1. Диаграмма составов на основе карбонатов бария, стронция и кальция: тонкие контурные линии показывают ток в условиях импульсной эмиссии оксидных катодов в А/см² при 1000 К; штриховые линии – границы, отделяющие области карбонатных фаз со структурой арагонита Р, кальцита А и ватерита В при температуре их синтеза 95°C; заштрихованное поле – область объектов настоящего исследования.

Объектом настоящего исследования была область составов тройных карбонатов бария-стронция-кальция, выделенная на рис. 1 заштрихованным полем. Здесь основное внимание, как к предмету исследования, было уделено связи режимов осаждения с морфологическими характеристиками получаемых осадков тройных карбонатов. При этом в этих исследованиях опирались на широко известную зависимость размеров кристаллитов от температуры и уровня концентрации исходных компонентов [3,4]:

$$\ln \frac{C_i}{C_{i,\infty}} = \frac{2\sigma V_m}{RT\tau} \quad (1),$$

$$T_\infty - T = \frac{2\sigma T_\infty V_m}{H_{ф.п.}r} \quad (2),$$

где, в данном случае, C_i , ($i=1, 2, 3$ и 4) – концентрации используемых для осаждения растворов (C_1 для $Ba(NO_3)_2$, C_2 для $Sr(NO_3)_2$, C_3 для $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и C_4 для $(NH_4)_2CO_3$); $C_{i,\infty}$ – растворимость тройного карбоната при данной фиксированной температуре T раствора нитратов в процессе осаждения карбонатом аммония; T_∞ – равновесная температура при данных фиксированных концентрациях $C_{i,\infty}$, когда кристаллиты карбоната бария-стронция-кальция принимают бесконечно большие размеры (температура ликвидуса); σ – удельная свободная поверхностная энергия кристаллита в растворе по кристаллографическому направлению, по которому берется характерный размер кристаллита r ; V_m – мольный объем кристаллита; R – универсальная газовая постоянная; $H_{ф.п.}$ – энтальпия фазового перехода (кристаллизации). Выражения (1) и (2) показывают, что с увеличением температуры T осаждения и уменьшением концентрации исходных компонентов C_i (т.е. при разбавлении растворов), участвующих в этом осаждении, размер кристаллитов должен увеличиваться.

В качестве исходных компонентов были взяты нитраты бария, стронция и кальция, а также карбонат аммония в качестве осадителя. Для полноты осаждения этот осадитель брали с избытком в 3,5 раза по отношению к стехиометрическому варианту. Различные уровни концентрации задавали путем разбавления растворов с высокой базовой концентрацией компонентов (нитратов и карбоната), близкой к насыщению при данной температуре.

Использованные для синтеза исходные вещества имели микропримесный состав, соответствующий для нитратов квалификации х.ч., а для карбоната аммония и его стабилизатора (водного раствора NH_4OH) – квалификации ч.д.а. Для приготовления растворов перечисленных компонентов использовали бидистиллированную воду по микропримесному составу соответствующую ТУ 6-09-2502-77. Исходный насыщенный раствор нитратов готовили

при температурах T от 86 до 95 °С с двухчасовой выдержкой при интенсивном перемешивании после постепенного прибавления бидистиллированной воды до полного растворения смеси солей с заданным мольным соотношением. Приготовленный таким образом раствор при той же температуре фильтровали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «Синяя лента». Исходный насыщенный раствор карбоната аммония готовили по аналогичной методике, но при температуре 40 °С. Используемые кратности разбавления этих растворов для данного конкретного процесса осаждения были одинаковы как для раствора нитратов, так и для раствора карбоната аммония.

Синтез осаждением карбонатов осуществляли путем прибавления по каплям раствора карбоната аммония при температуре 40 °С к раствору нитратов бария, стронция и кальция при температуре T (от 86 до 95 °С). Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «Синяя лента». Промывали его горячей бидистиллированной водой при температуре 70 °С с нормой промывки 5 л воды на 100 г осадка. Промытый осадок сушили при температуре 250 °С в течении 24 часов.

Элементный анализ образцов определяли методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе iCAP 6300 Duo с минимальным пределом обнаружения в области десятых долей ppm. При этом вскрытие пробы карбонатов осуществляли, используя навеску 0,3-0,5 г, в которую добавляли 10 мл бидистиллированной воды, после этого по каплям добавляли концентрированную азотную кислоту до полного растворения навески, затем окончательно разбавляли пробу бидистиллированной водой до концентрации порядка 50 мг/л. Относительная ошибка определения концентрации основных компонентов, ионов бария, стронция и кальция, в пробе составляла 2%.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгенографии (РФА) на приборе D2 PHASER фирмы Bruker. Использовали излучение CuK_α , Ni-фильтр с графитовым монохроматором ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), диапазон изменения угла 2Θ – от 15 до 80° с шагом 0.02°. использовали щель 0,6 мм и выдержку в точке 3 с.

Микроморфологию тройных карбонатов бария-стронция-кальция изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Для этого использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA с пределом разрешения до 3 нм. Образцы готовили по общепринятой методике с платиновым напылением. Для морфологического анализа использовали обзорные снимки, включающие несколько сотен кристаллических сростков, а также снимки отдельных сростков при больших увеличениях.

Синтезированные в настоящей работе тройные карбонаты бария-стронция-кальция по своему элементному составу были наиболее близки к промышленному продукту КТА 1-6 ОСТ 110Д0028002-76 (Рисунок 1).

Продукт КТА 1-6 характеризуется составом по BaCO_3 – 50 %, по SrCO_3 – 45 % и по CaCO_3 – 5%. Кристаллический продукт, полностью состоящий из фазы со структурой арагонита (рис. 2) по большей части состоит из плотных шарообразных сростков кристаллитов (рис. 3) длиной $r = 1,34 \pm 0,2$ мкм.

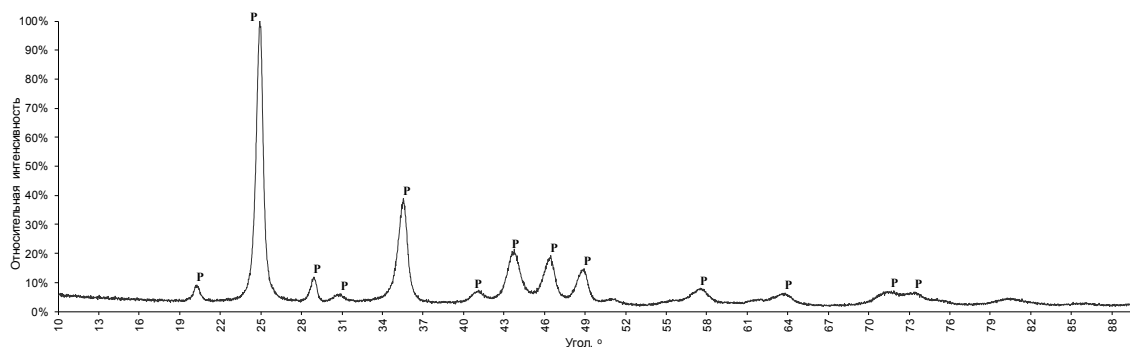


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта КТА 1-6. Рефлексы P относятся к фазе со структурой арагонита.

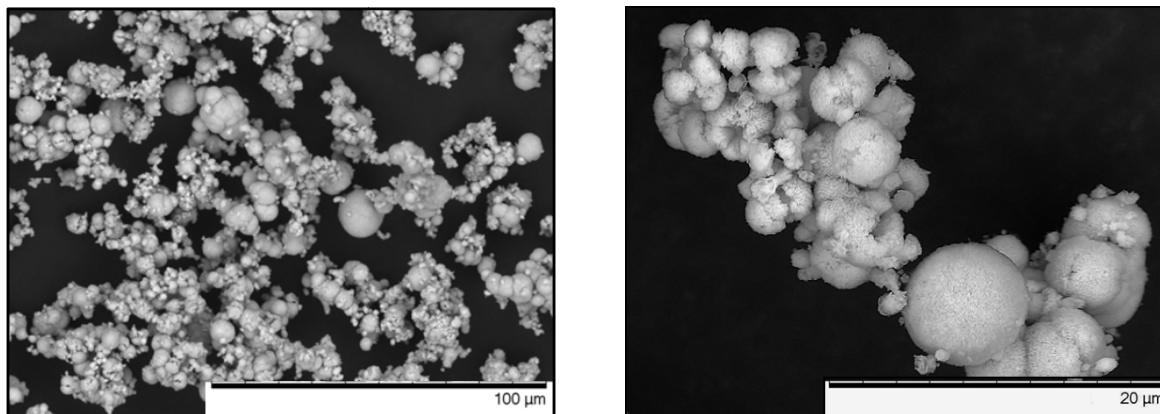


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии продукта КТА 1-6.

По микроморфологическим признакам наиболее близким к КТА 1-6 оказались образцы тройных карбонатов бария-стронция-кальция синтезированных смешением насыщенных растворов нитратов и карбоната аммония при температуре 86 °С, также по большей частью состоящих из плотных шарообразных сростков кристаллитов (рис. 4).

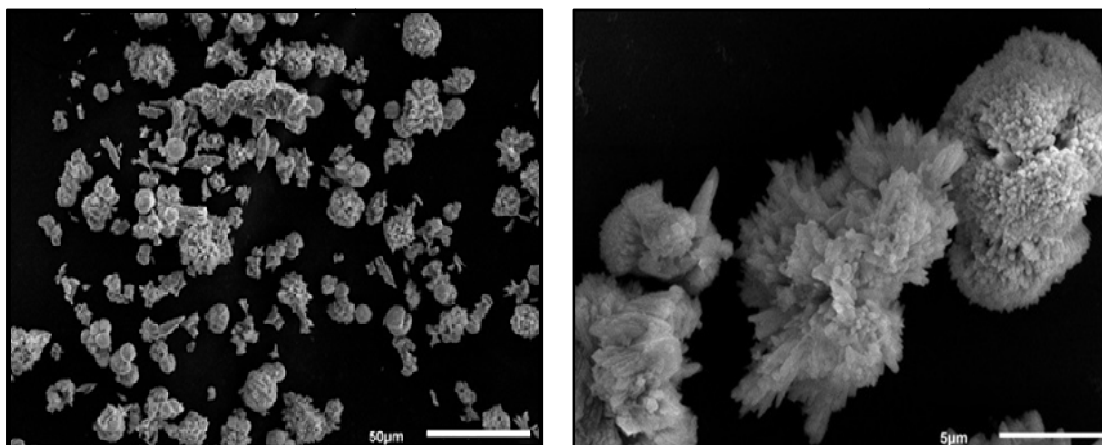


Рис. 4. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в системе $BaCO_3$ - $SrCO_3$ - $CaCO_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 86 °С в насыщенных растворах.

В ряде случаев кристаллиты двойникованы с образованием псевдо-гексагональных форм, но в большинстве случаев это полисинтетические двойники, образующие пластинчатые многоуровневые пачки. Шарообразные сростки кристаллитов представляют собой трехмерные веерные образования, каждое из которых имеет свой центр начала кристаллизации. В некоторых случаях образуются непольностью сформированные сфероидальные конструкции сростков, которые представляют собой шаровые секторы с тем или иным углом расхождения. Нередко это два сросшихся сектора направленных в противоположные стороны (двойные вееры). Наконец можно встретить и отдельные кристаллиты игольчатой формы. Все это указывает на то, что описанные сферолиты и веерные структуры образуются в результате случайного зарождения кристаллитов на исходных центрах, которые в свою очередь должны представлять собой агломераты разно кристаллографически ориентированных наноразмерных зародышей. В противном случае невозможно объяснить множественную кристаллизацию из этих центров зарождения. При попадании капли раствора карбоната аммония в объем раствора нитратов бария, стронция и кальция вследствие сильного пересыщения на границе между каплей и этим раствором происходит множественное зародышеобразование карбонатов щелочноземельных элементов, которые подчиняясь статистике теплового движения испытывают случайную

агломерацию. Далее на поверхности образовавшегося агломерата происходит разрастание кристаллитов вплоть до полного снятия пересыщения при полном растворении капли раствора карбоната аммония в растворе нитратов. Таким образом, размер кристаллитов в веерных сростках также имеет случайный характер с определенным наиболее вероятным средним значением.

Указанное среднее значение \bar{r} оценивали, используя выражение:

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i r_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (3),$$

где r_i – радиусы как полностью сформированных шарообразных сростков, так и частично сформированных; n_i – число кристаллитов в сростке.

Особенность выражения (3) заключается в том, что какое бы число n_i в сростке не было бы взято, действительное или условное, значение \bar{r} от этого не меняется. Поэтому, принимая условно число n_i в полностью сформированном сростке равно 100, в не полностью сформированном сростке оно будет рассчитываться как:

$$n_i = 100 \frac{S_i}{S_i} \quad (4),$$

где S_i – площадь сферы i -го сростка; s_i – площадь внешней поверхности i -го шарового сектора i -ой сферы.

В большинстве случаев секторы сростков укладываются в плоскость препарата-носителя электронного микроскопа и соответственно в плоскость микрофотографии (Рисунок 5). Тогда, для простоты вычислений принимая форму сростка как образованную осесимметричным круговым конусом, можно из (4) получить выражение:

$$n_i = \frac{h_{i1}}{2r_i} \quad (5),$$

где r_i – радиус сферы; h_{i1} – высота шарового сегмента горизонтального сростка.

Однако, в случаях, двух и более сростков в сфере, вырастающих из одного центра, часть этих сростков может иметь наклонную ориентацию. В этом случае необходимо, как показано на рис. 5, осуществить поворот такого рода сростков до совмещения их с плоскостью микрофотографии (поворот указан стрелками).

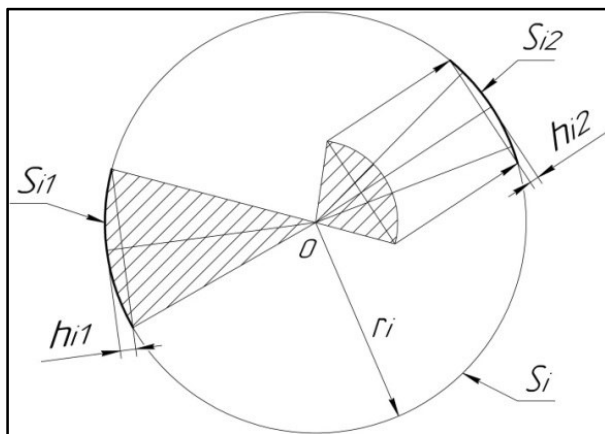


Рис. 5. Схема геометрического анализа сростка кристаллитов в форме шаровых секторов: O – центр зарождения сростков (сростки показаны штриховкой); S_i – площадь поверхность сферы; S_{i1} – площадь поверхности шарового сектора горизонтального сростка; S_{i2} – площадь поверхности шарового сектора наклонного сростка; r_i – радиус сферы; h_{i1} – высота шарового сегмента горизонтального сростка; h_{i2} – высота шарового сегмента наклонного сростка.

Для получения статистически значимого среднего значения \bar{r} необходимо на электронном микроскопическом снимке выделить достаточно большую замкнутую область, в которой исключительно для всех находящихся в этой области сростков найти величину r_i и h_i . Количество этих величин должно быть достаточно для того, чтобы отнести полученную выборку к нормальному распределению случайных отклонений размеров кристаллитов. Тогда для расчета этого распределения можно использовать выражение для плотности вероятности:

$$P(\bar{r}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6),$$

где $P(\bar{r})$ – плотность вероятности нормального распределения размеров кристаллитов r ; μ – математическое ожидание; σ – дисперсия.

Для рассматриваемого примера насыщенных растворов при температуре 86 °С это распределение приведено на рис. 6. В результате получается, что размер кристаллитов составляет $= 4,63 \pm 0,07$ мкм.

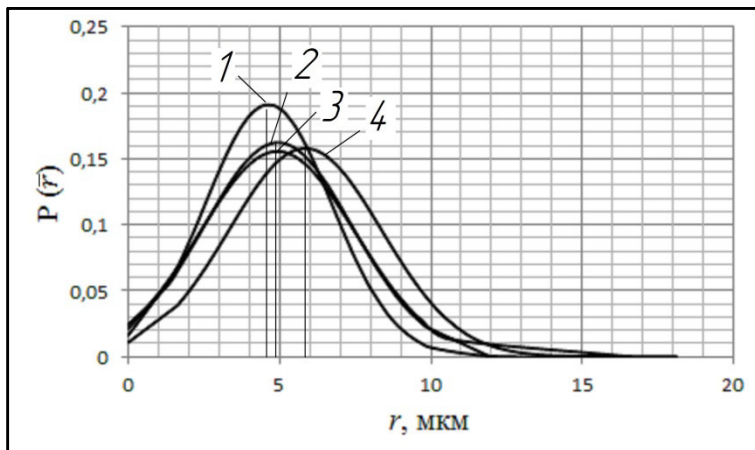


Рис. 6. Распределение размеров кристаллитов карбонатов в области составов указанных на Рисунке 1 r (мкм): 1 – синтез при температуре 86 °С в насыщенных растворах; 2 - синтез при температуре 95 °С в насыщенных растворах; 3 – синтез при 95 °С в насыщенных растворах, разбавленных в 1,5 раза; 4 – синтез при 95 °С в насыщенных растворах, разбавленных в 2 раза.

Увеличение температуры осаждения, как видно из рис. 6, приводит к некоторому смещению распределения кристаллитов по размерам в сторону больших размеров частиц. Для температуры 95 °С средний размер частиц возрастает до величины $= 4,94 \pm 0,09$ мкм. При этом как показывают данные рентгенофазового анализа (рис. 8), происходит незначительный, но все же выход за пределы однофазной области. В системе появляется небольшая примесь фазы кальцита. Морфологические признаки получаемых осадков остаются прежними, как у продукта синтеза при температуре 86 °С, за исключением того, что на концах кристаллитов, образующих сферы и сектора, появляются множественные секториальные отростки более мелких кристаллитов так, что в результате весь сросток в целом приобретает дендритную форму (рис. 9).

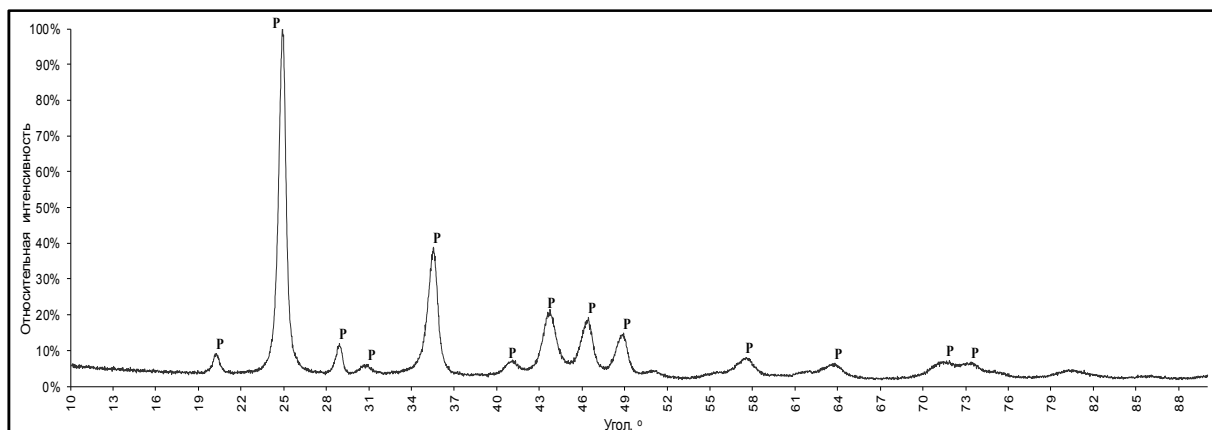


Рис. 7. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза в системе $BaCO_3$ - $SrCO_3$ - $CaCO_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 86 °С в насыщенных растворах. Рефлексы P относятся к фазе со структурой арагонита.

Разбавление насыщенных растворов, используемых для осаждения, вызывает существенное увеличение размеров кристаллитов. При разбавлении в 1,5 раза при 95 °С этот

размер статистически достоверно остается практически неизменным и составляет $r = 4,93 \pm 0,09$ мкм, но для разбавления в 2 раза при 95°C он уже равен $r = 5,85 \pm 0,09$ мкм. (рис. 6). Здесь кристаллиты отличаются более совершенной формой, а сростки – большим содержанием секториальных веерных форм. Виды характерных гранных форм кристаллитов не меняются (рис. 10 и рис. 11). Причем чем больше разбавление, тем в большем количестве проявляются дендритные формы. При разбавлении при температуре 95°C также сохраняется незначительный выход системы в двухфазную область с появлением примесной фазы кальцита. (рис. 12 и рис. 13).

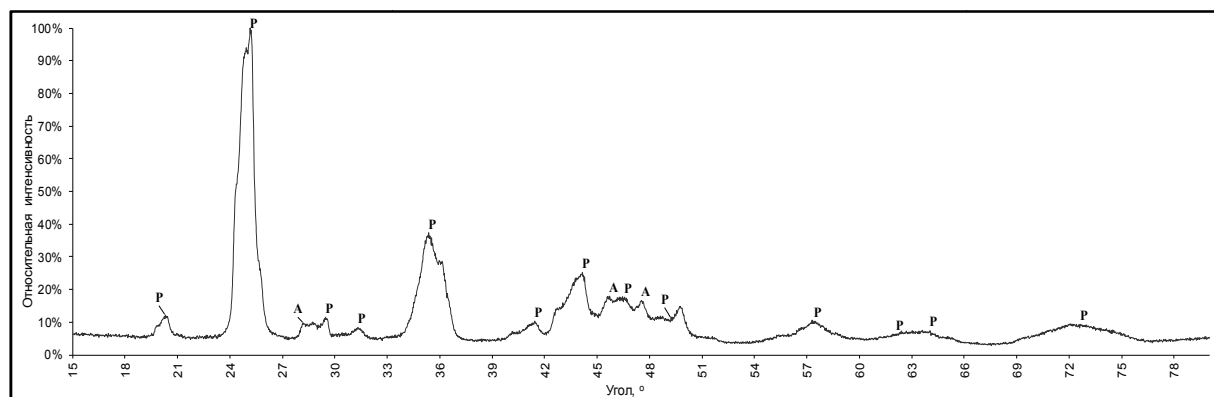


Рис. 8. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах; рефлексы P относятся к фазе со структурой арагонита; рефлексы A – к фазе со структурой кальцита.

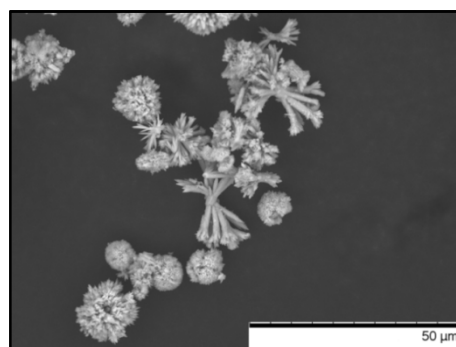
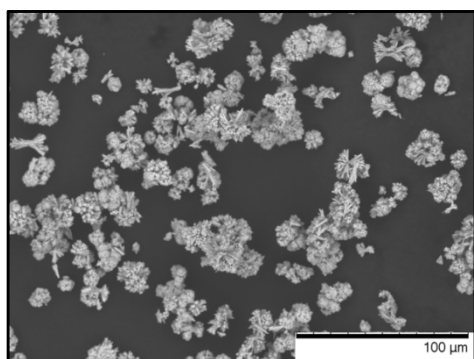


Рис. 9. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах.

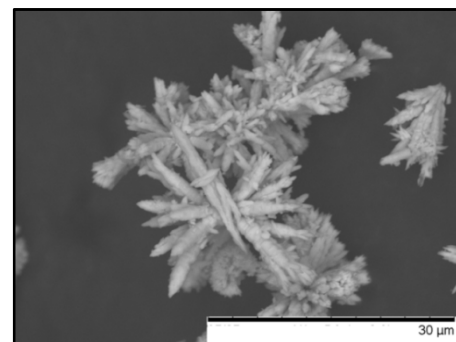
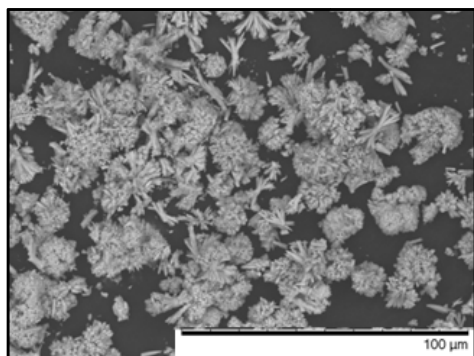


Рис. 10. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах, разбавленных в 1,5 раза.

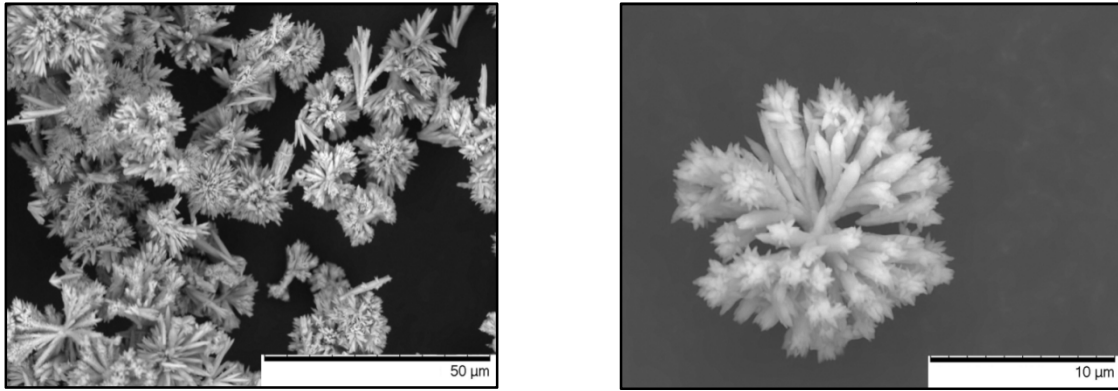


Рис. 11. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах, разбавленных в 2 раза.

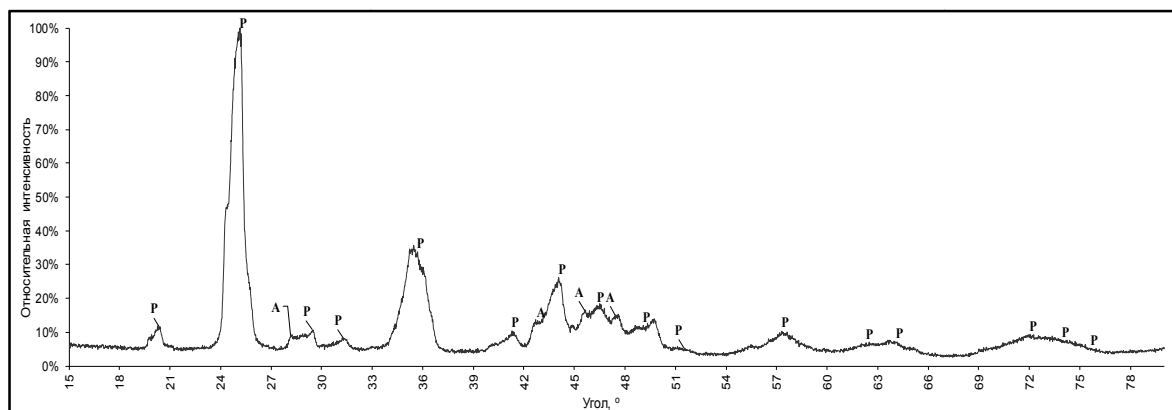


Рис. 12. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах, разбавленных в 1,5 раза; рефлексы *P* относятся к фазе со структурой арагонита; рефлексы *A* – к фазе со структурой кальцита.

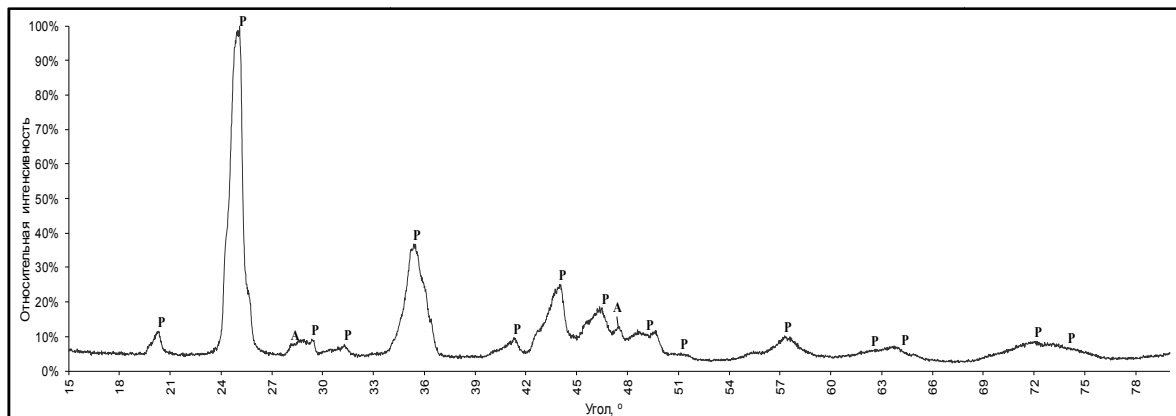


Рис. 13. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза в системе $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ в области составов, указанных на Рисунке 1, полученного при температуре 95°C в насыщенных растворах, разбавленных в 2 раза; рефлексы *P* относятся к фазе со структурой арагонита; рефлексы *A* – к фазе со структурой кальцита.

Само по себе появление примесной фазы не должно ухудшать качество катодных материалов. Гораздо более важным здесь является увеличение размеров кристаллитов, которое в соответствии с общепринятой точкой зрения существенно улучшает эмиссионные свойства

оксидных катодов. Поэтому использование разбавленных растворов для осаждения карбонатов щелочноземельных металлов может быть использовано в качестве рекомендации для будущей модернизации промышленных технологий оксидных катодов.

Выводы

Проведенные серии синтезов тройных карбонатов бария-стронция-кальция методом осаждения в растворе нитратов бария, стронция и кальция раствором карбоната аммония в области получаемых при этом составов карбонатов, отвечающих наилучшим эмиссионным характеристикам и близких по своему составу к промышленному продукту КТА 1-6 показали, что увеличение температуры синтеза и уменьшение концентрации используемых для этого синтеза растворов приводит к увеличению размеров кристаллитов и к более высокому совершенству их игольчатой формы, что является существенным фактором для получения оксидных катодов более высокого качества. Характерной микроморфологической характеристикой полученных подуктов является образование шаровых веерообразных сростков кристаллитов или сростков в форме шаровых секторов. Признаком наибольшего микроморфологического совершенства является образование шаровых и секториальных сростков дендритной формы.

Литература

1. А.Ф. Большаков, Б.В. Абалдуев, А.И. Попов. Фазовая неоднородность смешанных кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов и её влияние на свойства оксидных катодов. / Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13.– №7. –с. 1270-1274.
2. Никонов, Б.П. Оксидный катод.– М.: Энергия, 1979. – 240 с.
3. В.Ю. Германов, С.И. Гармашов. Обратный эффект Гиббса-Томсона / Журнал технической физики. – 2015. – Т.85 – Вып.1. – с.61-65.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.: ил.