

УДК 546:54.057

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Изучены новые варианты формирования ультрадисперсных порошков оксида иттрия, легированного ионами европия (красного люминофора), полученных методом термохимического синтеза (горения). Установлено, что размеры частиц $Y_2O_3 : Eu$ (средний размер области когерентного рассеяния) составляют $D \approx 28-30$ нм для порошка, полученного с использованием поливинилового спирта в качестве диспергирующего агента.

Показано, что полученные материалы обладают яркой люминесценцией с максимумом на длине волны 612 нм (красное излучение) при возбуждении на длине волны $\lambda = 393$ нм, а интенсивность излучения зависит от степени диспергирования.

Ключевые слова: нанокристаллические порошки, оксид иттрия, ионы европия, термохимический метод.

OBTAINING NANOCRYSTALLINE POWDERS OF YTTRIUM OXIDE ACTIVATED BY EUROPIUM IONS BY THERMOCHEMICAL METHOD

E. N. PODDEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKO

*Educational Institution "Sukhoi State Technical University
of Gomel", the Republic of Belarus*

New versions of formation of ultra-dispersed powders of yttrium oxide doped with europium ions (red phosphor) obtained by thermochemical synthesis (combustion) have been studied. Particle sizes of $Y_2O_3 : Eu$ (average size of coherent scattering region) have been found to be $D \approx 28-30$ nm for powder obtained using polyvinyl alcohol as dispersing agent.

It was shown that the obtained materials have bright luminescence with a maximum at a wavelength of 612 nm (red radiation) when excited at a wavelength of $\lambda = 393$ nm, and the intensity of the radiation depends on the degree of dispersion.

Keywords: nanocrystalline powders, yttrium oxide, europium ions, thermochemical method.

Введение

Большинство известных способов получения наноразмерных легированных порошков оксидов редкоземельных элементов основано на процессах осаждения карбонатных или оксалатных прекурсоров из водных растворов солей, отделения осадка от маточного раствора, промывки, сушки в воздушной среде и прокаливания при высоких температурах [1], [2].

Перспективным методом получения наноразмерных порошков оксида иттрия, активированного ионами редкоземельных элементов, является метод термохимических реакций (метод горения) [3]. Он заключается в термическом инициировании химической реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с «топливом» (органические кислоты, мочевины, глицин), в результате чего смесь воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц [4]–[7]. Преимущество этого

метода состоит в простоте технологического оснащения, вариабельности состава прекурсоров и возможности промышленного производства.

Общая формула для процесса получения оксида иттрия методом термохимических реакций может быть представлена следующим образом [8]: $Y(NO_3)_3 + \text{«топливо»} \rightarrow Y_2O_3 + xCO_2\uparrow + xH_2O\uparrow + xN_2\uparrow$ (рис. 1).

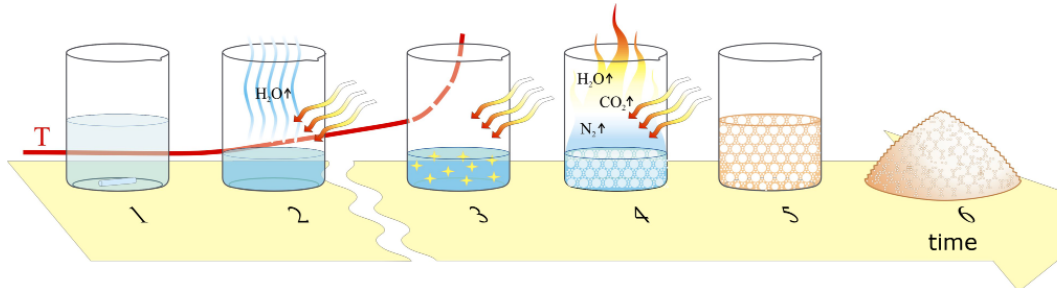


Рис. 1. Метод синтеза оксида иттрия по схеме «раствор – гель – горение»:
1 – раствор реагентов; 2 – нагрев раствора и испарение жидкости;
3 – начало реакции окисления-восстановления; 4 – высокотемпературная реакция; 5 – прекурсор; 6 – порошок оксида иттрия

Например, в статье [9] описана последовательность получения наноразмерных порошков оксида иттрия, легированного европием, путем разложения металл-полимерных композиций. Этот метод заключается в том, что полимерный материал, полученный из соли металлов, многоосновной карбоновой кислоты и многоатомного спирта, подвергается прокаливанию, а образование полимера происходит в результате реакции этерификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем. На первом этапе процесса синтеза из оксидов металлов были приготовлены соли редкоземельных металлов – $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ – по реакции смеси оксида иттрия (III) и оксида европия (III) с азотной кислотой при нагревании с образованием прозрачного бесцветного раствора. Полученные нитраты использовали в реакции образования металл-цитратного комплекса путем добавления к имеющейся смеси солей редкоземельных металлов лимонной кислоты и этиленгликоля при нагревании. В результате реакции образовывался вязкий прозрачный гель, который помещали в фарфоровые тигли и прокаливали при различных температурах (700–1000 °С). В результате прокаливания получали кристаллические частицы оксида иттрия, легированные ионами Eu с размерами частиц 7–8 нм (700 °С), увеличение температуры синтеза до 1000 °С приводит к формированию более крупных наночастиц, с размерами до 20–21 нм.

В патенте [10] описан способ получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием, методом горения азотно-кислых солей в глицине – аминокислоте. Для осуществления процесса синтеза используют смесь оксидов иттрия и европия, которые растворяют в азотной кислоте, далее к раствору добавляют глицин и поверхностно-активное вещество – полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, после чего смесь упаривают до состояния геля. Гель прокаливают до получения высокопористого агломерированного порошка прекурсора и проводят операцию размола спека и прокаливания при температуре 600 °С в течение двух часов для формирования наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием. Недостатками способа является экологическая небезопасность процесса, так как в результате реакции горения, кроме паров углекислого газа и воды, выделяются вредные для здоровья газообразные соединения: HCN, HCNO, NH_3 и NO_2 . Кроме того, для получения наноразмерного порошка требуется операция размола полученного продукта, которая может приводить к его загрязнению.

Целью настоящей работы является изучение нового метода получения наноразмерного оксида иттрия, легированного европием, исключая операции размола, а также снижение температуры прокаливания прекурсора.

Экспериментальная часть

Процесс получения наноразмерного оксида иттрия, активированного ионами европия, осуществляют следующим образом:

1. Взвешивают ингредиенты:

- 5,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676–83;
- 0,3 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, CAS # 10031-53-5;
- 7,0 мл уксусной кислоты CH_3COOH , ЧДА, ГОСТ 61–75;
- 0,2 г поливинилового спирта (ПВС) марки 16/1 (техн.), ГОСТ 10779–78.

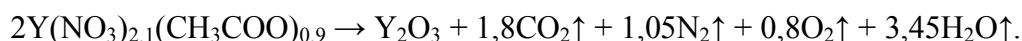
2. В химический стеклянный стакан наливают уксусную кислоту, засыпают нитраты иттрия и европия, перемешивают стеклянной палочкой до полного исчезновения осадка, добавляют ПВС и перемешивают до полного растворения, затем выливают смесь в термостойкую неметаллическую емкость – выпарительную чашку № 4 фарфоровую емкостью 150 мл, диаметром 107 мм (ГОСТ 9147–80) – и ставят в сушильный шкаф СНОЛ-3,5 с температурой 75–85 °С на 80–90 мин. При перемешивании концентрируют раствор до состояния вязкого геля (1,5 ч). Затем выпарительную чашку с гелем помещают в муфельную печь СНОЛ1.6.2.5.1/13, включают печь и поднимают температуру до 700 °С со скоростью 250 град/ч. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит термохимическая реакция синтеза и далее полученный продукт (прекурсор) выдерживается в чаше при температуре 700 °С в течение одного часа. За время выдержки удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки. Печь выключают. В результате получают тонко диспергированный готовый продукт белого цвета, который состоит из нанокристаллического порошка оксида иттрия, легированного европием, не требующего дополнительного размола, со средними размерами частиц 28–30 нм. Длительность всего процесса составляет около восьми часов.

Для сравнения результатов были также проведены эксперименты без добавления порошка ПВС.

Продуктами взаимодействия азотнокислого иттрия с уксусной кислотой являются хелатные ацетатонитратные комплексы иттрия, которые образуются при нагреве смеси в выпарительной фарфоровой чашке в муфельной печи [11]:



При нагревании прекурсора происходит иницирование окислительно-восстановительных реакций между нитратными и ацетатными группами, что приводит к воспламенению ацетатонитрата иттрия:



При использовании смеси нитратов, уксусной кислоты и ПВС развивается температура, достаточная для синтеза соединения Y_2O_3 и вхождения ионов европия в структуру оксида иттрия, а горение органической смеси в азотнокислых солях в воздушной среде способствует формированию ионов Eu в трехзарядовом состоянии, обеспечивающем яркую красную люминесценцию. Это позволяет упростить процесс получения порошка оксида иттрия, легированного европием, значительно уменьшить время его приготовления, обеспечивая при этом формирование дезагломерированного нанокристаллического порошка с низкой себестоимостью и заданными характеристиками.

Микрофотографии наноструктурированного порошка оксида иттрия, легированного европием и полученного без применения ПВС с добавлением в раствор порошка ПВС, приведены на рис. 2.

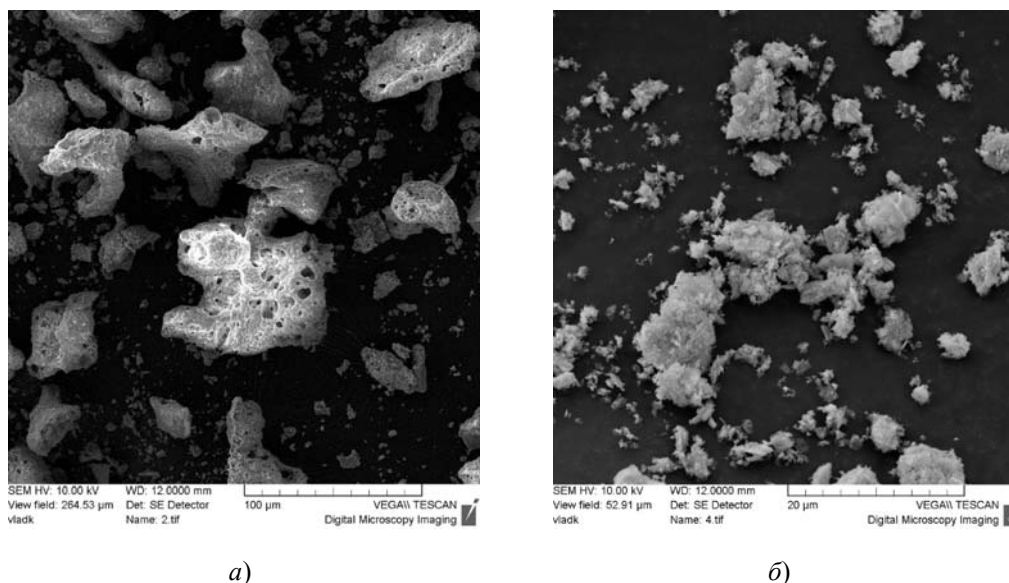


Рис. 2. Морфология порошков $Y_2O_3 : Eu$, полученных методом горения:
 а – без диспергирующего агента – ПВС; б – с добавлением ПВС

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли с целью определения фазового состава и кристаллической структуры полученных образцов. Дифрактограмма образца порошка $Y_2O_3 : Eu$, полученного горением в смеси «нитраты иттрия, европия – уксусная кислота – ПВС», приведена на рис. 3.

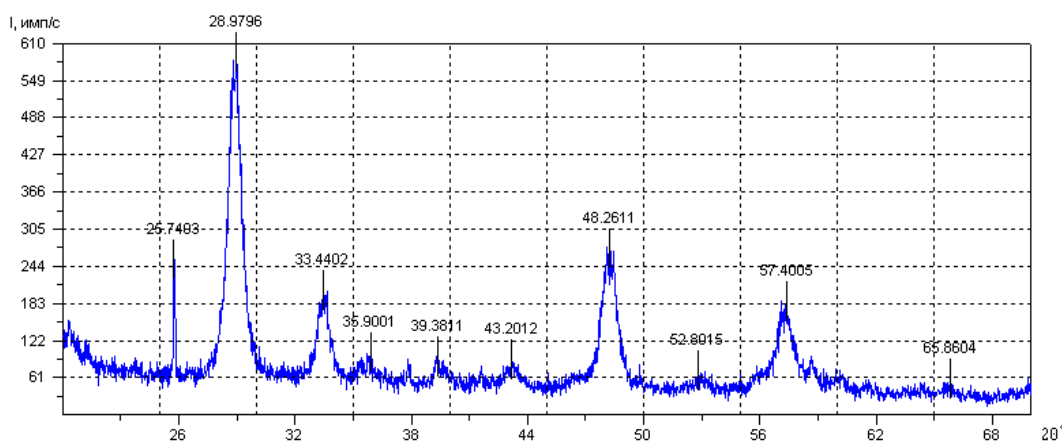


Рис. 3. Дифрактограмма порошка $Y_2O_3 : Eu$, полученного с использованием ПВС, температура термообработки $700\text{ }^{\circ}C$

Данные анализа РФА-спектров подтверждают, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза – Y_2O_3 кубической сингонии с пространственной группой $Ia\bar{3}$, в соответствии с международной порошковой базой данных ICDD (PDF-2 № 86-1107), но с уширенными рефлексами, соответствующими наноразмерному состоянию кристаллической структуры. Область когерентного рассеяния, соответствующая примерно диаметру частиц порошка оксида иттрия, рассчитанная по уравнению Шеррера [12], составляет около 28–30 нм. Рефлексы, соответствующие

щие формированию кристаллической фазы Eu_2O_3 , на дифрактограммах не фиксируются вследствие малой концентрации примесной фазы.

Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 393 \text{ нм}$) при комнатной температуре. На рис. 4 приведены спектры люминесценции образцов $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, полученных без использования ПВС и с добавлением диспергирующего агента.

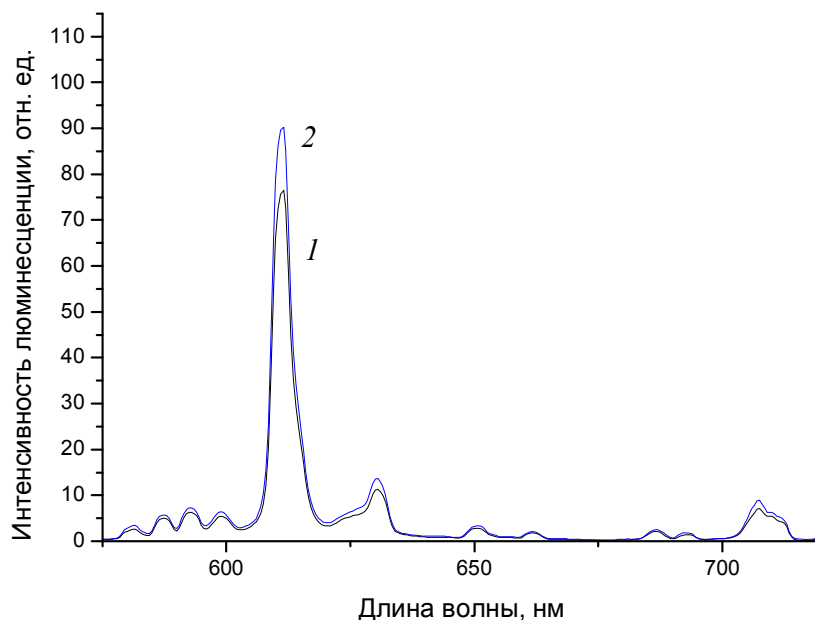


Рис. 4. Спектры люминесценции порошкообразных образцов $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, полученных методом горения: кривая 1 – порошок $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, полученный без диспергирующего агента с размолотом; кривая 2 – порошок, полученный с добавлением ПВС

Видно (рис. 4), что порошки, синтезированные методом горения в уксусной кислоте и смеси «уксусная кислота – ПВС», люминесцируют идентичным образом с наличием узкой полосы с центром на 612 нм (красная область), однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных с ПВС, выше примерно на 15 %. Этот эффект связан с более высокой температурой, развивающейся при горении азотнокислых солей в смеси «уксусная кислота – ПВС» за счет дополнительного органического горючего, а также отсутствия операции размола, снижающей интенсивность излучения в связи с механическими повреждениями поверхности кристаллитов.

Таким образом, предложенный метод изготовления нанокристаллического порошка оксида иттрия, активированного европием, позволяет упростить его получение, обеспечивая при этом формирование дезагломерированных нанокристаллических частиц материала с заданными характеристиками.

Заключение

В результате обобщения вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Изучен метод получения нанокристаллических дезагломерированных порошков оксида иттрия, активированных европием, методом горения с использованием уксусной кислоты в качестве горючего и ПВС в качестве химического диспергирующего агента.

2. На основе сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа полученных порошков можно сделать заключение, что образцы, синтезированные без

использования диспергирующего агента, представляют собой крупнопористые вспененные агломераты с поперечными размерами до 80 мкм, а с добавлением ПВС формируются иглообразные нанокристаллические частицы с условным размером 28–30 нм.

3. Экспериментально также установлено, что образцы, синтезированные методом горения в уксусной кислоте и смеси с ПВС, люминесцируют идентичным образом с наличием узкой полосы с центром на 612 нм (красная область), однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных с ПВС, выше примерно на 15 %.

Литература

1. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия с использованием карбонатных и алкоксидных прекурсоров / А. В. Беляков [и др.] // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 17–19.
2. Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method / G. Siddaramana Gowd [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132, № 8. – P. 2023–2029.
3. Influence of dispersant on $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ powders synthesized by combustion method / C. Wang [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2009. – Vol. 27, iss. 6. – P. 879–885.
4. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline $Y_2O_3 : Eu$ phosphors / T. Ye [et al.] // Materials Research Bulletin. – 1997. – Vol. 32, № 5. – P. 501–506.
5. Novel processing for softly agglomerated luminescent $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ nanoparticles using polymeric precursors / M. Abdullah [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2005. – Vol. 113, № 1313. – P. 97–100.
6. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $Y_2O_3 : Eu$ / М. Д. Михайлов [и др.] // Современ. проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/102-5805>. – Дата доступа: 25.09.2013.
7. Mukasyan, A. S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31, № 2. – P. 1789–1795.
8. Otrzymywanie i charakterystyka nanoproszków $Y_3Al_5O_{12}$ syntezowanych na drodze reakcji spaleniowej inicjowanej promieniowaniem mikrofalowym / M. Gizowska [et al.] // Szkło I Ceramika. – 2016. – Vol. 5. – P. 23–26.
9. Influence of dispersant on $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ powders synthesized by combustion method / Chaonan Wang [et al.] // Journal of rare earths. – 2009. – Vol. 27, № 6. – P. 879.
10. Application KR100792279B1. Preparation Method of Nano Size Red Phosphor by Milling and Calcination of Gel Powder obtained by Sol-Gel Method and Heat Treatment, Int. Cl. C2 B22F 9/16 ; опубл. 08. 01. 2008.
11. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Д. А. Пермин [и др.] / Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. – 2011. – № 2. – С. 91–97.
12. Штольц, А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург, 2005. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/729/28729/files/ustu336.pdf>. – Дата доступа: 07.08.20.

Получено 20.10.2020 г.